

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

**En vue de l'obtention du diplôme de
Master en génie des procédés**

Spécialité :

Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Synthèse et caractérisation des supports à base de
montmoriollite et d'aniline**

Présenté par :

M^{elle} FATHI DHAOUIA

M^{elle} KHETACHE AICHA

Encadré Par :

Dr F.CHENOUF

M^{me} B. BAHRIA

2022/2023

ملخص

يحظى توليد الرواسب ذات البنية النانوية باهتمام كبير في مختلف مجالات التطبيق (الإلكترونيات ، والطاقة الشمسية ، وما إلى ذلك). هناك تقنيات تشكيل مختلفة للحصول على مثل هذه الطلاءات. أكثر التقنيات شيوعًا هي الرش ، سول-جل (الغمر أو الطرد المركزي) والترسيب الكهربائي. تسمى هذه التقنيات تقنيات القوالب الرطبة.

تستخدم الطلاءات الجسيمية في العديد من مجالات التطبيق. في مجالات الفضاء والمواد الحيوية وأدوات القطع ، يمكن تشكيل طبقات واقية لمنع التدهور الكيميائي أو الفيزيائي للمواد. في المجال التحفيزي أو البصري ، هناك ما يسمى بالطلاءات النشطة ذات الخصائص المحددة.

يستكشف بحثنا تحقيق ترسيب الجسيمات النانوية (Mt-Pani) التي يتم التحكم في خصائصها بواسطة تقنيات الترسيب الكهربائي على ركائز زجاجية مغطاة بطبقة شبه موصلة من "ITO أكسيد القصدير الإنديوم".

Abstract

The generation of nanostructured deposits is of great interest in various fields of application (electronics, solar, etc.). There are various forming techniques to obtain such coatings. The most common techniques are spraying, sol-gel (immersion or centrifugation) and electrodeposition. These techniques are called wet molding techniques.

Particle coatings are used in many fields of application. In the fields of aerospace, biomaterials and cutting tools, protective layers can be formed to prevent chemical or physical degradation of materials. In the catalytic or optical field, there are so-called active coatings with specific properties.

Our research explores the realization of the deposit of nanoparticles (Mt-Pani) whose properties are controlled by electrodeposition techniques on glass substrates covered with a semiconductor layer of ITO "indium tin oxide".

Résumé

La génération de dépôts nanostructurés présente un grand intérêt dans divers domaines d'application (électronique, solaire, etc.). Il existe différentes techniques de mise en forme pour obtenir de tels revêtements. Les techniques les plus courantes sont la pulvérisation, le sol-gel (immersion ou centrifugation) et l'électrodéposition. Ces techniques sont appelées techniques de moulage par voie humide.

Les revêtements de particules sont utilisés dans de nombreux domaines d'application. Dans les domaines de l'aérospatiale, des biomatériaux et des outils de coupe, des couches protectrices peuvent être formées pour empêcher la dégradation chimique ou physique des matériaux. Dans le domaine catalytique ou optique, il existe des revêtements dits actifs aux propriétés spécifiques.

Nos recherches explorent la réalisation du dépôt de nanoparticules (Mt-Pani) dont les propriétés sont contrôlées par des techniques d'électrodéposition sur des substrats de verre recouverts d'une couche semi-conductrice d'ITO "oxyde d'indium à l'étain".

Remerciements

Avant de présenter ce travail, nous remercions Allah, Tout-Puissant et Miséricordieux, de nous avoir donné la force et la patience d'accomplir cet humble travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique Interfaciale des Matériaux appliqués à l'Environnement, Université Saad Dahleb Blida I.

*Tout d'abord, je tiens à remercier l'honorable directeur, le professeur **F. Zermane**, de nous avoir accueillis au laboratoire.*

*Notre chef de département, Docteur **Z. Chennouf** d'avoir partagé ses connaissances et expériences dans ce milieu pour avoir relu et corrigé mon mémoire. Ses conseils de rédaction ont été très précieux.*

*Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à notre co-fondatrice, **Mme B. Bahria**, qui nous a accompagné et conseillé dans la mise en place de ce projet. Enfin, nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à ceux qui nous ont soutenus tout au long de notre recherche.*

Je dédie ce mémoire :

*A mes chers parents Beradjaa FATHI et Merabet EL fakhet
Ils ont été toujours pour moi un exemple, je tiens à les remercier
profondément*

*Grâce à eux, j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je
voudrais les remercier pour l'amour, la générosité, la compréhension...*

*Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez
déployés pour mon éducation et ma formation. Je vous aime et j'implore
le tout-puissant ALLAH pour qu'il vous accorde une bonne santé et
une vie longue et heureuse.*

*A mes frère IBRAHIM NADJMO , SOFYAN et Kholoude
A tous les moments d'enfance passés avec vous mes frères, en gage de
ma profonde estime pour l'aide que vous m'as apporté. Vous m'as
soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se
consolider et se pérenniser encore plus.*

A TOUTE MA FAMILLE

*Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération
pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail toutes la
famille Fathi et Merabet en reconnaissance de leur amour que vous
avez offert quotidiennement*

Fathi Dhaouia

Je dédie ce mémoire :

*A mes chers parents **Kh. Ahmed** et **S. Kheira***

*Ils ont été toujours pour moi un exemple, je tiens à les remercier
profondément*

*Grâce à eux, j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je
voudrais les remercier pour l'amour, la générosité, la compréhension...*

*Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez
déployés pour mon éducation et ma formation. Je vous aime et j'implore
le tout-puissant **ALLAH** pour qu'il vous accorde une bonne santé et
une vie longue et heureuse.*

A TOUTE MA FAMILLE

*Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération
pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail à mes
sœurs **Assia, Souad, Ikram, Malek** en reconnaissance de leur amour que
vous avez offert quotidiennement*

Khetache Aicha

TABLE DES MATIERS

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Table de matières	
Liste de tableaux	
.Introduction générale	

CHAPITRE 1 : NOTIONS GENERALES SUR LES ARGILES

Recherche bibliographique.....	3
I. Introduction	3
1. Aperçu sur les argiles	3
1.1. Généralité.....	3
1.1.1. Définition	3
1.1.2. Origine de la Bentonite	3
1.1.3. Classification des minéraux argileux.....	3
1.1.4. Structure des argiles	5
2. La Montmorillonite	6
2.1.Capacité d'échange cationique (CEC).....	6
2.2. Capacité d'inflation.....	6
2.3. Surface spécifique	7
II. Les polymères conducteurs	7
1. Historique	7
1.1. Définition	7
1.2.Les polymères conducteurs composite ou extrinsèques (PCE).....	7
1.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	7
2. La polymérisation	8
2.1. Synthèse par voie chimique	8
2.1. Synthèse par voie électrochimique	8
3. Le mécanisme de polymérisation	9

3.1 Etude de l'aniline	11
3.1.1. Définition	11
3.1.2. Histoire de la poly aniline	11
3.1.3. Structure de la poly aniline	11
3.1.4. Différents méthodes de synthèse de poly aniline	12
4. domaine d' applications de poly aniline	144
III. Les nano composites	144
1 Méthodes de préparation	15
2. Morphologie des matériaux hybrides à matrice polymère	15
3 Propriétés des nanocomposites à base d'argile	16
3.1 Propriétés thermiques et résistance au feu	16
3.2 Propriétés de la barrière.....	176
IV. METHODE DE DEPOT	17
1. L'électrodéposition	17
1.1 Définition	177
1.1.1. avantage d'électrodéposition.....	17
1.1.2 Mécanisme d'électrodéposition	17
1.2. Principe d'électrodéposition et loi de Faraday.....	18
1.2.1 Anodisation	19
1.2.2 Dépôt chimique	19
2. Généralité sur l'oxyde d'indium dope a l'étain	19
2.1. Présentation de l'ITO	19
2.2. Propriétés physiques de l'ITO	200
3. Conclusion.....	21

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

1. Introduction	22
2.1. Réactifs utilisés	22
2.2. Purification de la bentonite:	22
2.3. Intercalation de Mt-Na au Mt-Fe.....	27
a. Préparation des solutions pontantes :	27

b. Complexes inorgano-montmorillonites (CIMP) :	28
3. Description des expériences des synthèses.....	29
3.1. Synthèse électrochimique des polymères semi-conducteurs	29
3.1.1 poly aniline	29
3.1.2 Synthèse chimique de NC de MT-Na \ pani	30
3.1.3 l'électrolite	31

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

3.2 Caractérisation physico-chimique	31
3.2.1 Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).....	31
3.2.2 DRX	32
3.2.3 potentiostat	33
a. principe d'analyse	34
Conclusion générale	35

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Classification des minéraux argileux	4
Figure 1.2 : Couche tétraédrique des argiles	5
Figure 1.3 : Couche octaédrique des argiles	6
Figure 1.4 : Formation du cation radical de l'aniline.	9
Figure 1.5 : propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/ani	9
Figure 1.6 : Couplage de deux cations radicaux	9
Figure 1.7 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.	10
Figure 1.8 : Oxydation de la forme eucoéméraldine.	10
Figure 1.9 : Transformation de l'état totalement oxydé ($x = 1$) à l'état semi-oxydé ($x = 0,5$).	10
Figure 1.10 : Structure générale de la polyaniline	12
Figure 1.11 : Différentes formes de la polyaniline base	13
Figure 1.12 : la Structure de la polyaniline	14
Figure 1.13 : Oxydation du chlorure d'anilinium par le peroxydisulfate d'ammonium conduisant au chlorure de la forme protonée conductrice de la polyaniline (éméraldine acide).	15
Figure 1.14 : Élaboration de nano composites par polymérisation in-situ.	16
Figure 1.15 : Différentes configurations possibles de matériaux hybrides (argile/polymère).	20
Figure 1.16 : Maille élémentaire de Bixbyite d' In_2O_3 .	20
Figure 2.1 : image représenté l'agitation mécanique.	24
Figure 2.2 : image représente le prélèvement d'eau surnagent	25
Figure 2.3 : image présenté la centrifugeuse digitale Mono-rotor 12×15 cm et la séparation solide-liquide dans la centrifugeuse	26
Figure 2.4 : La dialyse de Mt-Na	27
Figure 2.5 : photo représenté la Mt-Na avant et après le séchage.	28
Figure 2.6 : représente la Montmorillonite pontée au fer (Mt-Fe)	30
Figure 2.7 : photo représente le protocole de synthèse avant et après l'agitation de 24	31
Figure 2.8 : la couleur rose au temps de filtration et séchage	32

Figure 2.9 : l'appareil d'infra rouge	33
Figure 2.10 : photos présente la pareille de DRX	34
Figure 2.11 : photos présente la pareille de microscopie électronique à balayage	34
Figure 2. 12 : le montage du système électrochimique	34
Figure 3.1 : Diffractogrammes montrant les raies d ₀₀₁ des deux matrices COIMP préparées.	36
Figure 3.2 : Spectres IRTF des différentes matrices adsorbantes préparées.	38

LISTE DES TABLEAU

Tableau 1 : Domaines d'application de poly aniline	14
Tableau 3.1: Distances réticulaires des trois argiles pontées étudiées.	36

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

AP : argiles pontées.

CEC : capacité d'échange de cations.

Mt : montmorillonite

Mt_Na : montmorillonite sodique .

O : octaédrique.

T : tétraédrique.

T-O-T : Tétraédrique - octaédrique - tétraédrique

PC : polymères conducteurs.

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques.

PCE : Polymères conducteurs composite ou extrinsèques.

PANI: Poly (aniline)

PPV: Poly (para-phénylènevinylène).

PTV: Poly (para-thiénylènevinylène).

OMt : montmorillonite organomodifiée.

ITO: L'oxyde d'indium dope a l'étain.

TCO : oxydes conducteurs transparents.

ipa : intensité de potentiel anodique.

ipc : intensité de potentiel cathodique.

EPa : Energie de potentiel anodique.

Epc : Energie de potentiel cathodique.

NC : nanocomposites.

IRTF : Spectrométrie à transformée de fourrier.

DRx : Diffraction des rayons x.

CV : Voltamétrie cyclique

Introduction générale

De nos jours les ressources en eau potable sont fortement réduites suite à une augmentation démographique accompagnée d'une forte industrialisation et d'un développement intensif de l'agriculture.

Les rejets de micropolluants d'origine variable (colorants, phénols, métaux lourds...) dans l'environnement ne cessent d'augmenter [1].

D'où le souci de développer des procédés qui œuvrent à la préservation des ressources hydriques contre la pollution par le traitement à la source des eaux polluées [2].

Dans notre étude, nous nous limiterons aux stations d'épuration des eaux usées urbaines. En cas de succès du développement de la méthode, nous sommes conscients que les études environnementales devraient bien évidemment être étendues à ces dispositifs pour avoir une vision globale de la performance environnementale des systèmes d'assainissement.

Parmi les procédés utilisés aujourd'hui dans le domaine de traitement de l'eau ; Le mot "argile" est si profondément ancré dans le langage courant, qu'il devient parfois imprécis nécessaire pour le compléter avec des connaissances minéralogiques confirmées limite de la période en cours. Notre connaissance minéralogique et scientifique des argiles est nouvelle par rapport à l'antiquité Ses multiples usages traditionnels. On les trouve dans des gisements à haute performance.

Dans ce contexte, l'électrodéposition une cellule mince est l'un des systèmes. Le plus étudié et expérimental. Cet engouement est aussi dû à l'incroyable diversité La morphologie résultante ne tient compte que de l'apparente facilité avec laquelle ces expériences peuvent être réalisées. Mis en œuvre. Ici, nous électrolysons des solutions aqueuses de sels de cations métalliques. Cellule de verre recouverte d'une couche d'ITO.

L'axe de recherche est le développement de nouvelles familles de polymères. Électroniquement actif. Ces matériaux sont le résultat de recherches scientifiques intensives. Cours fondamentaux et appliqués axés sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères Pour contrôler les propriétés électriques, optiques et opérationnelles, pour comprendre le mécanisme de transport de charge des polymères conjugués.

De nombreux polymères conjugués, conducteurs et matériaux semi-conducteurs électroniques ont été découverts et leurs processus de formation ont été étudiés

Notre mémoire est subdivisé en trois (03) chapitres :

Le premier chapitre : résume les références de recherche bibliographiques

Le deuxième chapitre est consacré aux appareils et méthodes de caractérisation.

Le troisième chapitre illustre les résultats électrochimiques obtenus par voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie (CP), chronoampérométrie (CA), microscopie électronique à balayage (MEB), XRD (diffraction des rayons X) et analyse spectroscopique FTIR.

Enfin, notre travail est achevé par une conclusion

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances (ex: argiles des fonds océaniques).

En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid : l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des inter stratifiés, des illites et chlorites dégradées, de la vermiculite.

1. Aperçu sur les argiles

1.1. Généralité

1.1.1. Définition

L'argile est une substance rocheuse naturelle qui se compose de silicates hydratés ou d'aluminosilicates avec une configuration en couches. Il est formé par l'altération de silicates possédant une charpente tridimensionnelle comme le feldspath. Ces matériaux sont très variés et peuvent être trouvés en abondance dans certaines régions, nécessitant un traitement ou un raffinage avant de pouvoir être utilisés [2].

1.1.2. Origine de la Bentonite

Les bentonites se forment généralement dans un environnement sédimentaire marin à basse énergie, à partir de cendres volcaniques qui se sont accumulées dans l'eau et ont formé des couches argileuses après avoir perdu la plus grande partie de leur silice (désilification).

1.1.3. Classification des minéraux argileux

Ceux-ci sont généralement vides ou séparés par des "espaces inter feuilletés" occupés par des cations anhydres ou hydratés [5].

Les couches sont maintenues ensemble par des interactions cohésives (forces de vander Waals) et d'éventuelles liaisons hydrogène formées entre les groupes hydroxyle de la couche «O» et les atomes d'oxygène de la couche «T» adjacente [3].

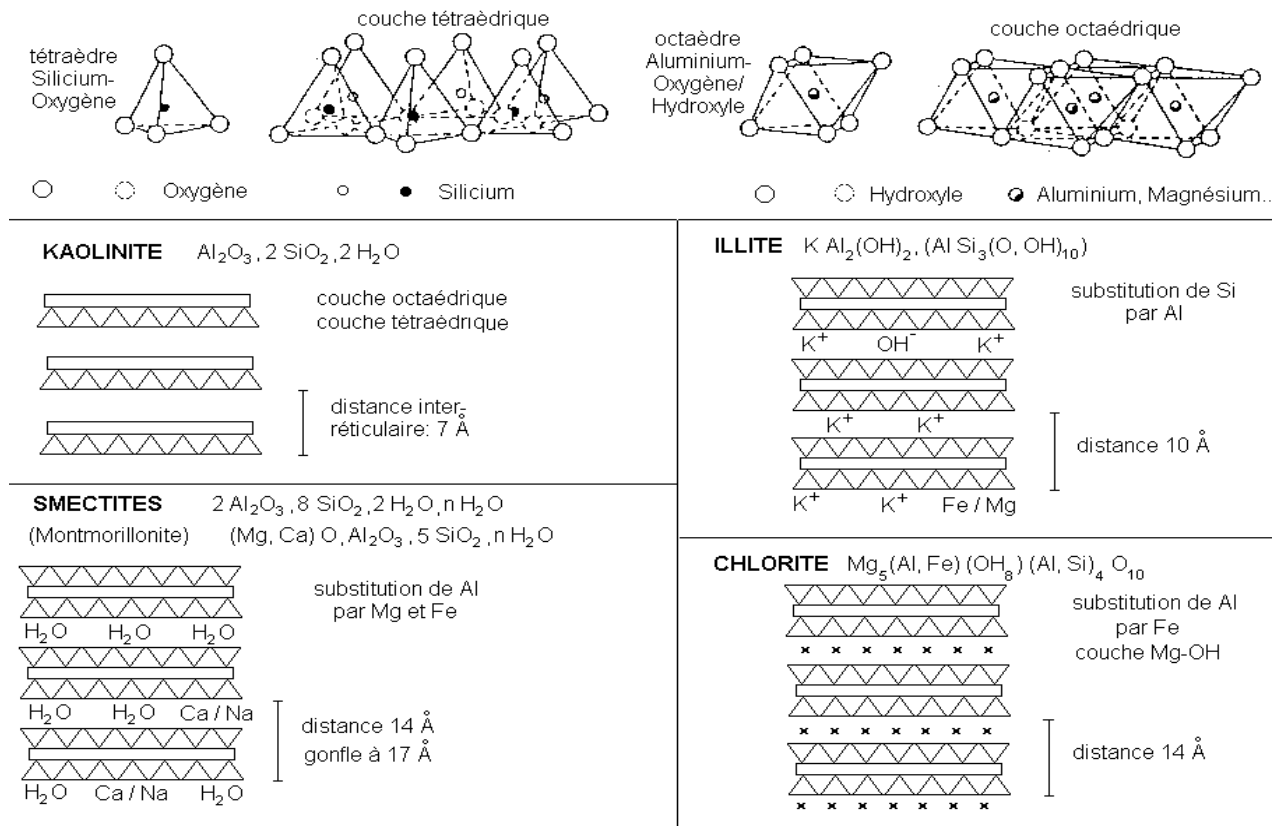


Figure 1.1 : Classification des minéraux argileux

a) la Kaolinite (1/1, d=7Å°)

Il n'y a pas de substitut aux couches. Le siège est au point mort. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés avec un pH acide, en particulier dans les climats subtropicaux et tropicaux. Les cristaux sont souvent gros (jusqu'à 15 µm).

b) les Illites (2/1, d=10Å°)

Une combinaison de 1 CO (aluminium) et 2 CT (siliceux). Cependant, la substitution (en remplaçant Al par Si) est possible. Les cations (K+) sont adsorbés dans l'espace intercouche pour équilibrer le déséquilibre de charge. C'est un excellent minéral que l'on trouve partout. Sa structure ressemble à celle de la muscovite (forte teneur en eau, faible teneur en K+).

c) Les smectites (2/1,d=14Å°)

La pile de feuilles est désordonnée. Chaque vantail tourne dans son plan par rapport au vantail précédent. La substitution d'atomes est importante. Ce désordre et cette faible charge foliaire favorisent la séparation foliaire et l'adsorption de diverses molécules (eau, cations et molécules organiques) au niveau de l'espace interlobaire déviant ($d = 18 \text{ \AA}^\circ$). Les smectites ou montmorillonites contiennent généralement du calcium et moins souvent du sodium. Ils se forment dans des sols mal drainés, plutôt alcalins. Les couches de smectite peuvent être régulièrement ou irrégulièrement intercalées avec d'autres couches d'argile, souvent de l'illite. L'ensemble forme une couche intermédiaire

d) les Chlorites (2/1, d= 14 Å°).

L'espace interlobaire est recouvert d'une couche de Mg et OH. Al est localement remplacé par Fe. Le chlorite existe sous forme de gros cristaux dans les roches ignées. Ils se produisent également lors de la diagenèse des roches sédimentaires. On les trouve sous forme d'éléments détritiques dans les sols à climat doux.

. 1.1.4. Structure des argiles

Les argiles sont des couches alternées d'alumineux et de siliceux. Leur association spatiale se traduit par une alternance de couches octaédriques et tétraédriques et d'espaces interlobaires

1.1.4.1. Couche tétraédrique

Il se compose de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O_2 aux coins, comme le montre la Figure 1.2

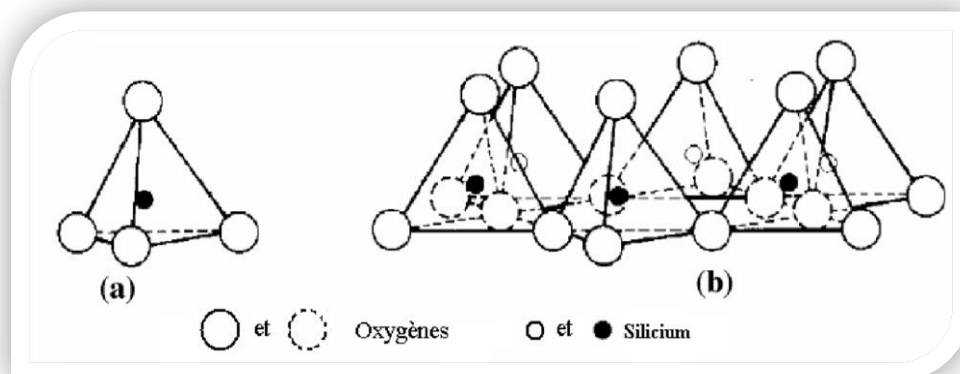


Figure 1.2 : a) Unité tétraédrique à coeur de silicium; b) Schéma d'une couche de tétraèdres $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2]^{6-}$ avec arrangement hexagonal [4].

1.1.4.2. Couche octaédrique

Il est constitué d'un octaèdre centré sur un ion Al^{3+} ou Mg^{2+} et entouré de six groupements hydroxyle OH (Figure3).

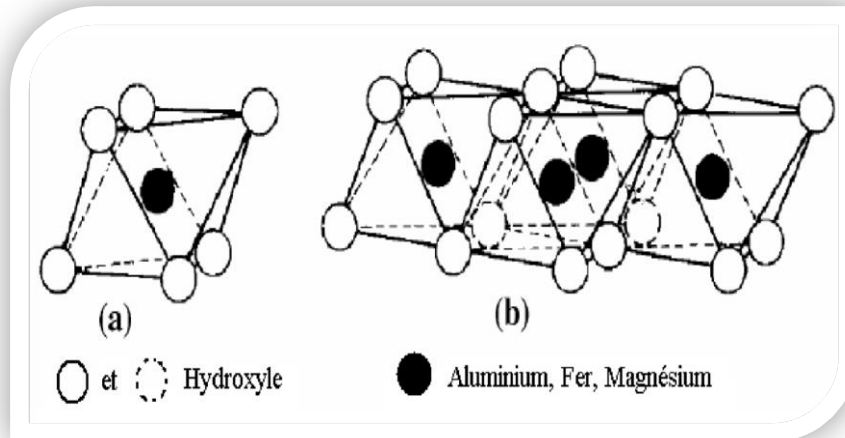


Figure 1.3 : a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ [4].

2. La Montmorillonite

La montmorillonite est un minéral de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté de formule $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 n\text{H}_2\text{O}$ et appartient au groupe des smectites de la famille des silicates en couches. On l'appelle aussi le pays de Sommières.

2.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique des argiles est le résultat d'un échange isomorphe partiel d'ions dans les couches atomiques octaédriques et tétraédriques [6] Mouvement réversible du compensateur cationique affaibli et échangé avec des cations provenant de la solution en contact avec l'argile via des processus d'échange cationique.

2.2. Capacité d'inflation

L'une des propriétés les plus frappantes de la montmorillonite est sa capacité à gonfler en milieu aqueux. La structure cristalline et les contacts très faibles créés par les ions compensateurs entre les couches donnent lieu à une forte réactivité avec l'eau. L'argile devient hydrophile. Ceci conduit à une capacité d'expansion importante, paramètre clé de la dispersion des argiles dans les matrices organiques [7] et il convient de distinguer le

gonflement inter-feuilles du gonflement inter-particules. Le premier est indépendant de la tonalité car l'eau s'accumule entre les couches d'argile plutôt qu'entre elles alors que le gonflement inter foliaire dépend fortement de la tonalité [8].

2.3. Surface spécifique

La surface spécifique de l'argile minérale augmente lorsque les molécules d'eau imprègnent les espaces entre les feuilles. Contrairement aux argiles T-O, la montmorillonite est très expansive et possède une grande surface interne fournie par chaque couche de réseau.

La surface spécifique de la montmorillonite est d'environ $800\text{m}^2/\text{g}$, $750\text{m}^2/\text{g}$ pour la feuille intérieure et $50\text{m}^2/\text{g}$ pour la feuille extérieure. Les smectites ont des particularités Rapide Leur surface significativement plus élevée que les autres groupes d'argiles en fait des candidats idéaux pour la préparation de nano composites [9].

II. Les polymères conducteurs

1. Historique

Dans les années 1970, trois scientifiques américains ont démontré qu'en dopant un film de poly acétylène, $(\text{CH})_x$, (en l'occurrence, en l'oxydant avec de la vapeur d'iode), sa conductivité électrique augmente un milliard de fois, devenant alors comparable à celle des métaux comme le cuivre et l'argent

1.1. Définition

La plupart des polymères organiques fabriqués sont d'excellents isolants électriques. Les polymères conducteurs, ou plus précisément les polymères intrinsèquement conducteurs, sont majoritairement organiques et possèdent des liaisons délocalisées qui forment des structures similaires au silicium

Les polymères conducteurs ont ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux et des électrodes modifiées grâce à leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques très intéressantes. Grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, leur résistance à la corrosion et leur faible coût, les polymères ont pu compléter les matériaux métalliques. Ils peuvent être synthétisés chimiquement ou électro chimiquement et sont utilisés dans de nombreux aspects de la vie quotidienne, des plus simples aux plus avancés.

1.2. Les Polymères conducteurs composite ou extrinsèques (PCE)

Ils se composent d'une matrice polymère isolante avec des poudres conductrices dispersées constituées de particules métalliques finement divisées, de polymères intrinsèquement conducteurs ou de noir de carbone pour améliorer la conductivité électrique. La percolation des particules introduites assure la formation de polymères dits « chargés ». Les valeurs de conductivité limitées par la conservation des propriétés mécaniques des polymères sont de l'ordre de 10 S/m [10]. Les composés de ce type sont utilisés comme encres conductrices et agents anticorrosion pour les cartes de circuits imprimés.

1.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères composés de molécules avec des liaisons conjuguées. On sait depuis longtemps qu'une large gamme de produits hautement conducteurs peut être obtenue par traitement thermique de certains polymères.

Par exemple, un traitement thermique au poly acrylonitrile a montré que dans certaines circonstances [11-12]. Ces produits atteignent une conductivité de 10^2 S/m et génèrent 10^{10} d'électrons inutilisés par gramme de polymère.

Ces polymères peuvent être dopés avec des dopants donneurs ou accepteurs d'électrons tels que des métaux alcalins (sodium) ou des acides de Lewis.

D'autres polymères conducteurs tels que le poly phénylène, le poly pyrrole et le poly (sulfure de phénylène) sont connus [13-14]. Aussi la poly aniline (PANI) est l'un des polymères intrinsèquement conducteurs les plus intéressants en raison de sa stabilité environnementale, de sa facilité de préparation et de ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques intéressantes.

La conductivité de ces polymères diminue avec la température.

La conductivité extrêmement élevée des composés d'intercalation du graphite suggère que la conductivité potentielle des systèmes organiques hautement structurés peut se rapprocher de celle du cuivre. Conductivité thermique importante.

2. La polymérisation

La polymérisation est une réaction dans laquelle des molécules relativement petites appelées monomères se combinent chimiquement pour former un polymère. La polymérisation par addition met en relation des monomères avec des doubles liaisons. Pas de sous-produits supplémentaires.

2.1. Synthèse par voie chimique

Les voies chimiques sont utiles pour préparer de nouveaux monomères ou oligomères, conduire leur polymérisation et préparer des additifs fonctionnels. La polymérisation est le processus par lequel de petites molécules réagissent entre elles (par exemple des molécules de haut poids moléculaire).

2.1. Synthèse par voie électrochimique

L'électro polymérisation peut être réalisée anodique ou cathodique.

Le premier est le plus facile d'accès et donc le plus couramment utilisé. Elle donne Quelques avantages : peut se faire sans catalyseur car le polymère réagit directement.

Déposé sur l'électrode, l'épaisseur du film peut être facilement contrôlée.

3. Le mécanisme de polymérisation

Le mécanisme de polymérisation de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs. La première étape de la polymérisation est l'oxydation des monomères pour produire des cations radicalaux (Figure 1.4) [15].

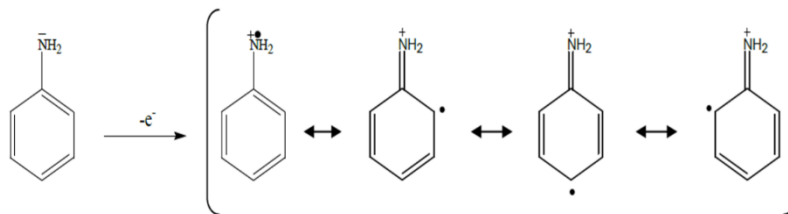


Figure.1.4 : Formation du cation radical de l'aniline.

Deux mécanismes sont proposés ci-dessous

- Couplage du radical cation formé avec une molécule d'aniline neutre (Fig. 1.5).
- ou couplage de deux cations radicalaires (Fig. 1.6) [15].

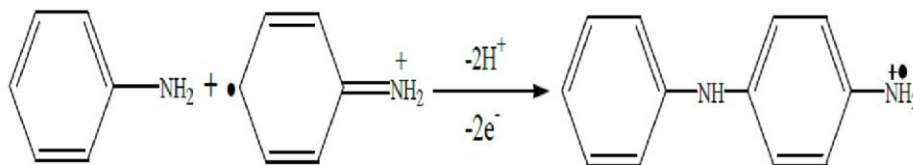


Figure. 1.5 : propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/ani

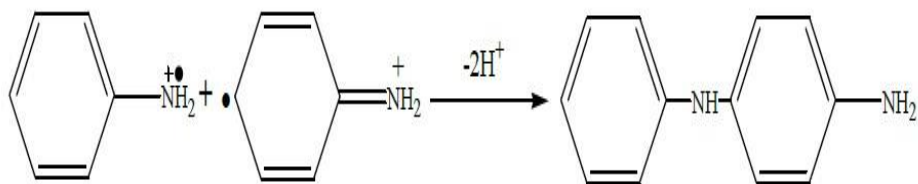


Figure. 1.6 : Couplage de deux cations radicalux

Le deuxième mécanisme est plus communément accepté dans la littérature. Dans l'étape de croissance de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radicalaire, qui peut ensuite se recombiner avec le cation radicalaire formé par oxydation de l'aniline, ou avec un autre dimère de type cationique radicalaire (Fig. 1.7) [15].

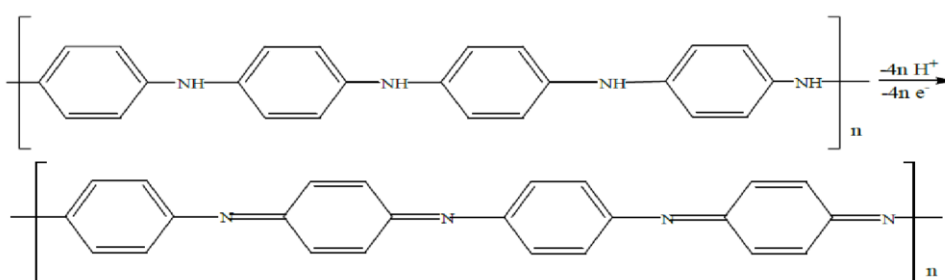


Figure.1.7 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme ci-dessus est la forme réduite (eucoéméraldine). Au cours de l'étape de croissance, cette forme est oxydée et transformée en pernigraniline, comme le montre schématiquement (la Figure 1.8) [15].

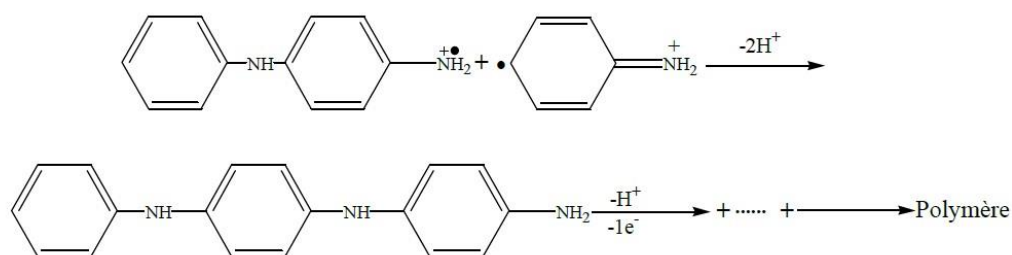


Figure. 1.8 : Oxydation de la forme eucoéméraldine.

Dans l'étape suivante, le polymère entièrement oxydé est réduit à un état semi-oxydé. (émeraldine) par réaction redox du monomère (Figure I.9).

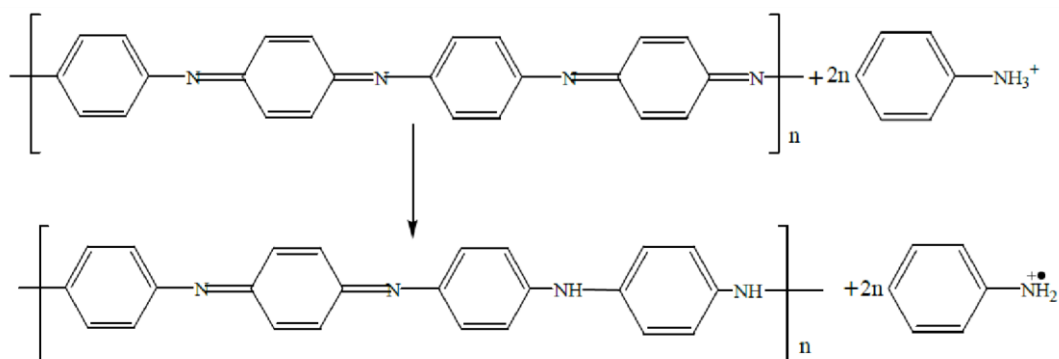


Figure. 1.9 : Transformation de l'état totalement oxydé ($x = 1$) à l'état semi-oxydé ($x = 0,5$).

En effet, la polymérisation a lieu en milieu acide, permettant simultanément une protonation de type basique de la polyaniline. A ce stade de la réaction, la polyaniline se présente sous la forme du sel d'émeraldine. Cette forme peut être convertie en forme de base protonée dans une solution aqueuse d'ammoniaque (NH_4OH).

3.1. Etude de la polyaniline

3.1.1. Polyaniline

La polyaniline est un polymère composé d'unités amine et imine, et a été étudiée et utilisée principalement pour ses propriétés de conducteur électronique. Ce polymère peut être produit par deux voies : chimique et électrochimique.

Chacun consiste en l'oxydation de l'aniline en milieu acide. En 2000, Higer, McDiarmid et Shirakawa ont reçu le prix Nobel de chimie pour leur découverte et développement de « polymères conducteurs ». Parmi ces polymères, la polyaniline (PANI) est la plus populaire. Les raisons en sont la rareté et la disponibilité des matières premières, la facilité de synthèse, la stabilité environnementale élevée et la conductivité électrique élevée.

3.1.2. Histoire de la polyaniline

En 1856, William Henry Perkin découvre la mobaine en oxydant l'aniline en présence de toluidine, ce qui en fait le premier colorant industriel breveté et fait du PANI le premier

polymère conducteur sur le marché, à l'époque on ne connaissait pas ses propriétés conductrices.

En effet, après ces découvertes, tous les polymères conducteurs, y compris le PANi, ont fait l'objet de nombreuses recherches grâce à leurs nombreuses applications potentielles.

Intérêt initial en raison de ses propriétés particulières et de ses applications potentielles importantes moins d'intérêt en raison de mauvaises propriétés mécaniques (matériaux infusibles et insolubles) Un regain d'intérêt est alimenté par la découverte de nouveaux procédés de synthèse qui confèrent aux polymères les propriétés mécaniques nécessaires à leur réalisation.

3.1.3. Structure de la polyaniline

La polyaniline est un cycle polyaromatique dans lequel les cycles benzéniques sont liés en position para par un atome d'azote (structure idéale).

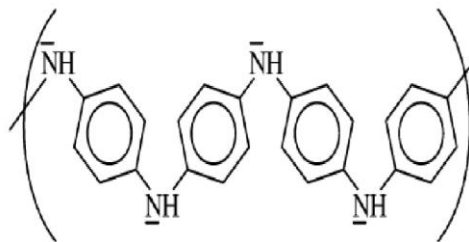


Figure.1.10 : la Structure de la polyaniline [15].

3.1.4. Différentes méthodes de synthèse de polyaniline :

. Différentes méthodes de synthèse de polyaniline : La base émeraude polyaniline peut être synthétisée chimiquement en s'appuyant sur la polymérisation oxydative de l'aniline de formule moléculaire (C₆H₅NH₂) en milieu aqueux.

Il est également possible d'utiliser une polymérisation enzymatique, en émulsion ou encore homogène.

La polymérisation électrochimique de l'aniline a été développée à l'origine par LeTheby .

La synthèse électrochimique présente plusieurs avantages par rapport à la synthèse chimique. Les voies électrochimiques offrent également la possibilité de contrôler l'épaisseur, la morphologie et les niveaux de dopage des polymères en affectant la quantité de charge qui les traverse.

Pour cette raison, nous nous intéressons davantage aux polyanilines formées par polymérisation chimique.

Les polyanilines sont synthétisées électro- chimiquement par oxydation d'anilines en milieu acide, aqueux et/ou aqueux organique. L'anodisation à l'aniline peut être réalisée sur une variété de matériaux (platine, fer, cuivre, zinc, plomb, carbone vitreux (Cv)...) à courant constant et température ambiante.

4. Domaine d'applications de poly aniline

Le tableau ci-dessous représente le domaine d'application des polyanilines

Tableau 1.1 : Domaines d'application des poly aniline [16].

Propriétés spécifiques	Applications
Conducteur électrique	Peintures, encre
	Textile antistatique
	Matériaux de décharge électrostatique
Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre	Capteur de gaz : NH ₃ , Cl ₂ , O ₃
	Capteur de gaz toxique, de composés organiques volatils
	Capteur chimique, humide, pétrole
Valeurs de capacité très élevées	Condensateur
	Dispositifs de stockage d'énergie

La polyaniline est particulièrement intéressante pour son potentiel réactif et bon marché, dopage et combine une mise en œuvre simple avec une conductivité électronique élevée, et une stabilité environnementale pendant le fonctionnement.

III. Les nano composites.

Les nano composites polymère/argile (matériaux hybrides) sont des systèmes diphasiques constitués d'une matrice polymère et de nano charges dispersées dans la matrice [17]. Les

charges inorganiques les plus utilisées dans les nano composites polymères appartiennent à la deuxième famille des silicates stratifiés :

Il a une structure de silicate en couches. La montmorillonite, l'hecto rite et la vermiculite sont parmi les charges les plus couramment utilisées.

1. Méthodes de préparation

Les matériaux hybrides contenant des matrices polymères renforcées avec des modificateurs d'argile peuvent être préparés en utilisant différentes méthodes telles que la polymérisation en solution, la polymérisation in situ et la polymérisation à l'état solide. La fabrication de nano composites nécessite une bonne dispersion des silicates stratifiés dans des matrices polymères à l'échelle nanométrique. Les matériaux hybrides de cette étude sont fabriqués par polymérisation in situ. Le processus commence par mélanger une suspension d'argile modifiée avec les monomères en solution. Le mélange est ensuite agité jusqu'à ce que les molécules de monomères soient dispersées dans l'espace intercouche, après quoi une étape d'initiation est nécessaire pour que la réaction de polymérisation se produise dans le modificateur d'argile. Usuki et al. (1992) ont utilisé cette méthode dans une étude sur la dispersion d'argile feuilletée dans des solutions de caprolactame réalisée au Toyota Research Institute. [18]



Figure 1.12 : Schéma utilisé pour la préparation des nanocomposites de MMT-Na / PANI

[18]

2. Morphologie des matériaux hybrides à matrice polymère

Une structure hybride « exfoliée » est formée lorsque le processus sépare chaque couche d'argile individuellement par la taille (diamètre) des agrégats de polymère qui se produisent dans les espaces inter couches.

D'autre part, si le processus de mélange ne permet pas au monomère ou au polymère de pénétrer dans l'argile, un matériau gradué est obtenu.

Il a une structure « micro composite » et une résistance à la traction limitée en raison de la faible interface argile/polymère créée.

Une structure « intercalée », également appelée structure nano composite, se produit lorsqu'une ou plusieurs chaînes polymères pénètrent entre les couches d'argile et augmentent la distance entre les couches sans perturber le réseau stratifié de l'argile [3].

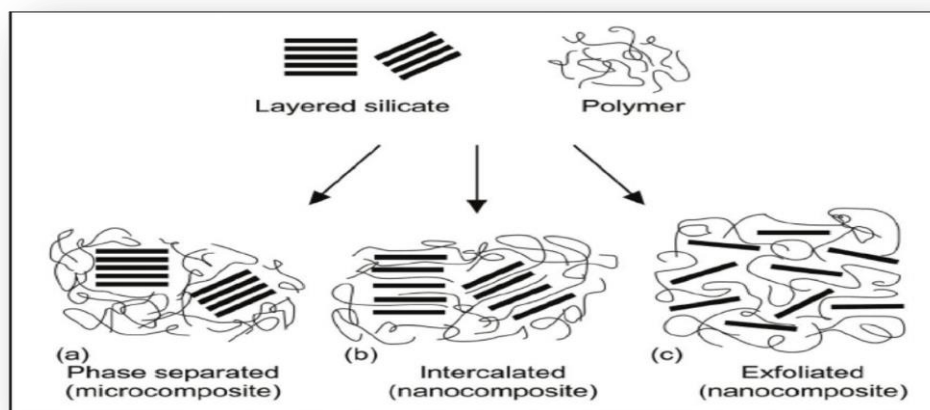


Figure 1.13 : Différentes configurations possibles de matériaux hybrides (argile/polymère).

3. Propriétés des nano composites à base d'argile

L'intégration de nano charges argileuses dans des matrices polymères conduit à des améliorations. des propriétés spécifiques par rapport aux matrices polymères pures, notamment des propriétés de résistance à la chaleur et au feu, ainsi que des propriétés barrières, cela a permis la mise en œuvre à travers des applications potentielles dans plusieurs domaines

3.1 Propriétés thermiques et résistance au feu

La température de décomposition du polystyrène renforcé avec de la montmorillonite organo modifiée (OMt) était supérieure à celle de la matrice polymère pure. **Yuha, Wang et al.** ont utilisé l'OMt comme retardateur de flamme poly. Les différences d'états de dégradation peuvent être causées par divers facteurs, y compris les taux de chauffage, de sorte que ces améliorations doivent être interprétées avec prudence. L'atmosphère et la morphologie de l'échantillon nécessitent une analyse isotherme pour compléter ces résultats.

3.2 Propriétés de la barrière

Les procédés modernes ont amélioré les propriétés barrières des films polymères. L'un d'eux est un nano composite à matrice polymère. Ces matériaux contiennent des quantités relativement petites (et souvent petites) de renforcement en couches de taille nanométrique.

IV. Méthode de dépôt

Il existe plusieurs méthodes de dépôt à savoir :

1. L'électrodéposition

1.1 Définition

L'électrodéposition est un processus électrochimique de formation de films, formes plus métalliques que les oxydes[19-20-21-22], c'est une méthode largement utilisée dans l'industrie.

1.1.1 Avantage de l'électrodéposition

La galvanoplastie présente certains avantages par rapport aux autres procédés de dépôt avantages :

- La microstructure du matériau électro déposé est déterminée par la composition. Électrolytes.
- Couches appliquées et substrat, température, tension d'électrode , simplicité, faible coût, statut Capacité inhérente à contrôler la croissance lisse du film et la vitesse La croissance du film en ajustant la quantité électrique telle que la densité de courant, charge ou potentiel de dépôt .
- Haute efficacité, amortissement, excellent Reproductibilité des résultats.

1.1.2. Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel métallique, il est possible que ce métal se dépose à un moment donné. Pour plus de commodité, vous pouvez utiliser les deux étapes suivantes.

a. Le transfert de masse :

Une réaction de transfert de charge électrochimique plus une ou plusieurs des étapes suivantes Le transport de masse se produit et peut moduler le mouvement des ions vers l'interface Electrochimie. Ce transport se fait par migration, convection et diffusion. Ce phénomène est déterminé par trois facteurs interdépendants.

A. Migration ionique induite par l'effet du champ électrique sur la différence de potentiel entre anode et cathode.

B. Migration d'espèces causée par des gradients de concentration à proximité interface entre l'électrode et la solution. Cela tend à compenser la consommation de matière électrode.

C. convection de solution (mécanique, thermique, etc.)

b. Le transfert de charge :

Dans le dépôt électrochimique de métal, le métal est déposé sur la cathode selon la méthode suivante.

Réponse de la formule suivante :



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

Le transfert de charge pendant la galvanoplastie est Électrons métalliques avec des ions métalliques à la surface Helmholtz)

1.2. Principe d'électrodéposition et loi de Faraday

Le but de la galvanoplastie est le métal (revêtement de surface) ou Une fine couche est appliquée sur un autre métal pour lui donner les propriétés souhaitées.

Il s'agit d'un dépôt électrochimique réalisé avec un courant appliqué I , métal. L'analyse de la réponse $E=f(t)$ enregistrée lors du dépôt donne vingt-trois Déterminer le nombre de charges q traversant la cellule ainsi que la masse et l'épaisseur du dépôt

$$q = I t \quad \text{(I-2)}$$

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

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

Où

m : masse déposée (g) ;

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

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

t : durée du dépôt (sec) ;

i : densité de courant (A/cm^2) ;

S : superficie de l'électrode (cm^2) ;

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

F : constante de Faraday.

Connaissant la densité ρ du métal déposé, la masse m peut être calculée.

$$m = \rho S \epsilon \quad (\text{I-4})$$

La vitesse galvanique V peut être dérivée de l'équation précédente. Donc si Soit ϵ l'épaisseur du film métallique appliqué au cours du temps t , la vitesse en m/s donné par

$$V = \epsilon / t \quad (\text{I-5})$$

De (I-3) et (I-4) on obtient,

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

1.2.1. Anodisation

L'anodisation, également appelée anodisation ou dépôt anodique, Processus électrochimique qui forme des dépôts d'oxydes métalliques impurs. Indique le processus d'anodisation (génération d'anodisation). 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. Contient un Oxyde le métal de l'électrode pour produire un oxyde. Une autre méthode est l'oxydation d'atomes en solution d'un état d'oxydation inférieur à un état d'oxydation supérieur y compris produits, oxyde d'éthylène, oxyde de manganèse, oxyde de nickel, oxydes Iridium etc...

1.2.2. Dépôt chimique

Le dépôt chimique en phase vapeur est un processus dans lequel les ions métalliques sont réduits.

Un substrat contenant un agent réducteur chimique. Ce processus est indépendant du courant.

La réaction est régie par la surface du substrat ironiquement réduit en catalyse métal. Si la surface du substrat est entièrement recouverte de métal déposé, Catalyse la réduction et plus de formes de dépôt.

2. Généralité sur l'oxyde d'indium dope à l'étain

2.1. Présentation de l'ITO

L'ITO est l'un des oxydes transparents conducteurs ("TCO") les plus couramment utilisés.

Application technique en raison de ses propriétés optiques et électriques Inhabituel : Il a une

transparence élevée, une conductivité élevée et un faible coût. Résistance mécanique, bonne adhérence aux substrats et stabilité chimique. L'ITO est composé d'oxyde d'indium (In_2O_3) et de quelques pour cent d'atomes d'étain. (Sn) remplace l'emplacement de l'atome d'indium dans le cristal. Lorsque la concentration en étain augmente, la conductivité électrique augmente, mais la transparence diminue.

2.2. Propriétés physiques de l'ITO

2.2.1. Propriétés structurales

La structure de l'ITO est très similaire à celle de l'oxyde d'indium (In_2O_3) .trou d'oxygène. Selon les conditions de fabrication, l'ITO peut prendre deux formes :

Cubes et hexagones

a) Structure cubique

L'ITO cristallise dans une structure contenant des oxydes de terres rares. L'atome d'oxygène occupe donc deux sites inégaux Illustré à la figure 11.

- Lacunes d'indium entourées d'octaèdres d'atomes d'oxygène, leur coordination est de 2,18 Å et la direction de l'écart est de.
- Cela signifie qu'aucun espace entre les faces du cube n'est conservé.

La plupart des atomes d'indium (24 atomes) sont sur des sites In_2 et le reste (1/4) sont sur des sites In_2 . Première place en. Le diamètre des mailles est de 10,118 Å et la densité apparente est de 7,12 gcm⁻³ Le groupe spatial est Ia_3

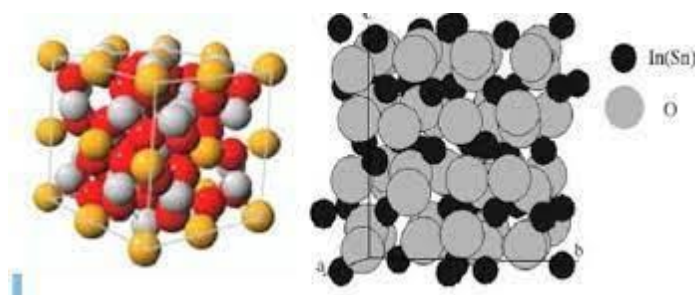


Figure 1.14 : Maille élémentaire de Bixbyite d' In_2O_3 .

b) Structure hexagonale

La cellule unitaire de cette structure comporte 6 cellules en oxyde d'indium (In_2O_3), Les constantes de réseau sont 5,49 Å et 14,52 Å. Cette structure est stockée dans les paramètres Pressions et températures exceptionnelles.

2.2.2. Propriétés électriques

L'ITO est généralement un semi-conducteur de type n dégénéré. Étant donné que le niveau de Fermi est en dessous de la bande de conduction, c'est-à-dire dopant l'oxyde d'indium L'étain augmente le niveau d'énergie de la bande d'état, qui est le comportement de l'ITO. Surtout mécanique. ITO présente une faible résistance atteignant 10^{-4} Qcm. La conductivité élevée de l'ITO est causée par la formation de lacunes d'oxygène. Dans la structure de l'oxyde d'indium ; en fait, il contient une structure non stœchiométrique Origine de l'existence des électrons libres, porteurs permanents de conductivité électrique. La deuxième raison de la conductivité est liée aux atomes. D'étain, qui joue un rôle important dans l'augmentation de la concentration des porteurs mise en charge. Substitution de l'atome d'étain Sn^{4+} au site de l'ion indium In^{3+} In_2O_3 réseau d'oxyde d'indium, générant des électrons libres dans la bande de conduction.

2.2.3. Propriétés optiques

ITO présente une large bande directe de 3,5 à 4,3 eV, forte absorption UV, forte transmission visible (souvent 85 % ou plus) avec une réflexion prononcée de l'infrarouge. Il a des valeurs d'indice de réfraction comprises entre 1,66 et 2,48. Plusieurs des facteurs tels que la microstructure, la rugosité et l'uniformité de surface ont un impact Transfert de film ITO. De plus, les couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain sont chimiquement inertes a une excellente adhérence au substrat et une excellente durabilité. En général, leur propriété est déterminée par le processus de fabrication et les circonstances Température, structure et traitement du substrat lors du dépôt ainsi que type 27 Fièvre. Les propriétés optiques et électriques sont également présentes liés à la structure et à la morphologie des couches minces d'ITO

3. Conclusion

Le premier chapitre décrit la chimie des matériaux avec un focus sur les polymères. Un état lamellaire modifié dans lequel une matrice polymère et une charge argileuse sont combinées. Méthodes de fabrication, propriétés physico-chimiques et utilisations également discuté dans le contexte ci-dessus.

II .1. Introduction

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation d'électrodes ITO/nanocomposites par la méthode d'électrodéposition à base d'argile tout en conservant la fusion des propriétés électriques et nanométriques du polymère. Les argiles utilisées pour fabriquer les nanocomposites à matrice polymère sont des argiles montmorillonites organiquement modifiées dans lesquelles la liaison entre les deux entités « organique/inorganique » est importante. Ceci est réalisé grâce à l'utilisation d'un tensioactif (tensioactif) appelé bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). En plus des méthodes analytiques, les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude sont également utilisés dans ce chapitre.

II.2. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans notre travail sont :

Aniline :

L'aniline, également appelée aminobenzène, phénylamine ou benzénamine, est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5-NH_2$. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène.

HNO₃ :

L'acide nitrique est à la fois un acide fort, un oxydant puissant et un agent complexant (essentiellement par les ions nitrate).

H₂SO₄ :

L'acide sulfurique pur est un liquide huileux incolore, inodore, hygroscopique qui se colore en jaune brun en présence d'impuretés. Il est miscible à l'eau. La dissolution dans l'eau ou dans un mélange eau-alcool s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur et d'une contraction du liquide (voir aussi Propriétés chimiques).

L'eau distillée :

un système de distillation de type « waterstill JabTech » est utilisé pour la préparation de l'eau distillée.

Chlorure de sodium (NaCl) :

une poudre cristalline de couleur blanche est utilisée pour la modification sodique de la montmorillonite .

A. Purification de la bentonite:

Toutes les argiles brutes utilisées dans cette étude proviennent du même lot d'échantillon, Gisement de Roussel (Magnai-Algérie) [1].

a - Dans une premier étape, on prend 500g d'argile crue dans 5L d'eau distillée, bien mélanger pendant 8 heures dans un agitateur mécanique pour obtenir une bonne homogénéisation de la suspension.



Figure 2.1 : Image représenté l'agitation mécanique.

Dans une seconde étape, on enlève l'eau (surnageant) sous pression après repos de 8 heures, le volume prélever et remplacer par un volume égal de solution saline. Répétez ce

processus 5 fois sous agitation pendant 4 heures pour assurer une homogénéisation jusqu'à obtention d'une Bentonite sodique. 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 [2].

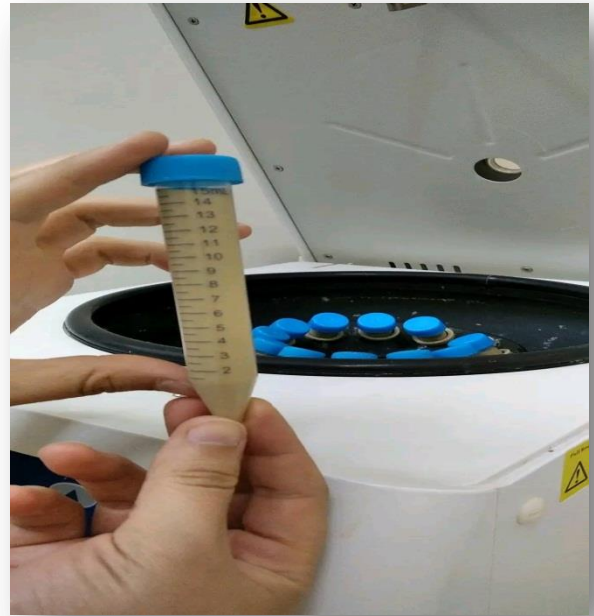


Figure 2.2 : Image représente le prélèvement d'eau surnageant

c. Dans une troisième étape, on place la suspension de montmorillonite résultante dans plusieurs éprouvettes de 2 L pour la séparation humide de la taille des particules. Après une période de repos de 8 heures, des fractions inférieures à 2 mm à une profondeur de 10 cm de la surface libre ont été prélevées avec une pipette. Ce processus est répété aussi souvent que nécessaire jusqu'à ce que la montmorillonite ait complètement disparu. La séparation solide-liquide est réalisée à l'aide d'une centrifugeuse, et la fraction montmorillonite elle-même peut être récupérée [2].



a



b



c

Figure 2.3:(a,b,c) Images présenté la centrifugeuse digitale Mono-rotor 12×15 cm, et la séparation solide-liquide dans la centrifugeuse.

d. La quatrième étape, on élimine par dialyse les sels restants. La Mt_Na a été lavé avec l'eau distillée et filtré pendant 24 h plusieurs fois jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif (0,05 M).



Figure2.4 : La dialyse de Mt-Na

e. En dernière étape, on sèche modérément la montmorillonite obtenue après dialyse 3 jours à l'étuve à 40°C, symbolisé ci-dessous par la photo de Mt-Na [2].



Figure2.5: photo représenté la Mt-Na avant et après le séchage.

B. Intercalation de Mt-Na au Mt-Fe

a. Préparation des solutions pontantes :

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé deux solutions de pontage basées sur celui-ci. Fer et Aluminium. Utilisez la même méthode pour préparer les deux solutions. Une solution de sel métallique contenant de l'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une pompe de flux continu péristaltique (perfusion). Les titrages sont effectués à des débits discontinus de 0,06 et 1,5 ml.mn⁻¹. Ou une solution d'intercalation est formée pendant le processus de polymérisation homogénéisation avec un agitateur rapide et puissant à l'aide d'une tige de verre évitez les solutions alcalines excessives. Ces particules peuvent provoquer et développement des hydroxydes de fer-Fe(OH)₃ ou d'aluminium-Al(OH)₃.

Les différentes conditions de fabrication de ces solutions de pontage sont :

Chacun des éléments suivants :

- Rapport molaire : OH/Fe = 2 et OH/Al = 1,8.
- Concentration Finale : [Fe] f = 0,2 mole L-1 et [Al] f = 0,1 mole L-1.
- Temps de vieillissement : (10 jours).

b. Complexes inorgano-montmorillonites (CIMP) :

Montmorillonite pontée au fer (Mt-Fe) :

L'intercalation de montmorillonite avec de polycation d'oxyde de fer réalisée selon la procédure classique. Une séquence d'opérations de base basée sur l'échange de cations suivie de lavage à l'eau distillée et traitement thermique des composites inorganiques Montmorillonite CIMP [2] pour catalyseurs. A cette fin, en règle générale, une suspension de mont-Na à masse concentrée est utilisée d'équivalent à 0,5 %, bien homogénéiser d'abord pendant 1 heure et titrer par un débit de (8,1 ml.min⁻¹) à l'aide d'une pompe péristaltique solutions de pontage PCBF sous mouvement rapide et soutenu . Après chaque titrage, la suspension de montmorillonite résultante y est laissée. Utilisez différentes solutions de pontage pendant environ 4 heures pour vous en assurer une bonne insertion de poly-cation Fe_x(OH)_y,



Figure 2.6. Montmorillonite pontée au fer (Mt-Fe)

Après filtration et lavage à l'eau distillée plusieurs fois, le complexe CIMP est séché. Cuire au l'étuve à 40°C pendant 24 heures à l'abri des salissures extérieures contient des composés organiques volatils.

Les conditions opératoires précédemment optimisées pour la formation de la matrice CIMP Fe, sont respectivement :

- Rapport Fe/mont-Na = 5 mmol.g⁻¹
- Concentration finale [Fe] f = 0,2 mol.L⁻¹
- Concentration de la suspension = 0,5 (% en poids)
- Temps de vieillissement = 10 jours.

Nous suivons la même méthode pour le pontage de la montmorillonite à l'aluminium (Mt-Al)

3. Description des expériences des synthèses

3.1. Synthèse électrochimique des polymères semi-conducteurs

3.1.1. La poly aniline

Le nano composite (de charges argileuses) + matrices polymères sont synthétisés à partir d'aniline purifiée par polymérisation électrochimique [18].

On prépare deux solutions :

Solution 1 : [deux échantillons (a) et (b)] [18].

$$\left\{ \begin{array}{l} 40 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 (0.5\text{M}) \\ 10\text{ml Aniline (0.2M)} \\ 1\text{g Mt-Na} \end{array} \right\}$$

Les deux échantillons (1 et 2) subissent une agitation de 10 min dans l'ultrason puis dans des agitateurs magnétiques pendant 24h ensuite, on passe à la centrifugation des suspensions puis les filtrer et lavée la pâte avec de l'eau distillée. Finalement, ils sont séchés dans l'étuve pendant 24h puis broyer jusqu'à obtenir d'une poudre de couleur vert.

On ajoute l'un parmi ces deux échantillons (poudre) à 100 ml de H₂SO₄ (0.3M) **appelé échantillon (b)** [18].

Solution 2 : [deux échantillons (c) et (d)] [18]

$$\left\{ \begin{array}{l} 30 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 (0.5\text{M}) \\ 20 \text{ ml Aniline (0.2M)} \\ 1\text{g Mt-Na} \end{array} \right\}$$

Les mêmes étapes ont été faites sur ces deux échantillons (poudre) à 100 ml de H₂SO₄ (0.3M) **appelé échantillon (d)** [18]

3.1.2 Synthèse chimique de NC de MT-Na / Pani

a. Synthèse des nanoparticules de poly aniline/Mt-Na :

Le polyaniline a été synthétisé par la technique de polymérisation chimique oxydative en utilisant un surfactant cationique. Le monomère aniline (0.2 ml) et le tensioactif (0,022 M) ont été mélangés dans de l'eau distillée (100 ml) sous agitation continue pendant 15 min.

La solution oxydante (NH₄)₂S₂O₈ (0,022 M) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de tensioactif monomère sous agitation continue. La polymérisation préliminaire du mélange réactionnel a été reconnue par le changement de couleur, c'est-à-dire qu'il est devenu noir

verdâtre L'ensemble du processus de polymérisation a été achevé à $[0 ; 4]$ °C sous agitation constante pendant 24 h [23].

Le Polyaniline (précipité devenu noir verdâtre foncé) a été filtré et on remarque que le filtrat de la solution est devenu de couleur rose ensuite celui-ci est lavé avec l'eau distillée puis sécher dans l'étuve à une température de 50 °C pendant 24h et finalement broyer [23].



Figure 2.7 : Photo représente le protocole de synthèse avant et après l'agitation de 24h



Figure 2. 8 : Photo montrant la couleur rose du filtrat et le produit sec

L'électrolyte :

Les électrolytes de supports sont de nature acide et basique tel que HNO_3 , H_2SO_4 , une masse de (0.1 g) de nano composites été pesée dans un volume de 200 ml avec 0.1 M pour H_2SO_4 .

Par la suite, on applique le voltamètre cyclique pour les différents électrolytes préparés à différents intervalles de potentiels E les bornes de ces intervalles contient les potentiels d'oxydation et de réduction Eox/Red.

3.2 Caractérisation physico-chimique

Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) :

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un complément parfait à la diffraction des rayons X. Cette approche est sensible à l'énergie vibratoire des liaisons moléculaires. C'est une manière d'analyser l'environnement local, quel que soit l'état physique du système considéré.

Les spectres d'absorption ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Thermo Nicolet dans le domaine infrarouge correspondant à des longueurs d'onde ($\nu = 1$) allant de 400 à 4000 cm^{-1}

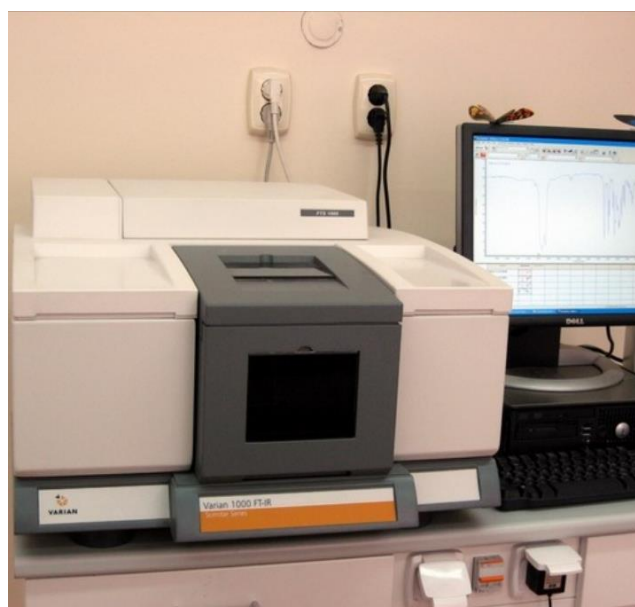


Figure. 2.9 : l'appareil d'infra rouge

Diffraction des rayons X (DRX) :

Le but des techniques analytiques est de déterminer la composition d'un échantillon et de ses constituants. Ils existent depuis longtemps, mais ils ont beaucoup évolué avec le développement des ordinateurs et de l'électronique.

La découverte des rayons X a été un événement important qui a changé le cours du progrès scientifique, peut-être dans le domaine de la cristallographie. En effet, la diffraction des rayons X est une technique non destructive pour identifier et quantifier de nombreuses formes cristallines présentes dans les matériaux.

En diffraction des rayons X, un faisceau de longueur d'onde de rayons X ($0,1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) est dirigé sur un échantillon d'argile, orienté ou non. Le rayonnement pénètre dans le cristal, absorbe une partie de l'énergie, excite les atomes et émet un rayonnement dans toutes les directions. Le rayonnement émis à partir d'un plan atomique en phase produit un champ cohérent détectable. La condition est que le rayonnement soit en phase, comme exprimé par la loi de Bragg.

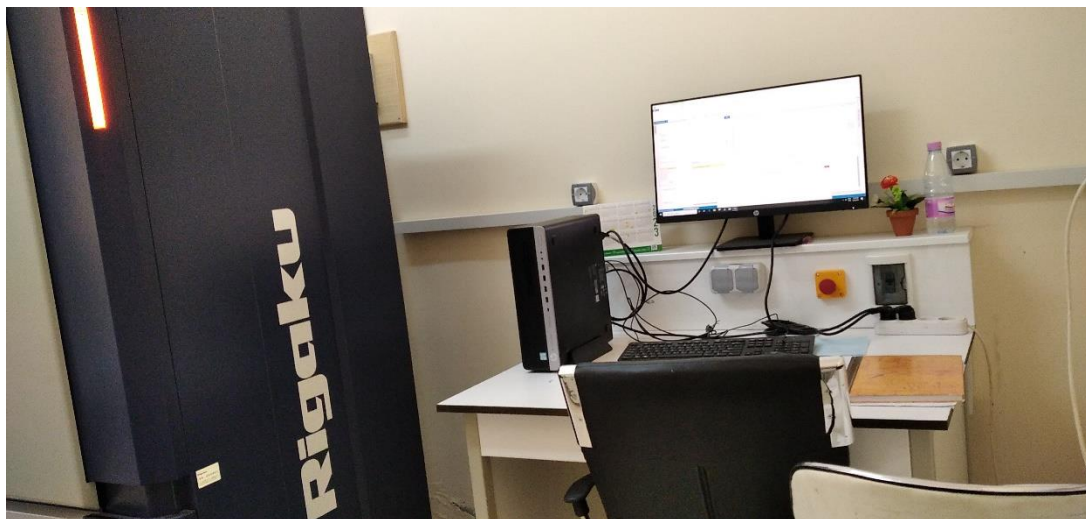


Figure. 2.10 : photo DRX

Le potentiostat

Un potentiostat est un appareil électronique qui peut être utilisé pour mener des études de phénomènes électrochimiques. Tous les potentiostats que nous proposons ont été spécifiquement sélectionnés pour permettre une mesure simple et efficace des courbes de force et de potentiel.

Ces matériaux d'anode et la cathode est interfacé avec un potentiostat via une cellule électrochimique de trois électrodes. Les fils des électrodes de la potentiostat sont connectés à

l'électrode de référence (Ag (AgCl)), la contre-électrode (l'électrode de platine) et l'électrode de travail (plaque d'ITO).

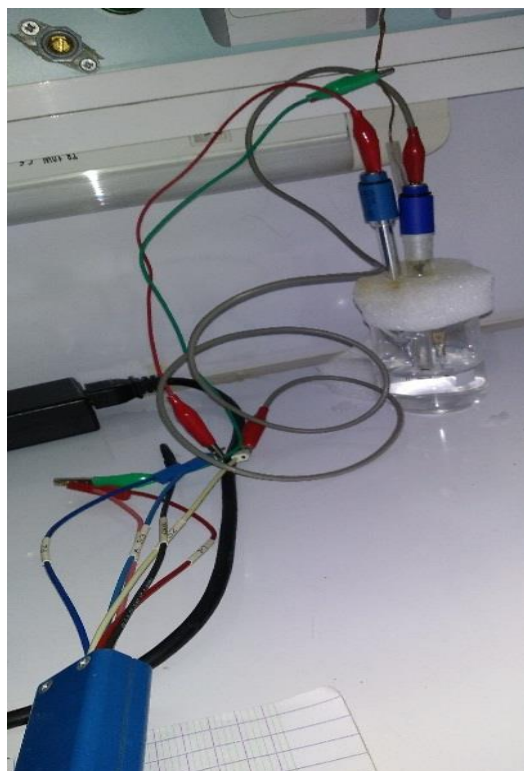
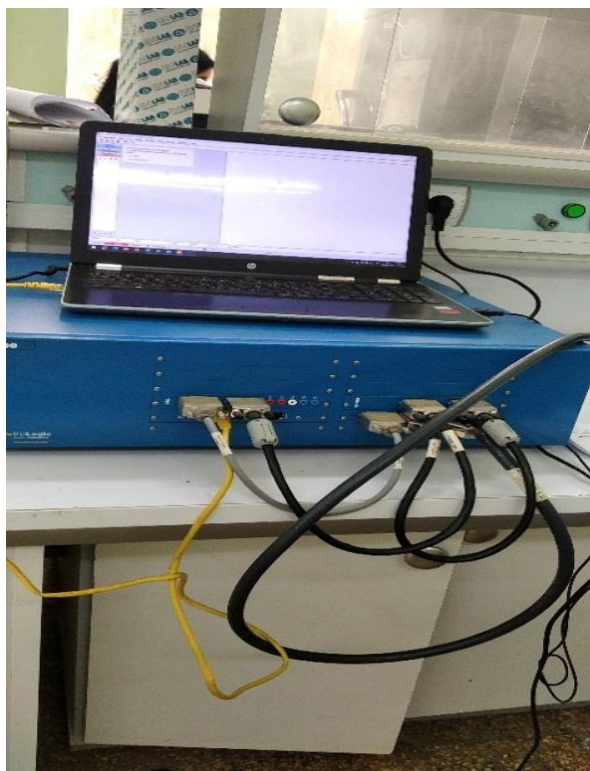


Figure. 2. 11 : le montage du système électrochimique

La voltamétrie cyclique :

La voltamétrie cyclique (CV) est une technique électrochimique qui mesure le courant généré dans une cellule chimique contenant trois électrodes (de travail, de référence et de contre-électrode) dans des conditions de fonctionnement telles que le potentiel, la vitesse et la surface balayée.

d. Principe d'analyse

La voltamétrie cyclique peut être utilisée pour étudier des informations qualitatives sur les processus électrochimiques dans divers contextes, tels que la présence d'intermédiaires dans les réactions redox et la réversibilité des réactions. Un voltammogramme cyclique est construit en mesurant le potentiel actuel de l'électrode de travail pendant un balayage de potentiel.

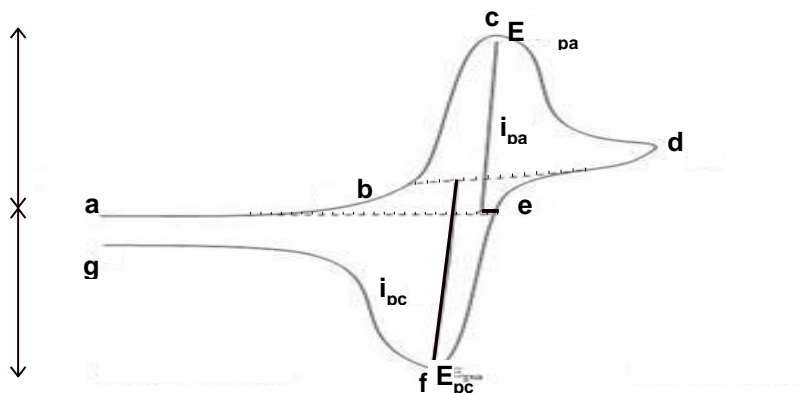


Figure 2.12 : représente un voltamogramme cyclique produit par une réaction d'oxydation et de réduction d'un seul électron. Considérez la réaction réversible

Dès que le potentiel de commutation est atteint dans le cas (d) le potentiel passe de (d) à (e) (g). Le potentiel de crête en (f) est appelé potentiel de crête cathodique (E_{pc}) et atteint la valeur lorsque tous les substrats sont réduits à la surface de l'électrode préalablement oxydée. L'électrode de travail est composée d'un substrat ITO (0,9 cm²). Une électrode de travail a été ajoutée à la cellule électrochimique.

III. Introduction

Dans cette section, nous avons utilisé de nombreuses caractérisation physico-chimiques à savoir la spectroscopie infrarouge en mode ATR (FTIR-ATR), analyse par diffraction des rayons x (DRX), la voltamétrie cyclique CV et la chronoampérométrie, la chroméométrie pour déterminer les effets de l'argile naturelle. A noter que dans cette étude, La montmorillonite utilisée doit subir des étapes de traitement et de purification et par la suite une charge pour l'élaboration du nano composite.

1. Résultats de la caractérisation physico-chimiques de l'argile

1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats publiés dans la littérature scientifique notamment ceux de Bouras et al. [78, 114] ont montré globalement que la distance basale $d(001)$ de la montmorillonite dépend essentiellement du type et des conditions d'intercalation des espèces polycationiques dans les espaces interfoliaires du minéral argileux. Le Tableau 3.1 présente les valeurs des distances interfoliaires $d(001)$ de ces échantillons.

L'examen des diffractogrammes confirme bien la bonne purification de la bentonite à travers les phénomènes suivants :

- disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines attribuées particulièrement au quartz (située à $2\theta = 27^\circ$),
- intensification de certaines raies, caractéristiques de la montmorillonite, gênées initialement par les phases cristallines indésirables localisées à $2\theta = 6$ et 29° ,
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout celle située vers $2\theta = 15$ et 17° .

Ces argiles intercalées développent des ouvertures de feuillets dont les valeurs se situent dans un domaine souvent rencontré dans la littérature et qui varie entre 16 et 26 Å.

72

Il est à rappeler que la distance réticulaire de la montmorillonite anhydre séchée et de l'ordre de 9,6 Å comme le confirment certains travaux antérieurs [24].

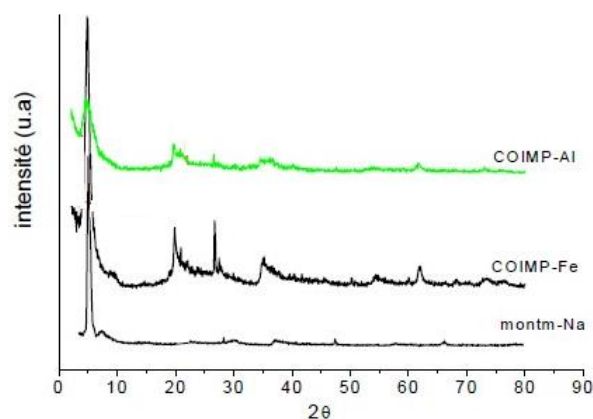


Figure 3.1 : Diffractogrammes montrant les raies d_{001} des deux matrices COIMP préparées.

Tableau 3.1: Distances réticulaires des trois argiles pontées étudiées.

Type d'adsorbant	Distance réticulaire d_{001} (Å)
COIMP- Fe	18
COIMP- Al	18,5

Des études antérieures [78, 114], effectuées par l'analyse DRX sur les argiles à piliers de fer et de Aluminium , ont donnée des distances basales $d(001)$ localisées dans deux endroits différents selon les tailles des polycations insérés, indiquant par là, l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire.

Doutant des éventuelles présences de quelques (oxy)hydroxyferriques avec le complexe inorgano-montmorillonite à base de fer (COIMP- Fe), nous avons jugé utile de pousser nos recherches dans ce sens en effectuant la même analyse par DRX mais étalée sur une durée de 8h (vitesse de rotation avec un pas très réduit) afin de pouvoir identifier les différentes espèces présentes dans cette matrice.

l'apparition de certaines raies situées $2\theta \approx 20^\circ$ attribuées aux différents (oxy)hydroxydes de fer. Ceux-ci, existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % principalement pour la goethite (α -FeOOH) et hydroxyde de fer amorphe (HFO).

Ces constations qui concordent parfaitement avec celles de certains auteurs

(Véronique et al. [132] ; Scherwertman et Cornell [135]) appuient davantage notre hypothèse de départ où nous avons suggéré que ce qui est supposé être l'argile pontée au fer est plutôt un géocomposite à base de complexe CIMP-Fe et de certains oxyhydroxydes ferriques.

3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie IRTF est une méthode d'analyse sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié. Cette analyse est utilisée ici, non seulement, comme outil d'analyse minéralogique dans le but de compléter les analyses diffractométriques, mais surtout pour mettre en évidence la néoformation des (oxy)hydroxydes ferriques suscités.

Les spectres IRTF sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution ($R= 8$). La Figure 3.8 A et B présente les différents spectres relatifs aux trois argiles pontées et aux deux (oxy)hydroxydes ferriques étudiés. Au regard de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'absorption apportées à la fois par le pontage et par la coadsorption organique.

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- Les bandes d'absorption situées entre 3000-3800 cm^{-1} , avec des épaulements situés à 3500 et 3625 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al+1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}) [78].
- Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande située à 3410 cm^{-1} .
- La bande centrée vers 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O absorbées entre les feuillets dont l'intensité s'atténue fortement pour les argiles pontées mixtes.
- La bande située entre 850-1280 cm^{-1} et centrée vers 1049 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande située à 525 cm^{-1} caractérise la vibration de déformation de la liaison SiOAl_{VI}

en position octaédriques.

- Les vibrations des liaisons Mg-O et Mg-OH qui sont confondues avec celles de Si-O [78] sont situées respectivement entre 530 et 560 cm^{-1} .
- La co-adsorption des molécules du CTAB est mise en évidence grâce à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. En effet, les vibrations de valence attribuées aux liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-N}$ apparaissent respectivement vers 2850 et 2924 cm^{-1} .

83

- Les bandes situées entre à 1480 cm^{-1} (entre 1300-1500 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de déformations des groupes CH_3 .

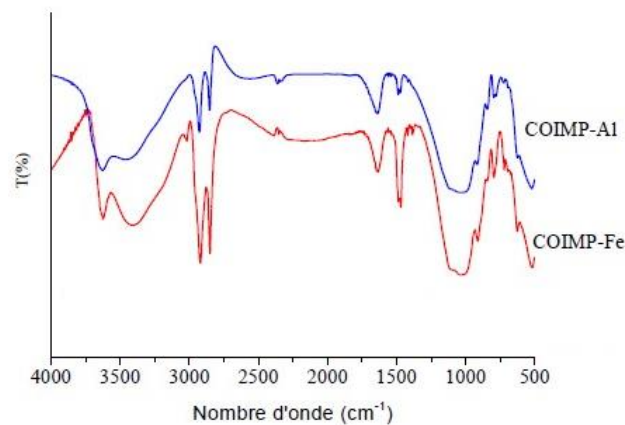


Figure 3.2 : Spectres IRTF des différentes matrices adsorbantes préparées.

Conclusion générale :

Notre travail a permis de contribuer au développement et à la compréhension de l'interface physique, chimique, mécanique et a des sciences de matériaux nanocomposites à base d'argile et de polymères, allant de l'élaboration, la mise en oeuvre, passant par la caractérisation et concluant par l'étude de propriétés. Ils présentent plusieurs approches et techniques pour obtenir de nouveaux matériaux nanocomposites de hautes performances structurales, Lors de ce travail, différentes 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. Les principales études menées dans cette thèse ont été présentées sous forme de trois grandes parties : la première partie présente, Le traitement physicochimique de la montmorillonite par l'intercalation de l'argile et modification par un tensioactif le fer et l'aluminium afin de convertir l'aspect organophile d'argile pour faciliter la pénétration des substances organique lors de l'élaboration des nanocomposites. La deuxième partie s'est rapportée essentiellement sur la synthèse des polymères à base d'aniline par polymérisation chimique dans un milieu d'acide chlorhydrique, tandis que la troisième partie a été consacrée à la synthèse in-situ des matériaux hybrides à base de polyaniline, en utilisant la montmorillonite organomodifiée

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cheknane, B. (2010). étude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte : application a la mobilité et a l'adsorption dynamique (Doctoral dissertation, France).
- [2] Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., & Basly, J. P. (2010). Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface science*, 350(1), 315-319.
- [3] KENANE, A. (2021). Synthèse de Matériaux Hybrides conducteurs Argile/Polymère (Doctoral dissertation).
- [4] Grunberger, D. (1995). Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction (Doctoral dissertation, Montpellier 2).
- [5] C.truche, " caracterisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, " *J.Chem.Inf.Model.*, vol.53, pp. 1689-1699, 2013.
- [6] Suter, J. L., Coveney, P. V., Greenwell, H. C., & Thyveetil, M. A. (2007). Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: emergence of undulatory fluctuations and determination of material properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(23), 82488259.
- [7] Kouser, R., Vashist, A., Zafaryab, M., Rizvi, M. A., & Ahmad, S. (2018). Namontmorillonite-dispersed sustainable polymer nanocomposite hydrogel films for anticancer drug delivery. *ACS omega*, 3(11), 15809-15820.
- [8] Yang, Y., Chen, T., Li, H., Yi, H., & Song, S. (2018). Can carboxymethyl cellulose molecules bind swelling montmorillonite layers in Water? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 553, 515-519.
- [9] Normand, G. (2016). Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire-Etude de la relation procédé-structure (Doctoral dissertation, Paris Sciences et Lettres (ComUE)).
- [10] Korsch. H, Heymens.N, Plumer. C, Decroly. j.P, Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme(2001).
- [11] Blythe, A. R. (1979). Chapter 3. Electrical Properties of Polymers.

- [12] Hachemaoui, A., Yahiaoui, A., & Belbachir, M. (2006). Synthesis and characterization of water soluble poly (N-acetyl) iminoethylene and poly (ethyleneimine) by ion-exchanged clay montmorillonite. *Journal of applied polymer science*, 102(4), 3741-3750.
- [13] Gazard, M., Champagne M et Dubois J.C..ACS Meeting, (1983).
- [14] Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organicelectroluminescent diodes. *Applied physics letters*, 51(12), 913-915.
- [15] KENANE, A. (2021). *Synthèse de Matériaux Hybrides conducteurs Argile/Polymère* (Doctoral dissertation).
- [16] DELLYS HANANE, AKKAL THILALI ; Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag⁺ par la polyaniline chimique. Etude de l'activité antibactérienne ; université Akil mohand Oulhadj Bouira .
- [17] Tan, B., & Thomas, N. L. (2016). A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphenenanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 514, 595-612.
- [18] Junjian Niu , Wei Zhang *Chemical Engineering Journal* 413 (2021) 127750
- [19] Cabral, M. F., Suffredini, H. B., Pedrosa, V. A., Tanimoto, S. T., & Machado, S. A. (2008). Electrodeposition and characterization of thin selenium films modified with lead ad-atoms. *Applied surface science*, 254(17), 5612-5617.
- [20] Paweł Marek Dziejowski, Maria Grzeszczuk, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4045 – 4055.
- [21] Wijesundera, R. P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M., & Siripala, W. (2006). Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films. *Thin solid films*, 500(1-2), 241-246.
- [22] Bandosz, T. J., & Ania, C. O. (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In *Interface science and technology* (Vol. 7, pp. 159-229). Elsevier.
- [23] KENANE Abdel, Synthèse de matériaux hybrides conducteurs argile/polymère, université Mustapha SATMBOULI, mascara, Algérie, 2021.
- [24] F.Zermane Thèse de doctorat. developpement de nouveaux materiaux pour la depollution combinee d'effluent contenant des metaux dans une matrice organique