

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle LMD

Spécialité : Chimie

Filière : Génie des Procédés

Intitulée :

**Nanocomposites organique /inorganique: Préparation,
caractérisation et propriétés électrochimique**

Présentée par : BOUMEFTAH Ali

Soutenu le : 21- 06 - 2022

Devant le jury :

| | | |
|--------------|------------------------|---|
| Président | ZEHRAF Abdelhafid | Pr Université de Mustapha stambouli Mascara |
| Examineur | MEGHABAR Rachid | Pr Université d'Oran 1 Ahmed Benbela |
| Examineur | FERRAHI Issam Mohammed | Pr Université d'Oran 1 Ahmed Benbela |
| Examineur | BELLIFA Abderhim | Pr Université de Mustapha stambouli Mascara |
| Co-encadreur | BENYOUCEF Abdelghani | Pr Université de Mustapha Stambouli Mascara |
| Encadreur | BELMOKHTAR Abdelkader | Pr Université de Mustapha Stambouli Mascara |

Année Universitaire : 2021-2022.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

سبحانك لا علم لنا إلا ما علمتنا إنك أنت
العليم الحكيم



سورة البقرة: الآية: 31

اللهم إنا نسألك علما نافعا وقلبا خاشعا وشفاء من
كل داء وسقم

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de Thèse, Monsieur BELMOKHTAR Abdelkader, Professeur à Université Mustapha Stambouli Mascara, d'avoir dirigé ma thèse et tout particulièrement pour m'avoir permis de travailler dans le domaine des nanocomposites de polymère. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité et qui a généreusement mis à ma disposition son expérience du monde de la recherche, me permettant ainsi d'acquérir les bases d'une éducation scientifique épanouie.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements envers mon co-encadreur Pr. BENYOUCEF Abdelghani Professeur à Université Mustapha Stambouli Mascara, pour sa disponibilité, son aide, sa confiance et les conseils qu'elle m'a généreusement prodigués.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur ZEHRAF Abdelhafid Professeur à Université Mustapha Stambouli Mascara, d'avoir accepté d'examiner mon travail ainsi que pour m'avoir fait l'honneur d'être président de mon jury de thèse. Je tiens particulièrement à lui exprimer toute ma gratitude, et ma profonde connaissance.

Le fait que Messieurs MEGHABAR Rachid, Professeur à Université d'Oran 1 Ahmed Benbela, FERRAHI Issam Mohammed, Professeur à Université d'Oran 1 Ahmed Benbela et BELLIFA Abderhim Professeur à Université Mustapha Stambouli Mascara, font partie du jury de soutenance, est un honneur pour moi et je les remercie vivement.

J'adresse un remerciement très spécial à Mr BERKAK Hichem Docteur à l'université de Amar Telidji Laghouat, pour leur aide et d'avoir partagé son savoir faire et ses connaissances.

Ce travail à été réalisé au Laboratoire de Matériaux Application, et Environnement, (LMAE) Université de Mustapha Stambouli Mascara.

Je dédie cette thèse

A MA TRES CHERE MERE

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. 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 profonde connaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices.

Puisse ALLAH tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

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. En témoignage de tout d'années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières.

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

En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour.

Puisse ALLAH vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

A MES SŒURS Fatima & Kheira

Je ne saurai traduire sur du papier l'affection que j'ai pour vous, je n'oublierai jamais votre soutien moral et matériel et ces merveilleux moments que nous avons passés ensemble intelligemment, je demande à Dieu de vous préserver un avenir meilleur.

A Ma SŒUR Dalila ET MES SŒURS Nora & Meriem

Vous étés à mes cotés pendant toutes les étapes de ce travail, je t'en suis très reconnaissant. Aucune dédicace ne peut exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que j'éprouve à votre égard. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection en souvenirs de notre indéfectible union qui s'est tissée au fil des jours. Puisse dieu vous protéger, garder et renforcer notre fraternité

A TOUTE MA FAMILLE BOUMEFTAH ET MEDRAR.

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que ALLAH le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

PC : Polymère Conducteur.

PCE : Polymère Conducteur Electronique.

PCI : Les polymères conducteurs intrinsèques.

HUMO: Hight Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

BC : Bande de Conduction.

BV : Bande de Valence.

Mt : la montmorillonite.

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

E_g : Energie de gap.

DRX : Diffraction des Rayons X.

UV-visible : Ultra-Violet.

FTIR : Infra Rouge à Transformer de Fourier.

B.E.T : Brunauer, Emmett et Teller.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

FRX : Fluorescence des Rayons X.

CV : Voltammogramme Cyclique.

GPC : Chromatographie par perméation de gel.

DDS : 4,4'-diaminodiphenyl sulphone.

PANI : Polyaniline.

APS : Persulfate d'ammonium.

TiO₂ : L'oxyde de titane

CB@ZnO : Noir de carbon/ ZnO.

ZnO : L'oxyde de zinc.

Mt-Ni : montmorillonite modifiée par le cation de Nickel.

Mt-Co : montmorillonite modifiée par le cation de Cobalt.

PDDS@TiO₂ : nanocomposite à matrice 4,4'-diaminodiphenyl sulphone et le renfort l'oxyde de titane TiO₂.

PDDS@ CB@ZnO : nanocomposite à matrice 4,4'-diaminodiphenyl sulphone et le renfort Noir de carbon/ ZnO.

PDDS@Mt-Ni : nanocomposite à matrice 4,4'-diaminodiphenyl sulphone et le renfort montmorillonite modifiée par le cation de Nickel.

PDDS@Mt-Co : nanocomposite à matrice 4,4'-diaminodiphenyl sulphone et le renfort montmorillonite modifiée par le cation de cobalt.

Sommaire



Introduction Générale

Chapitre I Synthèse bibliographique

| | |
|---|----|
| <i>I.1 Polymère conducteur :</i> | 5 |
| I.1.1 Généralité : | 5 |
| I.1.2 Définition : | 5 |
| I.1.3 Les types des polymères conducteurs : | 5 |
| I.1.3.1 Polymères conducteurs ioniques : | 6 |
| I.1.3.2 Polymères conducteurs électroniques : | 6 |
| I.1.4 Synthèse des polymères conducteurs : | 8 |
| I.1.4.1 Synthèse par voie chimique : | 8 |
| I.1.4.2 Synthèse par voie électrochimique : | 8 |
| I.1.5 Structure électronique des polymères π -conjugués: | 9 |
| I.1.6 Dopage des polymères conducteurs : | 12 |
| I.1.7 Les méthodes de dopage : | 14 |
| I.1.7.1 Le dopage chimique : | 14 |
| I.1.7.2 Le dopage électrochimique : | 14 |
| I.1.7.3 Le dopage photochimique : | 14 |
| I.1.7.4 Le dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur: | 15 |
| I.1.8 Nature des porteurs de charges libres: | 15 |
| I.1.8.1 Le soliton: | 16 |
| I.1.8.2 Les polarons: | 16 |
| I.1.8.3 Les bipolarons: | 17 |
| I.1.9 Applications des polymères conducteurs : | 18 |
| <i>I.2 Le dioxyde de titane TiO_2:</i> | 19 |
| I.2.1 Présentation du TiO_2 : | 19 |
| I.2.2 Techniques d'élaboration et de croissance du TiO_2 : | 20 |
| I.2.2.1 Méthodes thermiques: | 20 |
| I.2.2.2 Méthodes électrochimiques (anodisation): | 21 |
| I.2.3 Propriétés du dioxyde de titane TiO_2 : | 22 |
| I.2.3.1 Propriétés structurales et thermodynamiques: | 22 |

| | |
|---|----|
| I.2.3.2 Les propriétés photocatalytique du TiO ₂ : | 23 |
| I.2.3.3 Propriétés électroniques : | 24 |
| I.2.4 Les applications du TiO ₂ : | 24 |
| I.2.4.1 Photocatalyse : | 24 |
| I.2.4.2 Les phénomènes "superhydrophilie" : | 26 |
| I.2.4.3 Les cellules électrochromes: | 27 |
| I.2.4.4 Les cellules solaires à colorant : | 28 |
| I.2.4.5 Biomédicale : | 29 |
| <i>I.3 Le noir de carbone</i> : | 30 |
| I.3.1 Généralité : | 30 |
| I.3.2 Les propriétés des noirs de carbone : | 32 |
| I.3.2.1 Structure poreuse | 32 |
| I.3.2.2 La surface spécifique : | 32 |
| I.3.2.3 Propriété électrique : | 32 |
| I.3.3 Applications des noirs de carbone : | 33 |
| <i>I.4 Les argiles</i> : | 34 |
| I.4.1 Généralité: | 34 |
| I.4.2 Définition générale : | 34 |
| I.4.3 Structure des argiles : | 35 |
| I.4.4 Classification des argiles : | 37 |
| I.4.5 La montmorillonite : | 37 |
| I.4.6 Structure de la montmorillonite : | 39 |
| I.4.7 Propriétés de la montmorillonite : | 41 |
| I.4.7.1 Capacité d'échange cationique : | 41 |
| I.4.7.2 Capacité de gonflement : | 41 |
| I.4.8 Modification des argiles : | 42 |
| I.4.8.1 Activation par l'acide : | 42 |
| I.4.8.2 L'échange de cations | 43 |
| I.4.8.3 Intercalation | 43 |
| I.4.9 Domaine d'application : | 44 |
| <i>I.5 Les nanocomposites</i> : | 44 |
| I.5.1 Généralités : | 44 |
| I.5.2 Classification des nanocomposites: | 45 |

| | |
|--|----|
| I.5.2.1 Classification suivant la géométrie : | 45 |
| I.5.2.2 Classification suivant la matrice : | 46 |
| I.5.3 Processus de préparation des nanocomposites à base de polymère : | 48 |
| I.5.3.1 Mélange en solution: | 49 |
| I.5.3.2 Mélange à l'état fondu : | 49 |
| I.5.3.3 Polymérisation in situ : | 49 |
| I.5.4 Propriétés des nanocomposites : | 50 |
| I.5.4.1 Propriétés thermiques : | 50 |
| I.5.4.2 Propriétés barrière : | 50 |
| I.5.4.3 Propriétés mécaniques: | 51 |
| I.5.4.4 Autres propriétés: | 51 |
| I.5.5 Les applications des nanocomposites polymères: | 52 |
| I.6 Conclusion : | 52 |
| Références bibliographiques | 53 |

Chapitre II Matériels et méthodes.

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction : | 67 |
| II.2 Produits utilisés : | 67 |
| II.3 Synthèses effectuées : | 69 |
| II.3.1 Préparation des renforts utilisés | 69 |
| II.3.1.1 préparation et modification de la montmorillonite | 69 |
| II.3.1.2 Préparation du noir de carbone (CB@ZnO): | 70 |
| II.3.2 Synthèse des nanocomposites : | 70 |
| II.3.2.1 Synthèse des nanocomposites PDDS-Mag-Ni / PDDS-Mag-Co : | 70 |
| II.3.2.2 Synthèse des nanocomposites PDDS /CB@ZnO : | 70 |
| II.3.2.1 Synthèse des nanocomposites PDDS@TiO ₂ : | 71 |
| II.4 Techniques de caractérisation et appareillages : | 71 |
| II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX) : | 71 |
| II.4.2 Spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR): | 74 |
| II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) : | 75 |
| II.4.4 Spectroscopie UV-visible : | 77 |
| II.4.5 Analyse texturale (méthode B.E.T) : | 79 |
| II.4.6 Analyse thermogravimétrique (ATG) : | 81 |
| II.4.7 La voltammogramme cyclique : | 82 |

| | |
|---|----|
| II.4.8 Caractérisation mécanique (essais de traction) : | 84 |
| II.4.9 Chromatographie par perméation de gel GPC : | 87 |
| II.4.10 Fluorescence des rayons X (FRX) : | 90 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 91 |

Chapitre III Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS@TiO₂.

| | |
|--|-----|
| <i>Introduction</i> | 95 |
| III.1 Synthèse des nanocomposites PDDS@TiO ₂ : | 96 |
| III.2 Caractérisation des nanocomposites PDDS@TiO ₂ : | 97 |
| III.2.1 Propriétés texturales : | 97 |
| III.2.2 Analyse par Spectroscopie IR : | 98 |
| III.2.3 Analyse par Diffraction des rayons X : | 99 |
| III.2.4 Analyse par Spectres UV-Vis et propriétés optiques : | 101 |
| III.2.5 Analyse MEB : | 103 |
| III.2.6 Chromatographie par perméation de gel GPC : | 104 |
| III.2.7 Propriétés mécanique : | 105 |
| III.2.8 Analyse ATG : | 106 |
| III.2.9 Tests de voltampérométrie cyclique : | 108 |
| III.3 Conclusion : | 109 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 111 |

Chapitre IV Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS/ CB@ZnO.

| | |
|--|-----|
| <i>Introduction</i> | 115 |
| IV.1 Caractérisation des nanocomposites PDDS/CB@ZnO : | 117 |
| IV.1.1 Rendement massique : | 117 |
| IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie IR : | 117 |
| IV.1.3 Caractérisation par diffraction des rayons X : | 119 |
| IV.1.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) : | 121 |
| IV.1.5 Surface BET du CB et du CB@ZnO : | 122 |
| IV.1.6 Caractérisation optique : | 123 |
| IV.1.7 Propriétés mécanique : | 125 |
| IV.1.8 Propriétés électrochimiques : | 126 |
| IV.1.9 Analyse thermogravimétrique (ATG) : | 127 |

| | |
|--|-----|
| IV.1.10 Les tests de solubilité : | 128 |
| IV.2 Conclusion..... | 129 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 130 |

Chapitre V Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS/ Argile.

| | |
|---|-----|
| <i>Introduction</i> | 136 |
| V.1 Préparation et modification de la montmorillonite : | 136 |
| V.2 Synthèse de matériaux organiques-inorganique : | 138 |
| V.3 Caractérisation des nanocomposites PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni : | 139 |
| V.3.1 analyse par FTIR :..... | 139 |
| V.3.2 Analyse par DRX : | 141 |
| V.3.3 Analyse par UV-vis : | 143 |
| V.3.4 Analyse (MEB) | 144 |
| V.3.5 Propriété électrochimique..... | 144 |
| V.3.6 Analyse ATG | 146 |
| V.4 Conclusion : | 148 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 149 |
| <i>Conclusion générale et perspectives</i> | 152 |
| <i>Abstract</i> | |

LISTE DES FIGURES

Chapitre I Synthèse bibliographique

| | |
|--|----|
| Figure.I.1 Exemples des polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre | 7 |
| Figure.I.2 Quelques exemples de polymères conjugués | 10 |
| Figure.I.3 Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaire avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués | 11 |
| Figure.I.4 Schéma de la théorie des bandes pour des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs | 12 |
| Figure.I.5 Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques | 13 |
| Figure.I.6 Le polyacétylène : (a) structure du trans-polyacétylène ; (b) création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configuration d'alternance différentes (phases A et B) (c) limite du domaine d'extension du soliton | 16 |
| Figure.I.7 Niveaux d'énergie associés à la création d'un polaron | 17 |
| Figure.I.8 Niveaux d'énergie associés à la création de bipolarons | 18 |
| Figure.I.9 Processus de croissance de l'oxyde de titane en présence d'un potentiel Externe... | 22 |
| Figure.I.10 Représentation de la maille cristalline (a) anatase (b) rutile | 23 |
| Figure.I.11 Principe de la photocatalyse de TiO_2 | 26 |
| Figure.I.12 Schéma d'un dispositif électrochromes | 27 |
| Figure.I.13 Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel | 29 |
| Figure.I.14 Poudre de noir de carbone | 30 |
| Figure.I.15 Structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites. | 31 |
| Figure.I.16 Microstructure du noir de carbone | 31 |
| Figure.I.17 Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique | 35 |
| Figure.I.18 Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique | 36 |
| Figure.I.19 Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 | 36 |
| Figure.I.20 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite | 38 |
| Figure.I.21 Organisation multi-échelle de la montmorillonite | 39 |
| Figure.I.22 Représentation schématique des différents renforts. (a) feuillet ; (b) nanofibre ; nanoparticule (c) | 45 |

| | |
|---|----|
| Figure.I.23 Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers d'un film de nanocomposites..... | 51 |
|---|----|

Chapitre II Matériels et méthodes

| | |
|---|----|
| Figure.II.1 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices | 73 |
| Figure.II.2 L'équipement Bruker CCD-Apex. | 74 |
| Figure.II.3 Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier « Bruker Alpha » | 75 |
| Figure.II.4 Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c)..... | 76 |
| Figure.II.5 Microscopie électronique à balayage « tabletop microscope, model (TM-1000) »..... | 77 |
| Figure.II.6 Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau. | 78 |
| Figure.II.7 Spectrophotomètre UV-Vis Hitachi-U 3000 | 79 |
| Figure.II.8 Instrument de mesure de la surface spécifique par B.E.T | 81 |
| Figure.II.9 Instrument thermogravimétrique (Q500 TA) | 82 |
| Figure.II.10 Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique | 83 |
| Figure.II.11 Montage expérimental utilisé pour les tests électrochimiques | 84 |
| Figure.II.12 Principe de l'essai de traction..... | 85 |
| Figure.II.13 Allure de la courbe conventionnelle de traction..... | 86 |
| Figure.II.14 Machine de traction (Lloyd LR/10KN)..... | 86 |
| Figure.II.15 Mécanisme de la séparation dans la colonne GPC..... | 87 |
| Figure.II.16 Dispositif schématique d'un appareil GPC. | 88 |
| Figure.II.17 Grandeurs caractéristiques d'un chromatogramme..... | 88 |
| Figure.II.18 Exemple de temps de rétention des chaînes de n-alcanes..... | 89 |

Chapitre III Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS@TiO₂

| | |
|--|----|
| Figure.III.1 Résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS@TiO ₂ | 96 |
| Figure.III.2 Le mécanisme proposé pour la formation de PDDS@TiO ₂ | 96 |
| Figure.III.3 Isotherme d'adsorption/désorption de N ₂ de PDDS et nanocomposites PDDS@TiO ₂ | 97 |
| Figure.III.4 Spectres d'adsorption FT-IR de TiO ₂ , PDDS et PDDS@TiO ₂ | 99 |

| | |
|---|-----|
| Figure.III.5 Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules TiO ₂ , PDDS et PDDS@TiO ₂ avec différentes charges de TiO ₂ | 100 |
| Figure.III.6 (a) Spectre UV-vis et (b) Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique de PDDS et nanocomposites PDDS@TiO ₂ | 102 |
| Figure.III.7 Microscopie électronique de balayage des nanocomposites (a) PDDS@TiO ₂ (5%), (b) PDDS@TiO ₂ (10%) et (c) PDDS@TiO ₂ (15%)..... | 104 |
| Figure.III.8 Spectres de GPC des PDDS et nanocomposites PDDS@TiO ₂ | 105 |
| Figure.III.9 Courbe contrainte-déformation de PDDS et nanocomposites PDDS@TiO ₂ | 106 |
| Figure.III.10 ATG de TiO ₂ , du PDDS et des nanocomposites PDDS@TiO ₂ | 107 |
| Figure.III.11 Voltammogrammes cycliques VC de PDDS et des nanocomposites PDDS@TiO ₂ à une vitesse de balayage de 50 mV.s ⁻¹ dans une solution de mélange (1:1) d'éthanol et NaOH 0,1 M..... | 109 |

Chapitre IV Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS/ CB@ZnO

| | |
|---|-----|
| Figure.IV.1 Résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS/CB@ZnO | 116 |
| Figure.IV.2 Spectres FT-IR de CB, CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/ CB@ZnO (10%)..... | 118 |
| Figure.IV.3 Les spectres de diffraction DRX de CB, CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%)..... | 120 |
| Figure.IV.4 Microscopie électronique à balayage MEB de (a) ZnO, (b) CB, (c) CB@ZnO, (d) PDDS/CB@ZnO (5%) et (e) PDDS/CB@ZnO (10%)..... | 122 |
| Figure.IV.5 (a) isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ , (b) distributions de la taille des pores de CB et CB@ZnO | 123 |
| Figure.IV.6 (a, c) Spectre UV-vis et (b, d) Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique de PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%)..... | 124 |
| Figure.IV.7 Courbe contrainte-déformation de PDDS et nanocomposites PDDS/CB@ZnO..... | 126 |
| Figure.IV.8 voltammogrammes cyclique des PDDS et nanocomposites PDDS/CB@ZnO à un taux de balayage de 50 mV.s ⁻¹ en milieu H ₂ SO ₄ (0,1M)..... | 127 |
| Figure.IV.9 ATG de CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C/min | 128 |

Chapitre V Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS/ Argile.

| | |
|---|-----|
| Figure.V.1 Résumé graphique de la préparation de Mt-Ni et Mt-Co | 137 |
| Figure.V.2 Résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co | 139 |
| Figure.V.3 Spectres d'adsorption FTIR de Mt-Co, Mt-Ni, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni | 140 |
| Figure.V.4 Diagrammes de diffraction DRX de Mt, Mt-Co, Mt-Ni, PDDS, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni | 142 |
| Figure.V.5 (a) Spectre UV-vis et (b) Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique de PDDS, PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co..... | 143 |
| Figure.V.6 Microscopie électronique de balayage de PDDS (a), PDDS@Mt-Co (b) et PDDS@Mt-Ni (c) | 145 |
| Figure.V.7 Voltammogrammes cyclique des PDDS et nanocomposites PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni à un taux de balayage de 50 mV.s^{-1} en milieu H_2SO_4 (0,1M)..... | 146 |
| Figure.V.8 ATG de Mt-Co, Mt-Ni, PDDS, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni | 147 |

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I Synthèse bibliographique

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 Applications des polymères conducteurs..... | 19 |
| Tableau I.2 Caractéristiques de dioxyde de titane | 20 |
| Tableau I.3 Caractéristiques des phases anatase – rutile | 24 |

Chapitre III Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS@TiO₂

| | |
|--|-----|
| Tableau III.1 Conditions des réactions pour les synthèses de PDDS@TiO ₂ | 96 |
| Tableau III.2 Propriétés texturales de PDDS et nanocomposites PDDS@TiO ₂ déterminées à partir des isothermes d'adsorption de N ₂ | 98 |
| Tableau III.3 données DRX des nanomatériaux, de l'espacement d, de l'angle de Bragg, de la taille des cristaux et du FWHM des pics les plus significatifs pour TiO ₂ et PDDS@TiO ₂ ... | 101 |
| Tableau III.4 Études des spectres UV-Vis (λ_1 et λ_2) de la bande de gap optique (E_g) des échantillons fabriqués | 103 |
| Tableau III.5 Les caractéristiques des matériaux synthétisés par GPC | 104 |
| Tableau III.6 Propriétés mécaniques du PDDS et les trois nanocomposites PDDS@TiO ₂ ... | 106 |
| Tableau.III.7 Données électrochimiques obtenues à partir des VC PDDS et nanocmposites PDDS@TiO ₂ | 108 |

Chapitre IV Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS/ CB@ZnO.

| | |
|---|-----|
| Tableau IV.1 Conditions des réactions pour les synthèses des composites PDDS/CB@ZnO..... | 117 |
| Tableau IV.2 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de PDDS/CB@ZnO | 117 |
| Tableau IV.3 Les Données DRX (espacement d, angle de Bragg, FWHM et taille du cristal) de CB@ZnO, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) | 121 |
| Tableau IV.4 Les valeurs de texture poreuse obtenues pour le CB et le CB@ZnO | 122 |
| Tableau IV.5 Bandes d'absorption UV-Vis et écart d'énergie optique de ZnO, CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%)..... | 125 |
| Tableau IV.6 propriétés mécaniques du PDDS et des nanocomposites PDDS/CB@ZnO | 125 |

Chapitre V Synthèse et caractérisation des nanocomposites PDDS/ Argile

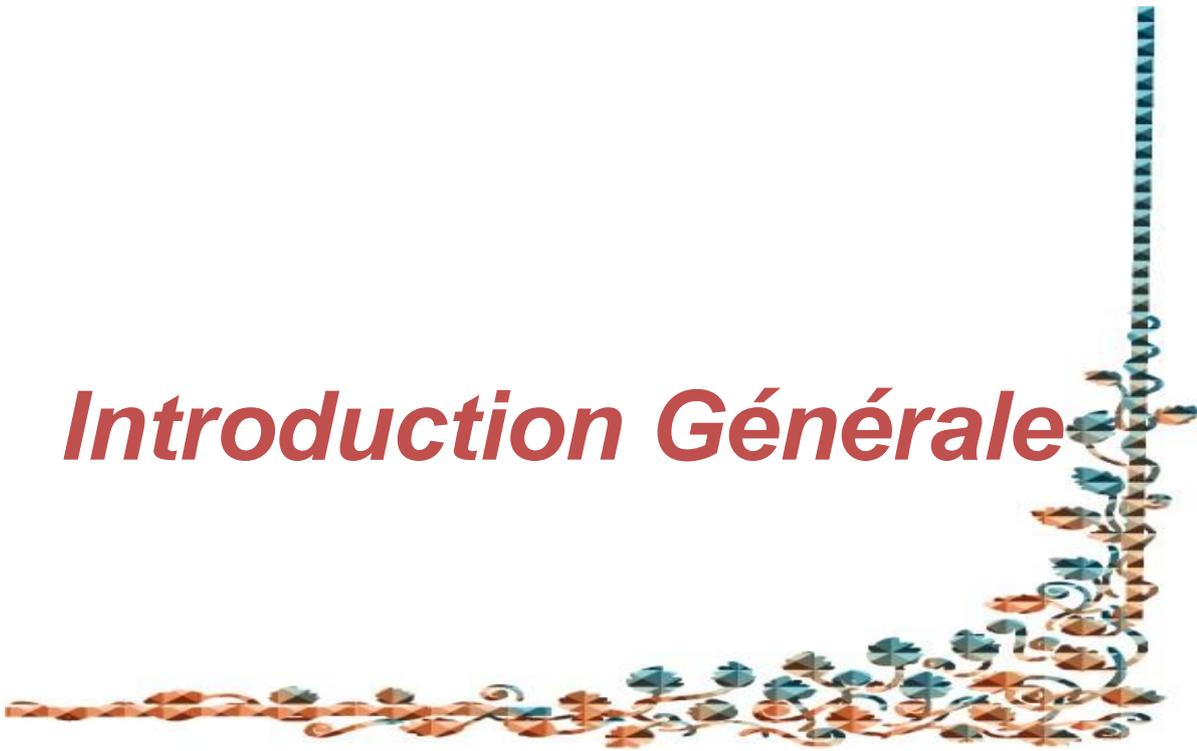
Tableau V.1 Composition chimique (% en poids) du produit modifié par le Mt, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X..... 138

Tableau V.2 Conditions des réactions pour la synthèse de nanocomposite PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni..... 138

Tableau V.3 données DRX des nanomatériaux, de l'espacement d, de l'angle de Bragg, de la taille des cristaux et du FWHM des pics les plus significatifs pour Mt, Mt-Co, Mt-Ni, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni 143

Tableau V.4 Bandes d'absorption UV-Vis et écart d'énergie optique de PDDS, PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co 144

Introduction Générale



Introduction générale

De nos jours, la nanotechnologie associe les progrès de la chimie, de la physique, de la science des matériaux et de la biotechnologie pour créer de nouveaux matériaux aux propriétés uniques. Ceci est attribué aux structures déterminées à l'échelle nanométrique. Certains de ces matériaux ont déjà trouvé leur place dans des produits commerciaux. D'autres font l'objet de recherches intensives en tant que solutions potentielles aux problèmes les plus graves de l'humanité [1].

De ce fait, les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux et ont pris une place non négligeable, dans le domaine des technologies de l'information et de la communication. L'attribution du prix Nobel de Chimie en 2000 à, A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid et H Shirakawa, plus de vingt ans après leur découverte révolutionnaire (Un plastique peut devenir conducteur d'électricité, 1977), consacre, d'une certaine manière, l'arrivée à maturité de ce domaine de recherche [2,3].

De plus, les polymères conducteurs continuent d'être l'objet de recherches actives dans divers domaines tels que l'électronique (écran flexible), le stockage d'énergie, la catalyse, la détection chimique (biocapteurs), les cellules photochimique, les piles rechargeables, les membranes de séparation, les capteurs, et les revêtements anticorrosion ...etc [4-6].

En effet, le choix de ces matériaux pour une application structurale ou fonctionnelle a été lié seulement à l'une de ses propriétés. L'idée d'améliorer les propriétés de ces matériaux existe depuis toujours. En effet l'incorporation de nanocharges (fibres de verre ou de carbone, des oxydes métalliques ou encore argiles) au sein de matériaux polymères, présentent en effet de nombreux avantages par rapport aux matériaux traditionnels comme leur légèreté, leur résistance mécanique, chimique, thermiques, électriques et magnétiques, [7-9].

Depuis une dizaine d'années, nous avons assisté à un intérêt de plus en plus croissant visant à la mise au point d'une nouvelle classe de matériaux composites qui sont renforcés par des particules de taille nanométrique couramment appelés « nanocomposites ». La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leurs dimensions est à l'échelle nanométrique [10].

L'intérêt de ces nouveaux matériaux composite repose sur une combinaison de propriétés apportées, d'une part, par la matrice polymère (souplesse, facilité de mise en oeuvre, ...), et d'autre part, par la charge (dureté, couleur, activité biocide, ...). Pour qu'une charge à l'échelle nanométrique puisse jouer son rôle, il est nécessaire de la disperser finement au sein de la matrice polymère. Cette dispersion est assurée par l'établissement de fortes interactions à l'interface charge/polymère, définies, entre autres, par les propriétés de surface de la charge solide. Pour favoriser ces interactions, des modifications de surface peuvent être réalisées sur la charge solide [10].

- ✚ Ainsi, l'originalité de ce travail peut se résumer dans la synthèse d'une série de nouvelles nanoparticules aux propriétés intéressantes pouvant être utilisées pour fabriquer des nanocomposites renforcés.

Le Laboratoire de Matériaux Application et Environnement (L.M.A.E), avec l'expertise développée par le professeur A. BELMOKHTAR en collaboration avec le professeur A. BENYOUCEF s'est fixé comme objectif de travailler sur :

- ✚ La synthèse des nanocomposites à base de poly (4,4'-diaminodiphenyl sulphone) (PDDS).
- ✚ La maîtrise du processus de synthèse chimique grâce à la méthode in situ.
- ✚ Détailler l'élaboration et la caractérisation de la structure fine des nanocomposites constitués principalement à partir des polymères conducteurs de (PDDS) et différentes charges: l'oxyde de titane TiO_2 , noir de carbon/ZnO (CB@ZnO) et montmorillonite organomodifiée afin de mettre au point des nouveaux types de composites avec des performances multifonctionnelles améliorées.

Plan de la thèse :

Notre thèse se divise en cinq chapitres :

- Dans le chapitre I, nous résumons les dernières connaissances sur les polymères organiques conducteurs, décrivant leurs différents modes de synthèse, leurs méthodes de dopage, leurs propriétés chimiques, électrochimiques et électroniques ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie concerne les méthodes de synthèse et les propriétés du différents charges (argiles modifiées, noir de carbon et les nanoparticules TiO_2), puis une revue générale sur les nanocomposites polymère/charges, ainsi que les dernières technologies concernant l'influence des formulations et des processus sur la structure et les propriétés des nanocomposites.

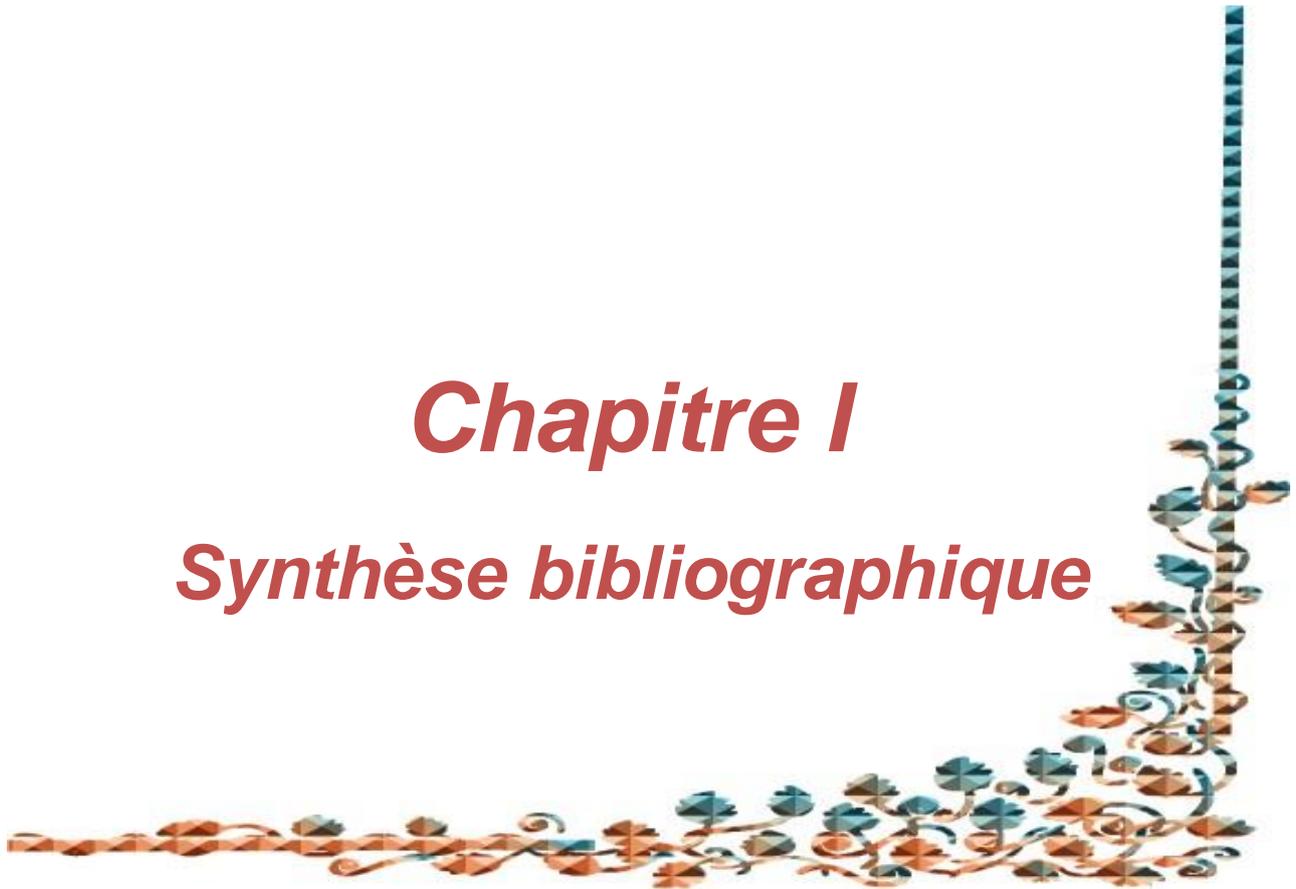
- Dans le chapitre II, nous présentons les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse suivis par une description des méthodes de traitement et la caractérisation du nouveau matériau.
- Dans le troisième chapitre, nous entamons la partie expérimental, en spécifiant les caractéristiques structurale, texturale, optiques, thermique, mécanique et électrochimiques des nanocomposites PDDS@TiO₂.
- Au cours du quatrième, nous étudions l'effet de la masse de la charge sur les propriétés des nanocomposites synthétisés. Nous présenterons successivement la synthèse et la caractérisation des nanocomposites par la polymérisation In-situ de PDDS avec le noir de carbon/ZnO (CB@ZnO) avec différentes masse de renfort.
- Le cinquième chapitre est consacré aux résultats des différentes techniques d'analyses utilisées pour le PDDS et ses nanocomposites PDDS/ montmorillonite modifié.

Enfin, les principaux résultats des travaux seront suivis d'une conclusion générale et des perspectives dans le cadre même.

Références bibliographiques

- [1] Gilman, J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 1999, vol. 15, no 1, p. 31-49.
- [2] Heeger, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 2001, vol. 73, no 3, p. 681.
- [3] Ihnatsenka, S., Crispin, X., & Zozoulenko, I. V. Understanding hopping transport and thermoelectric properties of conducting polymers. *Physical Review B*, 2015, vol. 92, no 3, p. 035201.
- [4] Casado, N., Hernandez, G., Sardon, H., & Mecerreyes, D. Current trends in redox polymers for energy and medicine. *Progress in Polymer Science*, 2016, vol. 52, p. 107-135.
- [5] Pan, T. J., Zuo, X. W., Wang, T., Hu, J., Chen, Z. D., & Ren, Y. J. Electrodeposited conductive polypyrrole/ polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 302, p. 180-188.
- [6] Paul, D. R., & Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 2008, vol. 49, no 15, p. 3187-3204.
- [7] Koo, J. H. *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. McGraw-Hill Education, 2019.
- [8] Wan, M., & Li, J. Synthesis and electrical–magnetic properties of polyaniline composites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, vol. 36, no 15, p. 2799-2805.
- [9] Junges, F., Beauvalet, M. S., Leal, B. C., Casagrande, A. C., Mota, F. F., Mauler, R. S., & Casagrande Jr, O. L. UHMWPE-layered silicate nanocomposites by in situ polymerization with tris (pyrazolyl) borate titanium/clay catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009, vol. 20, p. 472-477.
- [10] Ngo, V. G. *Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères: synthèse et caractérisation*. 2011. Thèse de doctorat. Toulon.

Chapitre I
Synthèse bibliographique



I.1. Polymère conducteur

I.1.1. Généralité

Les matières plastiques (polymère), à la différence des métaux, sont réputées ne pas conduire le courant électrique. De ce fait, elles sont utilisées comme isolants électriques. Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité [1,2]. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué: la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et doubles. Généralement, les polymères conjugués non dopés possèdent un caractère des semi-conducteurs. La modification de la structure apportée par le dopage permet alors de le rendre conducteur intrinsèque. De ce fait, ces matériaux sont également appelés « métaux synthétiques ». Le premier polymère conducteur intrinsèque, un film de polyacétylène (PAC) dopé avec I_2 ou AsF_5 , a été synthétisé en 1977 par Hideki Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. MacDiarmid. Le dopage de ce matériau a permis d'augmenter sa conductivité de 11 décades de plus que le polymère non dopé (à savoir 10^2 Sm^{-1} comparé à 10^{-9} Sm^{-1}) [3]. La découverte de polyacétylène par ces trois chercheurs a ouvert la voie au développement de nouvelles familles de polymères conducteurs: le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et la polyaniline (PANI). Des voies de recherches se sont également développées pour étudier la stabilité de ces polymères conjugués à l'air ou à l'oxygène, la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

I.1.2 Définition

Les polymères conducteurs (PC) désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire [4,5].

I.1.3 Les types des polymères conducteurs

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

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

I.1.3.1 Polymères conducteurs ioniques

Il existe un autre moyen d'assurer la conduction électrique par des ions mobiles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères/sels. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N (ayant des doublets électroniques libres) dans une macromolécule permet des interactions avec des cations.

La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules.

Un des meilleurs compromis flexibilité/ pouvoir de solvataion est trouvé avec des polyéthers, l'exemple est donné par le poly (oxyde d'éthylène) ou PEO.

L'intérêt des polymères conducteurs ioniques réside surtout dans la possibilité de réaliser des électrolytes solides ayant les propriétés mécaniques d'un polymère. Ces matériaux sont utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie (batteries pour appareils portables de type « lithium ion ») [6,7].

I.1.3.2 Polymères conducteurs électroniques

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

➤ *Les polymères conducteurs composites ou extrinsèques (PCE) :*

Les polymères conducteurs extrinsèques 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 électronique. On obtient alors un polymère dit « chargé », la conductivité est assurée par un phénomène de percolation des particules conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les emballages ou encore les surfaces antistatiques.

➤ 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 [8].

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 vinyliques), etc. (voir Figure I.1) [9,10].

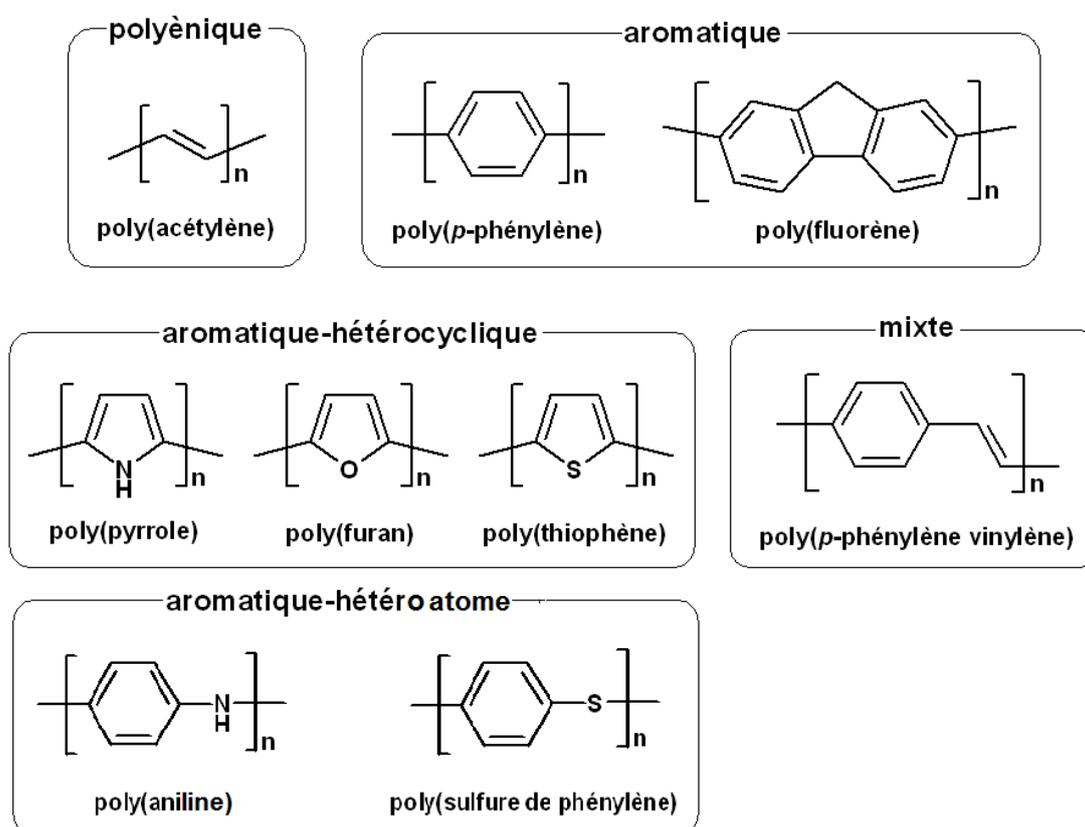


Figure I.1: Exemples des polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre [11].

I.1.4 La synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser, une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus simple et la moins polluante.

I.1.4.1 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 [12].

I.1.4.2 Synthèse par voie électrochimique

De nombreux travaux ont été menés au sujet de la synthèse de polymères par voie électrochimique. En effet cette dernière a été très largement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs, et ce d'une manière satisfaisante. 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 [13].

En effet, la polymérisation électrochimique présente des avantages suivants :

- Relative facilité de mise en œuvre.
- L'obtention des films dont l'épaisseur et la structure peuvent être contrôlées et reproductibles.
- L'adhérence et l'homogénéité des films.
- Des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films.
- La possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

Les différents techniques de synthèse électrochimique des polymères existent et les plus utilisés sont généralement la technique galvanostatique (dépôt à courant constant ; deux électrodes), la technique galvanodynamique (impulsions de courant), la technique potentiostatique (dépôt à potentiel constant ; montage à trois électrodes) et la technique potentiodynamique (voltamétrie cyclique ou impulsions de potentiel).

Les synthèses électrochimiques peuvent être réalisées en milieu aqueux ou organique, en fonction du monomère utilisé, et en particulier de sa solubilité. Le polymère conducteur, insoluble, est alors déposé sur l'électrode. Un électrolyte en concentration nettement supérieure au monomère sert à la fois de dopant et permet la conduction de la solution en limitant ainsi le nombre de transports du monomère. La polymérisation a lieu quand un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du monomère est appliqué. L'électropolymérisation se décompose en trois étapes : une étape d'initialisation qui consiste à oxyder les monomères et à créer des radicaux réactifs, une seconde étape de propagation qui est la réaction des radicaux entre eux pour donner naissance aux chaînes polymères, et enfin la terminaison qui consiste à stopper la croissance des chaînes par réaction des radicaux avec des espèces contenues en solution (impuretés, solvant...) [14].

I.1.5 Structure électronique des polymères π -conjugués

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples (monomères) liées entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Dans les polymères saturés « isolants », par exemple dans le polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$, chaque atome de carbone est hybridé sp^3 et forme des liaisons avec les atomes voisins. Il n'y a donc pas de charges libres susceptibles de se déplacer le long de la chaîne, les polymères saturés sont alors des isolants électriques.

Les polymères conjugués sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π . La structure organique de PCI est différente de celle des autres polymères, les atomes de carbone dans le squelette du polymère sont les suivants hybridés sp^2 . Les orbitales π des atomes de carbone dans la direction z sont parallèles les unes aux autres et peuvent donc former une liaison π continue. Dans les polymères conjugués les deux types de liaison coexistent (Figure I.2): des liaisons simples, de type σ , assurant la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés et des liaisons doubles, de type π , responsables de la rigidité des polymères et limitant leur solubilité [15,16].

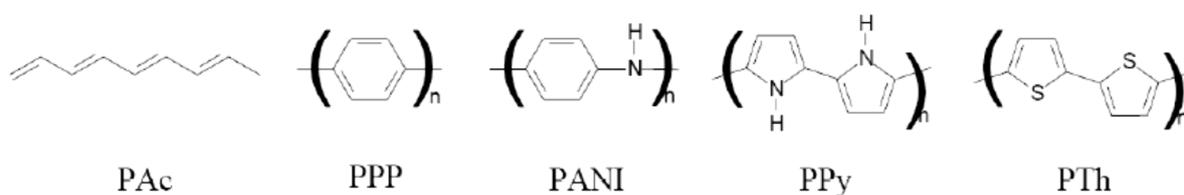


Figure I.2 : Quelques exemples de polymères conjugués [16].

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [17,18]. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la Figure I.3. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaire de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitaire [19].

Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC).

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères π -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire π -conjuguée considérée.

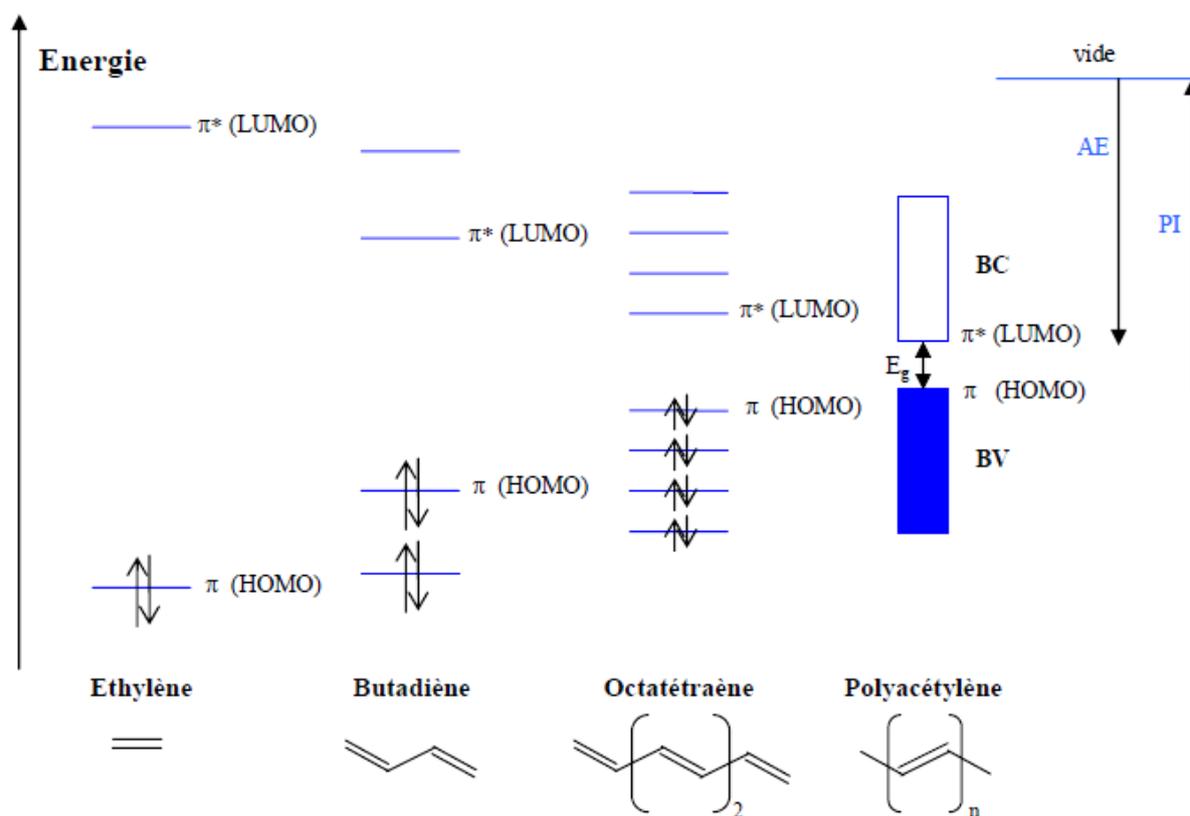


Figure I.3 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués [20].

Alors pour la conduction électronique, les électrons doivent passer de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi franchir cette bande interdite [21].

La bande interdite d'un matériau est donc un paramètre clé qui gouverne sa conductivité électrique. Il est donc possible de faire une distinction qualitative entre un isolant, un semi-conducteur ou un métal par la largeur de leur gap (Figure I.4).

- Dans un isolant, le gap est large ($E_g \geq 3$ eV) il n'y a donc aucune chance d'exciter un électron pour qu'il passe dans la bande de conduction.
- Dans les semi-conducteurs, la bande interdite est étroite (0.5 eV $< E_g < 3$ eV), ainsi les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique.
- Dans un métal, le gap est nul ; il y a continuité entre les bandes de valence et celles de conduction, il y a toujours des électrons susceptibles de conduire le courant.

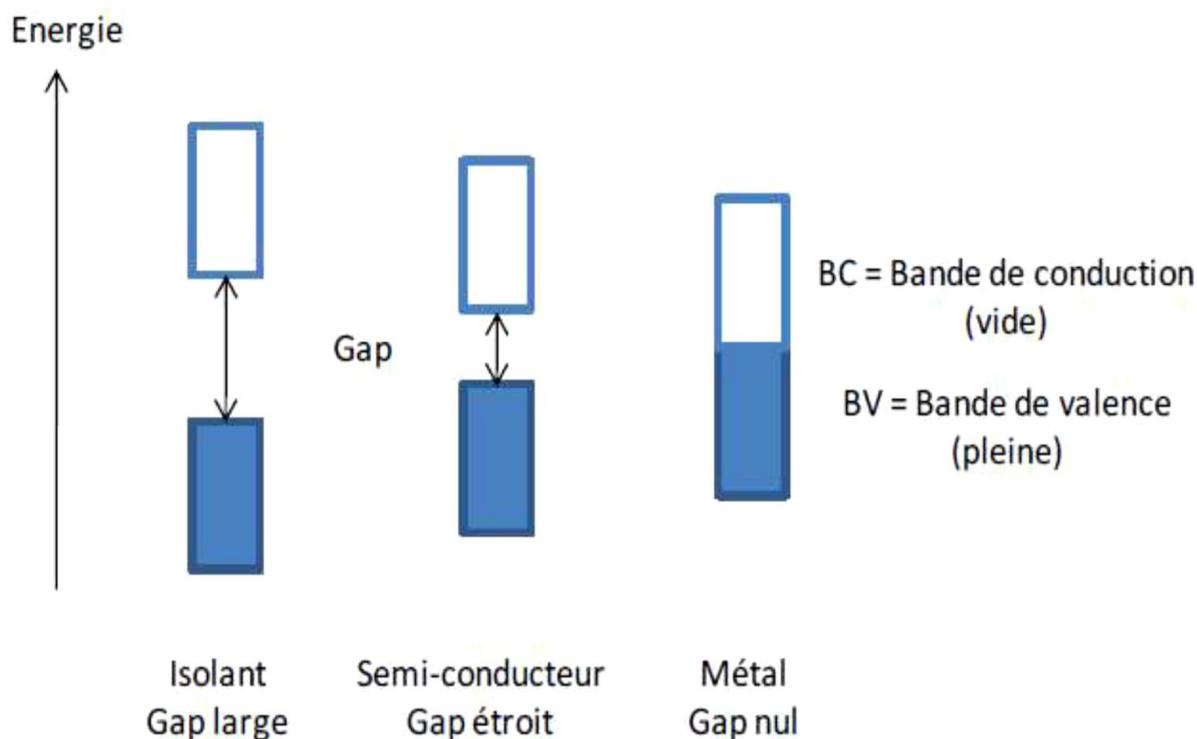


Figure I.4: Schéma de la théorie des bandes pour des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs [22].

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants.

Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage, permet d'obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles des métaux [22].

I.1.6 Dopage des polymères conducteurs

Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques (inorganiques) consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau. Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n (ou p) revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) des électrons (ou des trous) délocalisés. Ainsi, dans un semi-conducteur extrinsèque inorganique, la conductivité électrique est essentiellement liée à la densité de porteurs de charges (au dopage). Le terme « dopage » a été étendu aux polymères conducteurs puisqu'ils passent de l'état semi-conducteur à l'état conducteur à la

suite de l'introduction d'« impuretés ». Cependant, comparé au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères est de nature différente car relevant de processus chimiques et physiques différents et réalisés à des taux de l'ordre de 10% à 50% contre des parties par millions pour les semi-conducteurs inorganiques [20].

Le dopage des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère. Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. La conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peut être multipliée par 10^8 (8 ordre de grandeur). La Figure I.5 présente la conductivité électrique de quelques polymères conducteurs. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électroneutralité de l'ensemble.

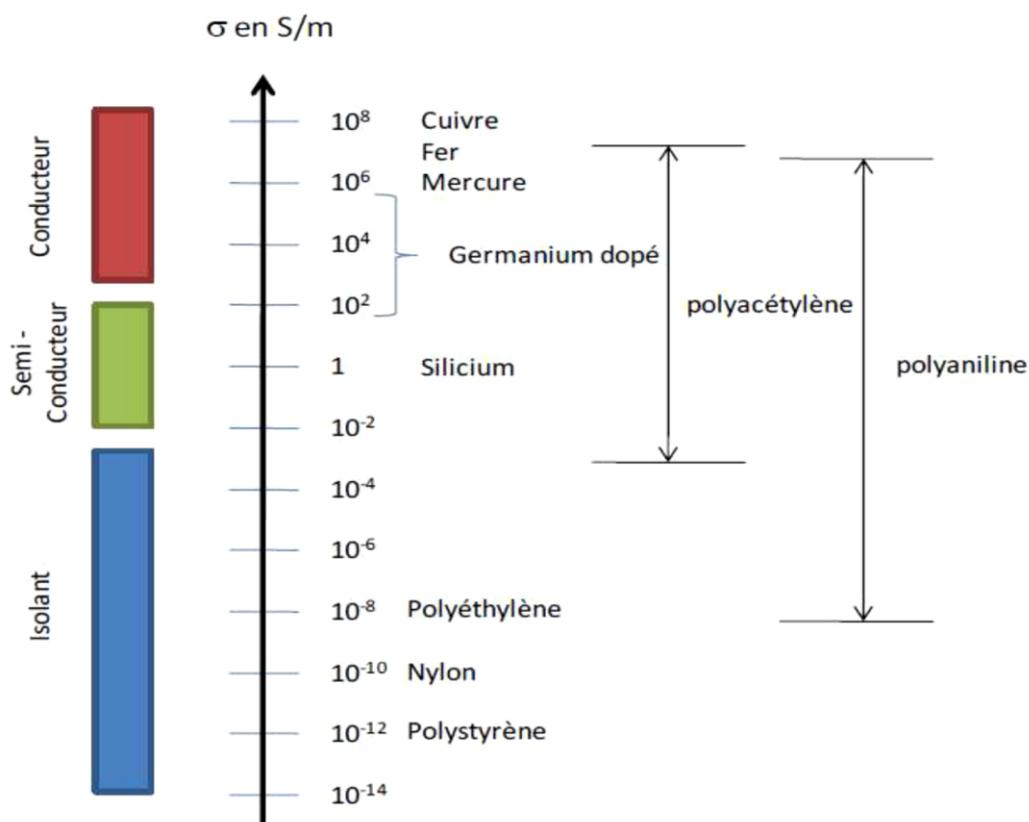


Figure I.5 Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques [23].

On distingue ainsi deux types de dopage :

Le dopage (p) consiste à introduire des défauts électroniques positifs dans la chaîne principale du polymère, c'est-à-dire que ce dernier est sous sa forme oxydée.

Le dopage (n), quand à lui, fait intervenir des défauts négatifs et le polymère est sous forme réduite. Par ailleurs, des contre-ions, sont insérés le long de la chaîne polymère pour assurer l'électroneutralité.

I.1.7 Les méthodes de dopage

I.1.7.1 Le dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [24,25]. Au cours du dopage, il y a un transfert des électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons π de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible, en utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le polymère est traité avec la solution dopante.

I.1.7.2 Le dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [24,25].

I.1.7.3 Le dopage photochimique

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ($h\nu$) supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. À l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut se traduire par un état radiatif (luminescent) ou non radiatif. Le dopage photochimique de certains polymères conjugués, comme le poly-p-phénylène, le poly-p-phénylène-vinylène, etc., présente une efficacité de luminescence élevée, ce qui est utile pour l'application optique du polymère [20,25].

I.1.7.4 Le dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes π^* et π du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande π^*) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande π). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode. Ainsi, ce type de dopage par injection de charge est très instable et les électrons ou trous résident dans le polymère conjugué seulement tant que la tension de polarisation est appliquée [25].

I.1.8 Nature des porteurs de charges libres

Lors de l'injection d'une charge dans une chaîne polymère conjuguée, il y a création d'un défaut chargé associé à une déformation locale de la chaîne: radical-ion pour les chimistes et polaron ou soliton pour les physiciens. La propriété de déformation locale trouve son origine dans la capacité de la chaîne conjuguée de s'accommoder de toute perturbation du système d'électrons π . Cela se fait par la modification de la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de la chaîne, relaxant ainsi les contraintes créées. Du fait de la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés. Et des états localisés dans le gap sont alors créés. Parallèlement, un contre ion est inséré au voisinage de la chaîne pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué et assurer ainsi la neutralité du système.

Le défaut créé a pour origine la permutation des simples et doubles liaisons. Or la longueur de ces deux liaisons étant différente, deux cas peuvent se présenter :

- Etat fondamental dégénéré : plusieurs formes topologiquement différentes du même polymère présentent la même énergie. Ce cas correspond au transpolyacétylène.
- Etat fondamental non-dégénéré : la permutation conduit à une structure d'énergie différente, éventuellement plusieurs formes associées à des minimum d'énergies locaux, mais une seule forme est associée au minimum global. Ce cas correspond à l'ensemble des polymères conducteurs à l'exception du trans-polyacétylène.

L'introduction des charges par dopage induit la localisation des porteurs de charges sur la chaîne. Les quasi-particules ainsi formées sont appelées « solitons chargés » pour le cas des

polymères ayant un état fondamental dégénéré et « polarons / bipolarons » pour le cas des polymères ayant un état fondamental non dégénéré.

I.1.8.1 Le soliton

Cette quasi particule, dite « soliton chargé », apparaît lors du dopage des systèmes à état fondamental dégénéré (ex : *trans*-polyacétylène, Figure I.6). Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant deux phases inverses de l'alternance des doubles et simples liaisons.

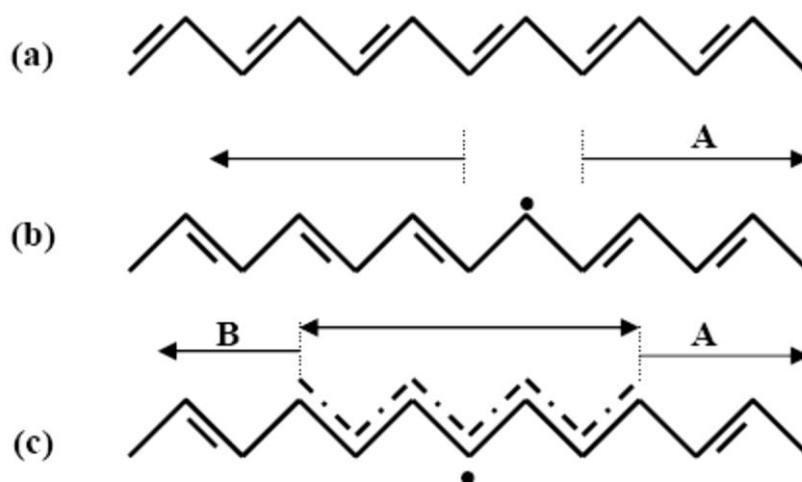


Figure I.6 Le polyacétylène : (a) structure du *trans*-polyacétylène ; (b) création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configuration d'alternance différentes (phases A et B) (c) limite du domaine d'extension du soliton [26]

Le soliton chargé possède une charge $\pm e$ mais un spin nul ($S = 0$) alors qu'un soliton neutre ($q = 0$) possède un spin $S = \frac{1}{2}$. A fort taux de dopage, les solitons peuvent former une bande de solitons mais ne s'associent pas. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électronique [27].

I.1.8.2 Les polarons

Le polaron (ou ion radical) est une charge positive (radical cation) ou négative (radical anion), unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère. Cette appellation est donnée par analogie avec les matériaux cristallins où l'ion radical désigne un couplage fort entre charge et phonon (vibration du réseau). Comme indiqué dans la Figure I.7, le polaron est à la fois un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin (valeur $\frac{1}{2}$) [28].

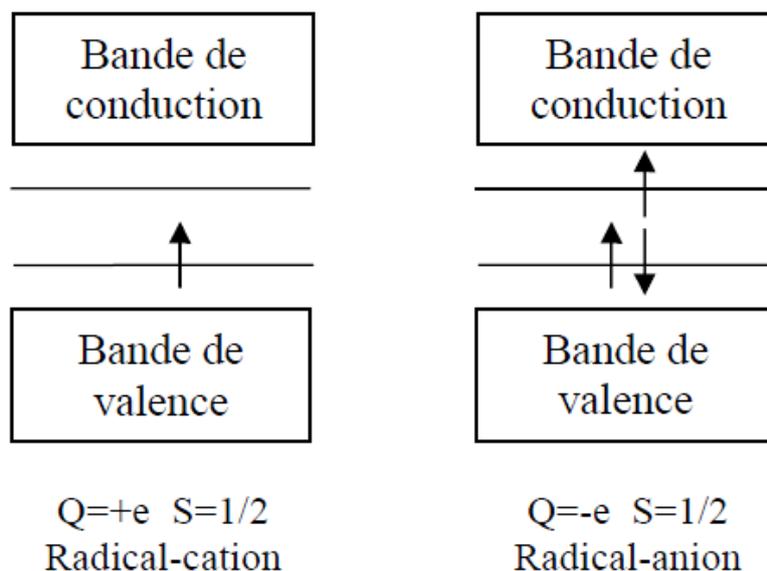


Figure I.7 Niveaux d'énergie associés à la création d'un polaron [29].

Il est localisé sur une longueur finie de la chaîne polymère. Le déplacement sous l'effet d'un champ électrique (cohérent ou par sauts) des polarons le long du squelette de la macromolécule (contribution intra-chaîne) ou de chaîne à chaîne (contribution inter-chaîne) contribue au transport électronique dans le matériau. La présence des polarons peut être mise en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE), ou par des mesures optiques [30].

I.1.8.3 Les bipolarons

Lorsqu'un polaron existe déjà sur la chaîne polymère et que l'on vient enlever (ou rajouter) un deuxième électron, deux cas sont envisageables : soit, il y a création d'un deuxième polaron de même signe, à côté du premier, soit on enlève (ou on rajoute) un électron supplémentaire au polaron existant. Dans le second cas, une nouvelle quasi-particule est créée, le bipolaron, dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne. Le bipolaron porte une charge (valeur $\pm 2e$) mais possède un spin nul ($S=0$), ce qui le rend « invisible » par RPE [31].

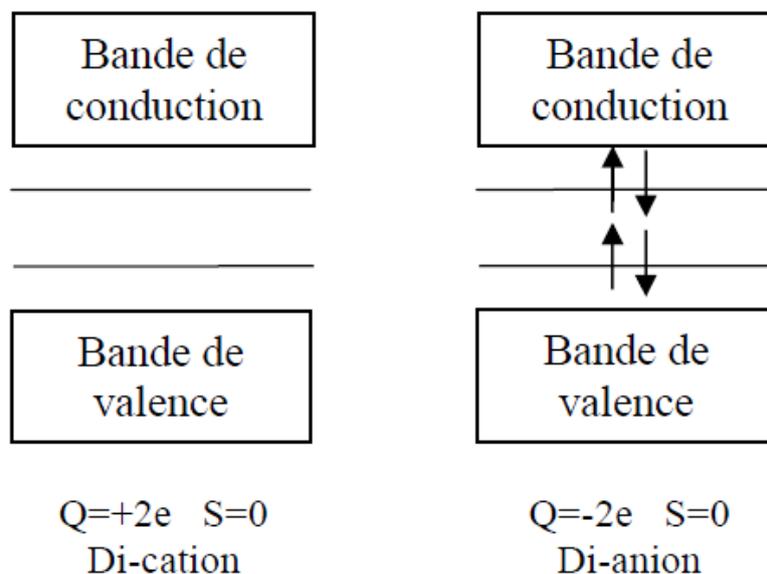


Figure I.8 Niveaux d'énergie associés à la création de bipolarons [32].

I.1.9 Applications des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs intrinsèques possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui permettent leur utilisation dans diverses applications selon qu'ils soient dans leur forme semi-conductrice ou dans leur forme conductrice (voir Tableau I.1).

À l'état non-dopé, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent remplacer ces derniers dans différents dispositifs électroniques et optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes [33,34] ou les transistors à effet de champ les cellules photovoltaïques la protection contre la photodégradation ou les lasers polymères L'avantage de l'utilisation des polymères réside dans leur facilité de mise en oeuvre, leur grande flexibilité (systèmes optiques flexibles) et la possibilité de moduler leurs propriétés optiques par l'introduction de substituant [35].

À l'état dopé, en changeant leur état d'oxydation, on peut utiliser les polymères conducteurs dans les électrodes de batteries. C'est la réversibilité du processus de dopage/dédopage des polymères conducteurs qui a été à l'origine de leur utilisation dans ce domaine d'application. Lorsqu'aucun changement d'état d'oxydation n'a lieu, on peut les utiliser comme porteurs de charge ou dans le blindage électromagnétique [36,37].

Les transitions entre l'état dopé et l'état dédopé des polymères conducteurs peuvent être accompagnées d'un changement réversible de couleur. Cet effet électrochrome est exploité pour la réalisation d'afficheurs électrochimiques [38,39].

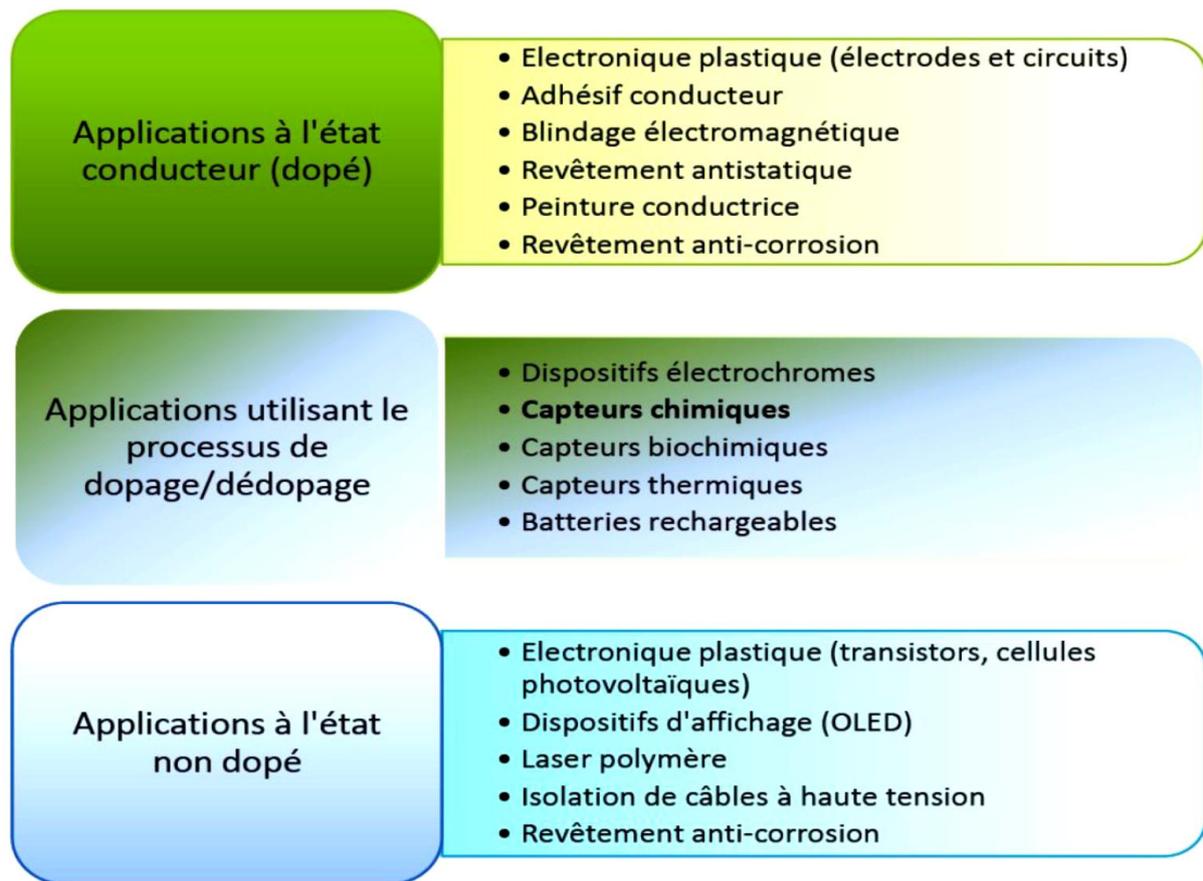


Tableau I.1 Applications des polymères conducteurs.

I.2 Le dioxyde de titane TiO₂

I.2.1 Présentation du TiO₂

L'oxyde de titane est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications car il possède plusieurs propriétés intéressantes. Ses propriétés optiques ainsi que son non toxicité lui permettent d'être employé dans les crèmes solaires comme un écran pour la protection contre les rayonnements ultraviolets [40].

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométrique, le TiO₂ se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur [41]. Il est envisagé d'utiliser le TiO₂ dans le domaine de l'électronique transparent, en tant qu'oxyde transparent conducteur pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium. Il est transparent vis-à-vis de la lumière visible et du proche infrarouge. Cela ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet, en raison de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,2 eV [42].

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques générales de dioxyde de titane TiO₂.

| | | | |
|-------------------------------------|--|-------------|----------------|
| Nom | Dioxyde de titane | | |
| Apparence | Solide blanc | | |
| Odeur | Inodore | | |
| Propriétés Physico Chimiques | | | |
| Formule brute | TiO ₂ | | |
| Masse molaire | 79,890 g/mol | | |
| Masse volumique | 3,9 à 4,3 g/cm ³ | | |
| Solubilité | Insoluble dans l'eau/solvants organiques | | |
| T. de fusion | 1855°C | | |
| T. d'ébullition | 2755°C | | |
| Stabilité | Très stable | | |
| Combustible | Non combustible | | |
| inflammabilité | Non inflammable | | |
| Cristallographie | | | |
| Phase cristalline | Rutile | Anatase | Brookite |
| Système cristallin | Quadratique | Quadratique | Orthorhombique |
| Densité | 4,27 | 3,89 | 4,12 |

Tableau I.2 Caractéristiques de dioxyde de titane [43].

I.2.2 Techniques d'élaboration et de croissance du TiO₂

Les techniques d'élaboration du TiO₂ sont nombreuses. Les principales méthodes, selon les critères de coût de revient et d'utilisation sur de grandes surfaces, sont les méthodes thermiques et les méthodes électrochimiques (anodisation).

I.2.2.1 Méthodes thermiques

L'exposition d'une surface de titane à une atmosphère contenant de l'oxygène conduit instantanément à la formation d'un film d'oxyde natif. Cette oxydation dépend du transport des atomes d'oxygène et des ions Ti⁴⁺ par le processus de diffusion dans le titane.

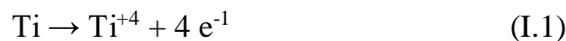
A température ambiante, la mobilité des atomes ou des ions est minime, ce qui entraîne un arrêt dans la croissance du film d'oxyde, son épaisseur ne dépassant pas quelques Angstrom

(Å). En revanche, l'augmentation de la température entraîne une accélération du processus de la diffusion à travers l'oxyde grâce à une mobilité accrue de ces ions.

I.2.2.2 Méthodes électrochimiques (anodisation)

Une couche d'oxyde sur un substrat de titane peut être produite soit en mode potentiostatique soit en mode galvanostatique dans une solution contenant H₂O. La couche obtenue dépend fortement des conditions expérimentales comme la tension, la température et la durée d'anodisation. La compréhension des cinétiques réactionnelles impliquées dans le mécanisme de croissance de ces couches fait appel aux réactions anodiques et cathodiques suivantes [44]:

- Une réaction d'oxydation (anodique) qui se produit à l'interface Ti /oxyde:



- Une réaction de réduction de H₂O (cathodique) qui se produit sur la contre électrode:



Un schéma de croissance du TiO₂ est illustré sur la Figure (I.9). Le métal Ti constitue l'anode dans une cellule électrolytique. La présence de l'eau dans l'électrolyte est essentielle, car elle agit comme une source d'ions d'oxygène. Le passage d'un courant crée un champ électrostatique (ou augmente un champ qui existe déjà) qui maintient l'oxydation de Ti et transporte les ions O⁻² vers l'intérieur et les ions Ti⁺⁴ vers l'extérieur. Cela conduit à une croissance continue du film d'oxyde. La réaction anodique détaillée, connue sous le nom d'hydrolyse du champ assisté, peut être écrite comme suit:



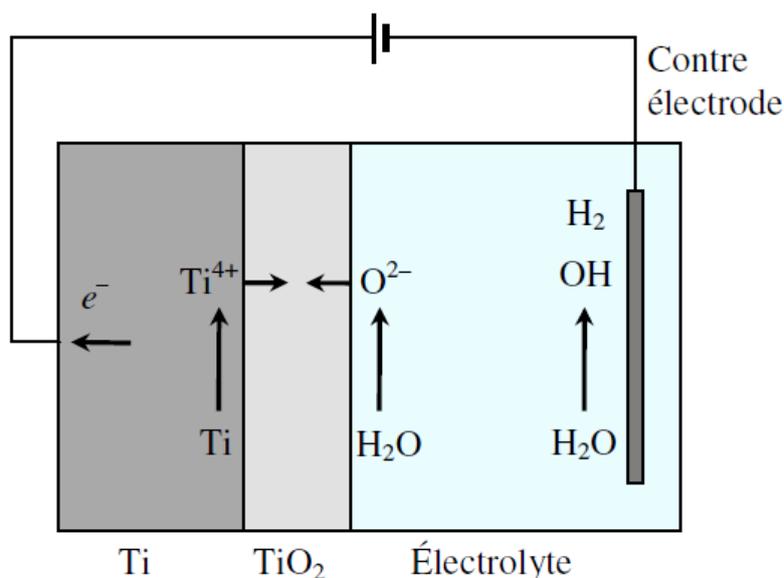


Figure I.9 Processus de croissance de l'oxyde de titane en présence d'un potentiel Externe [45].

I.2.3 Propriétés du dioxyde de titane TiO_2

I.2.3.1 Propriétés structurales et thermodynamiques

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau solide cristallin qui se présente naturellement, à pression atmosphérique, sous trois formes cristallines : brookite, anatase et rutile. Le premier est orthorhombique, les deux autres sont quadratiques (tétraédriques). Les structures anatase et rutile, représentées sur la Figure (I.10), sont les plus fréquentes car elles présentent un intérêt technologique. Dans ces deux structures, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Dans le rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Les octaèdres TiO_6 partagent les arêtes et les sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1.96 Å [46] dans le rutile et de 1.93 Å dans l'anatase [47]. Le TiO_2 est très stable et chimiquement très inerte grâce aux fortes liaisons entre les cations Ti^{4+} (tétravalents) et les anions O^{2-} (bivalents). Il y a un écart d'environ 10% entre la masse volumique de l'anatase (3.89 g/cm^3) et celle du rutile qui est plus compact (4.27 g/cm^3). Le rutile est généralement la forme thermodynamiquement la plus stable. Par ailleurs, Zhang et al. [48] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

Seuls l'anatase et le rutile jouent un rôle dans les applications industrielles et technique de TiO_2 . L'obtention des phases anatase et rutile dépend de la méthode de synthèse. L'anatase se transforme en rutile à des températures supérieures à 700°C . Entre 780 et 850°C , la croissance

des particules rutile se fait très rapidement et au-delà de 850°C, le rutile devient la phase prédominante.

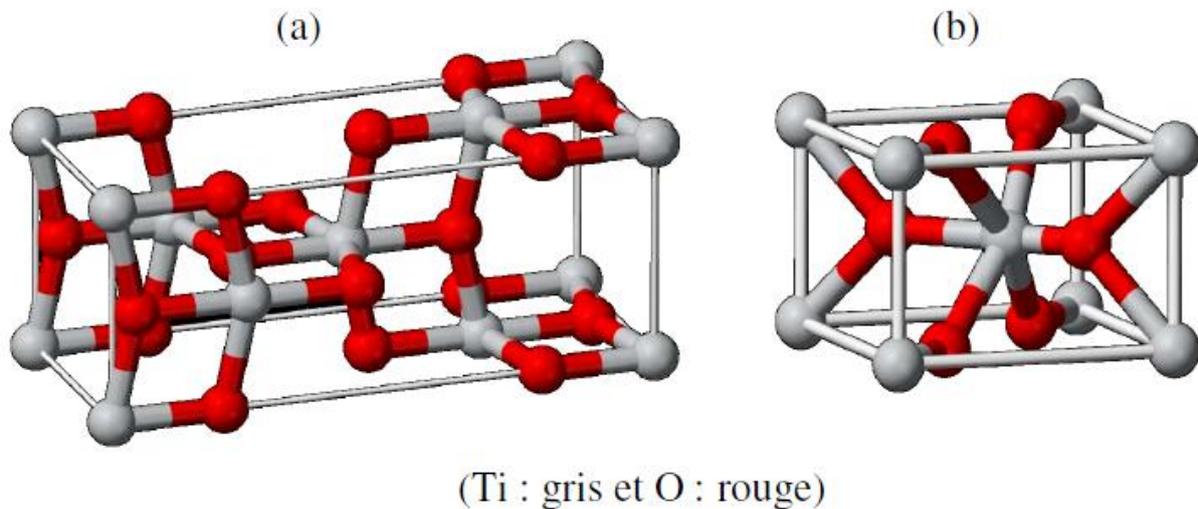


Figure I.10 Représentation de la maille cristalline (a) anatase (b) rutile [49].

I.2.3.2 Les propriétés photocatalytique du TiO₂

Le TiO₂ possède une bande interdite (gap en anglais) de 3.2 eV pour l'anatase et 3 eV pour le rutile. Le gap du TiO₂ est indirect, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se situent pas sur la même valeur du module du vecteur d'onde k sur le diagramme des énergies. Le seuil d'absorption du rayonnement électromagnétique de l'anatase est de 384 nm et celui du rutile est de 411 nm [50].

La phase anatase est en général considérée comme la phase la plus photoactive grâce à une plus grande mobilité des électrons. En effet, des travaux comparant les photoconductivités de l'anatase et du rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [51, 52]. Pour cela, le TiO₂ en phase anatase présente un grand potentiel dans les domaines du photovoltaïque et de la photocatalyse, notamment dans la dépollution de l'air et de l'eau. Dans cette dernière application, la vitesse de recombinaison des porteurs de charge étant significativement plus faible pour l'anatase, la photodégradation des polluants se voit accrue en favorisant la formation des espèces oxydantes, nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains [53].

Le tableau (I.3) ci-dessous retrace à titre comparatif quelques principales caractéristiques de l'anatase et du rutile, essentielles dans les domaines de la photocatalyse et du photovoltaïque.

| Anatase | Rutile |
|--|--|
| Photoconductivité élevée | Photoconductivité faible |
| Plus actif en photocatalyse | Moins actif en photocatalyse |
| Faible énergie de surface | Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase |
| Élaboré à basse température | Élaboré à haute température |
| Grande surface spécifique | Surface spécifique plus faible |
| Porteurs de charge plus mobiles | Porteurs de charge moins mobiles |
| Largeur de la bande interdite, $E_g = 3.2 \text{ eV}$ | Largeur de la bande interdite, $E_g = 3 \text{ eV}$ |

Tableau I.3 Caractéristiques des phases anatase – rutile [54].

I.2.3.3 Propriétés électroniques

Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales (2p) des atomes d'oxygène. Les niveaux bas de la bande de conduction sont formés en grande partie par les orbitales (3d) des atomes de titane.

Le TiO_2 se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band gap). Les bandes interdites de rutile, d'anatase et de la brookite sont: 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondantes à des photons se situent dans le domaine de l'ultraviolet [55].

I.2.4 Les applications du TiO_2

Le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

I.2.4.1 Photocatalyse

Après les travaux de Fujishima et Honda [56], durant les années 1970, sur le comportement photo-électrochimique d'oxydes métalliques à large bande interdite et les travaux de Frank et Bard [57] portant sur la décomposition de cyanure dans l'eau, la technologie photocatalytique a connu vraiment un grand essor.

Depuis ces dernières années, la recherche sur la photocatalyse est devenue un domaine très attractif, avec le souci grandissant de la protection de l'environnement, plus particulièrement l'eau et l'air.

Les deux structures de TiO_2 (anatase et rutile) sont utilisés dans la photocatalyse hétérogène car ils sont très stables, non toxiques, efficaces, peu coûteux et ne libèrent pas de métaux lourds, ce qui permet leur utilisation à l'échelle industrielle.

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo-oxydation d'oxyde d'azote [57] et la purification des effluents liquides et gazeux [58, 59]. Ces phénomènes sont basés sur l'opération photocatalytique qui est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur (C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activé par élévation thermique).

L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence. La formation de paires électron/trou (e^-/h^+) à la surface de semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique où ces paires réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO_2 .

Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électrons (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électrons (réducteur), ce qui permet l'initiation des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives comme les groupes hydroxyles et les super oxydes. Donc ces espèces avec l'oxydation directe par les trous et la réduction par les électrons libres de la bande de conduction sont responsables de l'élimination des polluants. La Figure (I.11) résume les phénomènes qui ont lieu durant l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, en l'occurrence TiO_2 [60, 61].

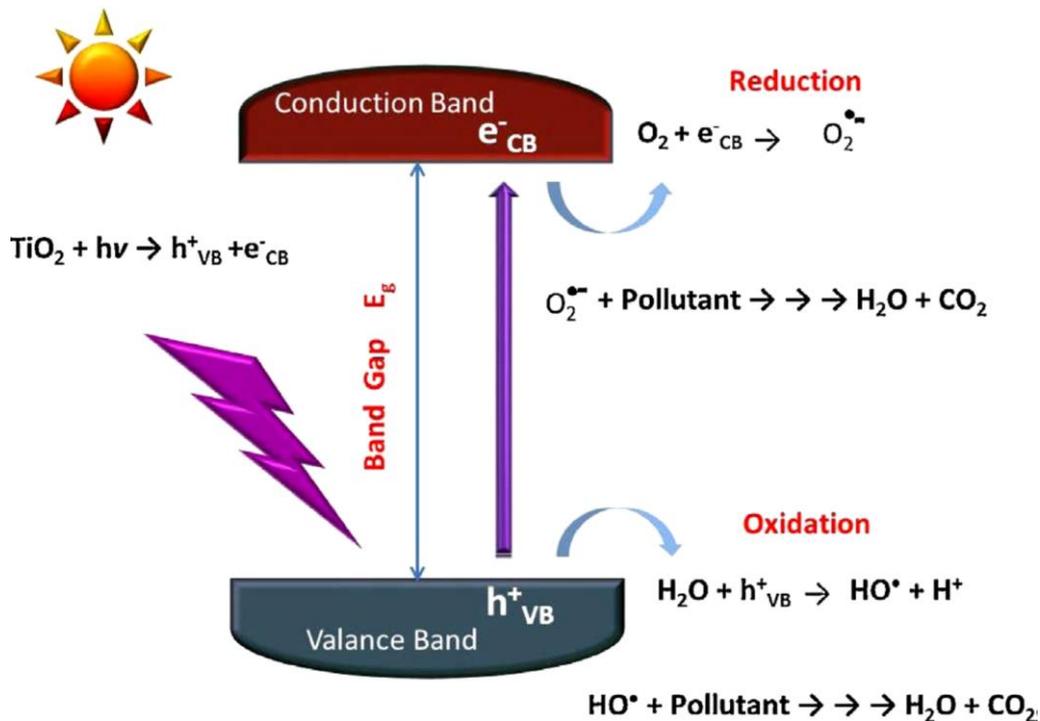


Figure I.11 Principe de la photocatalyse de TiO₂ [62].

I.2.4.2 Les phénomènes "superhydrophilie"

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur TiO₂. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or, quand la surface de TiO₂ est exposée à un rayonnement ultraviolet, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours.

Shu Song et al [63] interprètent le phénomène par la rugosité de surface, car cela induit la création des petits trous entre les nanoparticules, ce qui conduit les gouttes de l'eau à se répandre sur la surface. Tandis que M [64]. Takeuchi et al suggèrent qu'il s'agit de la présence des vacants d'oxygène (dans leur travail les sites d'oxygène non occupés sont créés par bombardement ionique) qui agissent comme des centres de recombinaison réduisant l'élément de titane de l'état Ti⁺⁴ à l'état Ti⁺³.

Dans certaines conditions, on peut améliorer le phénomène "super-hydrophilie" par l'exploitation de ces paramètres et en même temps sans oublier l'effet photocatalytique et les groupes hydroxyles (sous illumination ultraviolette) et surtout les dopants [65].

I.2.4.3 Les cellules électrochromes

Depuis quelques décennies, les oeuvres architecturales intègrent des baies vitrées en grand nombre et sur des surfaces toujours plus importantes. Ces grandes interfaces entre l'être humain et son environnement sont esthétiques et pratiques mais ne permettent pas de gérer les apports solaires. A une époque où l'économie d'énergie est un mot d'ordre général, il convient de réguler les échanges énergétiques ayant lieu à cette interface en verre entre l'habitat et l'extérieur.

Il convient donc de développer des dispositifs dynamiques, dont la sélectivité optique pourra être modulée à volonté par l'utilisateur en fonction des conditions climatiques où les dispositifs électrochromes s'avèrent être les plus efficaces en terme d'économie d'énergie [66]. Un matériau électrochrome a la possibilité de moduler sa réponse optique en transmission ou en réflexion sous l'action d'un courant ou d'un potentiel électrique. Les dispositifs électrochromes sont constitués d'un empilement de couches minces dont la structure s'apparente à celle d'un accumulateur électrochimique. Cet empilement est composé de cinq couches minces (Figure I.12)

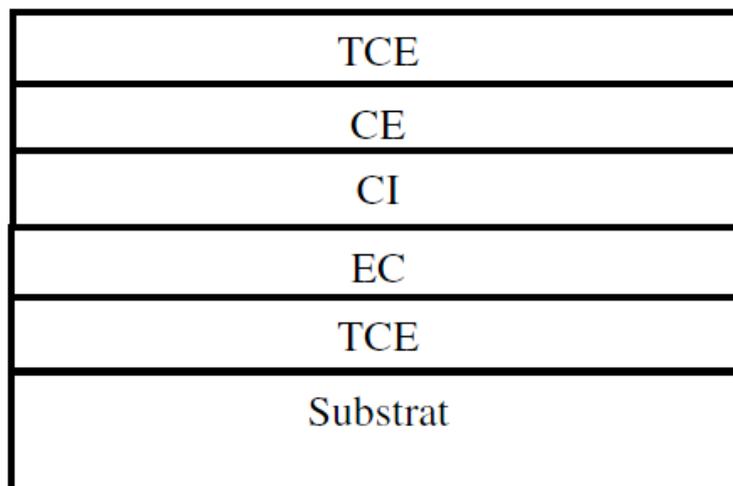


Figure I.12 Schéma d'un dispositif électrochromes [67].

TCE: électrode conductrice.

CE: couche électrochrôme à conduction mixte, appelée contre-électrode ou couche accumulatrice d'ions.

CI: conducteur ionique, isolant électronique.

EC: couche électrochrôme, à conduction mixte (électronique et ionique), à base d'un oxyde métallique comme le TiO_2 .

TCE: électrode conductrice.

Lorsqu'on applique un potentiel électrique aux bornes de cet empilement, les électrons migrent d'une couche électrochrome à l'autre via les couches conductrices. Les ions mobiles (Li^+ , H^+ ou Na^+) sont insérés dans une des couches électrochrome lors de l'assemblage du dispositif et migrent sous l'influence du potentiel appliqué, d'une couche électrochrome à l'autre via le conducteur ionique menant à la coloration de la couche. Donc, la variation de la réponse optique est fonction de l'état de charge et modifiable réversiblement en fonction de la tension appliquée.

Les propriétés des matériaux électrochromes dépendent de paramètres suivants: le nombre des sites d'insertions actifs, l'épaisseur du film (électrode), la porosité de matériau, la taille des grains, la nature de la phase (l'anatase pour le TiO_2), le taux de cristallinité et même le teneur en eau. Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des matériaux.

Les systèmes électrochromes ont la particularité dans l'état coloré, de conserver leur coloration lorsqu'aucune sollicitation électrique n'est fournie.

Cet effet mémoire constitue un avantage majeur par rapport à d'autres dispositifs qui nécessitent une alimentation électrique permanente [68].

I.2.4.4 Les cellules solaires à colorant

Les travaux de Michael Grätzel [69] sur les cellules solaires sensibilisée par un colorant (*Dye-Sensitized Solar Cell* DSSC) ont ouvert une nouvelle classe de dispositifs photoélectriques à base de semi-conducteurs nano-structurés d'oxyde métallique. Le TiO_2 est un très bon candidat, il est robuste et efficace comme conducteur d'électrons [70].

Le fonctionnement des DSSC s'inspire de la photosynthèse. La lumière est absorbée par un pigment photo-sensibilisé (colorant), déposé à la surface des nanoparticules de TiO_2 . Ces nanoparticules baignent dans un électrolyte, en général une solution d'ion iodure et triiodure ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$), assurant la conduction jusqu'aux électrodes (Figure I.13).

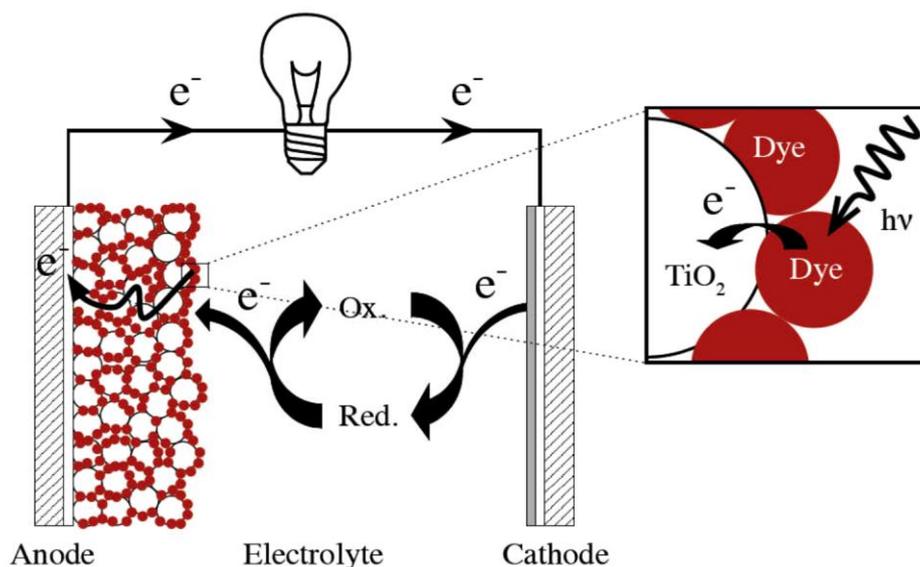


Figure I.13 Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel [69].

Le colorant absorbe les photons d'énergie qui le font passer d'un état électronique S à un état excité S^* . La relaxation se fait par transfert de l'électron excité à la bande de conduction du TiO_2 . Les électrons ainsi injectés traversent la fine couche de TiO_2 et circulent dans un circuit électrique externe. Le colorant a donc perdu un électron et se trouve dans un état S^+ : il peut capter un électron et constitue donc un oxydant. Il réagit alors avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en ion triiodure. Ce médiateur oxydé, l'ion triiodure, est finalement réduit à la cathode, ce qui clôt le cycle redox et fait revenir le système à son état initial jusqu'à l'absorption d'un nouveau photon [71].

L'ensemble du cycle redox est résumé par les équations chimiques suivantes :

- (1) Excitation du colorant,
- (2) Injection de l'électron dans le TiO_2 ,
- (3) Réduction du colorant / Oxydation de l'ion iodure,
- (4) Réduction de l'ion triiodure à la cathode.

I.2.4.5 Biomédicale

En raison de ses propriétés photocatalytiques, de son excellente biocompatibilité, de sa haute stabilité chimique et de sa faible toxicité, le dioxyde de titane se présente comme un très bon candidat pour des applications biomédicales, confirmé par des études expérimentales et théoriques intensives. Parmi les progrès récents dans ce domaine nous pouvons citer les travaux de concernant la thérapie photodynamique pour le traitement du cancer, les systèmes

d'administration de médicaments, l'imagerie cellulaire, les biocapteurs pour l'analyse biologique et le génie génétique [72, 73].

I.3 Le noir de carbone

I.3.1 Généralité

L'appellation générique «noir de carbone» désigne un large éventail de produits carbonés issus de différents procédés tels que le procédé four (au four), le procédé channel (de contact), le procédé lampblack (noir de fumée), le procédé noir d'acétylène, le procédé thermal ou encore le procédé plasma [74]. Quel que soit le procédé de fabrication, les noirs de carbone appartiennent à la classe des carbones aromatiques turbostratiques, caractérisés par des températures de formation comprises entre 700 et 2500 °C (Figure. I.14).



Figure I.14 Poudre de noir de carbone [75].

La structure du noir de carbone n'est pas à proprement parler cristalline (structure tridimensionnelle ou 3D) mais les couches aromatiques qui les composent sont des graphènes (structure 2D) empilés parallèlement avec un désordre par rotation qui est à l'origine du terme turbostratique (Figure. I.15). Par un traitement thermique ultérieur prolongé jusqu'à 3000 °C, certains de ces carbones s'ordonnent progressivement pour tendre vers la structure 3D du graphite (carbones graphitables). D'autres, au contraire, conservent une structure 2D (carbones non graphitables).



Figure I.15 Structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites [76]

Le noir de carbone est du carbone finement divisé. On distingue plusieurs niveaux de structures (Figure.I.16). Le premier niveau est constitué de particules élémentaires qui se présentent généralement sous des formes presque sphériques. Leurs diamètres varient entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Ces particules sont regroupées en structures secondaires ou agrégats, eux-mêmes regroupés en agglomérats. Alors que les deux premiers niveaux de structures (particules et agrégats) mettent en jeu des liaisons fortes de type covalentes, l'organisation en agglomérats résulte de liaisons de type Van Der Waals [77].

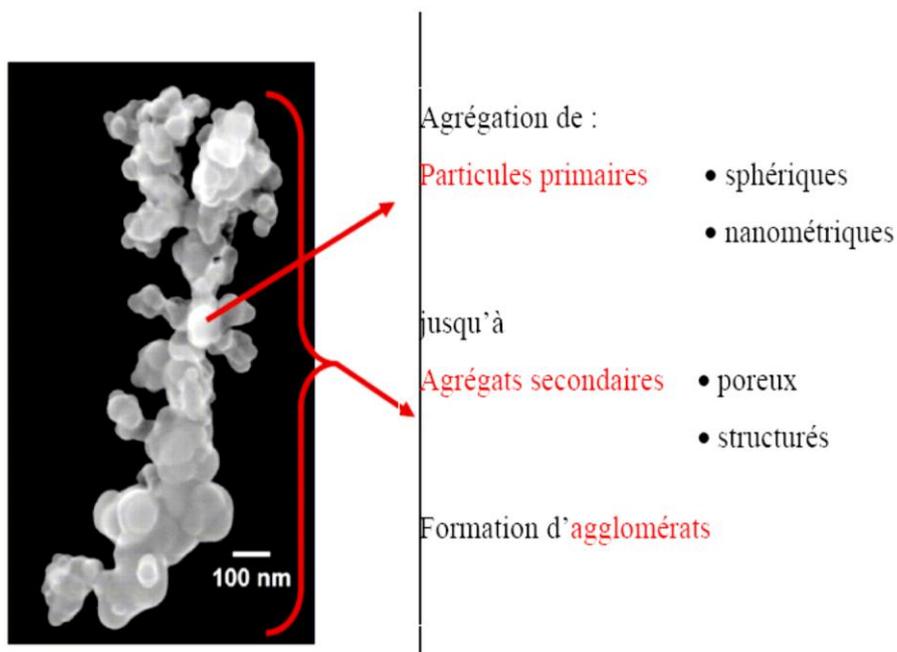


Figure I.16 Microstructure du noir de carbone [77].

I.3.2 Les propriétés des noirs de carbone

I.3.2.1 Structure poreuse

Le noir de carbone est un matériau poreux, qui possède des cavités ou des canaux appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large, qui existe dans un grain de matière. Un volume poreux ouvert peut être défini à partir du volume d'une substance fluide adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouchant à la surface du grain sera accessible au fluide. Ce volume poreux ouvert est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en cm^3/g d'adsorbant.

Selon la classification IUPAC (international union of pure and Applied chemistry), les tailles de pores sont réparties en trois groupes :

- (a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores;
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50nm appelés mésopores;
- (c) les pores de largeur inférieure à 2nm appelés micropores (ou nanopores).

Les micropores sont divisés en deux sous-groupes : les supermicropores dont la largeur des pores est comprise entre 0,7 et 2 nm et les ultra-micropores de largeur inférieure à 0,7 nm.

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du noir de carbone, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence des macropores crée une résistance au transfert de matière [78].

I.3.2.2 La surface spécifique

La surface spécifique est la surface des pores ou la surface par unité de masse, généralement exprimé en m^2/g , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un noir de carbone, cette aire est comprise entre 30 et 1500 m^2/g . Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie de Brunauer- Emmett- Teller, dite méthode (B.E.T) [79].

I.3.2.3 propriété électrique

La conductivité électrique intrinsèque de la poudre de noir de carbone dépend fortement de sa surface spécifique, sa structure et sa composition chimique [80]. Elle est très difficile à mesurer, car sa structure pulvérulente la rend dépendante de la pression. La poudre de noir de

carbone est plus ou moins compactée, de densité apparente variable entre 0,1 et 0,6. Il est donc difficile de connaître sa conductivité électrique avec précision. Des mesures réalisées sur des poudres comprimées, montrent une relation de puissance entre la conductivité mesurée et la densité de la poudre comprimée [81].

La conductivité électrique d'une poudre est généralement inférieure à celle des particules individuelles, car l'interface entre les particules offre une résistance supplémentaire au transport des charges. L'application de la pression augmente la conductivité en agrandissant la surface de contact entre les particules.

Pour des pressions modérées (de l'ordre de quelques dizaines de MPa), les conductivités sont comprises entre 10^{-4} et 10 S/cm (Siemens/cm) [82].

I.3.3 Applications des noirs de carbone

Il existe au moins 35 types de noir de carbone de qualité différente, qui sont utilisés principalement dans les produits de caoutchouc, et environ 80 types différents qui sont employés comme pigments ou ayant une application spéciale [83].

- Dans le secteur des pneumatiques, la technologie existe depuis des décennies. On intègre en effet du noir de carbone et des nano silices depuis longtemps. Ces dernières présentent l'inconvénient de rendre le pneu isolant, ce qui nécessite de réaliser une bande conductrice, pour décharger l'électricité et éviter l'échauffement. Ce problème est pour l'instant résolu par l'ajout de noir de carbone à hauteur de 10 à 15 %, mais celui-ci altère les performances mécaniques. On pourrait obtenir la même conductivité électrique avec seulement 1 % de nanotubes. Soit une économie de matière, même si le coût des nanotubes est supérieur, de 60 à 100 euros le kilo, contre 3 ou 4 pour le noir de carbone.
- On trouve aussi le noir de carbone aux revêtements conducteurs pour les boîtiers de batteries. Le graphite est utilisé dans les piles alcalines, les piles Zn-C, les batteries rechargeables Lithium-Ion (cf. infra), les piles à combustibles (systèmes de conversion d'énergie chimique en électricité, grâce à l'approvisionnement continu en combustible), les super conducteurs ou les revêtements pour boîtiers de piles.
- L'allègement des voitures ou des avions. Dans ces derniers, le remplacement du treillis en fibre de cuivre noyé dans le composite pour le rendre conducteur, afin d'assurer la protection en cas de foudre, par des nanotubes de carbone qui rendraient la matrice elle-

même conductrice permettrait un gain de poids significatif. Le renforcement mécanique des structures, lui, reste pour l'instant au stade de la recherche.

- Les progrès actuels concernent des solutions polymères conductrices pouvant être utilisées pour produire des composants électroniques organiques. A cet effet, les solutions polymères selon l'invention contiennent des particules de noir de carbone/graphite se présentant sous la forme de microplaquettes.

I.4 Les argiles

I.4.1 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 [84].

L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la montmorillonite (MMT) [85]. La base de cette recherche est l'étude de ce type d'aluminosilicate. En raison de sa structure et de sa composition chimique, c'est celui avec les capacités d'amélioration les plus fortes [86]. 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 ...). 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. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers [87].

I.4.2 Définition générale

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme «argile» recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 μm), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille,

et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique.

Les minéraux de type argile à structure en feuillets sont des phyllosilicates, c'est-à-dire des matériaux composés d'oxygène et de silicium composant des tétraèdres SiO_4 . On y trouve aussi des métaux de type magnésium, aluminium ou fer [88].

I.4.3 Structure des argiles

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (Figure I.17). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduits à la formation d'une couche tétraédrique (T) (Figure I.17 b) [89].

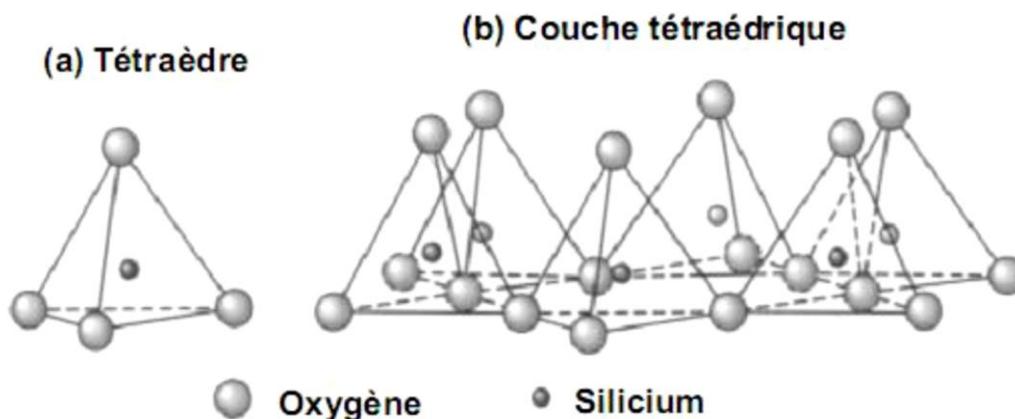


Figure I.17 Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [89].

La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+} , dont les octaèdres de coordination (Figure I.18 a) partagent uniquement des arêtes entre eux. Chaque tétraèdre des couches T partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés (Figure I.18 b) [90].

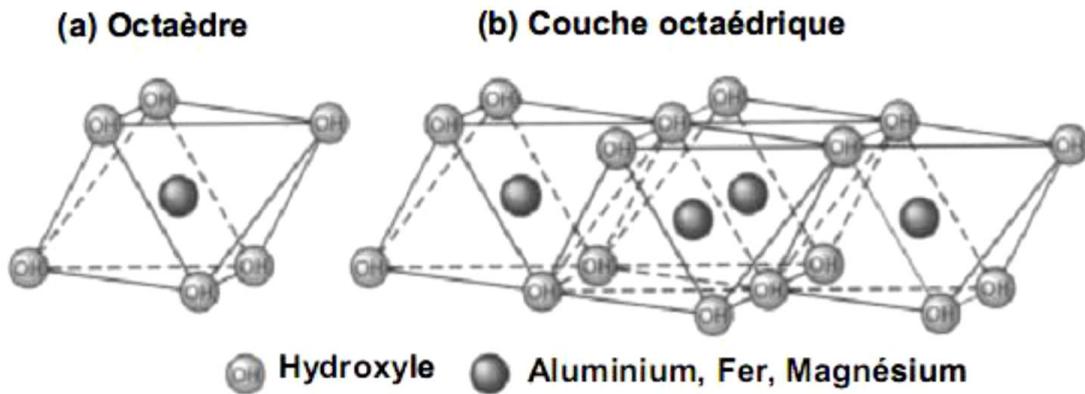


Figure I.18 Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique [90].

L'argile est formée par la combinaison de feuilles d'octaédrique et de motifs tétraédriques (Figure I.19). Ces feuilletts peuvent être neutres ou chargés négativement. Ces dernières résultent de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} . L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations (appelés cations de compensation) qui se logent dans l'espace entre les feuilletts (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuilletts tétraédriques ou octaédriques. Les différents arrangements de couches tétraédriques et octaédriques conduisent à différentes classes de minéraux argileux.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée «dioctaédrique». Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle «trioctaédrique» [91].

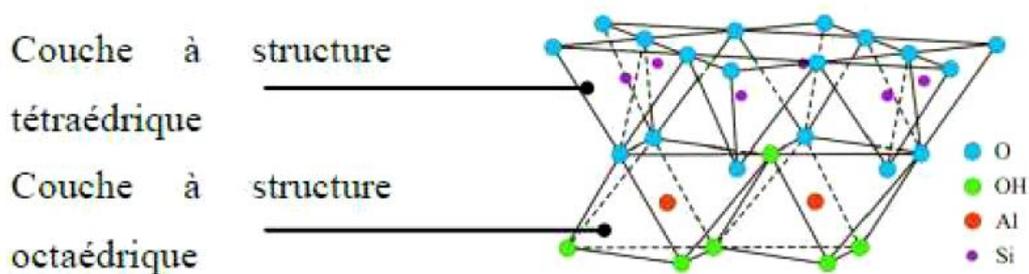


Figure I.19 Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuilletts 1/1 [91].

I.4.4 Classification des argiles

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.

On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates [92]:

- 1- Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1.
- 2- Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1.
- 3- Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

I.4.5 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 [93].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants se trouvent au nord-ouest de l'Algérie. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam boughrara) ainsi celle de Mostaganem. La Montmorillonite c'est une argile très répandue et là plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposite, et ce surtout depuis le succès des

travaux de recherche de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécanique et thermique du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite [94].

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.20) [95].

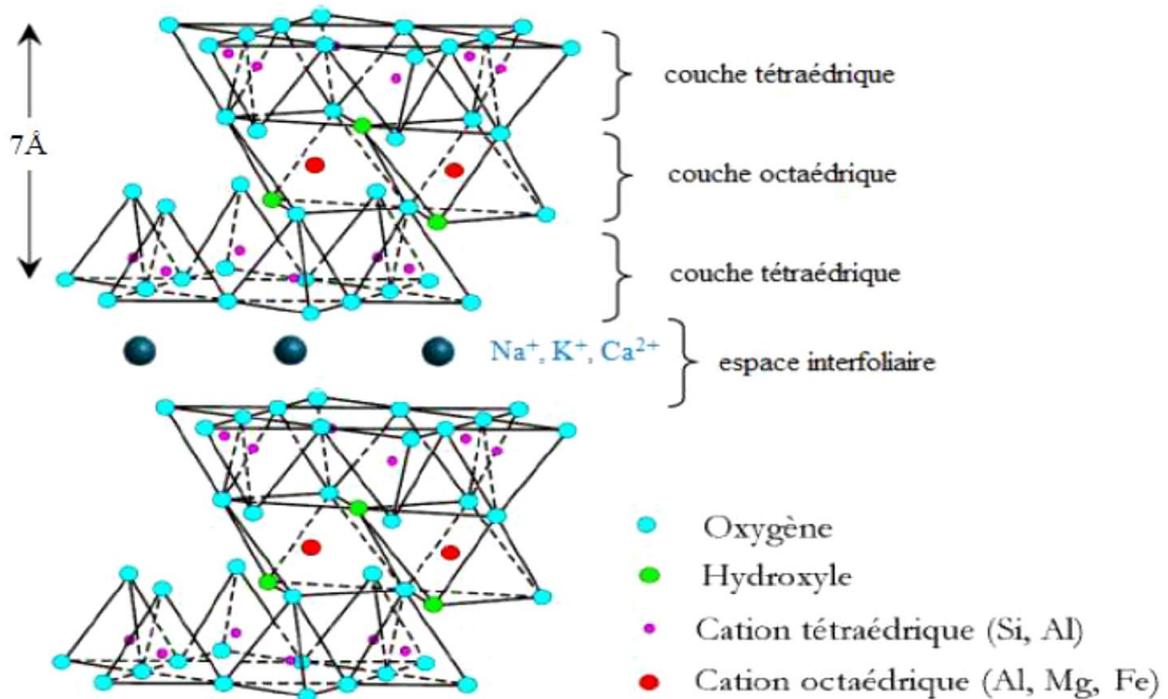


Figure I.20 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [95].

Les couches de silicate du MMT sont planes, l'épaisseur d'un feuillet est de l'ordre de 1 nm. Une faible force de Van der Waals assure l'empilement des feuillets entre eux. Les dimensions latérales varient de 300 Å à plusieurs microns selon la spécificité du silicate. Une charge de surface négative est présente sur les couches en raison de la substitution isomorphe du silicium tétraédrique ou de l'aluminium et du magnésium octaédrique. Le déficit net de charge est généralement compensé par des cations tels que Na^+ , K^+ , et Ca^{2+} dans les galeries interfoliaires [95].

I.4.6 Structure de la montmorillonite

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :



Avec :

M : représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique,

IV : désigne la couche tétraédrique,

x : désigne la charge du feuillet,

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$a=5,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $b=8,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c= \text{variable}$; $\beta= 99^\circ 54' \pm 30'$

L'étude de la structure de la Montmorillonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman [96], Hendricks [97] et Marshal [98].

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la Figure I.21.

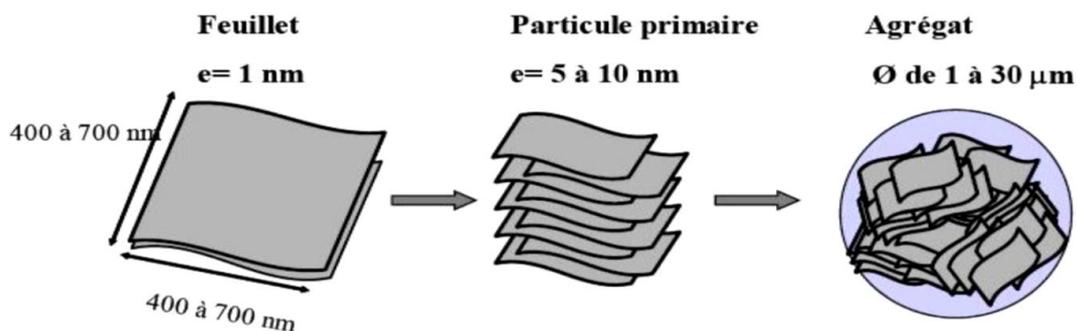


Figure I.21 Organisation multi-échelle de la montmorillonite [99].

A/ Le feuillet élémentaire

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites. La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 g/cm³. Une autre valeur à prendre en compte lorsque l'on aborde le domaine du renforcement et des composites est le module mécanique du matériau [99].

B/ La particule primaire

À l'échelle supérieure se situe la particule primaire composée de cinq à dix feuillets maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire. Ainsi, lors du gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux, la distance interfoliaire augmente, mais la particule primaire comporte moins de feuillets. Les substitutions isomorphes dans la montmorillonite sont situées dans les sites octaédriques. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement de type turbostratique ou zigzag des feuillets au sein de la particule primaire : Ils présentent donc un désordre dans le plan (x, y), mais sont tous perpendiculaires à une même direction z [100].

C/ L'agrégat

L'agrégation des particules primaires forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variant entre 1µm et 30 µm. Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [101].

I.4.7 Propriétés de la montmorillonite

I.4.7.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents (meq/100g), (1meq vaut 96.5 coulomb). Elle dépend de la taille des cristaux, le pH et le type de cation échangeable.

Dans des argiles naturelles il ya une variabilité dans les cations entre les couches équilibrage de charge, qui tendent à être petites espèces inorganiques tels que cations Na^+ et Ca^{2+} . Cependant, ces petits cations simples peuvent être échangés contre des espèces les plus complexes, y compris des molécules alkyle-ammonium. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.

Dans le cas de la montmorillonite, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 60 et 120 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. C'est la propriété qui rend leur utilisation dans la réalisation de nanocomposite très intéressante. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile [102, 103].

I.4.7.2 Capacité de gonflement

Beaucoup de minéraux argileux absorbent l'eau entre leurs couches, qui se déplace en dehors et les gonfle d'argile. Pour gonflement efficace, l'énergie libérée par des cations et/ou la couche solvatation doit être suffisante pour surmonter les forces d'attraction (telles que la liaison hydrogène entre les couches) adjacents [104].

L'introduction de molécules d'eau et de cations volumineux entre les feuillets augmente la distance interfoliaire. L'élimination des ces molécules par déshydratation ou décationisation, qui sont des opérations réversibles, permet de restreindre ce cet espace interfoliaire.

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Å pour certaines

montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante, car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries.

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ce gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$. Le cas du potassium est un cas spécifique, car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins facilement échangeable [105, 106].

Cette capacité à absorber une grande quantité d'eau est due à deux facteurs : la surface spécifique importante qui comporte un grand nombre de cations compensateurs hydrophiles d'une part, et la flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats d'autre part. Nous pouvons donc distinguer l'eau liée aux feuillets par hydratation des cations et l'eau libre contenue dans les pores à différentes échelles [107].

I.4.8 Modification des argiles

À l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratés rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de modifier cette propriété si nous voulons disperser la montmorillonite dans une matrice polymère et obtenir les gains de propriété apportés par la géométrie anisotrope et la grande surface d'interactions des feuillets.

En effet, les méthodes de loin les plus couramment utilisées pour la modification des argiles sont : l'activation par l'acide, échange de cations, l'intercalation, et de modification organique.

I.4.8.1 Activation par l'acide

Une des modifications chimiques les plus communes des argiles, utilisées à des fins industrielles et scientifiques est l'activation par les acides.

Ce traitement consiste de l'argile avec une solution d'acide minéral, généralement HCl ou H₂SO₄. La tâche principale est d'obtenir du matériel partiellement dissous de l'augmentation de superficie, la porosité et la surface acidité [108]. Du point de vue industriel, le terme « argiles activées par un acide » était principalement réservé aux bentonites traitées à l'acide.

L'argiles activées par un acide ont bénéficié d'un regain d'intérêt dans leur rôle de grande surface supports pour catalyseurs respectueuses de l'environnement dans l'alkylation Friedel-Crafts et réactions d'acylation [109, 110].

I.4.8.2 L'échange de cations

Les smectites présentent la plus forte concentration de cations entre les couches, elles ont des capacités plus élevées d'échange de cations (en général de 70 à 120 méq / 100 g). Défauts structurels sur les bords de la couche donnent lieu à la CEC supplémentaires et une petite quantité de la capacité d'échange d'anions. L'argile a une couche d'eau interlamellaire contenant des cations dissous en sandwich entre des feuilles de type aluminosilicate au cours desquels deux couches tétraédriques de silice externes entourent couche octaédrique interne d'alumine dans une structure (TOT). En remplaçant les ions intercalaires avec une haute densité de charge des cations tels qu' Al^{3+} , Zn^{2+} et Fe^{2+} acidité peut être communiquée dans l'argile et peut être utilisée pour une large gamme de transformations organiques [111].

Dans ce travail, l'argile de Maghnia (Montmorillonite) est activée par une solution de nitrate de nickel ($NiNO_3$), et par nitrate de cobalt ($CoNO_3$) pour donner la Maghnite-Ni (Mag-Ni) et Maghnite-Co (Mag-Co), respectivement.

I.4.8.3 Intercalation

Montmorillonite peut efficacement adsorber divers composés organiques, ioniques ou neutres, dans ses couches intermédiaires. L'intercalation est assez facile accomplie par agitation magnétique d'argile dispersée dans la solution aqueuse avec une quantité appropriée d'ions clients dissous dans l'eau ou smectites ajouté directement sous forme de poudre. Cette intercalation peut être utilisée comme sonde pour l'identification de minéraux argileux 2:1.

Les smectites peuvent être exfoliée dans des matrices polymères par polymérisation in situ et nanocomposites argile/polymère présentent une amélioration des propriétés mécaniques par rapport à ceux de l'argile seule, qui a attiré un intérêt croissant au cours des dix dernières années [112, 113].

I.4.9 Domaine d'application

En raison de ses propriétés remarquables, telles que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles connaissent un champ d'applications très variées [114-116]:

- La fabrication des produits pharmaceutique et cosmétique.
- La purification des huiles alimentaires et industrielles.
- L'argile trouve des applications dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse (comme un catalyseur très efficace dans le craquage du pétrole), et dans le domaine du forage (comme un fluide de forage).
- Des travaux réalisés au laboratoire des chimies des polymères montrent que les argiles modifiées sont des catalyseurs efficaces de réaction de polymérisation pour de nombreux monomères.
- Des études précédentes montrent que l'argile est utilisée dans le domaine de la dépollution, l'argile connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs.
- L'argile est utilisée pour la préparation des nanocomposites et ce surtout depuis le succès des travaux de recherche de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécanique et thermique du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite.

I.5 Les nanocomposites

I.5.1 Généralités

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie [117, 118].

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

des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire."

Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères : ainsi selon la composition chimique, Sanchez [119] distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants, il propose deux grandes classes :

- La classe I correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique.
- La classe II correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou ionocovalentes.

I.5.2 Classification des nanocomposites

I.5.2.1 Classification suivant la géométrie

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie [120], les nanoparticules à trois dimensions nanométriques, les nanofibres et les feuillets (Figure I.22).

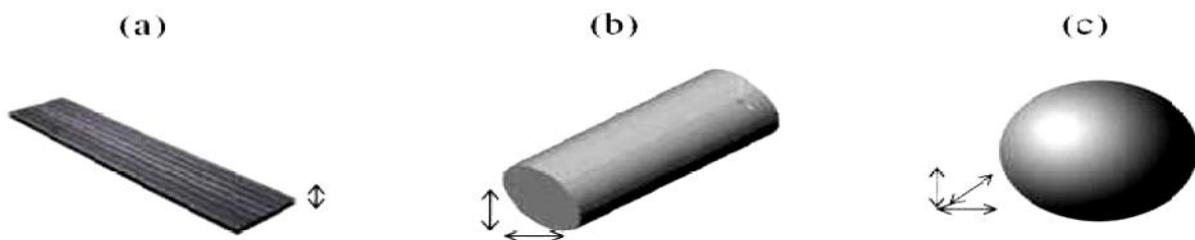


Figure I.22 Représentation schématique des différents renforts. (a) feuillet ; (b) nanofibre ; nanoparticule (c) [121].

1) Nanocharges à 1 dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillets)

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années.

2) Nanocharges à 2 dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres)

Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et le troisième est beaucoup plus grand (> 100 nm), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De tels nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

3) Nanocharges à 3 dimensions nanométriques

Ce sont des charges dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules isodimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice ou possédant une structure cage comme la silsesquioxane) [121].

I.5.2.2 Classification selon la matrice

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique.

1) Les composites à matrice céramique

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution [122].

2) Les composites à matrice métallique

Ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été dans les années 60 autour d'une fibre monofilamentaire de bore.

Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus

encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise [123].

3) Les composites à matrice organique (polymères)

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. On peut classer les nanocomposites à matrice polymère en trois sous familles selon leur découverte et intérêts scientifiques :

1- Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile [124],

2- Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées [125],

3- Les nanocomposites à d'autres types de renforts (ex : cellulose nanowhiskers [126] et les oxydes de métal [127]).

- *Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile (polymère-argile)*

L'incorporation des phyllosilicates dans les polymères a été signalée il ya plus de quarante ans (1974), mais la grave exploitation de cette technologie a commencé au début des années 1990. Deux travaux pionniers comprenaient les jalons pour le regain d'intérêt: (a) la synthèse de polyamide-6 nanocomposite, présentant nettement améliorée propriétés thermiques et mécaniques, menée par le groupe de recherche Toyota via polymérisation in situ du monomère inséré [128], et (b) la découverte par Vaia et al. [129], que le mélange des silicates lamellaires avec des polymères à l'état fondu offre une approche souple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse de nanocomposites.

La résistance au feu possible de nanocomposites polymères a d'abord été présenté par Unitika Ltd., Japon, en 1976, mais il était l'enquête détaillée sur les propriétés ignifuges de nanocomposites PA6 / argile rapportés par Gilman et al. en 1997 [130], qui a motivé d'autres études dans ce domaine [131].

Beaucoup d'intérêt général, nanocomposite polymère-argile ont attiré à la fois industrielle et des communautés universitaires. De nombreux chercheurs ont largement étudié leur performance à la fois expérimentale et théorique approches (p. ex ; l'échange d'ions inorganique (sodium) contre onium organique plus volumineux cations [132, 133]).

- ***Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées***

Les nanotubes de carbone (NTsC) sont largement utilisés dans la fabrication de polymère nanocomposite. Depuis leur découverte en 1991 [134]. Et les premiers nanocomposites polymères à base de nanotubes de carbone comme charge ont été signalés en 1994 par Ajayan et al. [135] Pour préparer des nanocomposites polymère-NTC, certaines méthodes courantes sont utilisés, y compris mélange de solution, mélange à l'état fondu et la polymérisation in situ. En général, L'incorporation des NsTC dans la matrice de polymère peuvent montrer différentes propriétés mécaniques, électriques, optiques, électrochimiques, catalytiques et structurelles que celles de chaque composant individuel [136, 137].

- ***Les nanocomposites à renforts oxyde métallique***

Nanoparticules composite core / shell ou nanoparticules modifiées en surface des nanoparticules peuvent être considérées comme un type spécial de nanocomposites. Dans ce cas, le noyau inorganique peut être un métal ou un oxyde de métal, et la coque organique soit un monomère polymérisé, un chromophore, un détergent ou agent tensio-actif, le carbone, ou une molécule organique. Particules de ce type, constituées d'un noyau d'oxyde métallique et une coque organique polymérisable, ont été signalées dans le milieu et la fin des années 90 par Vollath [138].

La fabrication de ce type de nanocomposite est devenue un aspect attrayant pour leurs applications potentielles dans des capteurs et applications photocatalytiques, (par ex ; photovoltaïques, photoluminescence et photochromisme). La synergie entre les polymères conducteurs et les oxydes métalliques fournit les nanocomposites résultants avec des fonctionnalités supplémentaires par rapport à leurs matériaux de base individuels [139-141].

I.5.3 Processus de préparation des nanocomposites à base de polymère

Le succès du processus de préparation des nanocomposites à base de polymère dépend fortement :

- des propriétés chimiques, physiques et thermiques de la matrice polymère;
- de l'interaction polymère-charge;
- de l'interaction charge-charge.

Trois processus permettent de fabriquer les nanocomposites chargés de renforts carboniques, d'argile ou de nanoparticules métalliques.

I.5.3.1 Mélange en solution

Les nanoparticules sont d'abord dispersées dans un solvant organique dans lequel le polymère servant de matrice a préalablement été dissous. Le nanocomposite est obtenu en évaporant le solvant. Cette méthode est moins avantageuse car la production à un coût élevé, est relativement lente et consomme beaucoup de solvant organique [142].

I.5.3.2 Mélange à l'état fondu

Cette méthode est utilisée d'une façon particulière pour les polymères qui ne peuvent pas être utilisés dans le procédé par solution, en raison de leur incapacité d'être dissous dans des solvants organiques. En général, on peut mélanger les nanoparticules avec n'importe quel polymère à l'état fondu à condition que sa température de mise en oeuvre soit inférieure à la température de dégradation de la charge. On recourt souvent à des surfactants ou des compatibilisants pour surmonter le problème de dispersion, comme déjà vu précédemment. La force de cisaillement appliquée dans ce processus favorise simultanément la dispersion et la distribution dans le polymère fondu. Ce processus a généralement la cote auprès des industriels en raison de son coût relativement bas en comparaison avec d'autres processus et en raison également de son côté écologique [143].

I.5.3.3 Polymérisation in situ

Les nanoparticules sont dispersées dans les monomères, avec ou sans solvant, puis la réaction de polymérisation est amorcée pour obtenir le nanocomposite. La présence de nanoparticules dans l'état de pré-polymérisation permet d'établir des interactions chimiques avec la matrice polymère. La polymérisation in situ est avantageuse par rapport aux deux autres techniques en raison de la préparation des nanocomposites polymère-charge avec une fraction de charge élevée. En outre, grâce aux monomères de taille nanométrique, cette méthode garantit une dispersion uniforme de la charge dans la chaîne polymère [144].

I.5.4 Propriétés des nanocomposites

I.5.4.1 Propriétés thermiques

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

Le comportement thermique concerne implicitement les propriétés du matériau soumis à une large gamme de températures, c'est-à-dire de l'état vitreux jusqu'à sa dégradation thermique, en passant par la transition vitreuse et sa fusion lorsqu'il s'agit d'un semicristallin.

Ces changements d'état, qui concernent la matrice, peuvent être influencés directement par la présence de nanocharges (effet anti-feu) ou indirectement si elles ont, par exemple, un effet sur la mobilité des chaînes ou sur la cristallinité. La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermo gravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures [145].

L'autre intérêt des nanocharges sur les propriétés thermiques est l'augmentation de la tenue au feu. L'ensemble des études montre une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps après introduction de nanocharges par rapport à la matrice vierge, et cela a été montré sur le polystyrène [146] et le polyéthylène [147].

I.5.4.2 Propriétés barrière

L'un des effets les plus considérables des nanocharges dans les propriétés de la matrice polymère est l'amélioration spectaculaire des propriétés de barrière des polymères.

Les premières études montrant l'intérêt d'utiliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrière ont été réalisées par Yano et al [148]. En introduisant un faible pourcentage en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyimide, la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau a été fortement diminuée jusqu'à 10 fois par rapport à celle du polymère [149].

Les nanocharges augmentent les propriétés des polymères barrières en créant un chemin tortueux qui retarde la diffusion des molécules gazeuses à travers la matrice de polymère. Autrement dit, lorsque les nanoparticules imperméables sont incorporés dans un polymère, les molécules imprégnant sont obligés de se tortiller autour d'eux dans une marche aléatoire, et donc diffuser par une voie tortueuse [150], comme représenté sur la Figure I.23.

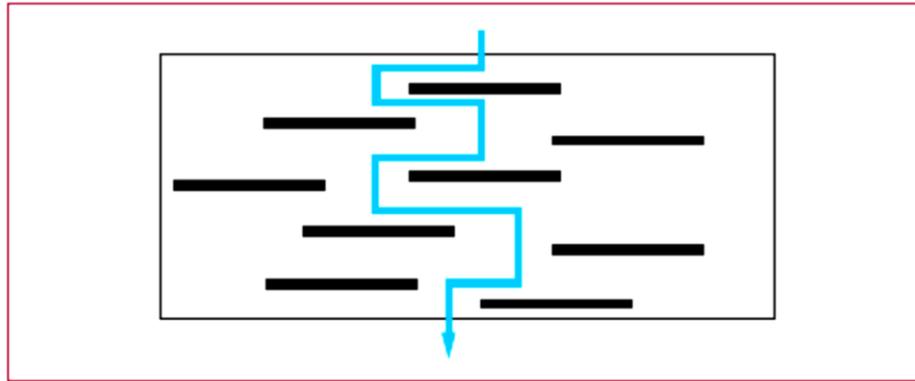


Figure I.23 Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers d'un film de nanocomposites [151].

I.5.4.3 Propriétés mécaniques

L'expression « propriétés mécaniques » est souvent employée dans la littérature pour indiquer les notions de rigidité (résistance à la déformation élastique) et de la ténacité (résistance à la propagation de fissures) la rigidité des polymères à l'état solide s'avèrent parfois insuffisante pour certaines applications. L'ajout de charges rigides conventionnelles (fibre de verre, noir de carbone, talc ou de silice) dans un polymère permet l'obtention d'un matériau composite plus rigide mais également moins tenace. L'augmentation de la rigidité des matériaux est directement liée à une augmentation du module de Young [152].

Mais l'augmentation de module de Young ne peut avoir lieu pour un nanocomposite que dans le cas d'une morphologie caractérisée par une bonne dispersion et une bonne distribution des lamelles d'argile, surtout dans les matrices à chaînes moins flexibles et les therm durcissables. Et de façon semblable à la rigidité, l'évolution de la tenue à la rupture des nanocomposites dépend de l'état de dispersion des nanocharges. Dans une étude approfondie menée par Müller et al., il a été noté que des plaquettes d'argiles correctement dispersées et alignées sont plus efficaces pour améliorer la rigidité du matériau polymère [153].

I.5.4.4 Autres propriétés

D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout de nanocharges, telle que l'augmentation de la biodégradabilité, la stabilité dimensionnelle, les caractéristiques optiques, la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs (PC) [154].

I.5.5 Les applications des nanocomposites polymères

Les matériaux nanocomposites polymères présentent souvent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques, telles que la résistance, la rigidité, la stabilité thermique et à l'oxydation, les propriétés barrières, ainsi qu'un comportement retardateur de flamme. Ces matériaux sont souvent plus légers que les composés classiques ce qui les rends compétitifs pour des applications spécifiques.

Les caractéristiques attrayantes des nanocomposites polymère-silicate leur ouvre d'ors et déjà une variété d'applications industrielles.

A titre d'exemple :

- ✓ L'automobile (réservoirs de gaz, pare-chocs, panneaux d'intérieurs et d'extérieurs) [155],
- ✓ Construction (sections de construction et panneaux structurels) [156],
- ✓ Aérospatiale (panneaux ignifuges et composants hauts performants) [157],
- ✓ Les emballages alimentaires [158],
- ✓ protection contre la corrosion,
- ✓ Dans l'électronique avec les diodes électro-luminescentes et les composants électroniques (transistors, condensateurs...),
- ✓ Dans les revêtements : les nanocomposites polymère-argile dans les balles de tennis ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles,
- ✓ Textiles, etc [159].

I.6 Conclusion

Les nanocomposites polymères-charges sont déjà utilisés dans de nombreuses applications pour améliorer les propriétés existantes d'un matériau particulier.

Dans ce chapitre bibliographique, ont été développés trois thèmes majeurs ; polymères conducteurs, nanocomposites et les nanoparticules tels que le TiO₂, noir de carbone et les argiles.

Notre but de travail lié principalement à la dispersion de différentes nanoparticules dans les matrices polymères. L'impact des charges sur la structure du polymère a été décrit. Les multiples applications qui en sont liées, ont été également présentées.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la préparation des matériaux nanocomposites et leurs caractérisations.

Références bibliographiques

- [1] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977, no 16, p. 578-580.
- [2] Chiang, C. K., Fincher Jr, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. & MacDiarmid, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 1977, vol. 39, no 17, p. 1098.
- [3] Heeger, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 2001, vol. 73, no 3, p. 681.
- [4] Yang, H., Zhang, J., Zhang, C., Chang, J., Lin, Z., Chen, D., Sun, X., Xi, H., Han, G. & Hao, Y. Effect of polyelectrolyte interlayer on efficiency and stability of pin perovskite solar cells. *Solar Energy*, 2016, vol. 139, p. 190-198.
- [5] Song, S., Moon, B. J., HÖRANTNER, M. T., Lim, J., Kang, G., Park, M., Kim, J. Y., Snaith, H. J., Park, T. Interfacial electron accumulation for efficient homo-junction perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2016, vol. 28, p. 269-276.
- [6] Kreuer, K. D., Paddison, S. J., Spohr, E., & Schuster, M. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chemical reviews*, 2004, vol. 104, no 10, p. 4637-4678.
- [7] Armand, M. B. Polymer electrolytes. *Annual Review of Materials Science*, 1986, vol. 16, no 1, p. 245-261.
- [8] Fan, Benhui. Propriétés diélectriques des composites à matrice PVDF comportant des renforts hybrides nano/micro-échelles (nanotubes de carbone et BaTiO_3). 2015. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE).
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] LE, Hien Nguyen Thi. Elaboration de films de polypyrrole par électropolymerisation 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).
- [12] 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.

- [13] 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.
- [14] Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N., & Sabouraud, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 2000, vol. 29, no 5, p. 283-293.
- [15] Naarmann, H., & Theophilou, N. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synthetic Metals*, 1987, vol. 22, no 1, p. 1-8.
- [16] Liang, Chenghua. Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz). 2010. Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d'Opale.
- [17] Charba, Abdulkarim. Synthèse de Poly (3, 4-éthylènedioxythiophène) en milieux dispersants organiques. 2011. Thèse de doctorat. Bordeaux 1.
- [18] Moon, J. M., Thapliyal, N., Hussain, K. K., Goyal, R. N., & Shim, Y. B. Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, vol. 102, p. 540-552.
- [19] Potember, R. S., Hoffman, R. C., Hu, H. S., Cocchiaro, J. E., Viands, C. A., Murphy, R. A., & Poehler, T. O. Conducting organics and polymers for electronic and optical devices. *Polymer*, 1987, vol. 28, no 4, p. 574-580.
- [20] Attias, A. J. polymères conjugués et polymères conducteurs électronique, *Techniques de l'ingénieur. Electronique (Tech. ing., Electron.)*, 2002, vol. 1, p. E1862.
- [21] Chambon, S., Derue, L., Lahaye, M., Pavageau, B., Hirsch, L., & Wantz, G. MoO₃ thickness, thermal annealing and solvent annealing effects on inverted and direct polymer photovoltaic solar cells. *Materials*, 2012, vol. 5, no 12, p. 2521-2536.
- [22] Zeggai, Fatima Zohra. Synthèse et caractérisation de nanocomposites par polymérisation de l'aminobenzyl amine et l'aniline dopées par la magnérite échangée. 2016. Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli de Mascara.
- [23] Arnaud, Fr. Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyaniline/polyméthacrylate de méthyle. 2003. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier-Grenoble I.
- [24] Pron, A., & Rannou, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in polymer science*, 2002, vol. 27, no 1, p. 135-190.
- [25] Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *The Journal of physical chemistry B*, 2001, vol. 105, no 36, p. 8475-8491.
- [26] Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M., & Inganäs, O. Electrochromic and highly stable poly (3, 4-éthylènedioxythiophène) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer*, 1994, vol. 35, no 7, p. 1347-1351.

- [27] Conwell, E. M. Statistics for polymers whose excitations are polarons, bipolarons, electrons and holes. *Synthetic metals*, 1985, vol. 11, no 1, p. 21-28.
- [28] Osagawara, M., Funahashi, K., Demura, T., Hagiwara, T., & Iwata, K. Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching. *Synthetic metals*, 1986, vol. 14, no 1-2, p. 61-69.
- [29] Genoud, F., Guglielmi, M., Nechtschein, M., Genies, E., & Salmon, M. ESR study of electrochemical doping in the conducting polymer polypyrrole. *Physical review letters*, 1985, vol. 55, no 1, p. 118.
- [30] Bredas, J. L., Scott, J. C., Yakushi, K., & Street, G. B. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doing. *Physical Review B*, 1984, vol. 30, no 2, p. 1023.
- [31] Maddison, D. S., & Unsworth, J. Optimization of synthesis conditions of polypyrrole from aqueous solutions. *Synthetic metals*, 1989, vol. 30, no 1, p. 47-55.
- [32] Rivera-Garcia, E. Methode de sythese et caracterisation de polymeres modeles contenant le pyrene en vue d'applications en opto-electronique. 2001. Thèse de doctorat. Université de Montréal.
- [33] Sariciftci, N. S. Plastic photovoltaic devices. *Materials today*, 2004, vol. 7, no 9, p. 36-40.
- [34] Demadrille, R., Firon, M., Leroy, J., Rannou, P., & Pron, A. Plastic solar cells based on fluorenone-containing oligomers and regioregular alternate copolymers. *Advanced Functional Materials*, 2005, vol. 15, no 9, p. 1547-1552.
- [35] Sirringhaus, H. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 2005, vol. 17, no 20, p. 2411-2425.
- [36] Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28, no 6, p. 875-962.
- [37] Kudoh, Y., Akami, K., & Matsuya, Y. Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode. *Synthetic metals*, 1999, vol. 102, no 1-3, p. 973-974.
- [38] Argun, A. A., Aubert, P. H., Thompson, B. C., Schwendeman, I., Gaupp, C. L., Hwang, J., Pinto, N. J., Tanner, D. B., MacDiarmid, A. G., & Reynolds, J. R. Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices. *Chemistry of materials*, 2004, vol. 16, no 23, p. 4401-4412.
- [39] Lampert, C. M. Chromogenic smart materials. *Materials today*, 2004, vol. 7, no 3, p. 28-35.

- [40] Bak, T., Li, W., Nowotny, J., Atanacio, A. J., & Davis, J. Photocatalytic properties of TiO₂: evidence of the key role of surface active sites in water oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 119, no 36, p. 9465-9473.
- [41] Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 2005, vol. 44, no 12R, p. 8269.
- [42] Le Boulbar, E., Millon, E., Mathias, J., Boulmer-Leborgne, C., Nistor, M., Gherendi, F., Sbaï, N., & Quoirin, J. B. Pure and Nb-doped TiO_{1.5} films grown by pulsed-laser deposition for transparent p-n homojunctions. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no 12, p. 5380-5383.
- [43] Seminara, L., Convers, P., Monot, R., & Harbich, W. Implantation of size-selected silver clusters into graphite. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 2004, vol. 29, no 1, p. 49-56.
- [44] Schultze, J. W., & Lohrengel, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, no 15-16, p. 2499-2513.
- [45] Ainouche, Lynda. Nanotubes de dioxyde de titane TiO₂" conception, caractérisations, propriétés et applications". 2017. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène.
- [46] Andersson, S., & Wadsley, A. D. Crystallographic shear and diffusion paths in certain higher oxides of niobium, tungsten, molybdenum and titanium. *Nature*, 1966, vol. 211, no 5049, p. 581-583.
- [47] Cromer, D. T., & Herrington, K. The structures of anatase and rutile. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol. 77, no 18, p. 4708-4709.
- [48] Zhang, H., & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. 2000, vol. 104, no 15, p. 3481-3487.
- [49] Crisbasan, A. Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂. 2017. Thèse de doctorat. Université Bourgogne Franche Comté.
- [50] Rajeshwar, K. Photoelectrochemistry and the environment. *Journal of applied electrochemistry*, 1995, vol. 25, no 12, p. 1067-1082.
- [51] Schindler, K. M., & Kunst, M. Charge-carrier dynamics in titania powders. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, vol. 94, no 21, p. 8222-8226.

- [52] Sclafani, A., & Herrmann, J. M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, no 32, p. 13655-13661.
- [53] Lei, B. X., Luo, Q. P., Sun, Z. F., Kuang, D. B., & Su, C. Y. Fabrication of partially crystalline TiO₂ nanotube arrays using 1, 2-propanediol electrolytes and application in dye-sensitized solar cells. *Advanced Powder Technology*, 2013, vol. 24, no 1, p. 175-182.
- [54] Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 2011, vol. 46, no 4, p. 855-874.
- [55] Zhu, X., Li, Q., Ming, N., & Meng, Z. Origin of optical nonlinearity for PbO, TiO₂, K₂O, and SiO₂ optical glasses. *Applied physics letters*, 1997, vol. 71, no 7, p. 867-869.
- [56] Fujishima, A., & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, vol. 238, no 5358, p. 37-38.
- [57] Yue, L. I. U., Wang, H. Q., & Wu, Z. B. Characterization of metal doped-titanium dioxide and behaviors on photocatalytic oxidation of nitrogen oxides. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, vol. 19, no 12, p. 1505-1509.
- [58] Abou-Helal, M. O., & Seeber, W. T. Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst. *Applied surface science*, 2002, vol. 195, no 1-4, p. 53-62.
- [59] Bosc, F., Ayrat, A., & Guizard, C. Mixed TiO₂-SiO₂ mesostructured thin films. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 495, no 1-2, p. 252-256.
- [60] Yu, J., Yu, H., Ao, C. H., Lee, S. C., Jimmy, C. Y., & Ho, W. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 496, no 2, p. 273-280.
- [61] Jiang, W., Wang, Y., & Gu, L. Influence of TiO₂ film on photo-catalytic property of enamels. *Journal of non-crystalline solids*, 2007, vol. 353, no 44-46, p. 4191-4194.
- [62] Helali, Sihem. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). 2012. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I.
- [63] Song, S., Jing, L., Li, S., Fu, H., & Luan, Y. Superhydrophilic anatase TiO₂ film with the micro-and nanometer-scale hierarchical surface structure. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, no 20, p. 3503-3505.
- [64] Takeuchi, M., Onozaki, Y., Matsumura, Y., Uchida, H., & Kuji, T. Photoinduced hydrophilicity of TiO₂ thin film modified by Ar ion beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2003, vol. 206, p. 259-263.

- [65] Sharma, S. D., Singh, D., Saini, K. K., Kant, C., Sharma, V., Jain, S. C., & Sharma, C. P. Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2006, vol. 314, no 1, p. 40-46.
- [66] Verma, A., Basu, A., Bakhshi, A. K., & Agnihotry, S. A. Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: Annealing effects. *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, no 29-30, p. 2285-2295.
- [67] Atamnia, Kamel. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des gels d'oxydes de titane (TiO₂) nanostructurés: applications en photocatalyse. 2018. Thèse de doctorat. Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [68] Hussein, F. H., Halbus, A. F., Hassan, H. A., & Hussein, W. A. Photocatalytic degradation of bismarck brown G using irradiated ZnO in aqueous solutions. *E-Journal of chemistry*, 2010, vol. 7, no 2, p. 540-544.
- [69] O'regan, B., & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, vol. 353, no 6346, p. 737-740.
- [70] Wu, H. P., Li, L. L., Chen, C. C., & Diao, E. W. G. Anodic TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells characterized by electrochemical impedance spectroscopy. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, no 8, p. 6253-6266.
- [71] Tang, X., Qian, J., Wang, Z., Wang, H., Feng, Q., & Liu, G. Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 330, no 2, p. 386-391.
- [72] Yin, Z. F., Wu, L., Yang, H. G., & Su, Y. H. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. *Physical chemistry chemical physics*, 2013, vol. 15, no 14, p. 4844-4858.
- [73] Wu, S., Weng, Z., Liu, X., Yeung, K. W. K., & Chu, P. K. Functionalized TiO₂ based nanomaterials for biomedical applications. *Advanced functional materials*, 2014, vol. 24, no 35, p. 5464-5481.
- [74] Bansal, R. C., Wang, M. J., & Donnet, J. B. Carbon black. *Science and Technology*, 1993, p. 133.
- [75] Heidenreich, R. D., Hess, W. M., & Ban, L. L. A test object and criteria for high resolution electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography*, 1968, vol. 1, no 1, p. 1-19.
- [76] Gherib, Samia. Effet du noir de carbone et de la silice sur le comportement a la rupture des élastomères charges. 2010. Thèse de doctorat. Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [77] Bounar, Amina. Caractérisation électromagnétique d'un composite Titanate-Noir de Carbone par spectroscopie temporelle. 2018. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas - Sétif 1.

- [78] Krou, Nguessan Joachim. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. 2010. Thèse de doctorat. Université de toulouse.
- [79] Khodabakhshi, S., Fulvio, P. F., & Andreoli, E. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon*, 2020, vol. 162, p. 604-649.
- [80] Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., & Roy, C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science*, 2003, vol. 217, no 1-4, p. 181-193.
- [81] Sánchez-González, J., Macías-García, A., Alexandre-Franco, M. F., & Gómez-Serrano, V. Electrical conductivity of carbon blacks under compression. *Carbon*, 2005, vol. 43, no 4, p. 741-747.
- [82] Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E., & de With, G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder technology*, 2012, vol. 221, p. 351-358.
- [83] Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Sümmchen, L., & Roy, C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry. *Carbon*, 2001, vol. 39, no 8, p. 1147-1158.
- [84] Bailey, S. W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay Minerals*, 1980, vol. 15, no 1, p. 85-93.
- [85] 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.
- [86] Uddin, Faheem. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, vol. 39, no 12, p. 2804-2814.
- [87] 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.
- [88] Caillere, S., Stephane, H., & Michel, R. (1982) « Minéralogies des argiles :Structures et Propriétés physico-chimiques », Tome 1, 2^{ème} édition Masson, Paris).
- [89] Boidy, Eric. Modélisation numérique du comportement différé des cavités souterraines. 2002. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- [90] Diatta, Marthe Tatiana. Matières premières argileuses du Sénégal: caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion. 2016. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
- [91] Maubec, N. Multi-scale Approach of Soils Treated with Lime—Interaction Study with Clays. 2010. Thèse de doctorat. Université de Nantes.

- [92] 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.
- [93] Bergaya, F., Beneke, K., & Lagaly, G. History and perspectives of clay science. *ECGA Newsletter*, 2001, vol. 4, p. 5-41.
- [94] Benbayer, Chahinez. Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés. 2014. Thèse de doctorat. Université Nice Sophia Antipolis.
- [95] 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.
- [96] Hoffman, U., Endell, K., & Blike, W. Kristall struktur und quellung von montmorillonite. *Z. Krist.*, 1933, vol. 86, p. 340.
- [97] Hendricks, S. B. Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *The Journal of Geology*, 1942, vol. 50, no 3, p. 276-290.
- [98] Marshall, C. E. Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1935, vol. 91, no 1-6, p. 433-449.
- [99] Mering, J. On the hydration of montmorillonite. *Transactions of the Faraday Society*, 1946, vol. 42, p. B205-B219.
- [100] Mathieu-Sicaud, A., Méring, J., & Perrin-Bonnet, I. Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bulletin de Minéralogie*, 1951, vol. 74, no 7, p. 439-456.
- [101] Le Pluart, Loïc. Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation. 2002. Thèse de doctorat. INSA de Lyon.
- [102] Chen, B., Evans, J. R., Greenwell, H. C., Boulet, P., Coveney, P. V., Bowden, A. A., & Whiting, A. A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 2008, vol. 37, no 3, p. 568-594.
- [103] Ray, S. S., & Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 2003, vol. 28, no 11, p. 1539-1641.
- [104] Fornes, T. D., & Paul, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *polymer*, 2003, vol. 44, no 17, p. 4993-5013.
- [105] Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H. *Angew. Chem*, 1955, vol. 67, p. 541.
- [106] Dall'Asta, G., & Motroni, G. The site of ring cleavage in the ring-opening polymerization of low strained cycloolefins. *European Polymer Journal*, 1971, vol. 7, no 6, p. 707-716.

[107] Stucki, J. W., Low, P. F., Roth, C. B., & Golden, D. C. Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling. *Clays and Clay Minerals*, 1984, vol. 32, no 5, p. 357-362.

[108] Carrado, K. A., & Komadel, P. Acid activation of bentonites and polymer-clay nanocomposites. *Elements*, 2009, vol. 5, no 2, p. 111-116.

[109] Brown, D. R. Clays as catalyst and reagent supports. *ChemInform*, 1995, vol. 26, no 8, p. no-no.

[110] Venkatachalapathy, C., & Pitchumani, K. Fries rearrangement of esters in montmorillonite clays: Steric control on selectivity. *Tetrahedron*, 1997, vol. 53, no 50, p. 17171-17176.

[111] Shanbhag, G. V., & Halligudi, S. B. Intermolecular hydroamination of alkynes catalyzed by zinc-exchanged montmorillonite clay. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, vol. 222, no 1-2, p. 223-228.

[112] LeBaron, P. C., Wang, Z., & Pinnavaia, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied clay science*, 1999, vol. 15, no 1-2, p. 11-29.

[113] Eđri, Ö., Salimi, K., Eđri, S., Pişkin, E., & Rzayev, Z. M. Fabrication and characterization of novel starch-grafted poly l-lactic acid/montmorillonite organoclay nanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 2016, vol. 137, p. 111-118.

[114] Cosenza, P., Prêt, D., Giraud, A., & Hedan, S. Effect of the local clay distribution on the effective elastic properties of shales. *Mechanics of Materials*, 2015, vol. 84, p. 55-74.

[115] Besq, Anthony. *Ecoulements laminaires de suspensions de bentonites industrielles. Caractérisation rhéométrique. Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du génie civil.* 2000. Thèse de doctorat. Poitiers.

[116] Photos-Jones, E., Keane, C., Jones, A. X., Stamatakis, M., Robertson, P., Hall, A. J., & Leanord, A. Testing Dioscorides' medicinal clays for their antibacterial properties: the case of Samian Earth. *Journal of Archaeological Science*, 2015, vol. 57, p. 257-267.

[117] Morgan, A. B., & Gilman, J. Polymer-clay nanocomposites: Design and application of multi-functional materials. *Mater. Matters*, 2007, vol. 2, p. 20-25.

[118] Van, N. Thi Thanh. *Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique.* 2007. Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France.

[119] Sanchez, C., & Ribot, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 1994, vol. 18, no 10, p. 1007-1047.

[120] Chainey, M., Hearn, J., & Wilkinson, M. C. Kinetics of the surfactant-free emulsion polymerisation of styrene: Application of quantitative theories to the post nucleation stage. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1987, vol. 25, no 2, p. 505-518.

[121] Espiard, Philippe. Encapsulation de silices colloïdales par polymérisation en émulsion: latex filmogènes. 1992. Thèse de doctorat. Université de Lyon 1.

[122] Devaux, Xavier. Nanocomposites a matrice ceramique. Systemes alumine-métaux de transition (fer, chrome) et alumine-alliages fer-chrome. 1991. Thèse de doctorat. Université de Toulouse 3.

[123] Malaki, M., Xu, W., Kasar, A. K., Menezes, P. L., Dieringa, H., Varma, R. S., & Gupta, M. Advanced metal matrix nanocomposites. *Metals*, 2019, vol. 9, no 3, p. 330.

[124] Motamedi, P., & Bagheri, R. Modification of nanostructure and improvement of mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/layered silicate ternary nanocomposites through variation of processing route. *Composites Part B: Engineering*, 2016, vol. 85, p. 207-215.

[125] Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., & Lee, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 21, p. 11-25.

[126] Mounika, M., & Ravindra, K. Characterization of nanocomposites reinforced with cellulose whiskers: a review. *Materials Today: Proceedings*, 2015, vol. 2, no 4-5, p. 3610-3618.

[127] Molaei, F., Bigdeli, F., Morsali, A., Joo, S. W., Bruno, G., & Rudbari, H. A. Synthesis and characterization of different zinc (II) oxide nano-structures from two new zinc (II)-Quinoxaline coordination polymers. *Journal of Molecular Structure*, 2015, vol. 1095, p. 8-14.

[128] Yano, K., Usuki, A., & Okada, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997, vol. 35, no 11, p. 2289-2294.

[129] Vaia, R. A., Ishii, H., & Giannelis, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 1993, vol. 5, no 12, p. 1694-1696.

[130] Gilman, J. W., Kashiwagi, T., & Lichtenhan, J. D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach. In : International sampe symposium and exhibition. Sample Society for the Advancement of Material, 1997. p. 1078-1089.

- [131] Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in polymer science*, 2010, vol. 35, no 7, p. 902-958.
- [132] Gilman, J. W. *Synthesis, Properties and Applications*. *Appl. Clay Sci*, 1999, vol. 15, p. 31-49.
- [133] Abolhasani, M. M., Naebe, M., Jalali-Arani, A., & Guo, Q. Influence of miscibility phenomenon on crystalline polymorph transition in poly (vinylidene fluoride)/acrylic rubber/clay nanocomposite hybrid. *PLoS one*, 2014, vol. 9, no 2, p. e88715.
- [134] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 1991, vol. 354, no 6348, p. 56-58.
- [135] Ajayan, P. M., Stephan, O., Colliex, C., & Trauth, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite. *Science*, 1994, vol. 265, no 5176, p. 1212-1214.
- [136] Díez-Pascual, A. M., Gómez-Fatou, M. A., Ania, F., & Flores, A. Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 2015, vol. 67, p. 1-94.
- [137] Barsan, M. M., Ghica, M. E., & Brett, C. M. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: a review. *Analytica chimica acta*, 2015, vol. 881, p. 1-23.
- [138] Vollath, D., & Szabo, D. V. Coated nanoparticles: a new way to improved nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*, 1999, vol. 1, no 2, p. 235-242.
- [139] Riaz, U., Ashraf, S. M., & Kashyap, J. Enhancement of photocatalytic properties of transitional metal oxides using conducting polymers: A mini review. *Materials Research Bulletin*, 2015, vol. 71, p. 75-90.
- [140] Zare, Y., & Shabani, I. Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, vol. 60, p. 195-203.
- [141] Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, vol. 16, no 8, p. 5848-5860.
- [142] Vaia, R. A., & Giannelis, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no 25, p. 8000-8009.
- [143] Boumeftah, A., Belmokhtar, A., & Benyoucef, A. Polymer/Carbon Nanocomposites: Synthesis, Properties and Application in Solar Energy. In: *Advances in Nanocomposite Materials for Environmental and Energy Harvesting Applications*. Springer, Cham, 2022. p. 795-816.

- [144] Adame, D., & Beall, G. W. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 42, no 3-4, p. 545-552.
- [145] Doh, J. G., & Cho, I. Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid. *Polymer Bulletin*, 1998, vol. 41, no 5, p. 511-518.
- [146] Li, N., Liu, L., & Yang, F. Highly conductive graphene/PANi-phytic acid modified cathodic filter membrane and its antifouling property in EMBR in neutral conditions. *Desalination*, 2014, vol. 338, p. 10-16.
- [147] Geethalakshmi, D., Muthukumarasamy, N., & Balasundaraprabhu, R. Effect of dopant concentration on the properties of HCl-doped PANI thin films prepared at different temperatures. *Optik*, 2014, vol. 125, no 3, p. 1307-1310.
- [148] Sorrentino, A., Gorrasi, G., Tortora, M., & Vittoria, V. Barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *Polymer nanocomposites*, 2006, vol. 11, p. 273-292.
- [149] Green, A. G., & Woodhead, A. E. CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1910, vol. 97, p. 2388-2403.
- [150] Lange, J., & Wyser, Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 2003, vol. 16, no 4, p. 149-158.
- [151] Tan, B., & Thomas, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 2016, vol. 514, p. 595-612.
- [152] Jiang, T., Wang, Y. H., Yeh, J. T., & Fan, Z. Q. Study on solvent permeation resistance properties of nylon 6/clay nanocomposite. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no 3, p. 459-466.
- [153] Müller, P., Kapin, É., & Fekete, E. Effects of preparation methods on the structure and mechanical properties of wet conditioned starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 2014, vol. 113, p. 569-576.
- [154] Stejskal, J., Exnerová, M., Morávková, Z., Trchová, M., Hromádková, J., & Prokeš, J. Oxidative stability of polyaniline. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, vol. 97, no 6, p. 1026-1033.
- [155] Chandra, A. K., & Kumar, N. R. Polymer nanocomposites for automobile engineering applications. In : *Properties and applications of polymer nanocomposites*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2017. p. 139-172.
- [156] Feldman, D. Polymer nanocomposites in building, construction. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2014, vol. 51, no 3, p. 203-209.

[157] Njuguna, J., Pielichowski, K., & Fan, J. Polymer nanocomposites for aerospace applications. *Advances in Polymer Nanocomposites*, 2012, p. 472-539.

[158] Bratovčić, A., Odošajić, A., Čatić, S., & Šestan, I. Application of polymer nanocomposite materials in food packaging. *Croatian journal of food science and technology*, 2015, vol. 7, no 2, p. 86-94.

[159] Lawal, A. T. Graphene-based nano composites and their applications. A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, vol. 141, p. 111384.

Chapitre II
Matériels et méthodes



II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous citerons en premier lieu la nature des produits chimiques utilisés au cours de ce travail. Ainsi que le protocole de synthèse des échantillons que nous présenterons. Enfin, les techniques physico-chimique d'analyses utilisées pour caractériser la structure des produits synthétisés, il s'agit de l'analyse structurale et morphologique : diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR), Brunauer, Emmett et Teller (BET), et La microscopie électronique à balayage (MEB) ; La spectroscopie de fluorescence des rayons X (FRX), chromatographie par perméation de gel (GPC) ; puis l'analyse optique (UV-visible) et analyse mécanique, après l'analyse électrochimique (voltammogramme cyclique CV), enfin la caractérisation thermique qui se fait par l'analyse thermogravimétrique ATG.

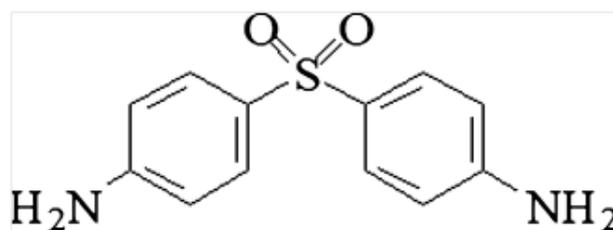
II.2 Produits utilisés

Lors de toutes les études menées au cours de ces expériences, les produits utilisés sont :

➤ Le monomère

Le monomère 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone DDS ($C_{12}H_{14}N_2O_2S$) est de grade analytique obtenu à partir d'Aldrich (99 %).

4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (DDS) (Dapsone) fait partie d'une classe de produits chimiques connus sous le nom d'amines aromatiques, que l'on trouve dans les industries pharmaceutiques et chimiques comme sous-produits de la fabrication. Elle a été utilisée dans le traitement de maladies telles que la lèpre, le lupus et corona-virus [1-3] et également utilisée comme durcisseur pour les résines époxy. Plus récemment, les composites et copolymères de dapsone ont été étudiés pour une large gamme d'applications, telles que les capteurs, les dispositifs électrochromiques, et les matériaux capacitifs [4-6].



4,4' Diaminodiphenyl sulfone

Les propriétés physiques :

- ✓ Nom: Dapsone, 4,4'-Sulfonyldianiline, Bis(p-aminophenyl) sulfone.
- ✓ Formule chimique: $C_{12}H_{14}N_2O_2S$
- ✓ Poids moléculaire : $M = 248.3 \text{ g/mol}$
- ✓ Point de fusion: 175°C to 178°C
- ✓ Densité: 0.82 g/cm^3 (20°C)

➤ Les supports

1. L'argile

Dans cette étude nous utilisons la montmorillonite naturelle appelée par Mt de couleur blanche prélevées du gisement de hammam bouhrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie)

2. Noir de carbone

Le noir de carbone est un matériau colloïdal, utilisés comme renfort. Il est achetée au près de la société Cabot Corporation.

Les propriétés physiques :

- ✓ Masse molaire: $M = 12 \text{ g/mol}$
- ✓ Point de fusion: Environ 3550°C
- ✓ Point d'ébullition: 4200°C
- ✓ Densité: 1.7 à 1.8

3. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques qui sont utilisés comme renfort (TiO_2) (99%) est achetée au près de la société Sigma-Aldrich.

➤ Le dopant

Acide chlorhydrique HCl (Acros, 37%) utilisé comme dopant.

➤ Le dédopant

Hydroxyde d'ammonium NH_4OH (30-33% Sigma- Aldrich) utilisé comme dédopant.

➤ L'oxydant

Persulfate d'ammonium APS $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (98% Sigma- Aldrich) utilisé comme oxydant.

➤ Les produits utilisés pour la modification de l'argile et noir de carbone

Nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), utilisé pour la préparation de CB@ZnO .

Chlorure de sodium (NaCl), utilisé pour la mise en forme sodique de l'argile par l'échange cationique.

Nitrate de nickel hexa hydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), utilisé pour la modification de l'argile par Ni.

Nitrate de cobalt hexa hydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), utilisé pour la modification de l'argile par Co.

➤ Les solvants utilisés pour les tests de solubilité

N,N-dimethyl formamide (DMF) (Merck ; 99.5%)

Dimethylsulfoxyde (DMSO) (Merck ; 99%)

Tetrahydro furan (THF) (Merck ; 99%)

Chloroform (Merck ; 99%).

II.3 Synthèses effectuées**II.3.1 Préparation des renforts utilisés****II.3.1.1 préparation et modification de la montmorillonite**

Dans un ballon de 250 ml, 10 g de montmorillonite broyée est mise en contact avec 100 ml de solution chlorure de sodium (NaCl 1M) sous agitation continue pendant 24 heures à température 25°C . Le produit obtenu est filtré, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation pour éliminer l'excès de (Cl^-), ensuite séché dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Après on s'assure que notre montmorillonite $-\text{Na}^+$ soit bien conservé dans des bouteilles scellés à l'abri de toutes traces d'humidité ou d'impureté. Avant chaque usage, la montmorillonite activée doit être séchée sous vide à une température de 110°C durant une demi-heure pour éliminer le maximum d'eau [7].

A partir de la montmorillonite de sodium que nous avons préparé, nous la modifions avec différents ions.

Afin d'obtenir une montmorillonite modifier par des ions de Nickel en a introduit 5 g de montmorillonite sodique dans une solution de 100 ml $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1M). Le Mt-Ni a été séparé de la solution par une méthode de filtration. Le matériau final a été lavé avec de l'eau

distillée et ensuite séché dans une étuve à 105°C pendant 5 h. De même, nous avons utilisé $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ pour préparer l'échantillon de Mt-Co [8].

II.3.1.2 Préparation du noir de carbone (CB@ZnO)

Pour la préparation de (CB@ZnO), 4 g de noir de carbone, 10 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et 2 mM d'acide folique ont été dispersées dans 100 ml d'eau distillée sous agitation mécanique pendant 3 h à 90 °C. Puis le mélange a été filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché pendant 2 h à 80 °C. Enfin, le CB@ ZnO préparé a été réchauffé à 500 °C pendant 2 h sous pression atmosphérique pour éliminer l'acide folique [9, 10].

II.3.2 Synthèse des nanocomposites

II.3.2.1 Synthèse des nanocomposites PDDS@Mt-Ni / PDDS@Mt-Co

Les matériaux hybrides ont été synthétisés par polymérisation in situ de 4,4'-diaminodiphényl sulfone (DDS) et Mt-modifié.

Dans un ballon de 100 ml on introduit une quantité 0.1g (choisie pour être 10% en poids molaire du monomère DDS) de Mt modifiée par les ions de Ni ou de Co dans une solution de HCl (1M) puis on ajoute une quantité DDS (4 mmol) laissait sous agitation 30 min pour permettre le gonflement de Mt modifié (Mt–Ni) ou (Mt–Co). La synthèse des nanocomposites commence avec l'ajout d'une solution de persulfate d'ammonium (APS) dont le rapport molaire monomère/oxydant égale à 1:1 (l'ajout de persulfate d'ammonium sera goutte à goutte). Le tout est soumis sous agitation pendant 24 h à une température de (0-5°C).

Les précipités obtenus sont par la suite filtrés et rincés avec l'eau distillée afin d'éliminer les traces des oligomères et d'oxydant puis séchés à l'abri de l'air et stockés dans des bouteilles bien fermées [11, 12].

II.3.2.2 Synthèse des nanocomposites PDDS /CB@ZnO

Les nanocomposites PDDS/CB@ZnO ont été synthétisés par polymérisation in situ de DDS dans un milieu acide (HCl). Tout d'abord, différentes teneurs (5% et 10%) de CB@ZnO ont été dispersées dans 10 ml de solution HCl (0,1 M) et on met le mélange sous agitation pendant 30 min par un agitateur magnétique. Puis on ajoute le monomère DDS (22 mmol), et on attend encore trente (30) minutes supplémentaires d'agitation. Ensuite, une quantité appropriée d'APS (0.022 M) dans une solution de HCl a été ajoutée goutte à goutte

pour commencer la polymérisation chimique de DDS et la réaction a été effectuée à une température (0-5 °C) pendant 24 h.

Finalement, le mélange a été filtré, lavé avec beaucoup d'eau distillée pour éliminer les oligomères et autres impuretés non polymères, et séché pendant 48 h à température ambiante. Les matériaux résultants nommés PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) [13].

II.3.2.3 Synthèse des nanocomposites PDDS@TiO₂

Les nanocomposites PDDS@TiO₂ ont été synthétisés par polymérisation in situ. Dans le procédé de synthèse, au premier lieu, trois masse différente de TiO₂ (choisie pour être 5%, 10% et 15% en poids molaire du monomère DDS) ont été dispersé dans une solution de HCl (0,1 M), puis on ajout une quantité de monomère DDS (22 mmol) et on met le mélange sous agitation pendant 30min. Ensuite, une solution de persulfate d'ammonium (APS) dont le rapport molaire monomère/oxydant égale à 1:1 a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique de DDS et la réaction a été effectuée à une température (0-5 °C) pendant 24 h. Finalement, le mélange a été filtré, lavé avec beaucoup d'eau distillée pour éliminer les oligomères et autres impuretés non polymères puis séché à température ambiante pendant 48 h. Les matériaux résultants nommés PDDS@TiO₂ (5%), PDDS@TiO₂ (10%) and PDDS@ TiO₂ (15%) [14].

II.4 Techniques de caractérisation et appareillages

II.4.1 Diffraction à 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) [15, 16].

II.4.1.a Principe

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.

Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg:

$$n.\lambda = 2 d \sin\theta \quad (1)$$

où :

n : l'ordre de la réflexion,

λ : la longueur d'onde du faisceau,

d : la distance entre les plans de diffraction,

θ : l'angle de Bragg.

L'espacement d est généralement calculé en utilisant l'équation de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

La taille moyenne (D) des nanoparticules du système nanocomposites a été calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos \theta} \quad (3)$$

Où

λ : est la longueur d'onde (0,15406 nm);

k : est la constante (0.9);

β : est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction;

θ : est la position du pic DRX grand angle [17].

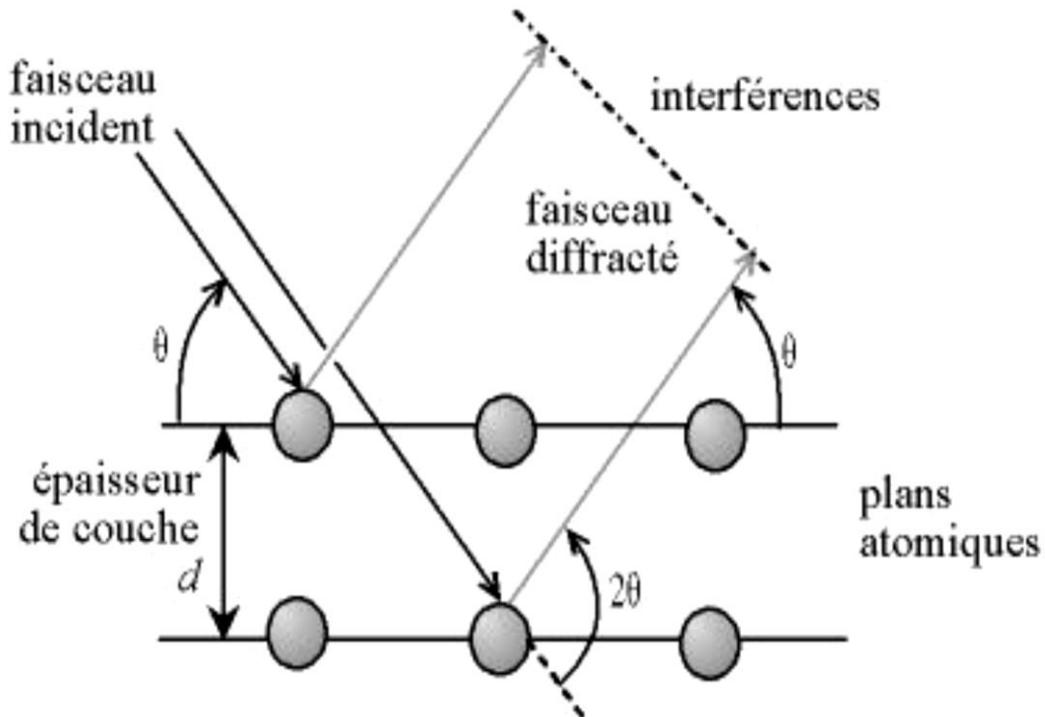


Figure II.1 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [18].

La Figure II.1 montre le schéma du principe d'un diffractomètre. L'identification des phases existantes est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée JCPDS Card. Chaque diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'un composé donné. Donc les intensités et les positions angulaires des raies sont propres au matériau. La position angulaire (θ) des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg.

II.3.4.b Appareillage :

Des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés pour analyser la composition des phases des nanocomposites synthèses avec un appareil de instrument CCD-Apex de Bruker utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ avec un pas de $0,02^\circ$ dans la gamme de 2 à 60° où la longueur d'onde $\lambda=1,5404 \text{ \AA}$.



Figure II.2 L'équipement Bruker CCD-Apex.

II.4.2 Spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'un des outils les plus classiques de l'étude des phénomènes d'adsorption des polymères, dans la mesure où le polymère et/ou la surface possèdent des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infrarouge et participent aux interactions. Cette technique donne des informations concernant les structures et les conformations, particulièrement l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels du polymère /ou à la surface. En plus c'est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons.

II.4.2.a principe

L'échantillon absorbe une partie du rayonnement polychromatique qui a été envoyé, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident. Une variation du moment dipolaire produite lors de l'interaction du champ électromagnétique du rayonnement avec les charges électriques de la molécule.

Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction crée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [19].

La transition entre deux niveaux vibrationnels de la molécule introduit une fréquence qui dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [20].

II.4.2.b Appareillage

L'appareil de mesure est un "spectromètre à transformée de Fourier". Il projette sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau est absorbé et les intensités de cette absorption.

Les spectres FTIR ont été enregistrés dans la gamme de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Bruker, Inc. modèle alpha.

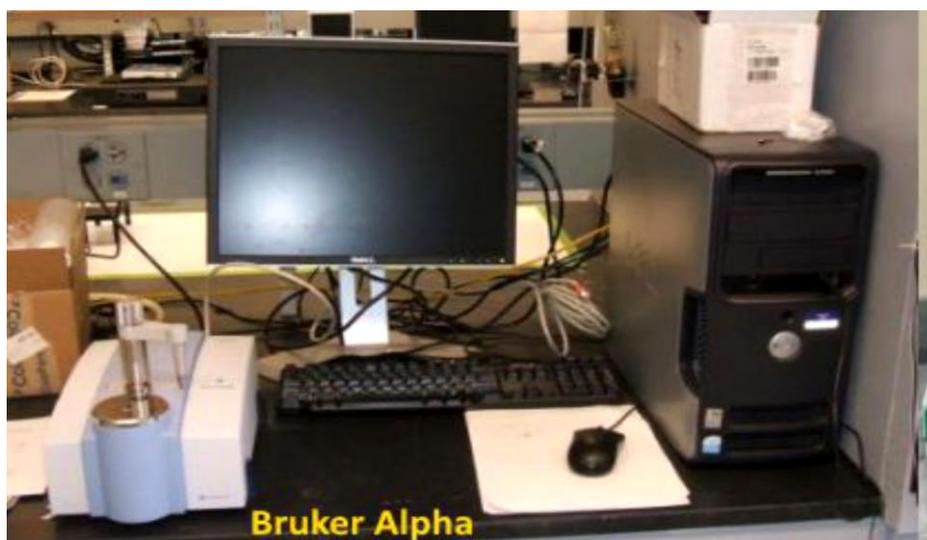


Figure II.3 Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier « Bruker Alpha ».

II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Elle permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro et nanométrique. Dans le domaine des nanocomposites, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice [21].

II.4.3.a principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails "l'effet profondeur" impossibles à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons monocinétiques balaye la surface de l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules et des rayonnements qui permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie et la composition chimique. Dans un MEB, on s'intéresse principalement aux électrons secondaires, aux électrons rétrodiffusés et aux rayons X (Figure. II.4) [22].

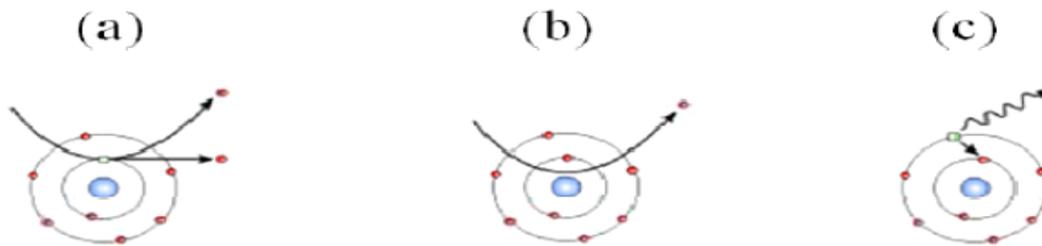


Figure II.4 Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c) [23].

- Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (choc inélastique), provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé « électron secondaire » (Secondary Electron) et donne une information topographique de l'échantillon (Figure II.4a).

- Les « électrons rétrodiffusés » (Back Scattered Electron) sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec les atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ils donnent ainsi une information qualitative sur la nature chimique des éléments présents dans un échantillon : plus le numéro atomique de l'électron d'un atome est élevé, plus il apparaîtra clair et brillant sur l'image finale (Figure II.4b).

- Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut également être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire en émettant un photon X : un électron d'une couche supérieure vient combler la

lacune créée par l'électron éjecté avec émission d'un photon X caractéristique de la transition (Figure II.4c) [23].

II.4.3.b Appareillage

Dans cette étude, l'observation par le MEB a été utilisée pour analyser PDDS et ces nanocomposites, afin de visualiser sa morphologie à l'aide d'un équipement de type « tabletop microscope, model (TM-1000) ».



Figure.II.5 Microscopie électronique à balayage « tabletop microscope, model (TM-1000) ».

II.4.4 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont pas séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

II.4.4.a principe

Dans ce spectromètre, deux lampes, une lampe au deutérium pour l'UV (200- 340 nm) et une lampe au tungstène pour le visible (340-900 nm), sont utilisées pour balayer la gamme spectrale de l'UV au visible. Le rôle du monochromateur est d'extraire du rayonnement polychromatique émis par la source un rayonnement monochromatique dont la longueur d'onde est modulée par rotation du réseau de diffraction. Le faisceau à la sortie du monochromateur est alors divisé en deux faisceaux de même intensité, l'un traversant la référence (I_0) et l'autre l'échantillon (I). Le détecteur (un photomultiplicateur) convertit le signal optique en signal électrique qui est ensuite traité par ordinateur (logiciel Cary Software). Les spectres UV-visible obtenus présentent l'absorbance ($\log I_0/I$) en fonction de la longueur d'onde (200-900 nm) [24].

La Figure II.6 présente le principe de fonctionnement de ce type de spectromètre.

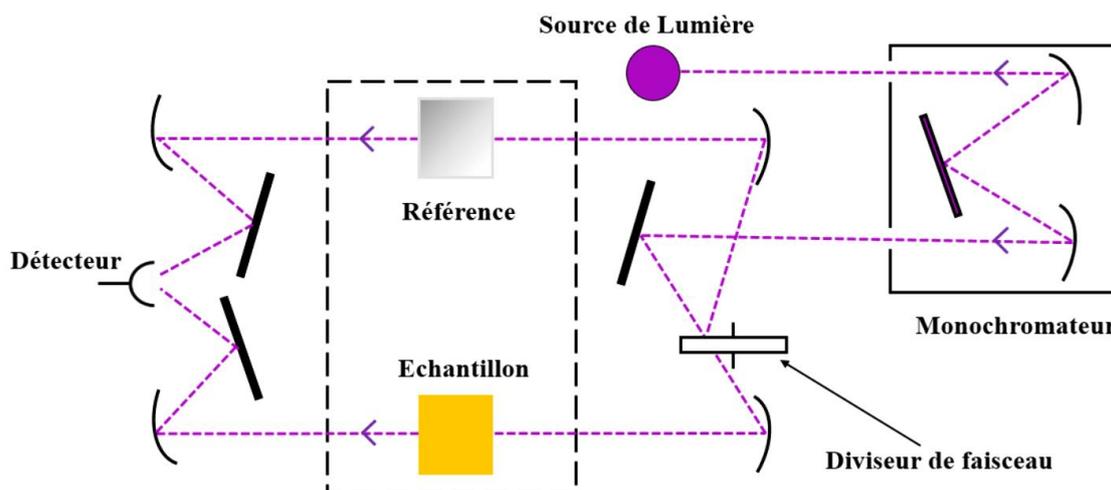


Figure II.6 Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau [25].

II.4.4.b Appareillage

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été obtenus dans la gamme de longueur d'onde 250-800 nm en utilisant un spectrophotomètre (Hitachi U-3000). La synthèse des matériaux ont été examinées immédiatement après leur dissolution dans le solvant diméthylformamide (DMF). Toutes les analyses ont été effectuées dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert (absorbance < 1.0).



Figure II.7 Spectrophotomètre UV-Vis Hitachi-U 3000.

II.4.5 Analyse texturale (méthode B.E.T)

L'analyse texturale par la méthode Brunauer, Emmet et Teller «B.E.T» est une technique importante à travers de laquelle on s'intéresse aux propriétés de surface des matériaux à savoir:

- La surface spécifique, qui est la somme de surfaces externe et interne, accessible à la molécule d'azote, rapportée à l'unité de masse (m^2/g).
- Le volume poreux, spécifique qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intra granulaires. (cm^3/g).

II.4.5.a principe

Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de l'azote en isotherme en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé qui est proportionnel à la surface spécifique recherchée ramenée à 1 g de catalyseur. Le volume V et la pression P sont liés par la relation suivante:

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C \times (P/P_0)}$$

P : pression d'adsorption à l'équilibre ; P_0 : pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption, V: volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre ; V_m : volume du gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire, C : Constante reliée au gaz adsorbé.

Cette formule est appliquée que dans des intervalles réduits de la pression relative ($0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$). En effet, à des faibles pressions la monocouche n'est pas complètement formée, tandis que pour les pressions élevées, les molécules adsorbées peuvent interagissent entre eux et le phénomène de condensation se produit [26].

Le tracé de l'équation précédente conduit à calculer les paramètres C et V_m à partir de l'ordonnée à l'origine et le coefficient angulaire de la droite. La valeur de V_m permet d'accéder à la surface spécifique du matériau par la relation suivante:

$$S_{BET} = \frac{V_m a N}{M}$$

Avec:

a : surface recouverte par une molécule d'azote adsorbée qui est de $15,8 \text{ \AA}^2$ [27] (valeur proposée par JOY en 1953).

N : nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$ molécule/mole.

M : volume molaire de l'azote vapeur ($22,4 \text{ l/mole}$).

Donc la surface spécifique du matériau exprimée en m^2/g est :

$$S_{BET} = 4,25 \cdot V_m; \quad \text{où } V_m \text{ en } \text{Cm}^3/\text{g}.$$

II.4.5.b Appareillage

Les mesures de surface et de porosité BET ont été effectuées à l'aide d'un instrument (Quantachrome, Autosorb-6). Les données ont été obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption/ désorption d'azote à la température d'ébullition du N_2 liquide (77 K).

La surface BET a été calculée en supposant une section de $0,162 \text{ nm}^2$ pour la molécule d'azote. Le calcul de la distribution de taille mésoporeuse a été effectué en appliquant la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett, Joyner, Halenda, 1951) à la branche de désorption des isothermes en utilisant l'équation de Halsey (Halsey, 1948).



Figure II.8. Instrument de mesure de la surface spécifique par B.E.T.

II.4.6 Analyse thermogravimétrie ATG

II.4.6.a principe

Analyse thermogravimétrie consiste à suivre la perte de masse d'un produit tout au long d'un cycle température. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo-balance dont le principe est basé sur l'équilibre d'un fléau entre la masse de départ (le zéro) et la masse variant au cours du temps. Tout basculement de ce fléau lié à une perte de masse détecté par une source lumineuse infrarouge et deux photodiodes. Un courant électrique, directement proportionnel à la perte de masse est alors imposé pour rétablir l'équilibre du fléau. Sous un flux d'azote. La méthode expérimentale la plus courante est celle qui consiste à faire croître la température de l'échantillon de façon linéaire avec le temps et à enregistrer l'évolution de la masse de l'échantillon. Généralement, le pourcentage de masse ainsi que la dérivée de la masse en fonction de la température sont représentés en fonction de cette température [28].

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour :

- Evaluer la stabilité thermique des différentes séries de nanocomposites préparés dans cette étude, afin d'étudier l'influence du taux de chargement sur la dégradation thermique des matrices polymères. Cependant, les niveaux de stabilité thermique mesurés pour les nanocomposites de chaque série comparés avec la stabilité de la matrice vierge dans les deux environnements, air et azote.
- Mesurer la température de dégradation.

II.4.6.b Appareillage

Toutes les analyses ATG ont été réalisées avec un instrument (Q500 TA) analyseur, avec des échantillons de 10 mg subissant une augmentation de température ambiante à 900 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère d'azote.

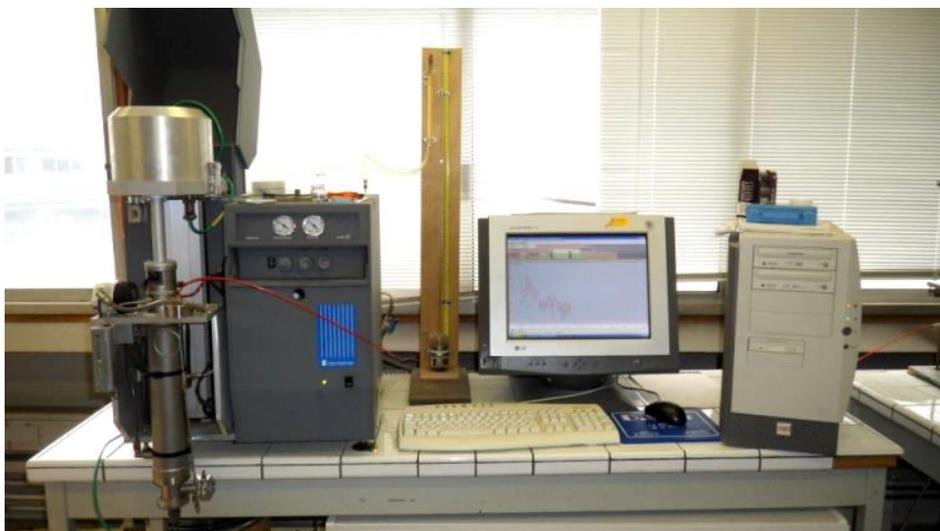


Figure II.9 Instrument thermogravimétrique (Q500 TA).

II.4.7 La voltammogramme cyclique

II.4.7.a principe

Le voltamètre cyclique ou la voltammogramme cyclique est une méthode électrochimique la plus efficace pour la caractérisation des réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage est généralement un montage à trois électrodes.

Le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique avec une vitesse, après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques.

Si le balayage est suffisamment rapide le produit aussi formé à l'aller et encore présent au balayage retour et peut se réduire on enregistre donc sur le voltammogramme les courbes de polarisations anodique et cathodique (dites voltammogramme cyclique) [29].

La rapidité de la vitesse de balayage donne une bonne résolution et reproductibilité des résultats car l'allier et le retour nettoient la surface de l'électrode de travail. Cette méthode permet d'identifier :

- Les espèces adsorbées ;
- Les produits intermédiaires.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont données sur la Figure II.10.

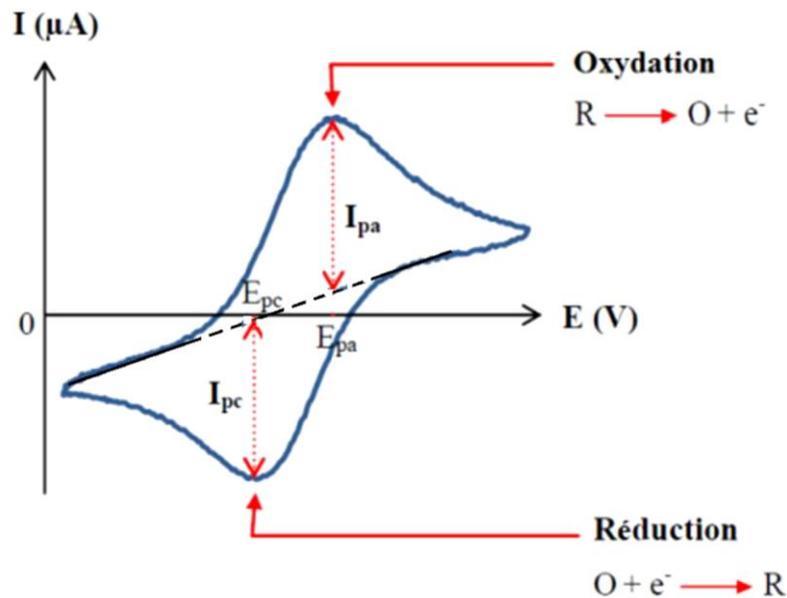


Figure II.10 Profil courant-potential typique pour un voltammogramme cyclique [30].

I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique ;

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique ;

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique ;

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.4.7.b Appareillage

La caractérisation électrochimique pour notre produits a été réalisée à l'aide d'une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes et Bio-logicpotentiostat / galvanostat SP-150. L'électrolyte utilisé était acide sulfurique H_2SO_4 1M (ou une solution mixite de l'éthanol et NaOH). L'électrode de carbone vitreux (électrode de travail) a été polie avec le kit de polissage BASi suivi d'un lavage avec eau ultra pure. Une électrode de platine était utilisée comme contre-électrode et une électrode à hydrogène réversible immergée dans le même

fonctionnement électrolyte comme électrode de référence. La voltamétrie cyclique était enregistré à une vitesse de balayage de 50 mV/s en utilisant une plage de potentiel de 0,10 V à 1,00 V.

Pour la fabrication d'électrodes de travail, les polymères étaient d'abord traités dans le solvant N, N-diméthylformamide (DMF). Ensuite, une goutte de la solution résultante a été placée sur l'électrode de carbone vitreux (0,07 cm² de surface géométrique) et déchargé dans l'air sous une lampe infrarouge pour éliminer le solvant [30].

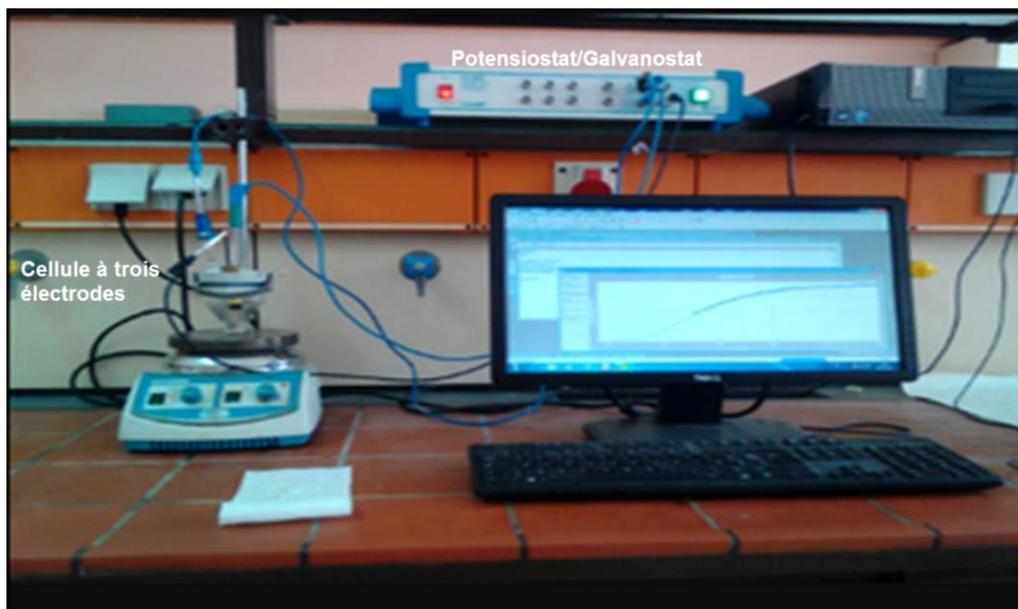


Figure II.11 Montage expérimental utilisé pour les tests électrochimiques.

II.4.8 Caractérisation mécanique (essais de traction)

L'essai de traction vise à connaître la contrainte dans un matériau en fonction de la déformation qu'il subit. On accède également par conséquent à la limite élastique, au module d'Young et à la résistance mécanique du matériau.

II.4.8 .a Principe

L'essai de traction consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte (charge) unidirectionnelle en imposant une vitesse de traction, et à mesurer l'allongement ΔL . L'éprouvette comprend une section constante S_0 et la longueur initiale de la section avant étirement est de L_0 . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S , ce qui permet de les fixer par la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette et l'autre

extrémité est fixée à une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande hydraulique. On impose une contrainte à l'éprouvette et on enregistre la déformation correspondante [31].

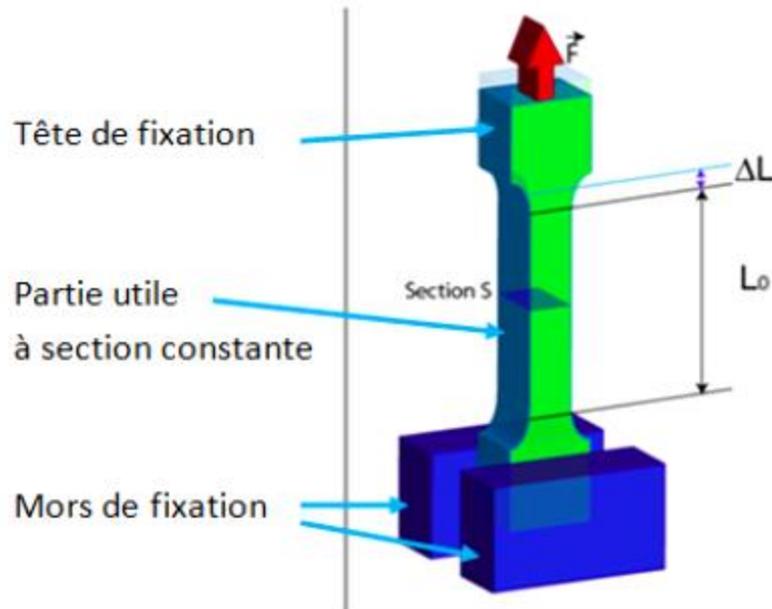


Figure II.12 Principe de l'essai de traction.

Les propriétés en traction (module de Young, déformation, contrainte et travail à la rupture et au seuil d'écoulement) sont évaluées à partir des courbes contrainte-déformation. Cette courbe contient 3 régions (Figure II.13):

- **OA** : domaine élastique à déformation réversible. Cette région permet de calculer la constante élastique du matériau : Le module de Young E . Le point **A** marque la limite du domaine élastique;
- **AB** : domaine de déformation permanente homogène ou de déformation plastique répartie; le point **B** se situe à charge maximale et au début de la striction et définit la résistance à la traction notée R_m ;
- **BC** : domaine de striction ou de déformation plastique localisée ; **C** : point de rupture de l'éprouvette qui nous donne l'information sur l'allongement à la rupture.

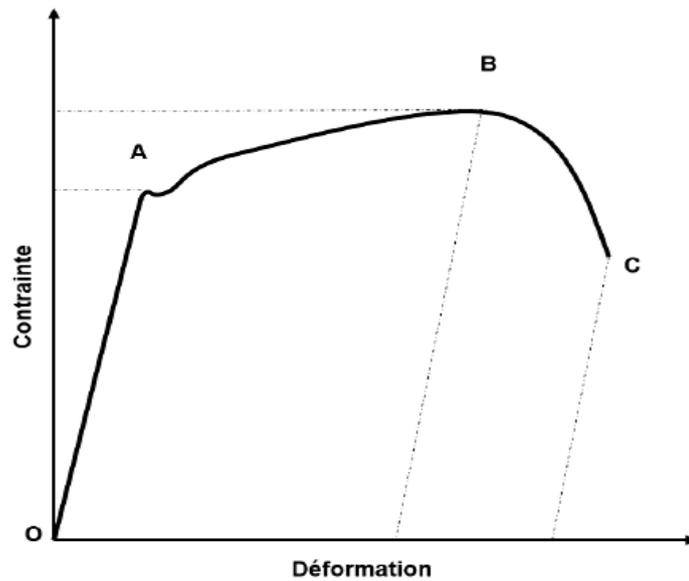


Figure II.13 Allure de la courbe conventionnelle de traction [32].

II.4.8.b Appareillage

Les propriétés mécaniques en traction ont été menées sur une machine d'essais mécaniques (Lloyd LR/10KN). La vitesse de déplacement de la traverse mobile (vitesse de l'étirement des échantillons) est de 5 mm/min. Les essais ont été effectués à la température ambiante selon la procédure décrite dans la norme ASTM D-638 (Des éprouvettes haltères de longueur partie calibrée (L_0) 80 mm et de section (S_0) $13 \times 4 \text{ mm}^2$ ont été obtenues par moulage par compression à 200 °C sur une presse hydraulique Davenport 25 ton).



Figure II.14 Machine de traction (Lloyd LR/10KN).

II.4.9 Chromatographie par perméation de gel GPC

II.4.9 .a Principe

La chromatographie par perméation de gel GPC ou chromatographie d'exclusion stérique (SEC) consiste à éluer une solution contenant des polymères à analyser sur un « tamis » qui va séparer les grosses molécules des petites. Ce « tamis » est un gel appelé phase stationnaire composé de particules de polystyrène fortement réticulés donc insoluble dans le solvant (phase mobile). Ces particules sont poreuses avec une distribution de la taille des pores de quelques dizaines d'Angstrom à quelques milliers d'Angstrom qui permettent de séparer les macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elles sont conditionnées dans des colonnes. Les plus grosses molécules, qui occupent le plus grand volume, ne peuvent pénétrer que dans les pores de grande taille. Au contraire, les molécules de plus petites tailles peuvent aisément pénétrer à l'intérieur d'une plus large gamme de pore en taille et parcourent ainsi un chemin beaucoup plus long. Ce qui entraîne qu'en sortie, les grosses molécules sont éluées en premier puis les moyennes molécules et enfin les oligomères.

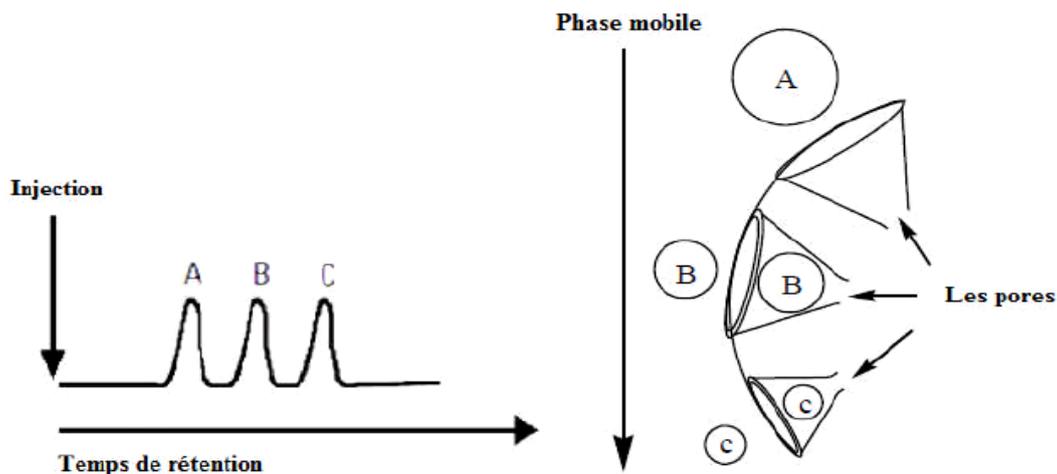


Figure II.15 Mécanisme de la séparation dans la colonne GPC [33].

À la sortie de la colonne, les composants sont analysés par un détecteur qui est un réfractomètre différentiel qui mesure la différence d'indice de réfraction entre la référence qui est le THF et l'échantillon pour produire des signaux proportionnels à la concentration en polymère. Le fonctionnement de l'appareil de GPC peut être schématisé de la manière suivante :

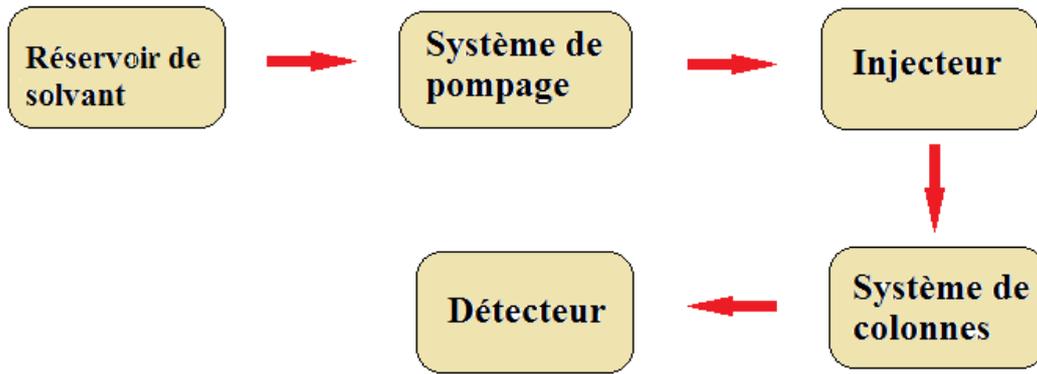


Figure II.16 Dispositif schématique d'un appareil GPC.

La détermination du poids moléculaire est la fonction principale d'une colonne GPC.

On caractérise un chromatogramme par certains paramètres indiqués ci-dessous (Figure II.17).

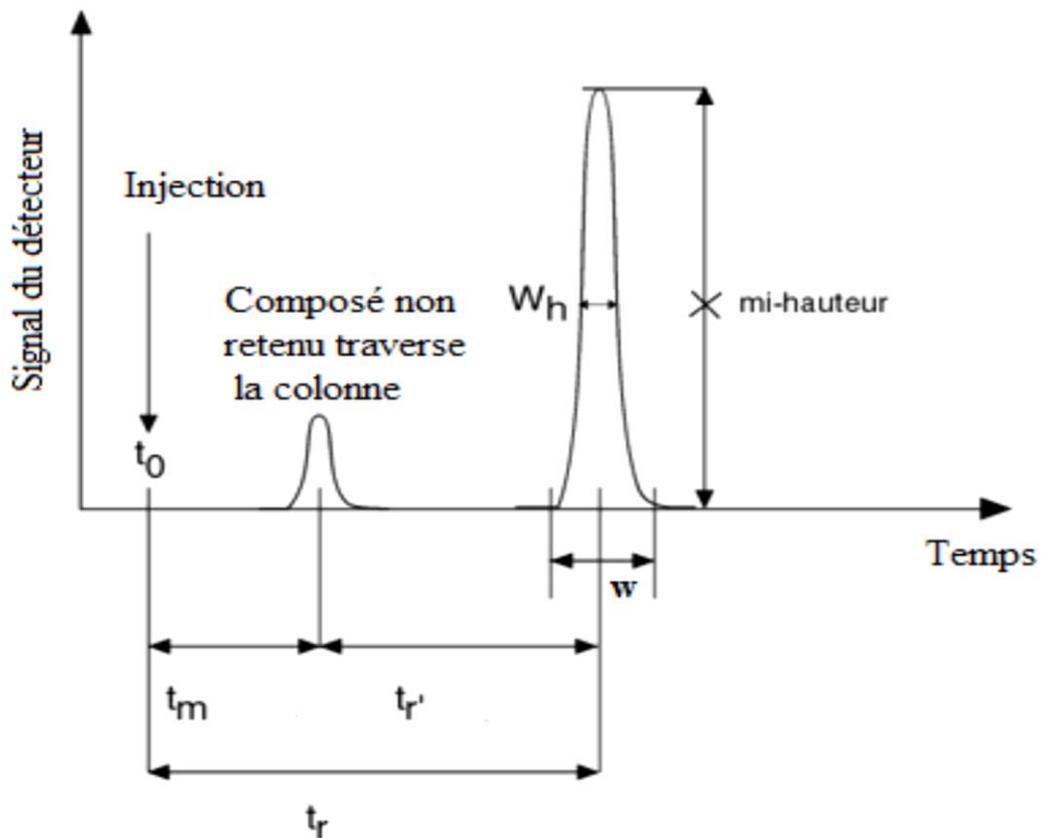


Figure II.17 Grandeurs caractéristiques d'un chromatogramme [34].

Avec

W : Largeur du pic.

W_h : Largeur du pic à mi-hauteur

➤ **Le temps mort t_m**

Le temps mort t_m , est le temps qu'un constituant non retenu par la phase stationnaire sort de la colonne ou bien, le temps mis par la phase mobile pour parcourir le trajet entre l'entrée et la sortie de la colonne.

➤ **Le temps de rétention t_r**

Le temps de rétention t_r , représente le temps écoulé entre l'instant de l'injection t_0 et le maximum du pic du composé élué affiché sur le chromatogramme, il est indépendant de la quantité d'échantillon injectée, mais Il est fonction de la nature et la vitesse de la phase mobile.

➤ **Le temps de rétention réduit t_r'**

Le temps de rétention réduit t_r' (corrige), c'est la différence entre le temps de rétention et le temps mort. $t_r' = t_r - t_m$ [34].

➤ **Le facteur de rétention**

Le facteur de rétention (facteur de capacité), k' , exprime le rapport de la quantité de soluté dans la phase stationnaire par rapport à la quantité de soluté dans la phase mobile. Ce facteur est adimensionnel. Il peut-être écrit au temps de rétention par l'expression suivante :

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

Les faibles valeurs de facteur de rétention indiquent que les composés sont peu retenus, et fortement retenus pour des valeurs élevées de k' .

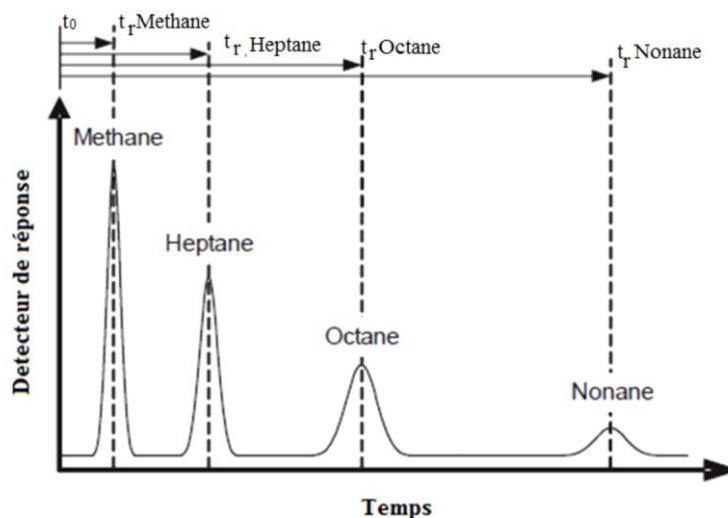


Figure II.18 Exemple de temps de rétention des chaînes de n-alcanes [34].

II.4.9.b Appareillage

Les valeurs de masse moléculaire moyenne ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC, Agilent, 1100) en utilisant le DMF comme éluant. Nous avons pris comme standard le Polystyrène standard, 0.25 g dans 100ml d'éluant.

L'échantillon PDDS@TiO₂ (0.2 g) est mélangé à 100 ml d'éluant, et la longueur d'ondes $\lambda=325\text{nm}$. La colonne est de type GPC (Stygel 5 μm 300*4.5 nm. A l'ambient), le volume a injecté est de 50 μl et le débit est $Q=1\text{ml/min}$ ($p=5.7\text{Mpa}$).

II.4.10 Fluorescence des rayons X (FRX)**II.3.10 .a Principe**

La spectroscopie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière. Elle permet la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative, c'est-à-dire de déterminer la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans l'échantillon.

Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes. Ces interactions conduisent à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique, qui va permettre d'identifier les atomes étudiés (aspect qualitatif). La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quantifier la composition centésimale de l'échantillon analysé (aspect quantitatif) [35].

II.4.10.b Appareillage

L'analyse par fluorescence X (FRX) a été utilisée pour examiner la composition élémentaire des montmorillonites et montmorillonites modifiés par les ions de nickel et cobalt. Les analyses par FRX ont été effectuées à l'aide d'un appareil de marque Bruker AXS Microanalysis ; les valeurs ont été réalisées dans une purge de gaz He.

Références bibliographiques

- [1] Essoussi, H., & Barhoumi, H. Electroanalytical application of molecular imprinted polyaniline matrix for dapsons determination in real pharmaceutical samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, vol. 818, p. 131-139.
- [2] Chaves, L. L., Silveri, A., Vieira, A. C., Ferreira, D., Cristiano, M. C., Paolino, D., Marzio, L. D., Lima, S. C., Reis, S., Sarmento, B., & Celia, C. pH-responsive chitosan based hydrogels affect the release of dapsons: design, set-up, and physicochemical characterization. *International journal of biological macromolecules*, 2019, vol. 133, p. 1268-1279.
- [3] Farouk, A., & Salman, S. Dapsons and doxycycline could be potential treatment modalities for COVID-19. *Medical hypotheses*, 2020, vol. 140, p. 109768.
- [4] Manisankar, P., Vedhi, C., Selvanathan, G., & Somasundaram, R. M. Electrochemical and electrochromic behavior of novel poly (aniline-co-4, 4'-diaminodiphenyl Sulfone). *Chemistry of materials*, 2005, vol. 17, no 7, p. 1722-1727.
- [5] Sanmugam, A., Jeyaraman, A. R., Venkatesan, S., Paramasivam, M., Kim, H. S., & Vikraman, D. A one-pot chemical route to prepare poly 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone-zirconium dioxide/cerium dioxide hybrid nanocomposites for improved capacitance properties. *Materials Letters*, 2019, vol. 249, p. 5-8.
- [6] HO, Ya-Hui, PERIASAMY, Arun Prakash, et CHEN, Shen-Ming. Photoelectrocatalytic regeneration of NADH at poly (4, 4'-diaminodiphenyl sulfone)/nano TiO₂ composite film modified indium tin oxide electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, vol. 156, no 1, p. 84-94.
- [7] Malakul, P., Srinivasan, K. R., & Wang, H. Y. Metal adsorption and desorption characteristics of surfactant-modified clay complexes. *Industrial & engineering chemistry research*, 1998, vol. 37, no 11, p. 4296-4301.
- [8] Hotta, Y., Inukai, K., Taniguchi, M., Nakata, M., & Yamagishi, A. A clay self-assembled on a gold surface as studied by atomic force microscopy and electrochemistry. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no 25, p. 6697-6703.
- [9] Jayalakshmi, M., Palaniappa, M., & Balasubramanian, K. Single step solution combustion synthesis of ZnO/carbon composite and its electrochemical characterization for supercapacitor application. *International Journal of Electrochemical Science*, 2008, vol. 3, p. 96-103.
- [10] Byrappa, K., Subramani, A. K., Ananda, S., Rai, K. M., Sunitha, M. H., Basavalingu, B., & Soga, K. Impregnation of ZnO onto activated carbon under hydrothermal conditions and its photocatalytic properties. *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, no 5, p. 1355-1362.
- [11] Noh, M. W., & Lee, D. C. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization. *Polymer Bulletin*, 1999, vol. 42, no 5, p. 619-626.

- [12] Liang, L., Liu, J., & Gong, X. Thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide)- clay nanocomposites with enhanced temperature response. *Langmuir*, 2000, vol. 16, no 25, p. 9895-9899.
- [13] Kawashima, D., Aihara, T., Kobayashi, Y., Kyotani, T., & Tomita, A. Preparation of mesoporous carbon from organic polymer/silica nanocomposite. *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, no 11, p. 3397-3401.
- [14] Su, S. J., & Kuramoto, N. Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity. *Synthetic metals*, 2000, vol. 114, no 2, p. 147-153.
- [15] Guinier, André. X-ray crystallographic technology. Hilger and Watts, 1952.
- [16] Blundell, T. L., & Patel, S. High-throughput X-ray crystallography for drug discovery. *Current opinion in pharmacology*, 2004, vol. 4, no 5, p. 490-496.
- [17] Kovanda, F., Grygar, T., Dorničák, V., Rojka, T., Bezdička, P., & Jirátová, K. Thermal behaviour of Cu-Mg-Mn and Ni-Mg-Mn layered double hydroxides and characterization of formed oxides. *Applied clay science*, 2005, vol. 28, no 1-4, p. 121-136.
- [18] SHIRK, M. D. et MOLIAN, P. A. A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials. *Journal of Laser Applications*, 1998, vol. 10, no 1, p. 18-28.
- [19] Le Quéré, J. L., & Semon, E. Le couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. *Analisis Mag*, 1998, vol. 26, p. M40-M44.
- [20] VALDES, Leopoldo B. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 1954, vol. 42, no 2, p. 420-427.
- [21] Regourd, M., & Hornain, H. Applications de la microscopie électronique à balayage. *Revue des matériaux de construction*, 1975, no 693.
- [22] Paqueton, H., & Ruste, J. Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 2006, no P865v2.
- [23] Bouabida, Chahra. Synthèse et caractérisation de nanocomposites par polymérisation de la N-Ethylaniline et l'aniline avec différentes méthodes. 2017. Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli de Mascara.
- [24] Perkampus, H. H. *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media. 2013.
- [25] Yangui, Aymen. Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE).

[26] Salvador, F., Sánchez-Jiménez, C., Sánchez-Montero, M. J., & Salvador, A. A review of the application of the BET equation to experimental data: the C parameter. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, vol. 144, p. 379-386.

[27] Caillère, S., Hénin, S., & Rautueau, M. *Minéralogie des argiles: structure et propriétés physico-chimiques*. Paris : Masson, 1982.

[28] Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 2009, p. 241-317.

[29] Le Floch, F., Thuaire, A., Bidan, G., & Simonato, J. P. The electrochemical signature of functionalized single-walled carbon nanotubes bearing electroactive groups. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no 14, p. 145705.

[30] Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. Cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 1983, vol. 60, no 9, p. 702.

[31] G'Sell, C., Hiver, J. M., Dahoun, A., & Souahi, A. Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point. *Journal of materials science*, 1992, vol. 27, no 18, p. 5031-5039.

[32] Belotteau, J. *Comportement et rupture d'un acier au carbone-manganèse en présence de vieillissement sous déformation*. 2009. Thèse de doctorat. Ecole Centrale Paris ECP.

[33] Semdani, Fatima. *Élaboration et caractérisation des matériaux à base de polymères et cristaux liquides*. 2014. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.

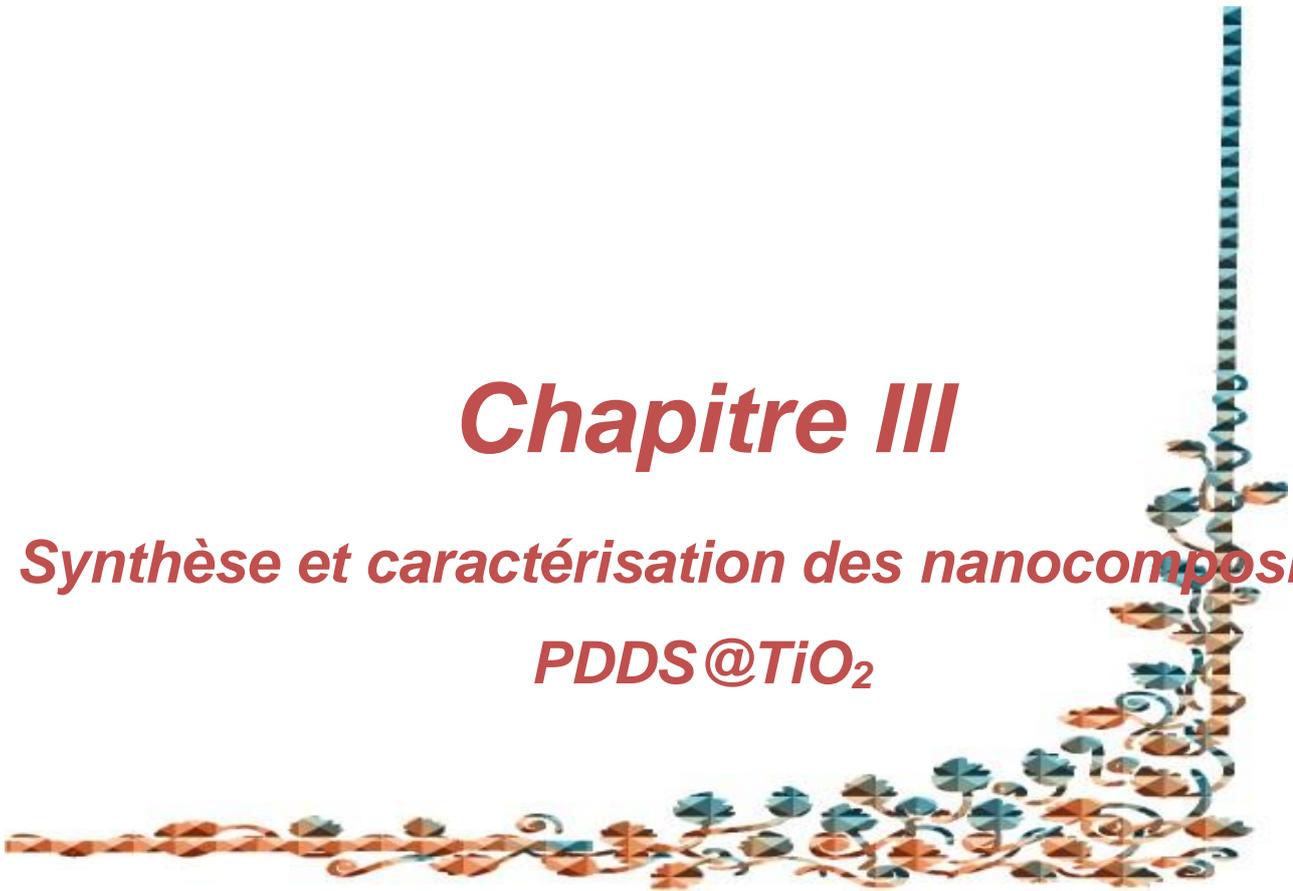
[34] Aantar, Bouhank. *Etude de quelques modèles pour le calcul des densités énergétiques des sites d'adsorption en utilisant la chromatographie gazeuse inverse*. 2019. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif 1.

[35] Clanet, F., & Deloncle, R. Colonne chromatographique pastillable pour la détermination d'éléments traces par spectrométrie des rayons-x de fluorescence sur résine chélatante: Compressible chelating resin column for the determination of trace elements by x-ray fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1980, vol. 117, p. 343-348.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des nanocomposites

PDDS@TiO₂



Introduction

Au cours des dernières décennies, le développement de matériaux hybrides organiques/inorganiques à l'échelle nanométrique a fait l'objet d'un grand intérêt en raison de leur variété d'applications, telles que les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [1], les batteries, revêtements antistatiques, capteurs, diodes électroluminescentes (LED), inhibiteurs de corrosion, blindage électromagnétique, piles à combustible et applications biomédicales [2–4].

De manière générale, l'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées (mécaniques, thermiques, électriques et optiques) ou nouvelles (effet ignifuge ou barrière). Une grande variété de nanoparticules a été étudiée pour améliorer les propriétés des polymères en vue de leurs applications. Les nanoparticules ont été largement étudiées pour leur éventuelle application dans le développement de matériaux multifonctionnels. Le concept d'hybridation des propriétés des polymères intrinsèquement conducteurs et des oxydes métalliques pour former un matériau unique (avec les propriétés non seulement la somme des contributions individuelles) est une vieille stratégie bien connue [5].

Parmi les divers oxydes métalliques, le dioxyde de titane TiO₂ a fait l'objet d'une attention considérable en raison de sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, sa grande résistivité électrique, son excellente résistance à l'usure, sa grande surface spécifique, sa grande capacité d'adsorption et son inertie chimique importante, sa bonne stabilité chimique et thermique. Le dioxyde de titane TiO₂ est employé dans de nombreux domaines industriels, il est couramment utilisé en tant que catalyseur, support de catalyseur, anodes pour les cellules solaires, la production d'hydrogène, capteur de gaz, commutateurs optoélectroniques, détection chimique, dispositifs électrochromes et dispositifs optoélectroniques [6, 7].

Dans ce chapitre, on a étudié la synthèse des nanocomposites utilisant le dioxyde de titane TiO₂ comme renfort, les nanocomposites: PDDS@TiO₂ avec différentes masses de TiO₂ (5%, 10% et 15%) ont été préparés par la polymérisation oxydative in situ par le persulfate d'ammonium APS et ont été dopé par l'acide chlorhydrique. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par FTIR, UV-visible, DRX, BET, GPC, MEB et ATG. Leurs comportements mécaniques ont été étudiés par des tests de résistance à la traction et leur propriété électrochimique a été analysée par la voltamétrie cyclique.

III.1. Synthèse des nanocomposites PDDS@TiO₂

Les synthèses sont effectuées à température 0-5 °C avec un rapport de fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1. La Figure.III.1 présente un résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS@TiO₂.

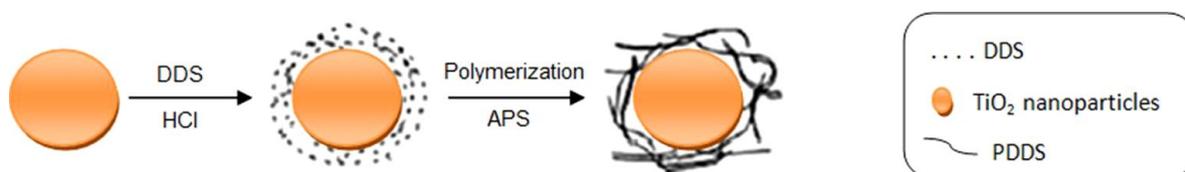


Figure III.1 Résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS@TiO₂.

Etant donné que la charge de surface de TiO₂ est positive dans des conditions acides, une quantité de Cl⁻ est adsorbée sur la surface des nanoparticules pour compenser les charges positives. Dans les mêmes conditions acides, les monomères DDS sont convertis en ions cationiques de TiO₂. Ceci conduit à des interactions électrostatiques entre les anions et les ions cationiques de TiO₂ adsorbés. Le mécanisme proposé pour la formation de PDDS@TiO₂ est représenté dans la Figure.III.2. De plus, les conditions des produits synthétisés dans cette partie sont présentées dans le tableau III.1.

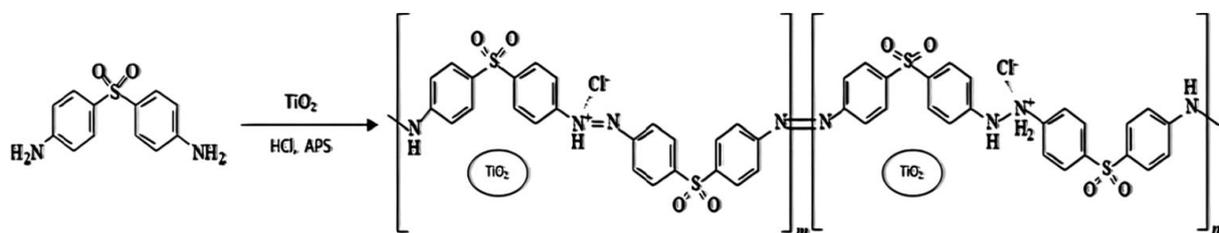


Figure III.2 Le mécanisme proposé pour la formation de PDDS@TiO₂.

Tableau III.1 Conditions des réactions pour les synthèses de PDDS@TiO₂.

| Produit | Température °C | Rapport molaire (Oxydant:Monomère) | Temps de Réaction (H) | dopant | Masse de renfort (g) |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------|-------------------------------|
| PDDS@TiO ₂ (5%) | 0-5 | (1 : 1) | 24 | HCl | 0.5 |
| PDDS@TiO ₂ (10%) | 0-5 | (1 : 1) | 24 | HCl | 1 |
| PDDS@TiO ₂ (15%) | 0-5 | (1 : 1) | 24 | HCl | 1.5 |

III.2. Caractérisation des nanocomposites PDDS@TiO₂

III.2.1 Propriétés texturales

L'isotherme d'adsorption/désorption N₂ pour les composites PDDS et PDDS@TiO₂ est illustrée à la Figure III.3. Tous les échantillons présentent des isothermes typiques de type IV avec des boucles d'hystérésis à une pression relative élevée ($P/P_0 = 0,95$), indiquant la propriété mésoporeuse des nanocomposites. En comparant les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote du PDDS et PDDS@TiO₂, on remarque que les surfaces BET (S_{BET}) et les volumes des pores (V_{tot}) des composites PDDS@TiO₂ ont augmenté avec l'augmentation du rapport massique de TiO₂ dans nanocomposites (tableau III.2). Cette augmentation pourrait être expliquée par l'incorporation de TiO₂ dans la chaîne PDDS qui peuvent se trouver une bonne capacité d'adsorption, conduisant à la formation de sites plus adsorbants. Enfin, on peut conclure que les nanocomposites PDDS@TiO₂ ont une meilleure capacité d'adsorption que le PDDS pur [8, 9].

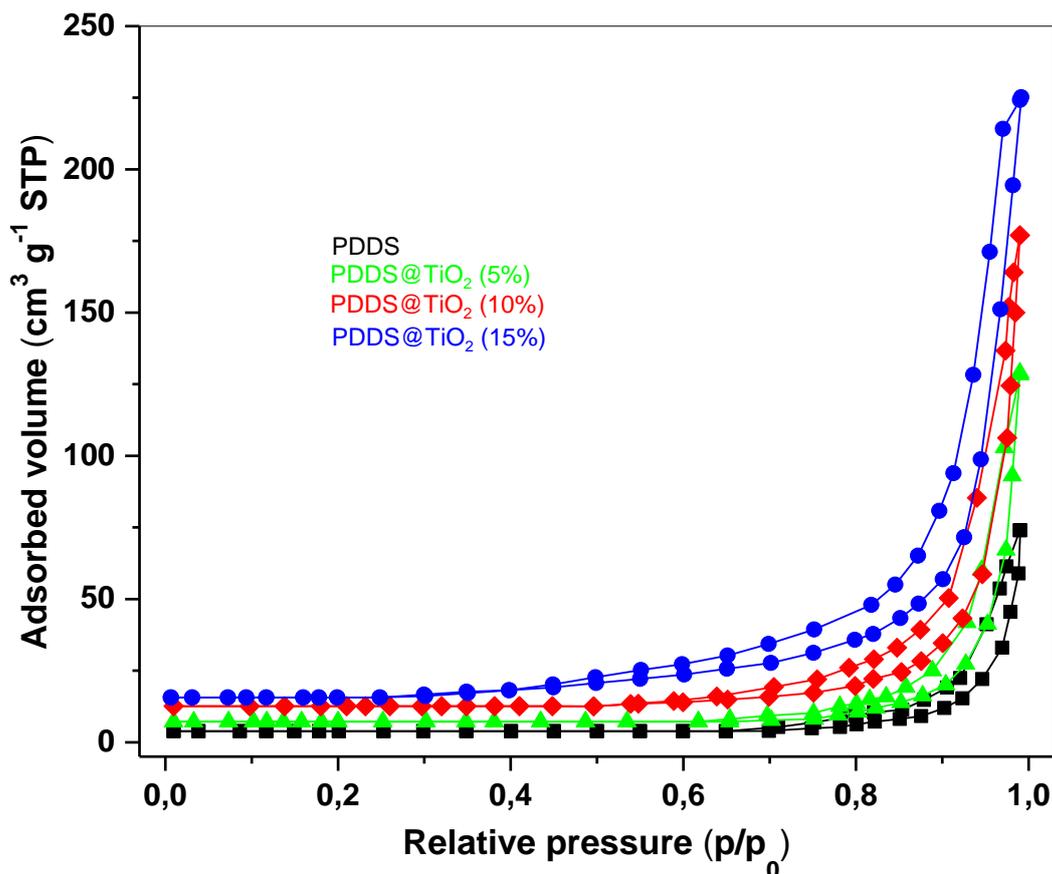


Figure III.3 Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ de PDDS et nanocomposites PDDS@TiO₂.

Tableau III.2 Propriétés texturales de PDDS et nanocomposites PDDS@TiO₂ déterminées à partir des isothermes d'adsorption de N₂.

| Produit | PDDS | PDDS@TiO ₂ | | |
|---------------------------------------|-------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | (5% de TiO ₂) | (10% de TiO ₂) | (15% de TiO ₂) |
| S _{BET} (m ² /g) | 20.62 | 31.42 | 40.02 | 52.36 |
| V _{tot} (cm ³ /g) | 0,091 | 0,122 | 0.162 | 0.237 |

III.2.2 Analyse par Spectroscopie IR

Les spectres FTIR du TiO₂, PDDS et PDDS@TiO₂ obtenus sont présentés dans la (Figure III.4), pour le TiO₂, la bande observée à 3395 cm⁻¹ est attribuées aux vibrations du groupe hydroxy de -OH. Les bandes à environ 1628 cm⁻¹ et 660 cm⁻¹ sont respectivement assignées aux vibrations d'étirement du Ti-OH et du Ti-O [10, 11].

Dans le spectre FTIR du PDDS, les pics observés à 3389 cm⁻¹ et 1618 cm⁻¹ sont respectivement attribués aux vibrations d'étirement et de flexion N-H du groupe imino (C=N). Ces bandes d'absorption indiquaient la participation du groupe NH au PDDS. Les bandes à 1571 cm⁻¹ et 1492 cm⁻¹ peuvent être associés à des étirements C=C des cycles quinoïdes et benzénoïdes. Les bandes à environ 1150 cm⁻¹ et 1293 cm⁻¹ peuvent être liées à des vibrations d'étirement du groupe sulfonique C-SO₂-C, symétriques et asymétriques. En particulier, la bande à 820 cm⁻¹ correspond à des vibrations de flexion hors plan C-H [12, 13].

Cependant, toutes les bandes PDDS concernant les étirements N-H, C=N, C=C des cycles quinoïdes et benzénoïdes, C-SO₂-C (groupe symétrique et asymétrique), C-C et la flexion hors plan de C-H ont été clairement observées dans les trois nanocomposites synthétisés. En outre, on peut observer que les bandes pour C=C et C=N sont toutes déplacées vers des nombres d'onde plus élevés en raison de la forte interaction entre la chaîne PDDS et les nanoparticules de TiO₂. Ces résultats indiquent la formation de nanocomposites [14].

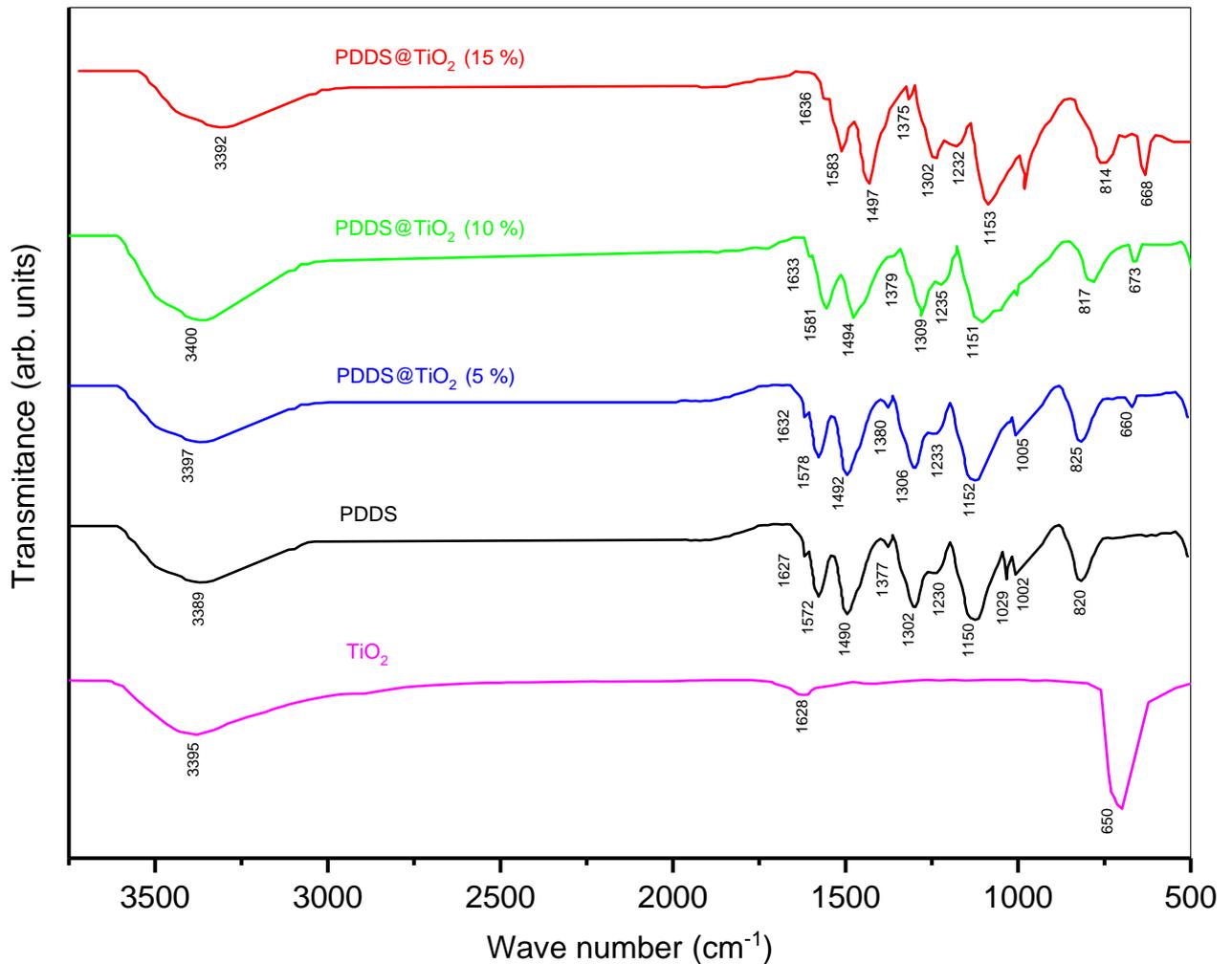


Figure III.4 Spectres d'adsorption FT-IR de TiO₂, PDDS et PDDS@TiO₂.

III.2.3 Analyse par Diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX de TiO₂, PDDS et PDDS@TiO₂ ont été montrés dans la (Figure III.5) et dans le Tableau III.3. Les pics de diffraction observés dans le diagramme DRX de PDDS a indiqué la nature cristalline inférieure du polymère.

Le diagramme DRX de TiO₂ représente les pics cristallins à valeurs 2θ de 25.5°, 37.9°, 48.1°, 53.9°, 55.2°, 62.7°, 68.9°, 70.3° et 75.0° correspondent à (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) plan de l'anatase TiO₂, respectivement.

En comparant les résultats de TiO₂ et avec les nanocomposite PDDS@TiO₂, les pics de diffraction des nanoparticules TiO₂ sont également observés dans les diagrammes DRX du nanocomposite PDDS@TiO₂. Cependant, ces pics sont légèrement déplacés vers un angle plus petit (tableau III.3). Ces résultats montrent l'interaction entre les nanoparticules TiO₂ et

les chaînes moléculaire des polymères due à l'adsorption des chaînes moléculaires des polymères sur la surface des nanoparticules TiO₂ [15, 16].

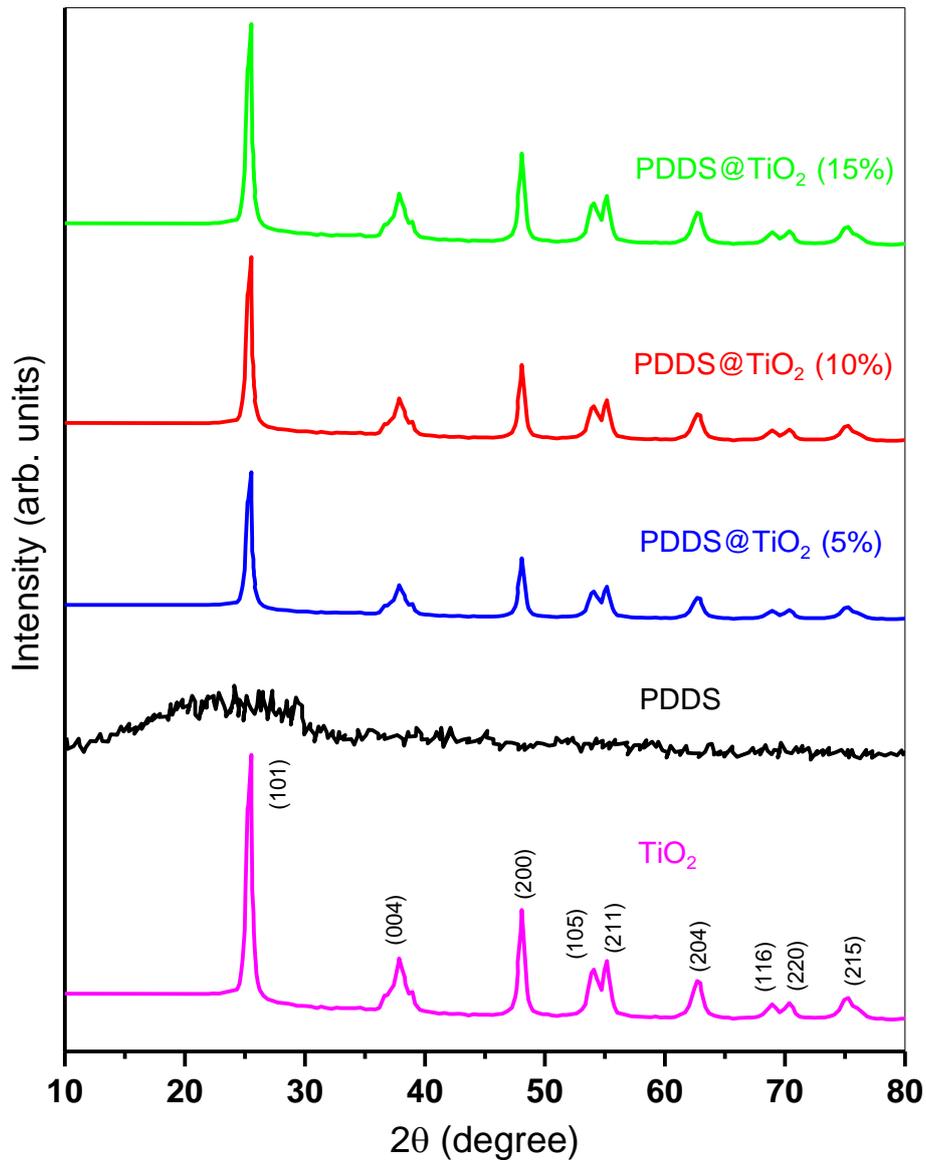


Figure III.5 Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules TiO₂, PDDS et PDDS@TiO₂ avec différentes charges de TiO₂.

La valeur de l'espacement (espacement d) est calculée par la formule de Bragg (éq : 1).

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

Où :

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction.

Enfin, les tailles moyennes des cristallites (D) peuvent être déterminées à partir de l'analyse des spectres DRX par la formule de Debye-Scherrer. (éq : 2).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Avec :

D : taille moyenne des cristallites en volume.

k : constante de Scherrer a été considérée comme étant de 0,9 dans ce contexte.

λ : longueur d'onde.

β : taille est l'élargissement de la ligne à la moitié du maximum FWHM (radian).

De plus, les données DRX des nanomatériaux sont présentées dans le tableau III.3. Les tailles des cristaux suggèrent la formation de matériaux hybrides dans la gamme de 15.66 nm à 20.23 nm [17].

Tableau III.3 données DRX des nanomatériaux, de l'espacement d, de l'angle de Bragg, de la taille des cristaux et du FWHM des pics les plus significatifs pour TiO₂ et PDDS@TiO₂.

| Echantillons | Plane peaks | angle de Braggs (2 θ) | d-spacing (Å) | FWHM (2 θ) | Taille (nm) |
|-----------------------------|-------------|-------------------------------|---------------|--------------------|-------------|
| TiO ₂ | (101) | 25.50 | 3.49 | 0.41 | 19.86 |
| | (200) | 48.18 | 1.88 | 0.43 | 20.23 |
| PDDS@TiO ₂ (5%) | (101) | 25.39 | 3.50 | 0.52 | 15.66 |
| | (200) | 48.04 | 1.89 | 0.50 | 17.39 |
| PDDS@TiO ₂ (10%) | (101) | 25.42 | 3.50 | 0.49 | 16.62 |
| | (200) | 48.09 | 1.89 | 0.46 | 18.91 |
| PDDS@TiO ₂ (15%) | (101) | 25.46 | 3.49 | 0.43 | 18.94 |
| | (200) | 48.13 | 1.88 | 0.44 | 19.77 |

III.2.4 Analyse par Spectres UV-Vis et propriétés optiques

Les études de spectres d'absorption UV-Vis du PDDS et PDDS@TiO₂ avec différentes charges de nanomatériaux TiO₂ dispersés dans une solution DMF sont représentées sur la Figure III.6-a. Ces échantillons présentent deux bandes d'absorption apparaissent distinctement à 266-273 nm et à 300-310 nm, les deux transitions sont attribuées aux

transitions $\pi-\pi^*$ de l'hétérocycle aromatique et aux transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzénoïdes conjugués, respectivement.

Selon les spectres PDDS et PDDS@TiO₂, l'incorporation de TiO₂ augmente la valeur de longueur d'onde, c'est à dire que les deux pics d'absorption sont décalés vers des valeurs positives croissantes avec la présence du TiO₂. Ceci étant attribué à la forte interaction entre les chaînes PDDS et la surface TiO₂. Le tableau III.4 montre les longueurs d'onde de chaque bande pour les matériaux préparés [18].

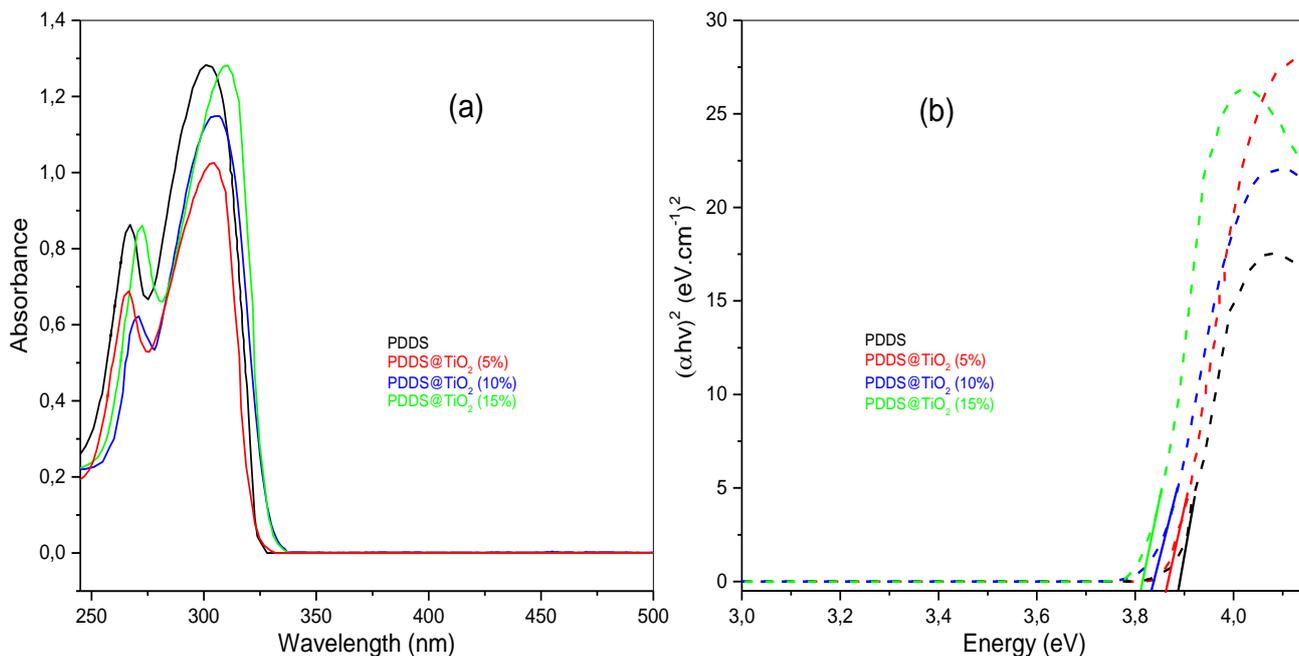


Figure III.6 (a) Spectre UV-vis et (b) Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique de PDDS et nanocomposites PDDS@TiO₂.

De plus, afin d'analyser le changement du bord d'absorption, l'énergie de la bande interdite des échantillons a été estimée à partir des tracés de Tauc ($\alpha h\nu^m$ vs $h\nu$) par la formule suivante: $(\alpha h\nu)^m = B (h\nu - E_g)$.

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g est la bande interdite optique, B est une constante et m est un nombre inter ($m=2$ pour les transitions directes ou $m=1/2$ pour les transitions indirectes). La bande interdite directe E_g pour les membranes a été déterminée par des interceptions sur l'axe des x à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (Figure III.6).

Comme présenté sur la Figure III.6-b, la bande de gap du PDDS et PDDS@TiO₂ (5%, 10% et 15%) est de 3.88, 3.86, 3.83 et 3.81 eV, respectivement. La bande de gap diminue à 3,81 eV

avec la formation du PDDS@TiO₂ (15%), cela indique la modification de la structure du polymère, ce qui confirme l'incorporation de TiO₂ dans les chaînes polymères [19].

Tableau III.4 Études des spectres UV-Vis (λ_1 et λ_2) de la bande de gap optique (E_g) des échantillons fabriqués.

| Echantillons | λ_1 (nm) | λ_2 (nm) | E_g (eV) |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------|
| PDDS | 266 | 300 | 3.88 |
| PDDS@TiO ₂ (5%) | 268 | 303 | 3.86 |
| PDDS@TiO ₂ (10%) | 270 | 307 | 3.83 |
| PDDS@TiO ₂ (15%) | 273 | 310 | 3.81 |

III.2.5 Analyse MEB

Les images MEB ont été préparées pour déterminer la dispersion des nanoparticules TiO₂ dans la matrice des polymères. La Figure III.7 montre les MEB de polymères PDDS à la surface de nanoparticule avec différentes teneurs de TiO₂. La micrographie de PDDS@ TiO₂ montrent une surface bien désordonnée, qui est clairement divisée en deux zones: une zone sombre et l'autre zone plus claire c'est la zone cristalline. La surface de ces nanocomposites est apparue non homogène. En outre, il est confirmé que l'existence de nanoparticules de TiO₂ dans la matrice polymère présente un facteur important dans la création de morphologies hétérogènes. Ceci conduit par conséquent à l'existence de cavités entre les phases organiques et non-organiques. Les images correspondant à PDDS@ TiO₂ (5%, 10% et 15%) ont été prises à une échelle plus grande (20 μ m) pour montrer l'inclusion et l'existence de la morphologie hétérogène dans les échantillons [20, 21]. Des résultats similaires ont été obtenus précédemment par Sanmugam et al. en dopant le PDDS avec Fe₂O₃ [17].

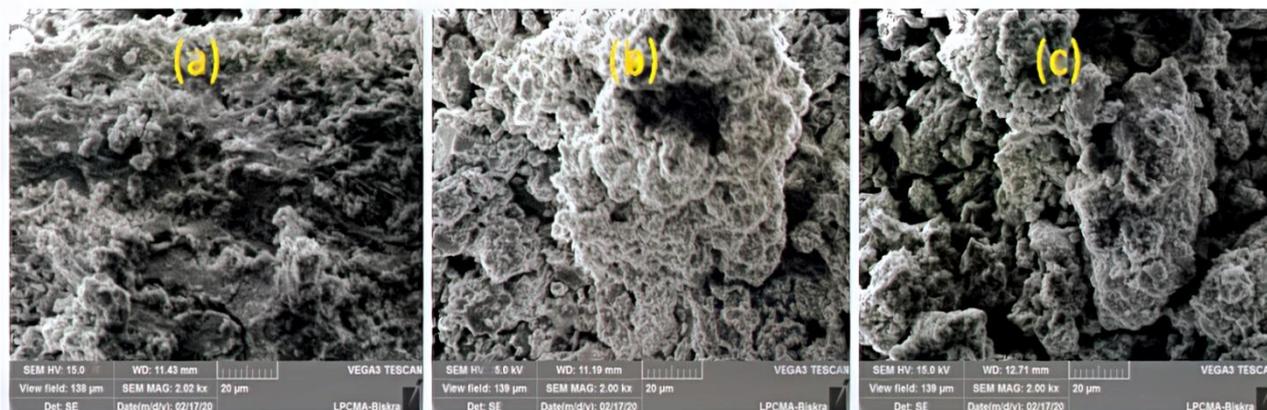


Figure III.7 Microscopie électronique de balayage des nanocomposites (a) PDDS@TiO₂ (5%), (b) PDDS@TiO₂ (10%) et (c) PDDS@TiO₂ (15%).

III.2.6 Chromatographie par perméation de gel GPC

La figure III.8 donne les spectres de GPC des PDDS dopés avec différentes teneurs en TiO₂. Tous les échantillons ont montré un seul pic de GPC évident de la distribution de poids moléculaire mono modale. Il en ressort que l'ajout de TiO₂ au PDDS peut entraîner une distribution différente de la masse moléculaire de ce polymère. Le poids moléculaire (M_w) pour le PDDS et le PDDS@TiO₂ (5%, 10% et 15%) est de 102322, 88150, 39480 et 31060 g/mol. La diminution de la masse moléculaire avec l'augmentation de la teneur en TiO₂ peut être clairement observée, et ceci peut être expliqué par l'effet stérique induit par la morphologie du TiO₂ pendant le processus de polymérisation. En outre, l'indice de polydispersité (PDI) s'est amélioré de manière significative, passant de ~1,8 pour le PDDS pur à ~1,2 pour le PDDS@TiO₂ (15%) [22]. Les valeurs M_w et M_n (poids moléculaire moyen en nombre) et PDI sont présentées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 Les caractéristiques des matériaux synthétisés par GPC.

| Echantillons | M_w | M_n | PDI |
|-----------------------------|--------|-------|------|
| PDDS | 102322 | 56372 | 1.81 |
| PDDS@TiO ₂ (5%) | 88150 | 49921 | 1.76 |
| PDDS@TiO ₂ (10%) | 39480 | 26845 | 1.47 |
| PDDS@TiO ₂ (15%) | 31060 | 25851 | 1.20 |

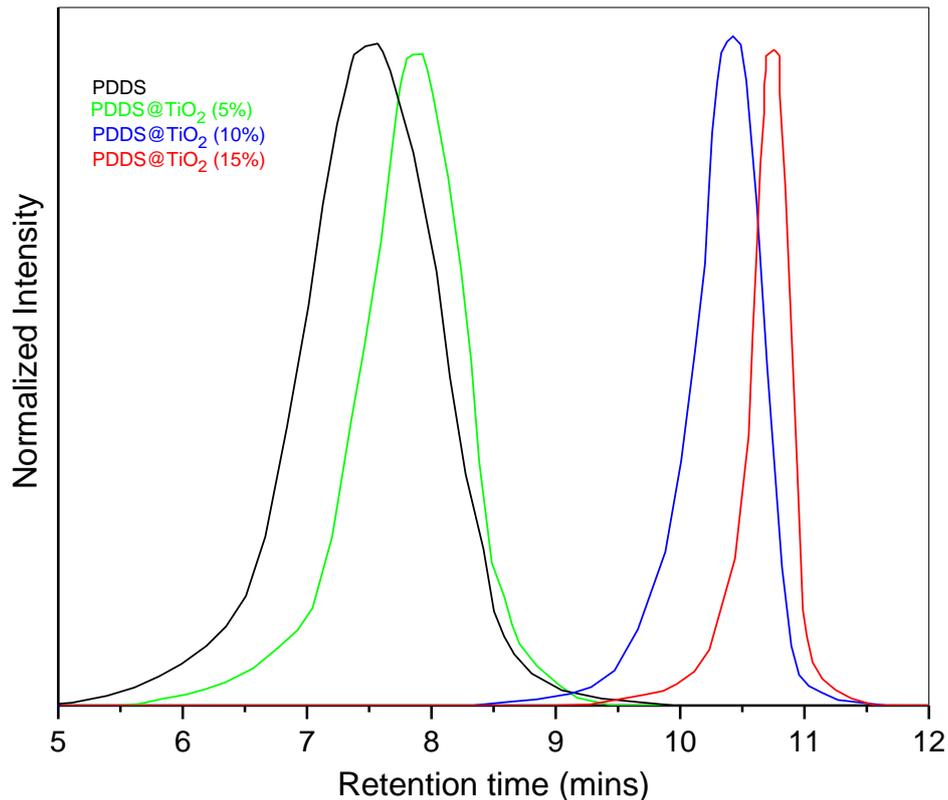


Figure III.8 Spectres de GPC des PDDS et nanocomposites PDDS@TiO₂.

III.2.7 Propriétés mécanique

La Figure III.9 et le tableau III.6 présentent les propriétés mécaniques des nanocomposites PDDS et PDDS@TiO₂. La courbe contrainte-déformation (Figure III.9) montre que l'incorporation de nanoparticules de TiO₂ dans la matrice PDDS permet d'augmenter le module de Young, mais l'élongation diminue en raison d'une faible adhésion entre la matrice et la charge. On peut observer que la contrainte à la rupture de tous les nanocomposites est beaucoup plus grande que celle du PDDS pur. Ensuite, les nanocomposites PDDS@TiO₂ (10%) montrent une valeur maximale de contrainte au point de rupture, ceci est dû à la forte interaction interfaciale entre les nanoparticules de TiO₂ et la chaîne polymère. Comme montre le tableau III.6, lorsque la quantité de nanoparticules augmente au-delà de 10 % en poids, la résistance à la rupture est réduite. Ce phénomène est dû à une mauvaise interaction interfaciale, résultant en une déliaison interfaciale des nanoparticules de TiO₂ de la matrice PDDS. Ceci confirme que la modification des propriétés mécaniques ne dépend pas seulement du pourcentage de charge, mais beaucoup plus de la morphologie et de l'état de dispersion développé pendant la préparation [23, 24].

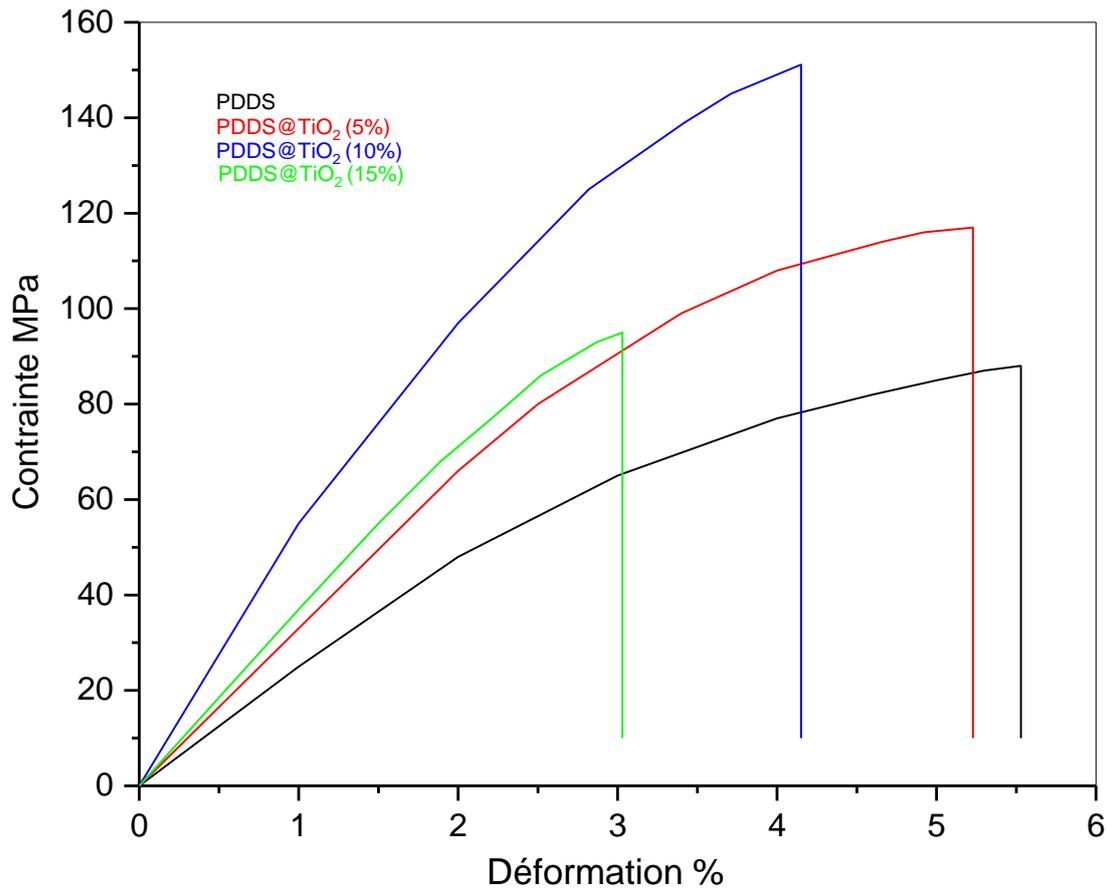


Figure III.9 Courbe contrainte-déformation de PDDS et nanocomposites PDDS@TiO₂.

Tableau III.6 Propriétés mécaniques du PDDS et les trois nanocomposites PDDS@TiO₂.

| Echantillons | Résistance à la rupture (Mpa) | Module de Young (Gpa) | Élongation (%) |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------|
| PDDS | 86.9 | 1.53 | 5.54 |
| PDDS@TiO ₂ (5%) | 117.3 | 2.20 | 5.22 |
| PDDS@TiO ₂ (10%) | 150.8 | 3.62 | 4.15 |
| PDDS@TiO ₂ (15%) | 95.1 | 3.16 | 3.03 |

III.2.8 Analyse ATG

Les courbes thermogravimétriques (ATG) du TiO₂, du PDDS et des nanocomposites PDDS@TiO₂ sont présentées dans la Figure III.10.

La courbe ATG pour le TiO₂ présente une perte de masse mineure (0,98 %) à une température allant jusqu'à 900 °C, ce qui indique une très bonne stabilité thermique des nanoparticules de TiO₂. De plus, le PDDS pur montre trois étapes discrètes dans les courbes ATG. La perte de poids initiale en dessous de 140 °C, qui a été attribuée à la perte de molécules d'eau. La deuxième perte de poids dans la gamme de 280 °C à 565 °C, qui était liée à la dégradation du polymère. La dernière étape de perte de poids observée jusqu'à 900 °C correspond à la décomposition de la structure du polymère. En revanche, les nanocomposites PDDS@TiO₂ ont montrés des pertes de poids marquées, qui ont été généralement observées dans trois régions de température. Tout d'abord, la perte de poids de 1.45 à 5.36 % entre 25 et 130°C, est attribuée à la désorption de l'eau adsorbée, la plus grande perte de poids dans la plage de 230 à 560 °C est liée à la dégradation de la chaîne polymère (perte de poids de 35,7% à 6,2 %); et enfin, la perte de poids à 900°C est comprise entre 4.2–2.9 % qui correspond à la carbonisation du polymère. Il a été conclu que les matériaux hybrides avaient une meilleure stabilité thermique que le PDDS, principalement en raison de l'introduction de TiO₂. En outre, ces résultats étaient en accord avec ceux acquis par analyse DRX [25, 26].

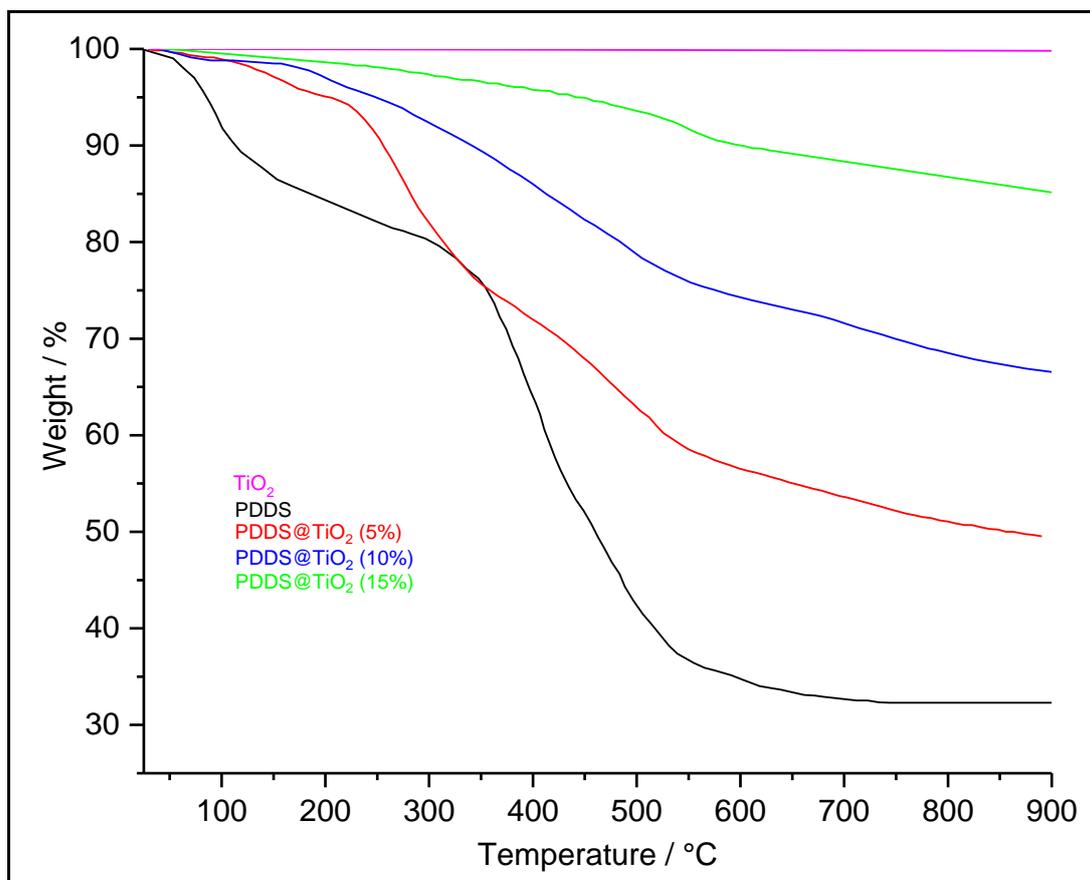


Figure III.10 ATG de TiO₂, du PDDS et des nanocomposites PDDS@TiO₂

III.2.9 Tests de voltampérométrie cyclique

Les analyses de la voltamétrie cyclique ont été effectuées pour tester l'électroactivité des polymères. Les performances électrochimiques du PDDS et des nanocomposites PDDS@TiO₂ sont évaluées sur un montage à trois électrodes dans une solution de NaOH (1M), dans la limite de potentiel de 0,06 à 1,0 V à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ à température ambiante (Figure III.10). En général, tous les matériaux présentent une bonne réponse voltamétrique. En particulier, les procédés d'oxydo-réduction observés qui sont liés au PDDS et qui indique que la polymérisation sur les nanoparticules TiO₂ produit des polymères électroactifs.

La VC de PDDS pur présente un pic redox symétrique positionné à 245/127 mV avec une différence de potentiel entre les pics cathodiques/anodiques ΔE_p de 118 mV. Cela peut indiquer que le processus de transfert d'électrons en une seule étape est généré dans le PDDS à ces plages de potentiel. En outre, le VC des nanocomposites PDDS@TiO₂ (5%, 10% et 15%) présente également un pic redox symétrique similaire à celui du PDDS. Cependant, les processus redox des nanocomposites sont légèrement déplacés vers les valeurs les plus élevées (Tableau III.7). Ceci indique que les nanocomposites PDDS@TiO₂ ont la plus forte capacité à améliorer le transfert d'électrons. De plus, on peut observer que le courant de réponse a également augmenté avec la quantité de TiO₂ (Figure III.10). Ceci peut être attribué à la formation du nanocomposite PDDS@TiO₂ avec une haute conductivité [27, 28]. Tous les paramètres électrochimiques tels que le pic d'oxydation E_{oxi} (potentiel de crête anodique), le pic de réduction E_{red} (potentiel de pointe cathodique), la différence de potentiel ΔE_p et le potentiel de demi-onde $E_{1/2}$ sont résumés dans le tableau III.7.

Tableau.III.7 Données électrochimiques obtenues à partir des VC PDDS et nanocomposites PDDS@TiO₂.

| Potential /mV Échantillons | E_{oxi} / O_{red} | $E_{1/2}$ | ΔE_p |
|-----------------------------------|---------------------|-----------|--------------|
| <i>PDDS</i> | 245/ 127 | 186 | 118 |
| <i>PDDS@TiO₂ (5%)</i> | 268/ 148 | 208 | 120 |
| <i>PDDS@TiO₂ (10%)</i> | 290/ 158 | 224 | 132 |
| <i>PDDS@TiO₂ (15%)</i> | 301/ 165 | 233 | 136 |

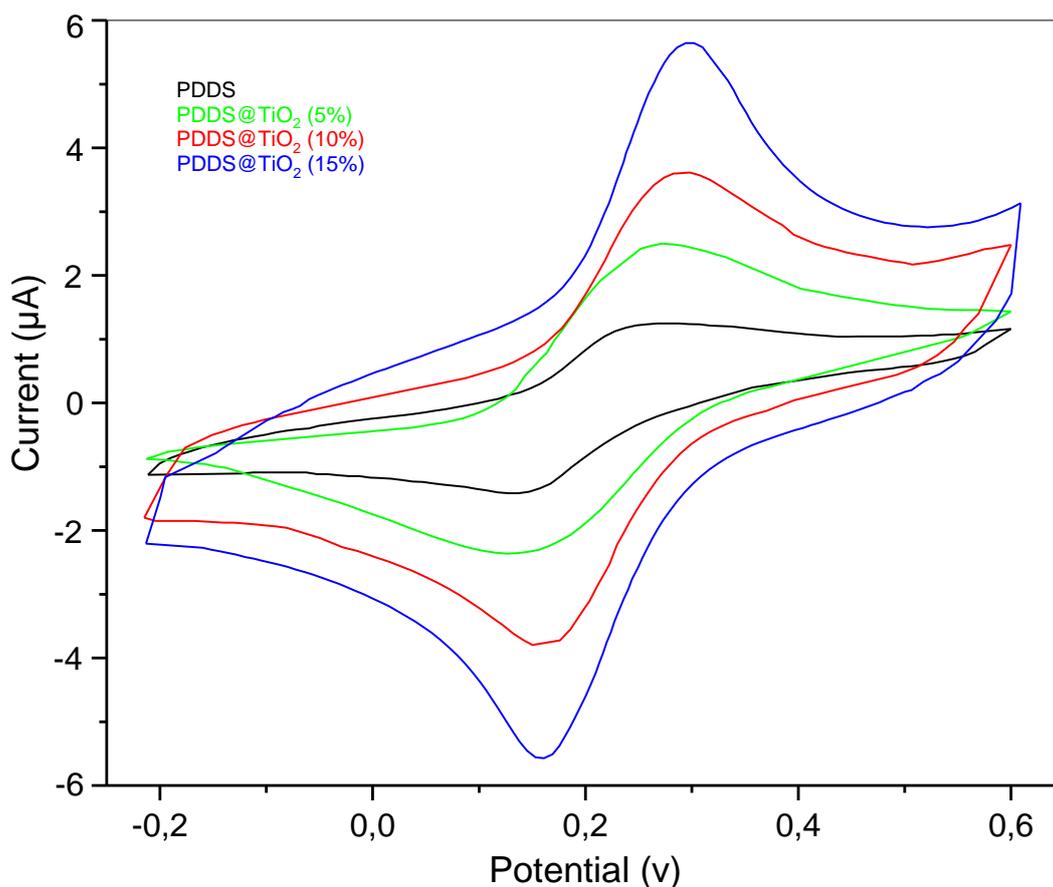


Figure.III.11 Voltammogrammes cycliques VC de PDDS et des nanocomposites PDDS@TiO₂ à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ dans une solution de mélange (1:1) d'éthanol et NaOH 0,1 M.

III.3 conclusion

Cette étude a démontré avec succès la préparation de PDDS@TiO₂ par la méthode d'oxydation chimique avec un contenu de nanoparticules de TiO₂ dans la gamme de 5-15% en poids. La synthèse des nanocomposites PDDS@TiO₂ a été confirmée par DRX, FTIR, GPC, UV-visible et MEB. Les pics d'absorption dans les spectres FTIR et UV-vis des nanocomposites PDDS@TiO₂ se sont déplacés vers un nombre d'onde plus élevé par rapport à ceux observés dans le PDDS pur. Les décalages observés ont été attribués à la forte interaction entre les nanoparticules de TiO₂ et les chaînes moléculaires du PDDS. Le ATG a été utilisée pour l'analyse thermique, et il a été observé que la stabilité thermique des nanocomposites augmentait avec le taux de TiO₂. De plus, les tests mécaniques ont également illustré une amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites par rapport au PDDS pur. Par ailleurs, Les données sur la bande interdite montrent la valeur la plus basse de la bande interdite optique de 3.81 eV pour PDDS@TiO₂ (15%) comparé à PDDS@TiO₂ (10%) et PDDS@TiO₂ (5%) avec 3.83 eV et 3.86 eV, respectivement.

L'étude du BET a montré que les matériaux composites ont acquis une bonne capacité d'adsorption par rapport au polymère pur. De plus, La réponse électrochimique analysée par la voltammétrie cyclique donne l'observation que la polymérisation dans TiO₂ produit des polymères électroactifs dont les propriétés électrochimiques de PDDS@TiO₂ (15%) sont meilleures que celles les autres produits synthétésés. Tous les résultats obtenus prouvent que les nanocomposites hybrides PDDS@TiO₂ seraient un matériau d'électrode performant pour les applications de supercondensateurs.

Références bibliographiques

- [1] Iqbal, S., & Ahmad, S. Recent development in hybrid conducting polymers: synthesis, applications and future prospects. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2018, vol. 60, p. 53-84.
- [2] Fu, X., Wang, J. K., Ramírez-Pérez, A. C., Choong, C., & Lisak, G. Flexible conducting polymer-based cellulose substrates for on-skin applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, vol. 108, p. 110392.
- [3] Gebreegziabher, G. G., Asemahegne, A. S., Ayele, D. W., Mani, D., Narzary, R., Sahu, P. P., & Kumar, A. Polyaniline–graphene quantum dots (PANI–GQDs) hybrid for plastic solar cell. *Carbon Letters*, 2020, vol. 30, no 1, p. 1-11.
- [4] Le, T. H., Kim, Y., & Yoon, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 2017, vol. 9, no 4, p. 150.
- [5] Mo, T. C., Wang, H. W., Chen, S. Y., & Yeh, Y. C. Synthesis and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites. *Ceramics International*, 2008, vol. 34, no 7, p. 1767-1771.
- [6] Balaji, S., Djaoued, Y., Albert, A. S., Brüning, R., Beaudoin, N., & Robichaud, J. Porous orthorhombic tungsten oxide thin films: synthesis, characterization, and application in electrochromic and photochromic devices. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no 11, p. 3940-3948.
- [7] Fayemi, O. E., Adekunle, A. S., Swamy, B. K., & Ebenso, E. E. Electrochemical sensor for the detection of dopamine in real samples using polyaniline/NiO, ZnO, and Fe₃O₄ nanocomposites on glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, vol. 818, p. 236-249.
- [8] Madhu, R., Veeramani, V., Chen, S. M., Veerakumar, P., Liu, S. B., & Miyamoto, N. Functional porous carbon–ZnO nanocomposites for high-performance biosensors and energy storage applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, no 24, p. 16466-16475.
- [9] Sk, M. M., & Yue, C. Y. Synthesis of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior of vitamin C: a mechanistic study and application in electrochemical supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, no 8, p. 2830-2838.
- [10] Gao, L., Yin, C., Luo, Y., & Duan, G. Facile synthesis of the composites of polyaniline and TiO₂ nanoparticles using self-assembly method and their application in gas sensing. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no 4, p. 493.
- [11] Einaga, H., & Teraoka, Y. In situ diffuse reflectance FT-IR studies of TiO₂ and Pt/TiO₂ in photo-oxidation of benzene and ethylene. *Research on Chemical Intermediates*, 2008, vol. 34, no 5, p. 617-628.

- [12] Yun, S. R., Kim, K. M., Ko, J. M., Kang, Y., & Ryu, K. S. Electrochemical properties of poly (4, 4'-diaminodiphenyl sulfone) as a cathode material of lithium secondary batteries. *Polymer bulletin*, 2013, vol. 70, no 11, p. 3011-3018.
- [13] Sanmugam, A., Jeyaraman, A. R., Venkatesan, S., Paramasivam, M., Kim, H. S., & Vikraman, D. A one-pot chemical route to prepare poly 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone-zirconium dioxide/cerium dioxide hybrid nanocomposites for improved capacitance properties. *Materials Letters*, 2019, vol. 249, p. 5-8.
- [14] Mirzaei-Mosbat, M., Ghorbani-Vaghei, R., & Karamshahi, Z. Layered double hydroxides@ poly (p-phenylenediamine)@Cu as a novel catalyst for the synthesis of pyrrole derivatives: preparation and characterization. *Research on Chemical Intermediates*, 2020, vol. 46, no 2, p. 1613-1628.
- [15] Lotus, A. F., Feaver, R. K., Britton, L. A., Bender, E. T., Perhay, D. A., Stojilovic, N., Ramsier, R. D., & Chase, G. G. Characterization of TiO₂-Al₂O₃ composite fibers formed by electrospinning a sol-gel and polymer mixture. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, vol. 167, no 1, p. 55-59.
- [16] Deng, F., Li, Y., Luo, X., Yang, L., & Tu, X. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, vol. 395, p. 183-189.
- [17] Sanmugam, A., Jeyaraman, A. R., Venkatesan, S., Anbalagan, Y., & Vikraman, D. Synthesis of novel poly 4, 4'-diaminodiphenyl sulphone-Fe₂O₃ nanocomposites for better electrochemical capacitance. *Ionics*, 2017, vol. 23, no 5, p. 1249-1257.
- [18] Hammadi, F. Z., Belardja, M. S., Lafjah, M., & Benyoucef, A. Studies of influence of ZrO₂ nanoparticles on reinforced conducting polymer and their optical, thermal and electrochemical properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, vol. 31, no 3, p. 1176-1184.
- [19] Ibrahim, A., Abdel-Aziz, M. H., Zoromba, M. S., & Al-Hossainy, A. F. Structural, optical, and electrical properties of multi-walled carbon nanotubes/polyaniline/Fe₃O₄ ternary nanocomposites thin film. *Synthetic Metals*, 2018, vol. 238, p. 1-13.
- [20] Kherroub, D. E., & Boulaouche, T. Maghnite: novel inorganic reinforcement for single-step synthesis of PDMS nanocomposites with improved thermal, mechanical and textural properties. *Research on Chemical Intermediates*, 2020, vol. 46, no 12, p. 5199-5217.
- [21] Jiang, Y., & Amal, R. Selective synthesis of TiO₂-based nanoparticles with highly active surface sites for gas-phase photocatalytic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, vol. 138, p. 260-267.

- [22] Kashyap, G., Ameta, G., Ameta, C., Ameta, R., & Punjabi, P. B. Synthesis and characterization of polyaniline-drug conjugates as effective antituberculosis agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2019, vol. 29, no 11, p. 1363-1369.
- [23] Song, P., Peng, Z. J., Yue, Y. L., Zhang, H., Zhang, Z., & Fan, Y. C. Mechanical properties of silicone composites reinforced with micron-and nano-sized magnetic particles. *Express Polymer Letters*, 2013, vol. 7, no 6.
- [24] Jayakrishnan, P., & Ramesan, M. T. Studies on the effect of magnetite nanoparticles on magnetic, mechanical, thermal, temperature dependent electrical resistivity and DC conductivity modeling of poly (vinyl alcohol-co-acrylic acid)/Fe₃O₄ nanocomposites. *Materials chemistry and physics*, 2017, vol. 186, p. 513-522.
- [25] Zenasni, M., Quintero-Jaime, A., Benyoucef, A., & Benghalem, A. Synthesis and characterization of polymer/ V₂O₅ composites based on poly (2-aminodiphenylamine). *Polymer Composites*, 2021, vol. 42, no 3, p. 1064-1074.
- [26] Ramesan, M. T., Santhi, V., Bahuleyan, B. K., & Al-Maghrabi, M. A. Structural characterization, material properties and sensor application study of in situ polymerized polypyrrole/silver doped titanium dioxide nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, vol. 211, p. 343-354.
- [27] Ganjeizadeh Rohani, F., Mohadesi, A., & Ansari, M. Electrochemical synthesis, characterization, and spectroelectrochemical evaluation of poly (para amino benzoic acid-co-4, 4-diaminodiphenyl sulfone) film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, no 9, p. 8686-8697.
- [28] Zenasni, M., Quintero-Jaime, A., Salinas-Torres, D., Benyoucef, A., & Morallón, E. Electrochemical synthesis of composite materials based on titanium carbide and titanium dioxide with poly (N-phenyl-o-phenylenediamine) for selective detection of uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, vol. 895, p. 115481.



Novel hybrid materials based on poly (4,4'-Diaminodiphenyl sulfone) and TiO₂ nanoparticles: synthesis, characterization, physical and electrochemical properties

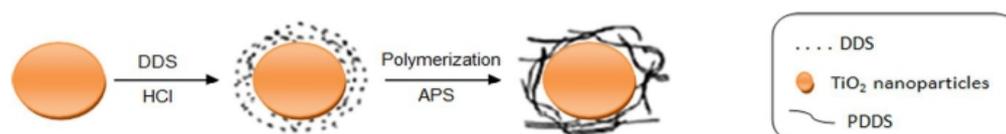
Ali Boumeftah¹ · Abdelkader Belmokhtar¹ · Abdelghani Benyoucef²

Received: 10 August 2021 / Accepted: 23 January 2022
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2022

Abstract

Innovative hybrid composites based on poly (4,4'-Diaminodiphenyl sulfone) (PDDS) and TiO₂ nanoparticles have been synthesized. The samples have been prepared by in situ polymerization method. The structural and morphological analysis of synthesized materials was accomplished with FTIR, XRD, GPC, UV–visible and SEM. TGA has been used to study thermal properties. BET analysis shows an improved adsorption capacity by the presence of TiO₂ in nanocomposites compared with pure PDDS. The evaluation of the mechanical properties evolution was by measuring the Young's modulus and yield strength. Interestingly, the optical band gap of the PDDS has been effectively tuned from 3.88 to 3.81 eV as the TiO₂ content increases from 5 to 15 wt %. The PDDS@TiO₂ nanocomposites exhibited a good electroactivity response where they reach the oxidation and reduction peaks at 301 mV and 165 mV, respectively.

Graphical abstract



Keywords Synthesis · Nanocomposite · TiO₂ nanoparticles · Poly(4,4'-Diaminodiphenyl sulfone) · Characterization

✉ Ali Boumeftah
 ali.boumeftah@univ-mascara.dz

¹ L.M.A.E. Laboratory, Faculty of S.T, University of Mustapha Stambouli Mascara, BP 763, 29000 Mascara, Algeria

² L.S.T.E. Laboratory, Faculty of S.T, University of Mustapha Stambouli Mascara, BP 763, 29000 Mascara, Algeria

Published online: 07 February 2022

Springer

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation des nanocomposites

PDDS/ CB@ZnO



Introduction

La poly aniline (PANI) et leur dérivé ont une large gamme d'applications utiles en raison de Propriétés électroniques inhabituelles telles qu'une bonne conductivité électrique, faible potentiel d'ionisation et haute affinité électronique [1, 2]. Composites constitués de polymères conducteurs organiques et un ou plus de composants, qui peuvent être des métaux, des métalloïdes, des inorganiques et composés organiques / bio organiques, ainsi que des matériaux biologiques et des produits naturels, étaient préparés et caractérisés par de nombreux groupes de recherche [3].

ZnO appartient à un membre de classe Wurtzite hexagonale et à un matériau semi-conducteur de type n dû aux lacunes d'oxygène et / ou au zinc interstitiel, ce qui implique la formation d'une couche de déplétion de charge sur la surface due au piégeage d'électrons. L'oxyde de zinc a fait l'objet d'une attention considérable en raison de ses propriétés et applications uniques [4]. En particulier, il est le plus stable et possède un état d'oxydation élevé. Les propriétés exceptionnelles telles qu'une bonne stabilité chimique et thermique, une excellente propriété thermoélectrique ont fait la nanostructure ZnO, un matériau approprié pour les cellules solaires, capteur de gaz, commutateurs opto-électriques, détection chimique, dispositifs électrochromes et dispositifs optoélectroniques [5].

Les matériaux en carbone tels que le charbon actif (CA), le noir de carbone (CB), les nanotubes de carbone (CNT), les fibres de carbone (FC), le graphène (G), le fullerène, l'oxyde de graphène (GO), les fibres de charbon actif (FCA), le graphite, etc.) ont suscité un intérêt considérable dans la plupart des domaines scientifiques et technologiques en raison de leurs propriétés uniques telles que les propriétés mécaniques, électriques, thermiques, optiques et magnétiques. Parmi les différents matériaux carbonés, le noir de carbone s'est récemment imposé comme un matériau électro-actif prometteur en raison de sa grande surface, de sa bonne conductivité électrique, de sa haute disponibilité, de sa résistance mécanique élevée, de sa flexibilité, de sa porosité ajustable, de son faible coût, de sa faible toxicité et de son respect de l'environnement [6, 7].

Récemment, la synthèse de matériaux nanocomposites hybrides organiques-inorganiques a attiré beaucoup d'attention de la part de nombreux chercheurs en raison des propriétés physiques et du large potentiel d'applications dans divers domaines. Les nanocomposites polymères ont suscité un grand intérêt en raison de leurs nouvelles propriétés dérivées de la combinaison réussie des caractéristiques des constituants d'origine dans un seul matériau.

Certains nanocomposites polymères / nanoparticules ont déjà été rapportés dans les littératures; il est prévu d'obtenir un nouveau nanomatériau présentant des comportements synergétiques ou complémentaires entre le polymère et le matériau inorganique [8, 9].

Dans ce chapitre nous avons procédé aux synthèses des nanocomposites en utilisant le noir de carbone-ZnO (CB@ZnO) comme renforts. Les nanocomposites PDDS/ CB@ZnO sont synthétisé selon le protocole opératoire mentionné précédemment (voir Chapitre II). Au premier lieu, le ZnO est incorporé dans la surface du noir de carbone par la méthode solvo-thermiques pour former le composite binaire noir de carbone/ZnO (CB@ZnO). Ensuite, les nanocomposites PDDS/CB@ZnO ont été préparés par polymérisation oxydative in situ du monomère DDS en utilisant l'acide chlorhydrique comme dopant et persulfate d'ammonium comme oxydant.

Les propriétés des nanocomposites ont été étudiées et comparées à celles du poly (DDS) pur. Ils ont été caractérisés en utilisant différentes techniques: FTIR, UV-visible, XRD, MEB, BET et ATG, les propriétés mécaniques ont été étudiées en utilisant les tests de résistance à la traction. Le comportement électrochimique du PDDS/CB@ZnO a été analysé par voltamètre cyclique. Résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS/CB@ZnO et les conditions des produits synthétisés dans cette partie sont présentées dans la Figure IV.1 et le tableau IV.1, respectivement.

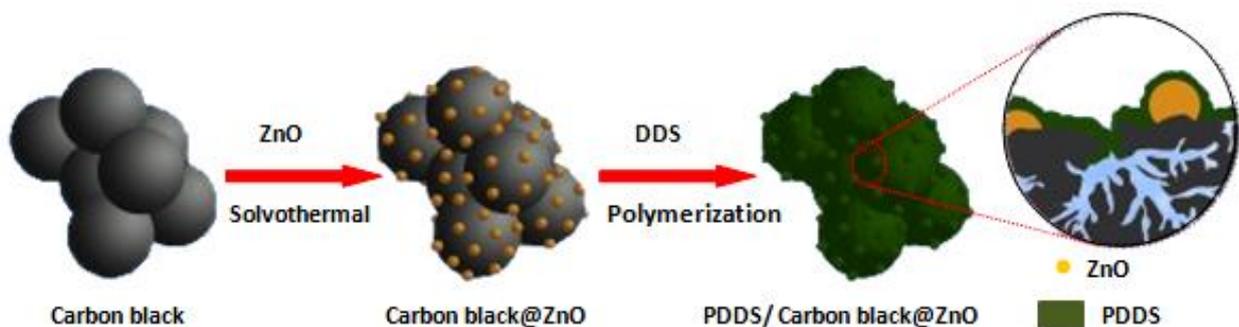


Figure IV.1 Résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS/CB@ZnO.

Tableau IV.1 Conditions des réactions pour les synthèses des composites PDDS/CB@ZnO.

| Produit | Température °C | Rapport molaire (Oxydant:Monomère) | Temps de Réaction (H) | dopant | Masse de renfort (g) |
|-------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------|-------------------------------|
| PDDS/CB@ZnO (5%) | 0-5 | (1 :1) | 24 | HCl | 0.5 |
| PDDS/CB@ZnO (10%) | 0-5 | (1 :1) | 24 | HCl | 1 |

IV.1 Caractérisation des nanocomposites PDDS/CB@ZnO

IV.1.1 Rendement massique

Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau ci-après :

Tableau IV.2. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de PDDS/CB@ZnO.

| Produits | PDDS/CB@ZnO (5%) | PDDS/CB@ZnO (10%) |
|---------------|------------------|-------------------|
| Rendement (%) | 89.3 | 91 |

Les nanocomposites synthétisés présentent des valeurs de rendement comprises entre 89.3 et 91 %, le rendement le plus faible est celle de PDDS/CB@ZnO (5%), où le rendement le plus élevé correspond aux nanocomposites PDDS/CB@ZnO (10%). Ces résultats montrent que la quantité du renfort jouent un rôle important dans la préparation des composites.

IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie IR

Les spectres de FTIR rapportés pour les échantillons CB, CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) sont présentés dans la Figure IV.2.

Dans les nanoparticules du noir de carbone CB, on peut voir des bandes d'absorption résultant d'une vibration du groupe hydroxyle de $-OH$ (3411 cm^{-1}), vibrations d'étirement $C = C$ (1615 cm^{-1}), vibrations d'étirement $C-OH$ (1076 cm^{-1}) et flexion hors plan $C-H$ (815 cm^{-1}). En outre, les spectres CB-ZnO présentent les mêmes bandes d'absorption du CB. Par ailleurs, les bandes à environ 569 cm^{-1} ont été observées dans les spectres CB-ZnO, attribuées aux vibrations d'étirement Zn-O [10].

Dans le spectre FTIR (Figure IV.2) du PDDS, les pics observés à 3389 cm^{-1} et 1618 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement et de flexion N-H du groupe imino, respectivement. Ces bandes d'absorption indiquent la participation du groupe NH dans le PDDS. Les bandes à 1571 cm^{-1} et 1492 cm^{-1} peuvent être attribuées aux étirements C=C des cycles quinoïdes et benzénoïdes. Les bandes à environ 1150 cm^{-1} et 1293 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement du groupe sulfonique C-SO₂-C, symétrique et asymétrique. En particulier, la bande à 820 cm^{-1} correspond à la vibration de flexion hors plan de C-H [11, 12].

Cependant, toutes les bandes PDDS concernant les vibrations étirements N-H, C=N, les bandes vibrationnelles C=C des anneaux aromatique quinoïdes et benzénoïdes, vibrations d'étirement du C-SO₂-C (groupe symétrique et asymétrique), et la vibration de flexion hors plan de C-H ont été clairement observés dans les deux nanocomposites. En outre, on peut observer que les bandes pour C = C et C = N sont toutes déplacées vers des nombres d'onde plus élevés en raison de la forte interaction entre la chaîne PDDS et les nanoparticules CB@ZnO. Ces résultats indiquent la formation de nanocomposites [13].

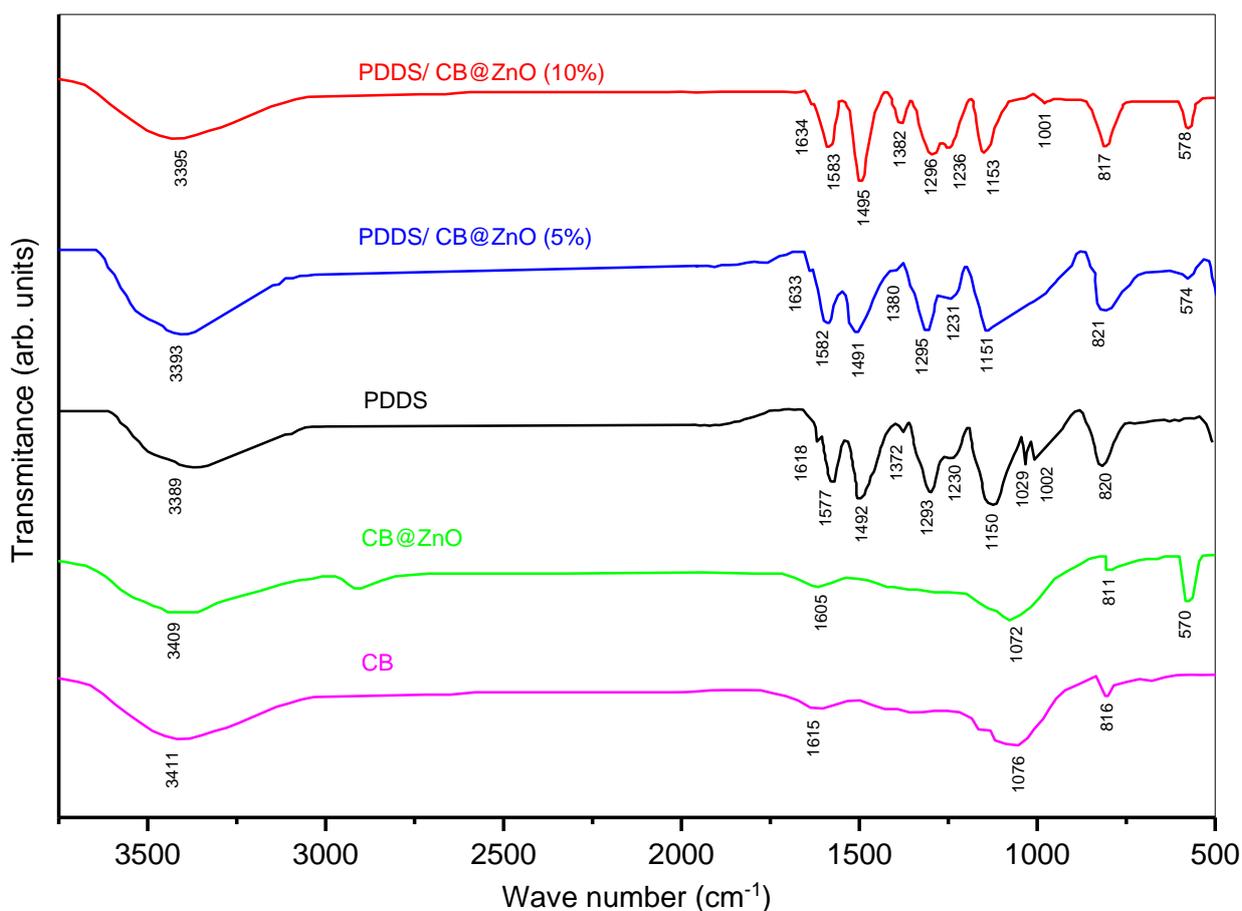


Figure IV.2 Spectres FT-IR de CB, CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%).

IV.1.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX de CB, CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) sont comparés sur la Figure IV.3.

Les pics de diffraction observés dans le diagramme DRX de PDDS a indiqué la nature cristalline inférieure du polymère. En outre, le diagramme DRX des nanoparticules de noir de carbone (CB) présente deux pics à des valeurs 2θ d'environ 25° et 43° correspondant à la diffraction de (002) et (100), respectivement; ces pics signifient une bonne structure cristalline de CB [14].

De plus, le modèle de nanoparticules CB@ZnO révèle les pics aux valeurs 2θ de $31,8^\circ$, $34,3^\circ$, $36,3^\circ$, $47,3^\circ$, $56,4^\circ$, $62,8^\circ$ et $67,6^\circ$ correspondant à (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112), respectivement. Les plans confirment la formation de la structure wurtzite hexagonale de ZnO. Les valeurs mentionnées pour le ZnO sont affectées à la carte JCPDS no. 36-1451. Par ailleurs, deux larges pics autour de 21° à 42° suggèrent la présence de carbone dans le composite binaire CB@ZnO [15].

Le diagramme DRX des composites PDDS/CB@ZnO présente les pics caractéristiques du CB@ZnO cristallin de la structure wurtzite, ce qui indique que la structure cristalline de CB@ZnO n'est pas modifiée en présence de PDDS. Tous les pics des nanocomposites PDDS/CB@ZnO sont légèrement déplacés vers un angle 2θ plus petit (Tableau IV.3) et leur intensité augmente avec l'augmentation des nanoparticules CB@ZnO dans les nanocomposites. Cela a confirmé la présence de nanoparticules CB@ZnO dans la matrice polymère [16].

L'estimation de la distance de cristallinité interplanaire (d) et de la taille du cristal (D) basée sur l'élargissement des pics de rayons X peut être calculée en utilisant respectivement la loi de Bragg et la formule de Debye-Scherrer (éq. 1) et (éq. 2)

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Où: d la distance entre deux plans cristallographiques ; D la taille des cristallites (nm); k le facteur de forme sans dimension (0,9); λ la longueur d'onde du rayonnement X (0,154 nm);

β la largeur à la moitié de l'intensité maximale (FWHM) du pic de diffraction (mesurée en radians) et θ l'angle de Bragg (deg).

En outre, d'autres paramètres de DRX tels que l'espacement (d), l'angle de Bragg (θ), la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) et la taille du cristal (D) du pic principal pour les nanoparticules CB@ZnO avec deux échantillons PDDS/CB@ZnO sont présentés dans le tableau IV.3. Le schéma DRX indique clairement que la taille du cristal D diminue avec l'augmentation du CB@ZnO dans les nanocomposites (Tableau IV.3). Ceci est dû à la forte interaction entre le CB@ZnO et la chaîne PDDS [17].

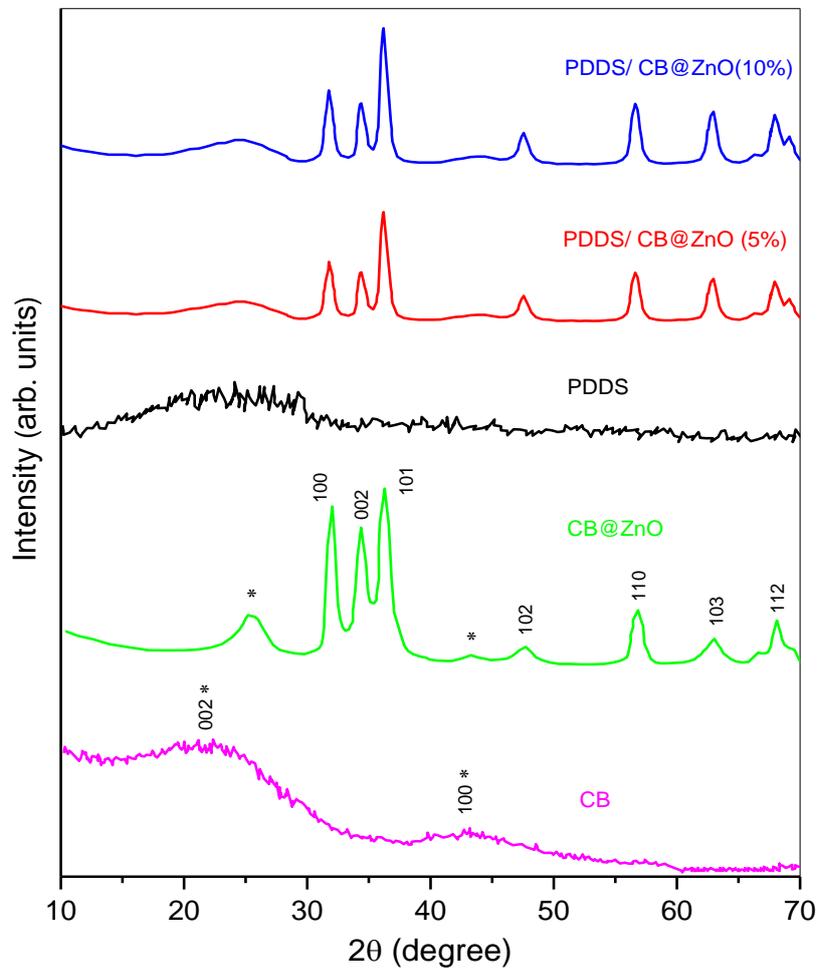


Figure IV.3 Les diagrammes de diffraction DRX de CB, CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%).

Tableau IV.3. Les Données DRX (espacement d, angle de Bragg, FWHM et taille du cristal) de CB@ZnO, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%).

| Produit | Pics plans | l'angle de Bragg (2 θ) | l'espacement (d) (Å) | FWHM (2 θ) | Taille D (nm) |
|--------------------------|------------|--------------------------------|----------------------|--------------------|---------------|
| CB@ZnO | (100) | 31.81 | 2.810 | 0.315 | 26.141 |
| | (002) | 34.41 | 2,604 | 0.338 | 24.558 |
| | (101) | 36.32 | 2.471 | 0.319 | 26.168 |
| PDDS/CB@ZnO (5%) | (100) | 31.79 | 2.812 | 0.294 | 28.075 |
| | (002) | 34.39 | 2.605 | 0.305 | 27.247 |
| | (101) | 36.26 | 2.475 | 0.302 | 27.661 |
| PDDS/CB@ZnO (10%) | (100) | 31.77 | 2.817 | 0.328 | 25.166 |
| | (002) | 34.35 | 2.608 | 0.351 | 23.635 |
| | (101) | 36.26 | 2.475 | 0.329 | 25.368 |

IV.1.4 Caractérisation par MEB

La Figure IV.4 montre une photographie MEB de ZnO (a), CB (b), CB@ZnO (c), PDDS/CB@ZnO (5%)(d) et PDDS/CB@ZnO (10%)(e). L'étude actuelle a révélé que les nanoparticules de ZnO sont de nature sphérique et sont des agglomérats de nanocristallites (Figure IV.4a). De plus, le noir de carbone CB présente une topographie de surface plus uniforme avec des agglomérats en une couche rugueuse (Figure 2b). En revanche, le CB@ZnO (Figure IV.4c) est caractérisé par une surface formée par des agglomérats irréguliers de plaquettes avec des espaces entre elles. On peut conclure que la morphologie de ces particules de CB est radicalement modifiée, ceci étant dû à l'incorporation de ZnO et à la libération de composés organiques volatils dans le noir de carbone [18, 19].

En outre, dans les images (Figure IV.4d et 4e) on peut voir que les deux nanocomposites PDDS/CB@ZnO ont une bonne morphologie compacte et uniforme. Une couche définie uniformément formée constamment à la surface de tous les échantillons Figure VI.4 Cela peut refléter la bonne interaction entre les nanoparticules de CB@ZnO et PDDS [20].

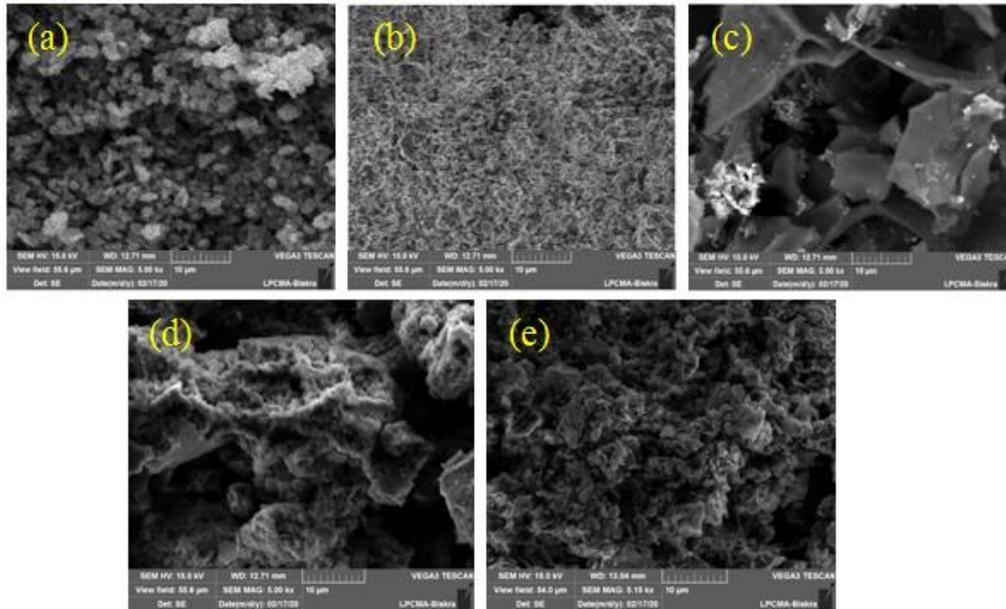


Figure.IV.4 Microscopie électronique à balayage MEB de (a) ZnO, (b) CB, (c) CB@ZnO, (d) PDDS/CB@ZnO (5%) et (e) PDDS/CB@ZnO (10%).

IV.1.5 Analyse B.E.T du CB et du CB@ZnO

L'isotherme d'adsorption/désorption de N_2 pour les nanoparticules CB et CB@ZnO et la distribution correspondante de la taille des pores sont présentés dans la Figure IV.5. En conséquence, leurs aires de surface BET, leurs tailles de pores BJH et leurs volumes de pores sont présentés dans le tableau IV.4. Tous les échantillons montrent des isothermes typiques de type IV avec de petites boucles d'hystérésis ($P/P_0 > 0.40$), indiquant la propriété mésoporeuse. Comme la montre du tableau IV.4, les surfaces BET (S_{BET}), les tailles de pores BJH (D_p) et les volumes de pores (V_{tot}) de CB sont plus grands que ceux de CB@ZnO. Ce phénomène est dû à la dispersion de ZnO dans le noir de carbone (CB), ce qui est en accord favorable avec les résultats FTIR, MEB et DRX [21].

Tableau IV.4 Les valeurs de texture poreuse obtenues pour le CB et le CB@ZnO.

| Produit | S_{BET} (m^2/g) | V_{tot} (cm^3/g) | D_p (nm) |
|---------|-----------------------|------------------------|------------|
| CB | 1120 | 0,38 | 4.9 |
| CB@ZnO | 970 | 0,35 | 1,5 |

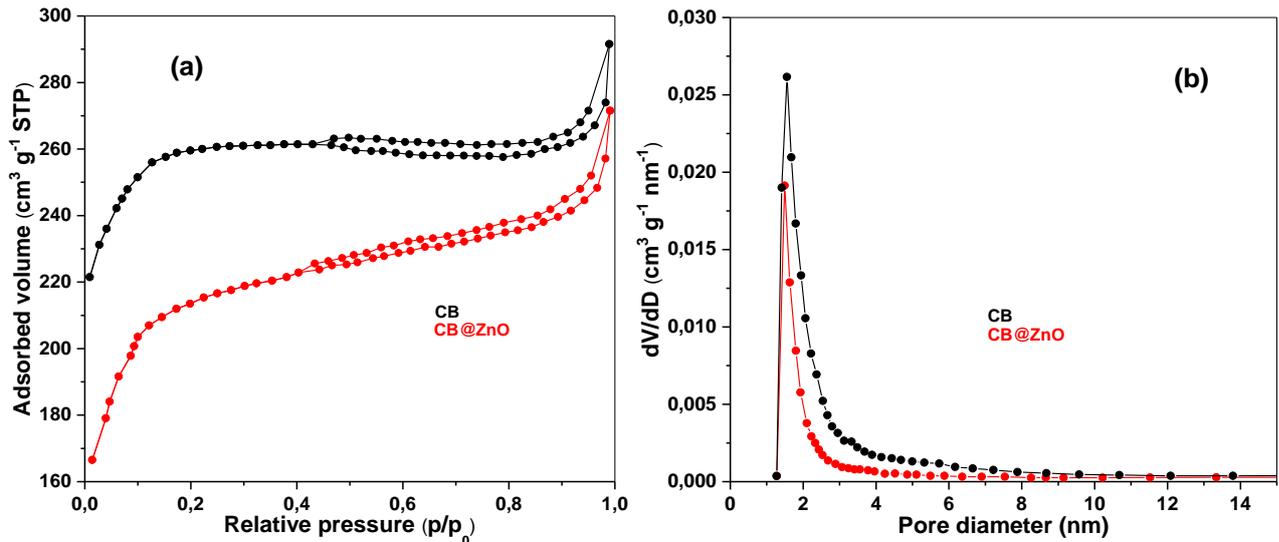


Figure.IV.5 (a) isothermes d'adsorption-désorption de N₂, (b) distributions de la taille des pores de CB et CB@ZnO.

IV.1.6 Caractérisation optique

La Figure IV.6 représente les spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PDDS et PDDS/CB@ZnO avec différentes charges de nanomatériaux CB@ZnO dispersés dans une solution DMF. Pour ZnO, le pic d'absorption à 355 nm est attribué aux nanoparticules hexagonales de ZnO. Cependant, il n'y avait pas de différence significative dans les spectres d'absorption de ZnO et de CB@ZnO. Un décalage de 20 nm a été observé dans CB@ZnO (375 nm) par rapport au ZnO pur. Ceci est dû à la forte interaction entre le noir de carbone et le ZnO [22].

Toutes les courbes de PDDS et PDDS@ZnO apparaissant clairement et montrent qu'il y a deux pics d'absorption à 266-271 nm qui correspond à la transitions $\pi-\pi^*$ de l'hétérocycle aromatique et la bande à 300-309 nm est associés aux transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzénoïdes conjugués. Dans la comparaison entre les spectres d'absorption de PDDS pure et des nanocomposites PDDS/CB@ZnO, nous avons observé que les deux pics d'absorption sont déplacés vers des valeurs de longueurs d'onde plus élevés. Ceci étant attribué à la forte interaction entre les chaînes PDDS et la surface CB@ZnO [23].

L'énergie de la bande interdite des échantillons a été estimée à partir des tracés de Tauc ($\alpha h\nu^m$ vs $h\nu$) par la formule suivante :

$$(\alpha h\nu)^m = B (h\nu - E_g).$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g est la bande interdite optique, B est une constante et m est un nombre inter ($m=2$ pour les transitions directes ou $m=1/2$ pour les transitions indirectes).

La bande interdite directe E_g pour les membranes a été déterminée par des interceptions sur l'axe des x à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (Figure IV.6).

Les énergies de bande interdite calculées E_g pour PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) sont de 3,88, 3,85 et 3,83 eV, respectivement (Tableau IV.5). Il a été observé que l'énergie de la bande interdite est diminuée dans le cas des nanocomposites, ceci indique la modification de la structure du polymère, ce qui est confirmé par l'incorporation de CB@ZnO dans les chaînes de polymère [24].

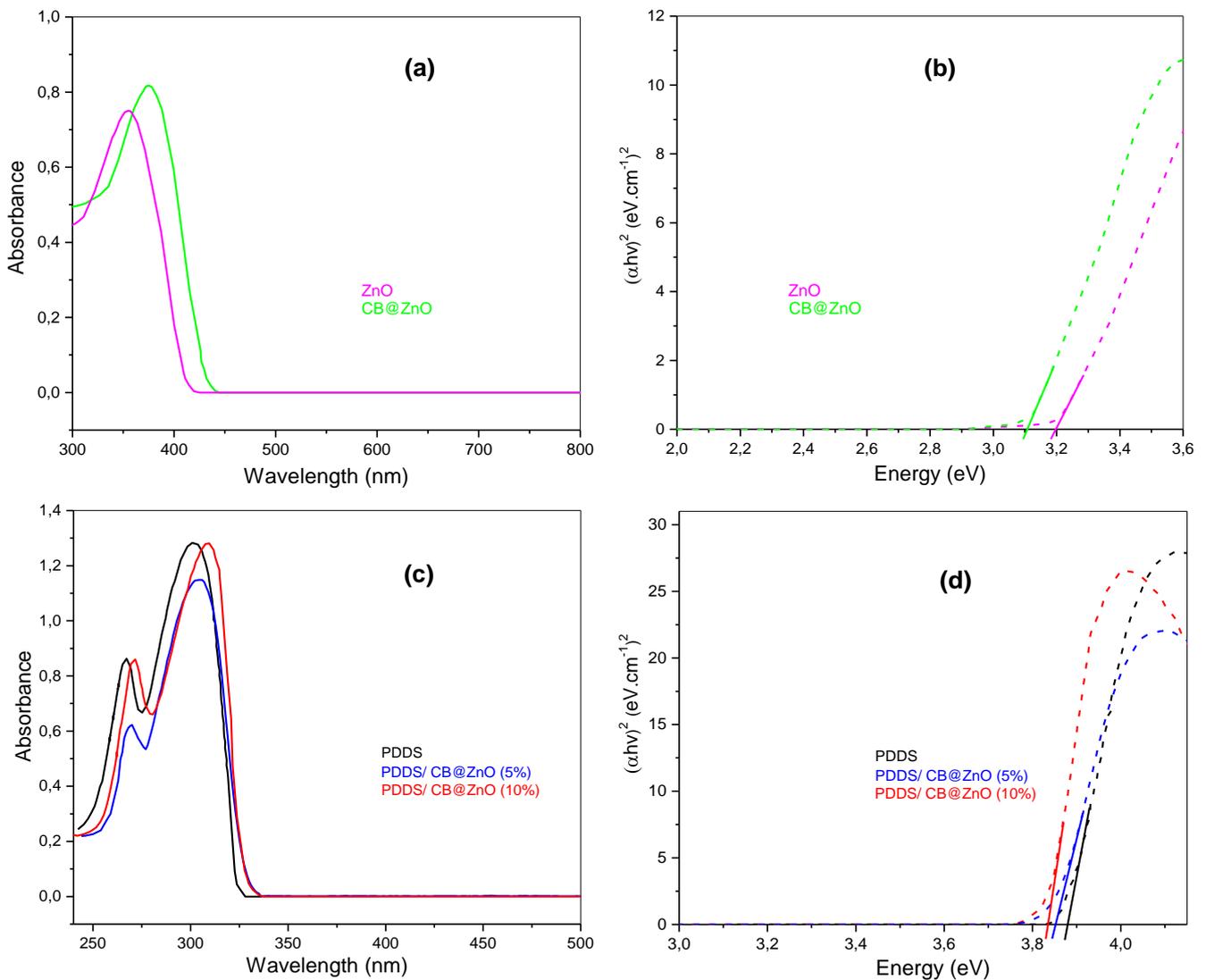


Figure IV.6 (a, c) Spectre UV-vis et (b, d) Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique de PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%).

Tableau IV.5 Bandes d'absorption UV-Vis et écart d'énergie optique de ZnO, CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%).

| Produit | λ_1/ nm | λ_2/ nm | E_g/ eV |
|-------------------|------------------------|------------------------|------------------|
| ZnO | / | 355 | 3.21 |
| CB@ZnO | / | 375 | 3.11 |
| PDDS | 266 | 300 | 3,88 |
| PDDS/CB@ZnO (5%) | 269 | 306 | 3,85 |
| PDDS/CB@ZnO (10%) | 271 | 309 | 3,83 |

IV.1.7 Propriétés mécanique

La Figure IV.7 et le tableau IV.6 présentent les propriétés mécaniques du PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%). La courbe contrainte-déformation (Figure IV.7) montre que l'ajout de nanoparticules CB@ZnO dans la matrice PDDS améliore les propriétés mécaniques de ce polymère. Le module d'Young augmente de 1.58 Gpa pour le PDDS pur à 2.91 Gpa et 4.34 Gpa pour le PDDS/ CB@ZnO. PDDS/ CB@ZnO 5% et PDDS/ CB@ZnO 10%, respectivement. De plus, la résistance au point de rupture a augmenté mais l'élongation a diminué par rapport au PDDS pur (tableau IV.6). Ces résultats ont confirmé que l'incorporation de CB@ZnO dans la matrice PDDS a créé des nanocomposites avec d'excellentes propriétés mécaniques. Cette amélioration peut être attribuée au fait que les nanoparticules CB@ZnO agissent comme agents de transfert de contraintes et résistent à la rupture, donnant une meilleure résistance aux nanocomposites [25, 26].

Tableau IV.6 propriétés mécaniques du PDDS et des nanocomposites PDDS/CB@ZnO.

| Echantillons | Résistance à la rupture (Mpa) | Module de Young (Gpa) | Élongation (%) |
|--------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------|
| PDDS | 88.8 | 1.58 | 5.52 |
| PDDS/ CB@ZnO (5%) | 137.3 | 2.91 | 4.71 |
| PDDS/ CB@ZnO (10%) | 180 | 4.34 | 4.16 |

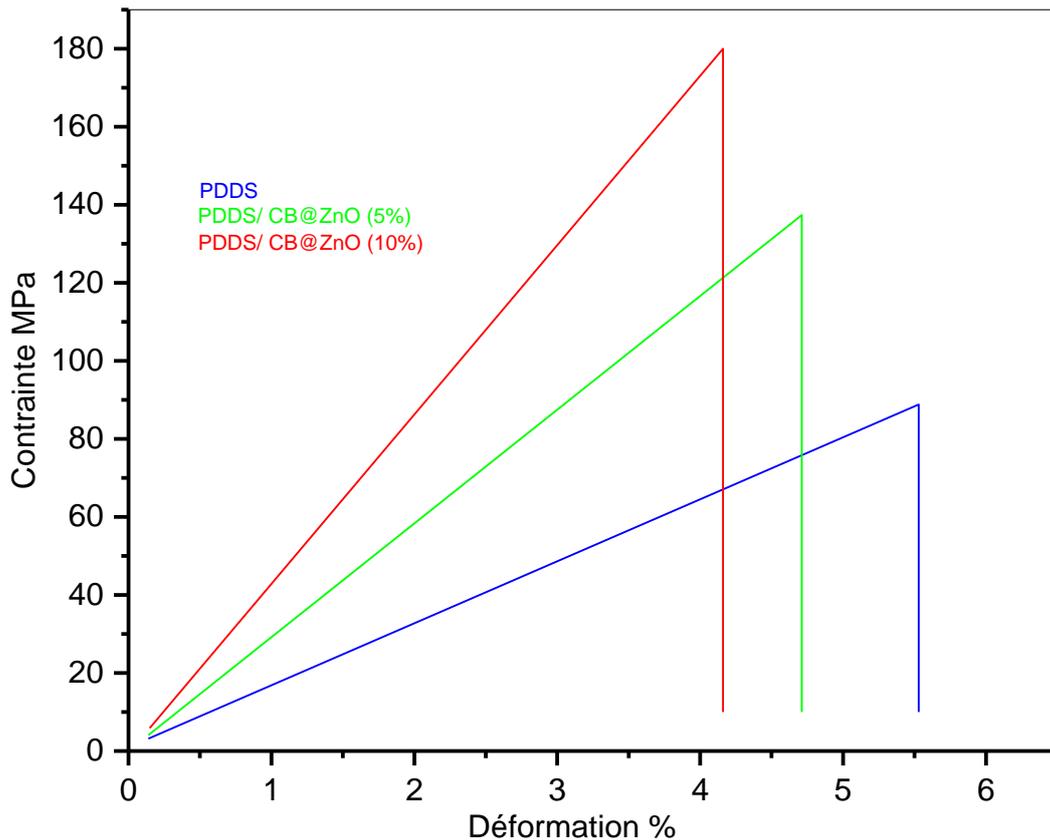


Figure IV.7 Courbe contrainte-déformation de PDDS et nanocomposites PDDS/CB@ZnO.

IV.1.8 Propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique des PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) a été étudié par voltammogramme cyclique (CV) et les résultats sont présentés dans la Figure IV.8. Une courbe CV à faible courant est obtenue pour le PDDS pur. D'autre part, les nanocomposites PDDS/CB@ZnO présentent des pics d'oxydation et de réduction importants dans la courbe CV, ce qui est clairement observé dans la Figure IV.8. Cela peut être dû à l'incorporation de CB@ZnO dans la chaîne polymère. Les valeurs de potentiel de pointe anodique et cathodique pour les deux nanocomposites sont respectivement à $E_{pa} \sim 0.55V$ et $E_{pc} \sim 0.31V$, avec un courant de pointe plus élevé pour le nanocomposite PDDS/CB@ZnO (10%). L'augmentation de la valeur du courant de pointe dans le PDDS/CB@ZnO est due à l'augmentation de la conductivité dans la structure composite PDDS [27, 28].

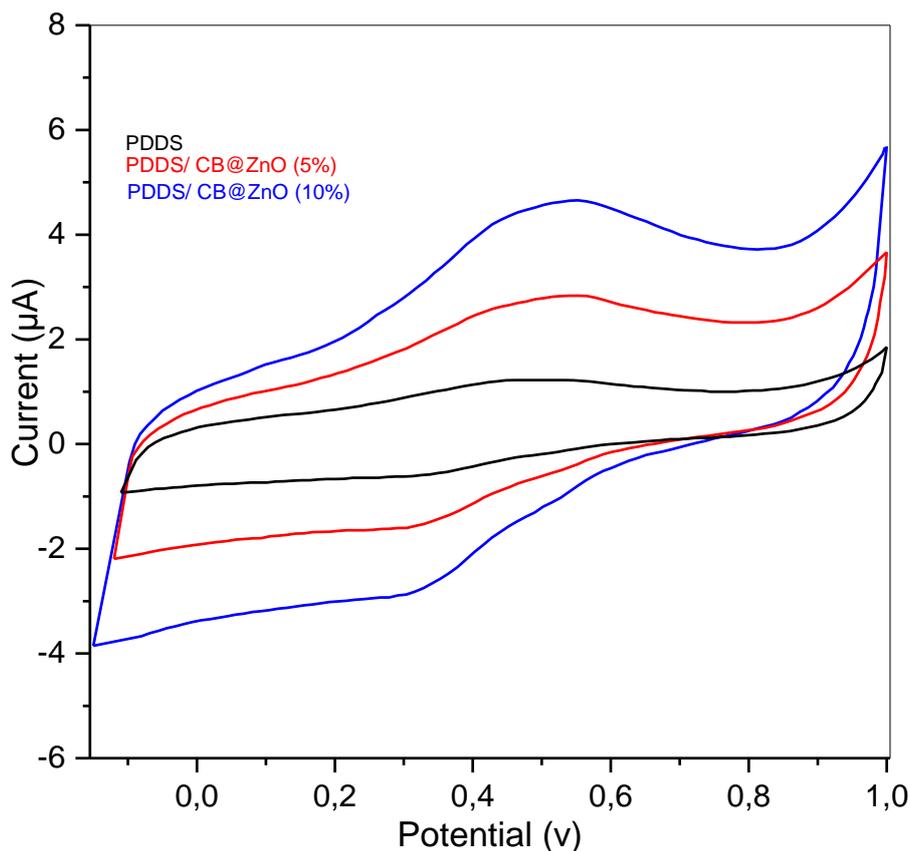


Figure IV.8 voltammogrammes cyclique des PDDS et nanocomposites PDDS/CB@ZnO à un taux de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en milieu H_2SO_4 (0,1M).

IV.1.9 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes thermogravimétriques (ATG) de CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) sont présentées dans la Figure IV.9. Les courbes ATG pour le CB@ZnO présentent une perte de poids de 4% à une température inférieure à 100°C , ce qui est indiqué par l'élimination de l'humidité. De plus, les PDDS purs montrent trois étapes discrètes dans les courbes ATG. La première à lieu avant 140°C est associée à l'élimination de l'eau, la seconde est liée à la dégradation du polymère à une température comprise entre 280 et 565°C et la troisième étape suggère la décomposition de la structure du polymère à une température comprise entre 560 et 900°C . De plus, les deux nanocomposites PDDS/CB@ZnO présentent une courbe de dégradation thermique presque similaire à celle du PDDS. De plus, ces nanocomposites ont montré leur principale perte de masse à une température comprise entre 560 et 900°C . De plus, le PDDS/CB@ZnO (5% et 10%) semble être plus stable que le PDDS pur, où la première étape de perte de masse est de 5,60% et 2,35 % due à l'évaporation de l'eau à la température de 140°C , respectivement. La seconde associée à la dégradation de la chaîne polymère à la température 210 - 560°C (18,2% et 3,6% de perte de masse). La dernière

étape, on observe une perte de masse 6,7% et 1,9% à la température de 560-900°C est attribuée à la carbonisation du polymère. Finalement, cette amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites indique la compatibilité favorable entre CB@ZnO et PDDS, ce qui est en bon accord avec les résultats des analyses précédentes [29, 30].

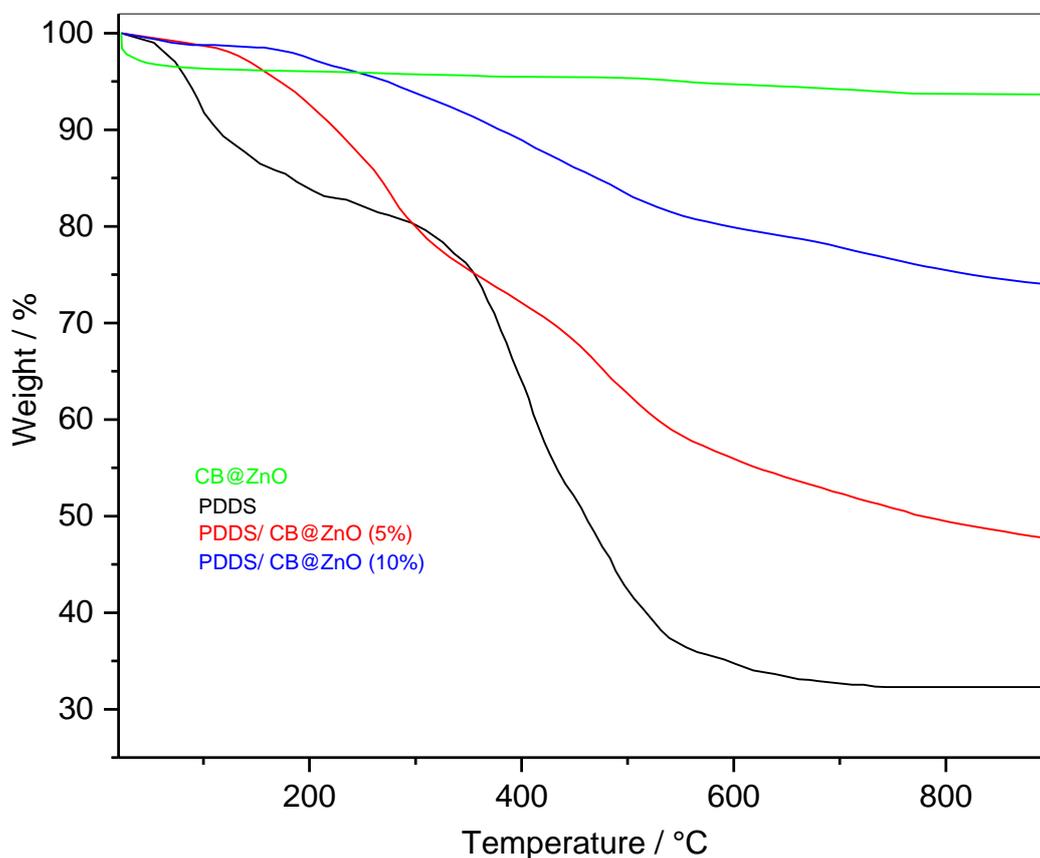


Figure.IV.9 ATG de CB@ZnO, PDDS, PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%) obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

IV.1.10 Les tests de solubilité

Les performances de solubilité des nanocomposites PDDS/CB@ZnO ont été testées avec différents solvants organiques. Les nanocomposites PDDS/CB@ZnO ont montré une grande solubilité dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO), le N,N-diméthyl formamide (DMF), le tétrahydro furane (THF) et le chloroforme. La présence de ZnO et du groupe sulfone du PDDS dans le composite fournit une polarité plus élevée, ce qui améliore la solubilité des nanocomposites PDDS/CB@ZnO dans les solvants hautement polaires.

IV.2 Conclusion

Cette étude a démontré la synthèse de PDDS avec différents contenus de nanoparticules CB@ZnO en utilisant une méthode d'oxydation chimique. Les matériaux obtenus présentent une bonne solubilité dans les solvants polaires. Les résultats de FTIR, UV-visible, MEB et DRX ont révélé la formation de nanocomposites, et ont également confirmé l'existence d'une interaction entre le PDDS et les nanoparticules de CB@ZnO. Les données sur les propriétés optiques ont montré une valeur de bande interdite de 3,88, 3,85 et 3,83 eV pour le PDDS, le PDDS/CB@ZnO (5%) et PDDS/CB@ZnO (10%). L'analyse mécanique a indiqué une augmentation du module de Young et de la résistance à la rupture pour les nanocomposites. Les courbes thermogravimétriques (ATG) ont montré une stabilité thermique améliorée par la présence de CB@ZnO dans les nanocomposites par rapport au PDDS pur. Le comportement électrochimique du PDDS et ses nanocomposites a été caractérisé par voltammétrie cyclique. Tous les nanocomposites PDDS/CB@ZnO ont une excellente stabilité de cycle suggérant leur application potentielle dans le matériau d'électrode pour le domaine électrochimique.

Références bibliographiques

- [1] Ameen, S., Akhtar, M. S., Song, M., & Shin, H. S. Metal oxide nanomaterials, conducting polymers and their nanocomposites for solar energy. *Solar Cells-Research and Application Perspectives*, 2013, p. 203-259.
- [2] Özerol, E. A., Bozdoğan, A. Ç., Şenkal, B. F., & Okutan, M. The effect on the impedance characteristics of the metal oxides (Al_2O_3 and ZnO) doping into polyaniline. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, vol. 56, p. 357-361.
- [3] Ćirić-Marjanović, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic metals*, 2013, vol. 177, p. 1-47.
- [4] Sousa, V. C., Segadaes, A. M., Morelli, M. R., & Kiminami, R. H. G. A. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *International Journal of Inorganic Materials*, 1999, vol. 1, no 3-4, p. 235-241.
- [5] Özgür, Ü., Hofstetter, D., & Morkoc, H. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects. *Proceedings of the IEEE*, 2010, vol. 98, no 7, p. 1255-1268.
- [6] Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, vol. 18, no 2, p. 393-415.
- [7] Lee, H. M., An, K. H., Chung, D. C., Jung, S. C., Park, Y. K., Park, S. J., & Kim, B. J. Comparison studies on pore development mechanisms of activated hard carbons from polymeric resins and their applications for electrode materials. *Renewable Energy*, 2019, vol. 144, p. 116-122.
- [8] Quan, L., Sun, J., Bai, S., Luo, R., Li, D., Chen, A., & Liu, C. C. A flexible sensor based on polyaniline hybrid using ZnO as template and sensing properties to triethylamine at room temperature. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 399, p. 583-591.
- [9] Bekhoukh, A., Zehhaf, A., Benyoucef, A., Bousalem, S., & Belbachir, M. Nanoparticules mass effect of ZnO on the properties of poly (4-chloroaniline)/zinc oxide nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2017, vol. 27, no 1, p. 13-20.
- [10] Zięzio, M., Charmas, B., Jedynek, K., Hawryluk, M., & Kucio, K. Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid (V). *Applied Nanoscience*, 2020, vol. 10, no 12, p. 4703-4716.
- [11] Yun, S. R., Kim, K. M., Ko, J. M., Kang, Y., & Ryu, K. S. Electrochemical properties of poly (4, 4'-diaminodiphenyl sulfone) as a cathode material of lithium secondary batteries. *Polymer bulletin*, 2013, vol. 70, no 11, p. 3011-3018.

- [12] Ganjeizadeh Rohani, F., Mohadesi, A., & Ansari, M. Electrochemical synthesis, characterization, and spectroelectrochemical evaluation of poly (para amino benzoic acid-co-4, 4-diaminodiphenyl sulfone) film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, no 9, p. 8686-8697.
- [13] Bekhti, M. A., Belardja, M. S. E., Lafjah, M., Chouli, F., & Benyoucef, A. Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization. *Polymer Composites*, 2021, vol. 42, no 1, p. 6-14.
- [14] Msaad, A., Belbahloul, M., El Hajjaji, S., & Zouhri, A. Comparison of novel Ziziphus lotus adsorbent and industrial carbon on methylene blue removal from aqueous solutions. *Water Science and Technology*, 2018, vol. 78, no 10, p. 2055-2063.
- [15] Djouadi, D., Aksas, A., & Chelouche, A. Elaboration et Caracterisations structurales et optique de Nanocristallites toriques de ZnO. *Ann. Chim-Sci. Mat*, 2010, vol. 35, no 5, p. 255-260.
- [16] Maaza, L., Djafri, F., Belmokhtar, A., & Benyoucef, A. Evaluation of the influence of Al₂O₃ nanoparticles on the thermal stability and optical and electrochemical properties of PANI-derived matrix reinforced conducting polymer composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, vol. 152, p. 109970.
- [17] Zenasni, M., Quintero-Jaime, A., Benyoucef, A., & Benghalem, A. Synthesis and characterization of polymer/V₂O₅ composites based on poly (2-aminodiphenylamine). *Polymer Composites*, 2021, vol. 42, no 3, p. 1064-1074.
- [18] Rew, Y., Baranikumar, A., Tamashauskyy, A. V., El-Tawil, S., & Park, P. Electrical and mechanical properties of asphaltic composites containing carbon based fillers. *Construction and Building Materials*, 2017, vol. 135, p. 394-404.
- [19] Pascariu, P., Olaru, N., Rotaru, A., & Airinei, A. Innovative low-cost carbon/ZnO hybrid materials with enhanced photocatalytic activity towards organic pollutant dyes' removal. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no 9, p. 1873.
- [20] Reddy, K. R., Sin, B. C., Ryu, K. S., Noh, J., & Lee, Y. In situ self-organization of carbon black–polyaniline composites from nanospheres to nanorods: synthesis, morphology, structure and electrical conductivity. *Synthetic Metals*, 2009, vol. 159, no 19-20, p. 1934-1939.
- [21] Madhu, R., Veeramani, V., Chen, S. M., Veerakumar, P., Liu, S. B., & Miyamoto, N. Functional porous carbon–ZnO nanocomposites for high-performance biosensors and energy storage applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, no 24, p. 16466-16475.

- [22] Sawant, S. Y., & Cho, M. H. Facile and single-step route towards ZnO@ C core-shell nanoparticles as an oxygen vacancy induced visible light active photocatalyst using the thermal decomposition of Zn (an)₂ (NO₃)₂. RSC advances, 2016, vol. 6, no 74, p. 70644-70652.
- [23] Sanmugam, A., Jeyaraman, A. R., Venkatesan, S., Anbalagan, Y., & Vikraman, D. Synthesis of novel poly 4, 4'-diaminodiphenyl sulphone-Fe₂O₃ nanocomposites for better electrochemical capacitance. Ionics, 2017, vol. 23, no 5, p. 1249-1257.
- [24] Kouidri, F. Z., Moulefera, I., Bahoussi, S., Belmokhtar, A., & Benyoucef, A. Development of hybrid materials based on carbon black reinforced poly (2-methoxyaniline): preparation, characterization and tailoring optical, thermal and electrochemical properties. Colloid and Polymer Science, 2021, vol. 299, no 7, p. 1075-1083.
- [25] Boulaouche, T., Kherroub, D. E., Benzerafa, A., Khimeche, K., & Belbachir, M. New synthesis of polyurethane nanocomposites based on Maghnite used both as a catalyst and as an inorganic improver of thermal, mechanical and textural properties. Journal of Materials Research and Technology, 2020, vol. 9, no 6, p. 15222-15232.
- [26] Li, Y., Zhao, L., Han, C., & Xiao, L. Thermal and mechanical properties of stereocomplex polylactide enhanced by nanosilica. Colloid and Polymer Science, 2021, vol. 299, no 7, p. 1161-1172.
- [27] Sanmugam, A., Jeyaraman, A. R., Venkatesan, S., Paramasivam, M., Kim, H. S., & Vikraman, D. A one-pot chemical route to prepare poly 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone-zirconium dioxide/cerium dioxide hybrid nanocomposites for improved capacitance properties. Materials Letters, 2019, vol. 249, p. 5-8.
- [28] Ilangeswaran, D., & Manisankar, P. Electrochemical synthesis, characterization and electrochromic behavior of poly (4-aminodiphenylamine-co-4, 4'-diaminodiphenyl sulfone). Electrochimica acta, 2013, vol. 87, p. 895-904.
- [29] Ilangeswaran, D., & Lakshmi, G. Chemical Synthesis and Characterization of Poly (phenylhydrazine-co-4, 4'-diaminodiphenyl Sulphone). Chemical Science Transactions, 2015, vol. 4, no 2, p. 620-628.
- [30] Hammadi, F. Z., Belardja, M. S., Lafjah, M., & Benyoucef, A. Studies of influence of ZrO₂ nanoparticles on reinforced conducting polymer and their optical, thermal and electrochemical properties. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, vol. 31, no 3, p. 1176-1184.



Novel nanocomposites based on poly(4,4'-diaminodiphenyl sulfone) and carbon black-ZnO (CB@ZnO) binary composites: synthesis, characterization, and mechanical, optical and electrochemical properties

Ali Boumeftah¹ · Abdelkader Belmokhtar¹ · Abdelghani Benyoucef²

Received: 12 July 2021 / Revised: 29 November 2021 / Accepted: 3 January 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract

New nanocomposites based on poly(4,4'-diaminodiphenyl sulfone) (PDDS) and carbon black-ZnO (CB@ZnO) binary composite were formulated by incorporating CB@ZnO into pure PDDS. Samples have been prepared by chemical polymerization. Furthermore, FTIR, XRD, SEM, UV-visible and TGA confirmed the successful synthesis of PDDS/CB@ZnO nanocomposites. The tensile strength test indicate that the incorporation of CB@ZnO into PDDS chain was found to improve Young's modulus from 1.58 Gpa for pure PDDS to 2.91 Gpa and 4.34 Gpa for PDDS/CB@ZnO 5% and PDDS/ CB@ZnO 10%, respectively. Interestingly, optical property data indicated that PDDS and PDDS/CB@ZnO nanocomposites have mainly direct energy band gaps permitting transitions in the energy range of 3.88–3.83 eV. Besides, the CV results show that these hybrid materials exhibited high electroactivity. All the results demonstrated that the PDDS/CB@ZnO nanocomposites are very promising for electrochemical applications.

Keywords Synthesis · Nanocomposite · Carbon black (CB) · ZnO · Poly(4,4'-diaminodiphenyl sulfone) · Characterization

Introduction

Over the last few decades, conductive polymers (CPs) have been the subject of great interest due to their variety of applications, such as photovoltaic cells, organic light-emitting diodes (OLEDs), batteries, antistatic coatings, sensors, light-emitting diodes (LEDs), corrosion inhibitors, electromagnetic shielding, fuel cells and biomedical applications [1–3].

4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (DDS) (Dapsone) is one of the most widely used sulfones in recent years due to its versatility and anti-inflammatory properties. Subsequently Dapsone has been widely used in broad areas of chemistry, as an epoxy curing agent, and as a monomer for the preparation of polyimide [4], thus Dapsone has been used in the

field of medicine as an essential element in the treatment and prophylaxis of various diseases such as leprosy, sarcoma and malaria [5–7]. On the other hand, Sanmugam et al. have synthesized poly(DDS)/CeO₂ nanocomposites by a chemical polymerization method and studied their electrochemical behaviour. In addition, Ho et al. reported the electrochemical preparation of poly(DDS)/TiO₂/ITO, and the composite film exhibited good photocatalytic activity [8, 9].

Metal oxides such ZnO, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅, ZrO₂, SiC, Fe₃O₄ and MnO₂ have only recently gained popularity in academic and industrial circles due to their conductive, electronic, thermal stability, magnetic and optical properties. Among the different nanoparticles, ZnO is the widely studied among the many nanoparticles because of its many advantages such as good chemical stability and strong adhesion to the substrate. ZnO has been used successfully in anodes for photovoltaic cells, electrocatalysis and electrochromic devices [10–12].

Recent reports show the enhanced properties for PDDS-metal oxide composite materials regarding thermal, electrical and electrochemical properties for application in sensors, capacitors, electrochromic devices, etc. To further develop

✉ Ali Boumeftah
ali.boumeftah@univ-mascara.dz

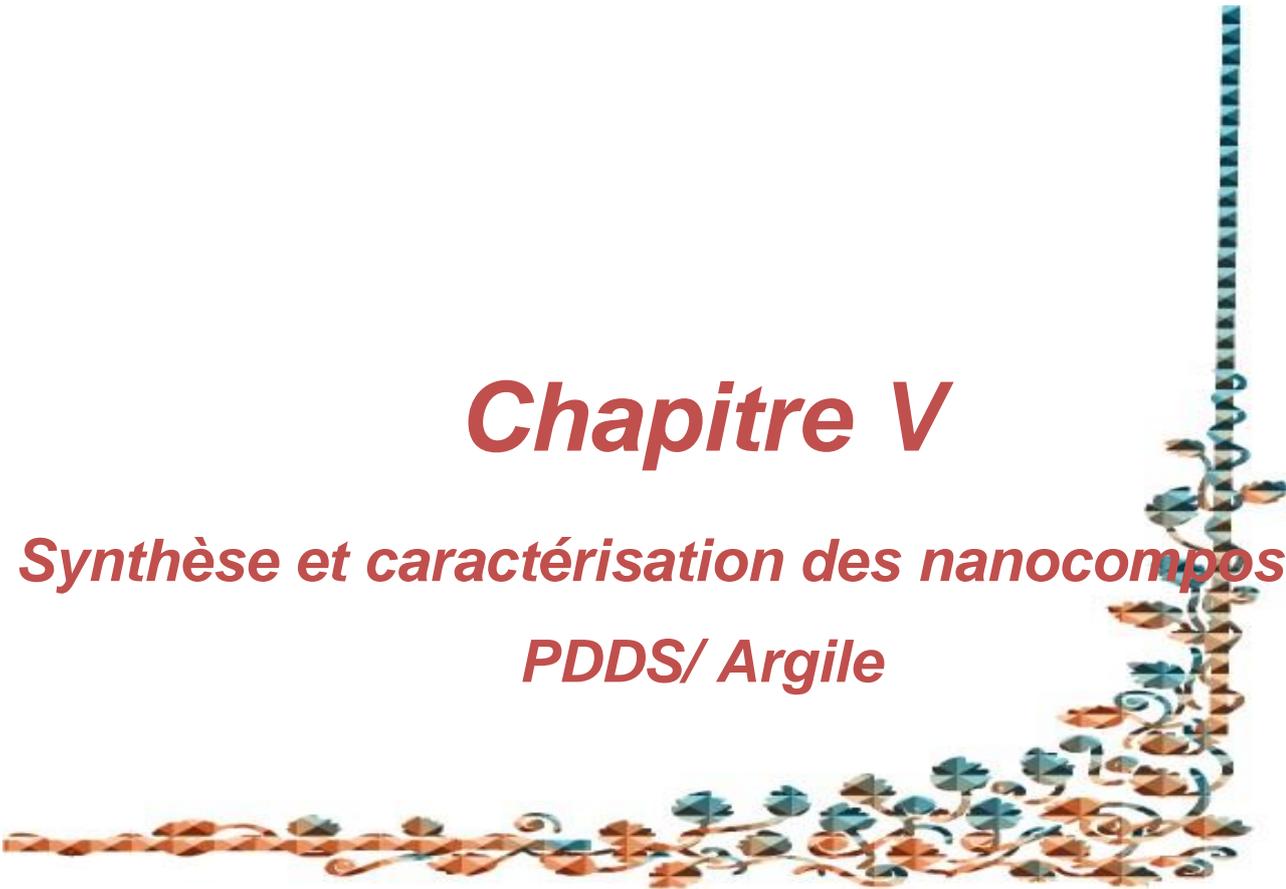
¹ L.M.A.E. Laboratory, Faculty of S.T, University of Mustapha Stambouli Mascara, BP 763, 29000 Mascara, Algeria

² L.S.T.E. Laboratory, Faculty of S.T, University of Mustapha Stambouli Mascara, BP 763, 29000 Mascara, Algeria

Chapitre V

Synthèse et caractérisation des nanocomposites

PDDS/ Argile



Introduction

Au cours de ces dernières années, l'industrie et le monde universitaire se sont intéressés aux matériaux polymères nanocomposites, dont une ou plusieurs dimensions des charges sont de l'ordre du nanomètre. Les caractéristiques de ces matériaux et le fait que seules de petites concentrations de nanocharges sont nécessaires pour modifier les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques des matériaux [1].

La Montmorillonite c'est une argile très répandue et la plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposites et ce surtout depuis le succès des travaux de recherche de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécanique et thermique du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite [2].

Notre objectif de cette partie consiste dans la préparation de nanocomposites polymères à base de montmorillonite. La méthode de synthèse choisi pour obtenir ces nanocomposites de matrice polymère du monomère "in situ" de montmorillonite. Nous avons synthétisés les nanocomposites, optimisant les paramètres attrayants pour obtenir les meilleurs états de dispersion.

Ce chapitre présente la dernière partie du travail effectué au cours de cette thèse, deux familles de matériaux hybrides pour comparaison, à savoir le PDDS@Mt-Ni et le PDDS@Mt-Co, ont été préparés par polymérisation chimique oxydative du DDS, le monomère a d'abord été mélangé avec le Mt modifié (Mt-Ni et Mt-Co), après quoi par l'addition de l'oxydant.

Les matériaux organiques-inorganiques ont été confirmés par diverses analyses telles que : DRX, FTIR, MEB, et UV-vis. Le comportement électrochimique a été examiné par la méthode du voltammogramme cyclique. En outre, les propriétés thermiques des matériaux ont également été enregistrées par ATG.

V.1 Préparation et modification de la montmorillonite

Selon le processus de l'change cationique on substitue des ions de Na⁺ sur la surface des montmorillonites, pour cela ont préparé une solution de NaCl (1M) et on mélangé avec la montmorillonite et laissée sous agitation magnétique 24 h, ensuite on lavées plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès de (Cl⁻), enfin montmorillonite vas être séché a 105° C et bien stocké dans des bouteilles stérilisé.

À partir de l'montmorillonite sodique que nous préparons en faites une modification par des différent ions.

Afin d'obtenir une montmorillonite modifié par des ions de Nickel en a introduit 5 g de montmorillonite sodique dans une solution de 100 ml $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1M). Le Mt-Ni a été séparé de la solution par une méthode de filtration. Les matériaux finaux ont été lavés avec de l'eau distillée et ensuite séchés dans une étuve à 105 °C pendant 5 h. De même, nous avons utilisé $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ pour préparer l'échantillon de Mt-Co. La Figure V.1 et présente un résumé graphique de la préparation des Mt-modifier et sa composition élémentaire a été déterminée par analyse FRX, obtenant les données du Tableau V.1.

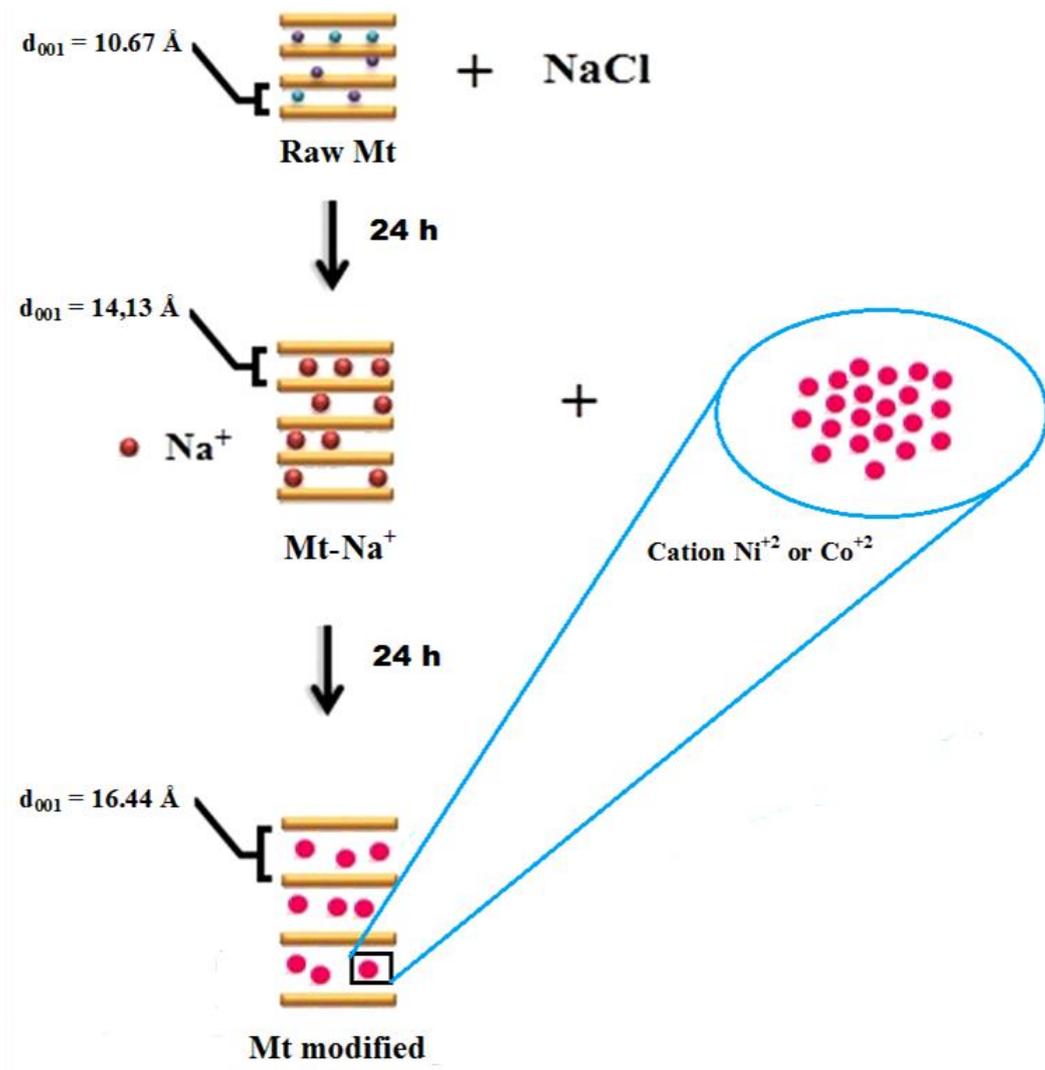


Figure V.1 Résumé graphique de la préparation de Mt-Ni et Mt-Co.

Tableau V.1 : Composition chimique (% en poids) du produit modifié par le Mt, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X.

| <i>Compositions / en poids %</i> | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | CaO | Na_2O | MgO | K_2O | TiO_2 | NiO | Co |
|----------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|-----------------------|--------------|----------------------|----------------|--------------|-------------|
| Mt | 24.58 | 62.14 | 5.24 | 0.42 | 4.77 | 1.77 | 0.92 | 0.13 | 0.01 | 0.02 |
| Mt-Ni | 23.64 | 65.09 | 3.42 | 0.25 | 2.07 | 1.42 | 1.06 | 0.25 | 2.74 | 0.06 |
| Mt-Co | 22.91 | 65.17 | 3.34 | 0.28 | 2.21 | 1.46 | 1.77 | 0.24 | 0.04 | 2.58 |

Selon les résultats de la fluorescence des rayons X, nous pouvons voir :

L'augmentation du pourcentage des cations Ni^+ et Co^+ , confirmant l'intercalation des ions de Ni^+ et Co^+ dans l'espace interfoliaire.

La diminution de la teneur en Fe^+ , Ca^+ , Na^+ , Mg^+ est due au remplacement cationique qui assure la modification de la montmorillonite.

V.2 Synthèse de matériaux organiques-inorganique

Les synthèses sont effectuées à température 0-5 °C avec un rapport de fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1. La Figure V.2 et le tableau V.2 présentent un résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS@Mt et les conditions des produits synthétisés dans cette partie, respectivement.

Tableau V.2 Conditions des réactions pour la synthèse de nanocomposite PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni.

| Produit | Température °C | Rapport molaire (Oxydant:Monomère) | Temps de Réaction (H) | dopant | Masse de renfort (g) |
|-------------------|-----------------------|---|------------------------------|---------------|-----------------------------|
| <i>PDDS@Mt-Co</i> | 0-5 | (1 :1) | 24 | HCl | 1 |
| <i>PDDS@Mt-Ni</i> | 0-5 | (1 :1) | 24 | HCl | 1 |

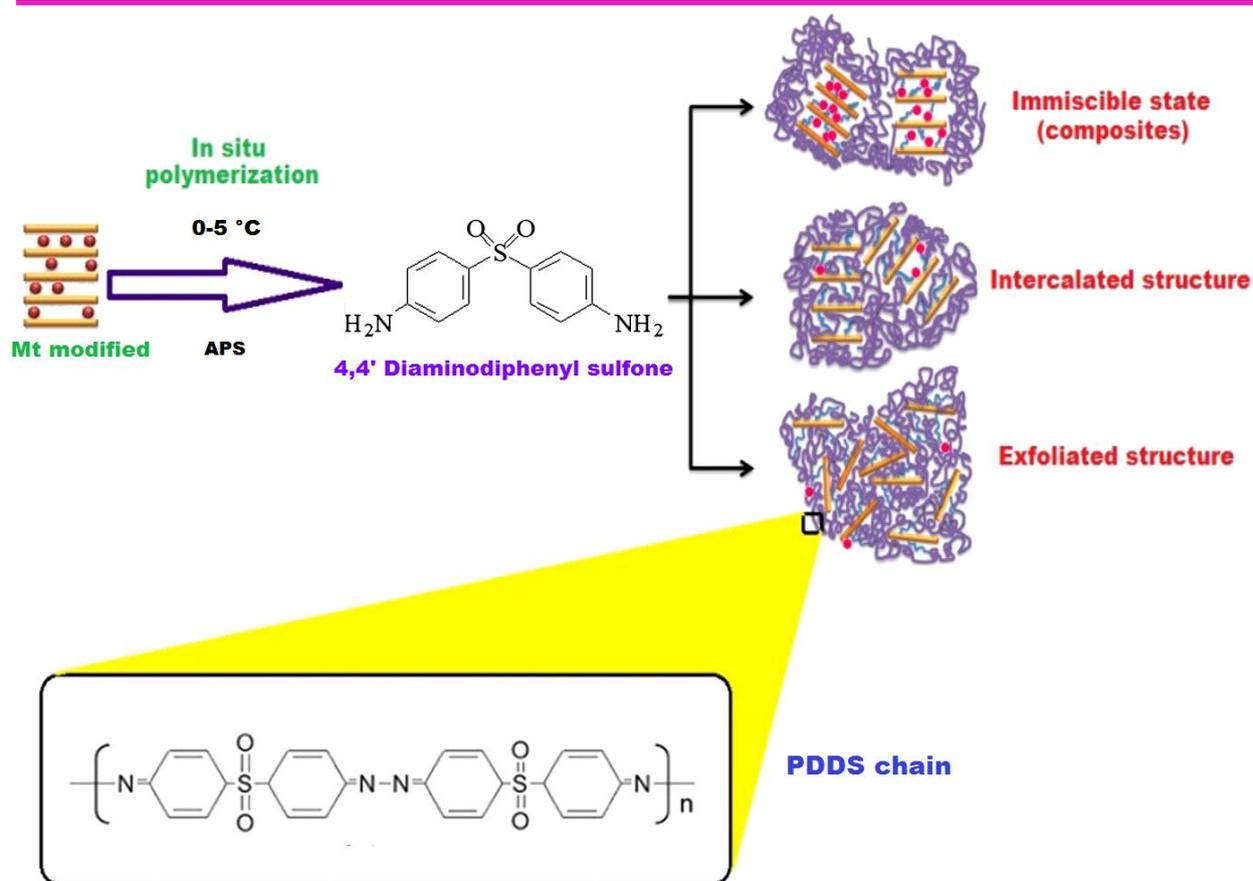


Figure V.2 Résumé graphique de la préparation des nanocomposites PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co.

V.3 Caractérisation des nanocomposites PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni

V.3.1 analyse par FTIR

Les spectres FTIR des quatre échantillons Mt-Co, Mt-Ni, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni sont présentés sur la Figure (V.3).

Les bandes caractéristiques de l'argile modifiée par les cations du Cobalt et le Nickel (Mt-Co et Mt-Ni) ont été attribuées comme suit :

La bande d'absorption située à 3620 cm⁻¹ est relative aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. Une bande observée pour Mt-Co et Mag-Ni à 1005-1012 cm⁻¹ respectivement, sont attribuées à l'étirement des vibrations des liaisons Si-O. Les pics enregistrés pour Mag-Co et Mag-Ni à 794-796 cm⁻¹ sont associées respectivement à la vibration des liaisons de flexion d'Al-OH [3, 4].

Pour les nanocomposites PDDS-Mag-Co et PDDS-Mag-Ni, le spectre a montré des bandes supplémentaires:

Une large bande centrée autour de 3365 cm^{-1} peut être associée à la N-H correspond à la vibration du groupe imine dans la chaîne PDDS. Les bandes à 1642 , 1592 et 1496 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des doubles liaisons C=N et C=C les vibrations dans les cycles quinoïdes et benzénoïdes, respectivement, ceci indique clairement la présence et la formation de la PDDS entre les feuillets de l'argile. Les bandes à environ 1156 et 1299 cm^{-1} peuvent être assignées aux vibrations d'étirement du groupe sulfone S=O, symétrique et asymétrique. Les bandes des liaisons Si-O de la M-Ni et Mt-Co sont aussi présentes dans les nanocomposites et se trouvent à 1012 - 1008 cm^{-1} confirmant la présence de la phase inorganique dans nanocomposites PDDS@Mt. De plus, toutes les bandes caractéristiques du PDDS@Mt-Co apparaissent avec une faible densité pour l'échantillon de PDDS@Mt-Ni. De plus, les positions de ces bandes sont déplacées vers les côtés de nombres d'onde inférieurs [5, 6].

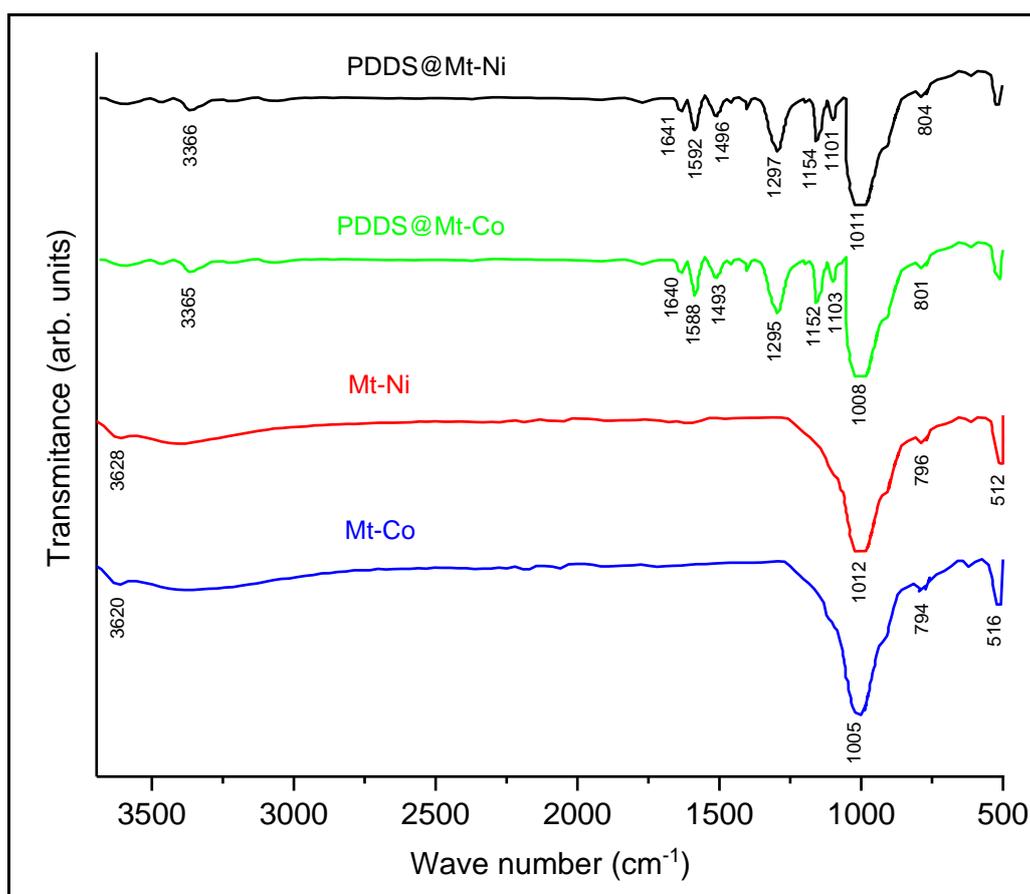


Figure V.3 Spectres d'adsorption FTIR de Mt-Co, Mt-Ni, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni.

V.3.2 Analyse par DRX

Les diagrammes DRX de Mt-brut, Mt-Ni, Mt-Co, PDDS, PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co ont été montrés dans la (Figure V.4) et dans le Tableau V.3. Les diagrammes DRX du Mt-modifié montrent qu'il y a eu un déplacement de l'angle 2θ de 6.25° pour le Mt-brut ($d_{001} = 14,13 \text{ \AA}$) à $5,51^\circ$ pour le Mt-Ni ($d_{001} = 16,02 \text{ \AA}$) et à $5,37^\circ$ pour le Mt-Co ($d_{001} = 16,44 \text{ \AA}$). Le déplacement vers des angles plus petits et, par conséquent, l'augmentation de l'espacement basal suggèrent l'intercalation des cations métalliques (Nickel ou Cobalt) dans les galeries de Mt-brut. Le PDDS montre un fond amorphe, qui révèle la nature cristalline inférieure du polymère [7].

De plus, le schéma DRX a révélé que les échantillons avaient été synthétisés avec succès. Par conséquent, les résultats de l'analyse FTIR et de l'analyse DRX ont clairement démontré la formation de la structure des matériaux hybrides.

Dans le cas des nanocomposites, la structure multicouche répétitive de l'argile est bien conservée, ce qui permet à l'espacement inter-couche à déterminer. Il est évident que la polymérisation de la DDS a affaibli le pic de diffraction du PDDS@Mt-Ni à 5.49° ($d_{001} = 16.08 \text{ \AA}$) et à 5.34° pour le PDDS@Mt-Co ($d_{001} = 16.53 \text{ \AA}$) [8]. La valeur de l'espacement (espacement d) est calculée par la formule de Bragg (eq : 1)

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

Où :

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction.

Enfin, les tailles moyennes des cristallites (D) peuvent être déterminées à partir de l'analyse des spectres DRX par la formule de Debye-Scherrer. (éq : 2) [9].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Où

D : est la taille des cristallites,

k : est la constante de Scherrer, a été considérée comme 0,9 dans ce travail.

λ : est la longueur d'onde des rayons X,

β : est la valeur d'élargissement de la ligne à la moitié de l'intensité maximale (FWHM), qui est exprimée comme $\Delta 2\theta$ en radians,

θ : est l'angle de Bragg.

De plus, les données DRX des nanomatériaux sont présentées dans le tableau V.3. Les tailles des cristaux suggèrent la formation de matériaux hybrides dans la gamme de 20,90 nm à 46,73 nm.

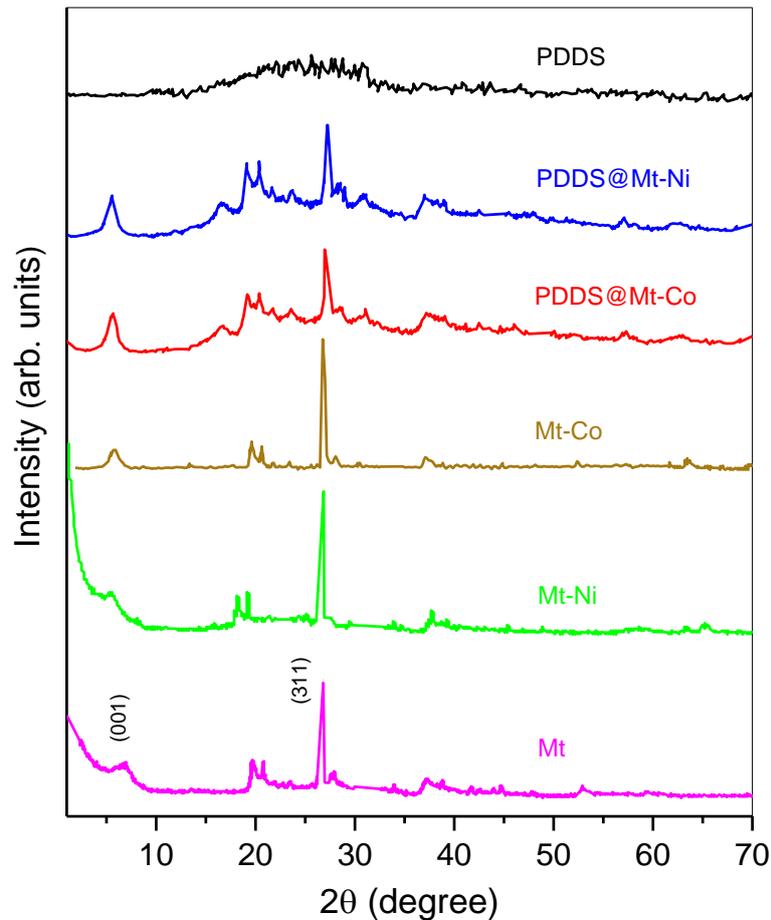


Figure V.4 Diagrammes de diffraction DRX de Mt, Mt-Co, Mt-Ni, PDDS, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni.

Tableau V.3 données DRX des nanomatériaux, de l'espacement d , de l'angle de Bragg, de la taille des cristaux et du FWHM des pics les plus significatifs pour Mt, Mt-Co, Mt-Ni, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni.

| Echantillons | Plane peaks | angle de Braggs (2θ) | d -spacing (Å) | FWHM (2θ) | Taille (nm) |
|--------------|-------------|-------------------------------|------------------|--------------------|-------------|
| Mt-brut | (001) | 6.25 | 14.13 | // | // |
| | (311) | 26.64 | // | 0.19 | 42.96 |
| Mt-Ni | (001) | 5.51 | 16.02 | // | // |
| | (311) | 26.71 | // | 0.18 | 44.13 |
| Mt-Co | (001) | 5.37 | 16.44 | // | // |
| | (311) | 26.87 | // | 0.17 | 46.73 |
| PDDS@Mt-Ni | (001) | 5.49 | 16.08 | // | // |
| | (311) | 27.15 | // | 0.38 | 20.90 |
| PDDS@Mt-Co | (001) | 5.34 | 16.53 | // | // |
| | (311) | 27.22 | // | 0.29 | 27.39 |

V.3.3 Analyse par UV-vis

Les spectres UV-vis des nanocomposites synthétisés PDDS, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni est représentés sur la Figure V.5 et le Tableau V.4.

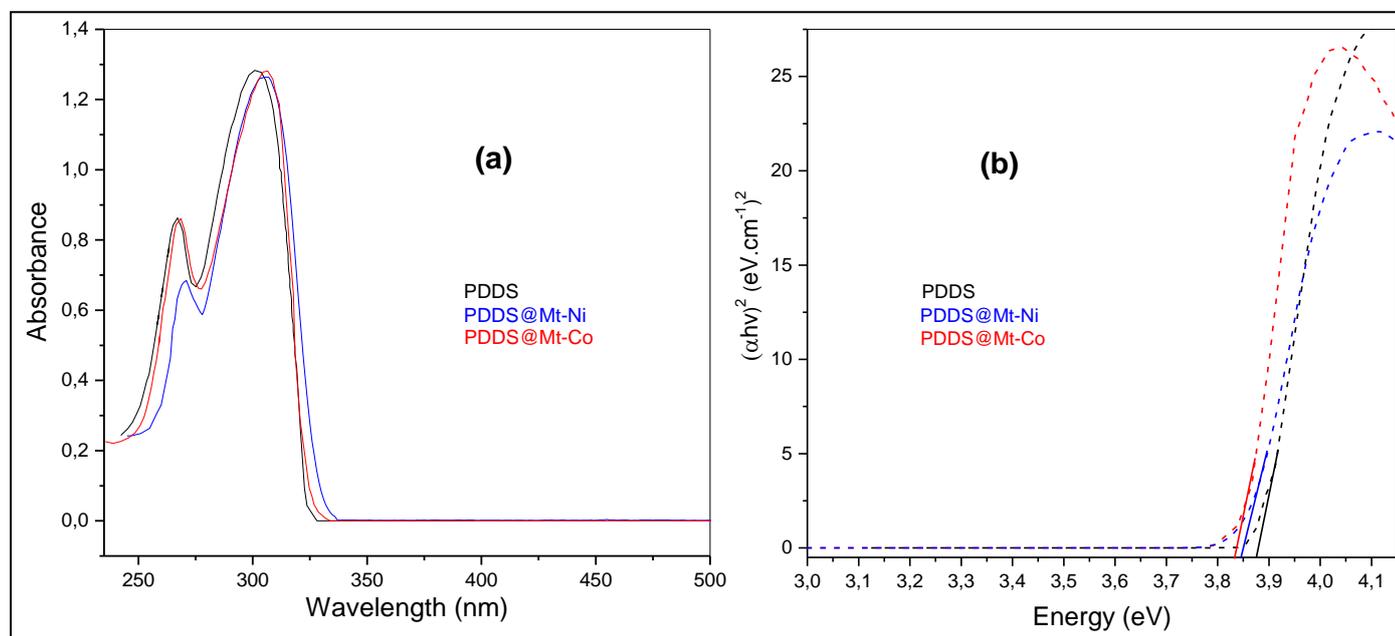


Figure V.5 (a) Spectre UV-vis et (b) Graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique de PDDS, PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co.

Toutes les courbes de PDDS et PDDS@Mt apparaissent clairement et montrent qu'il y a deux pics d'absorption à 266-269 nm qui correspondent à la transitions $\pi-\pi^*$ de l'hétérocycle aromatique et la bande à 300-306 nm est associée aux transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzéniques conjugués. Dans la comparaison entre les spectres d'absorption de PDDS pure et des nanocomposites PDDS@Mt, nous avons observé que les deux pics d'absorption sont déplacés vers des valeurs de longueurs d'onde plus élevées. Ceci étant attribué à la forte interaction entre les chaînes PDDS et la surface Mt-Ni et Mt-Co [10].

L'énergie de la bande interdite des échantillons a été estimée à partir des tracés de $Tauc (\alpha hv)^m$ vs hv) par la formule suivante :

$$(\alpha hv)^m = B (hv - E_g).$$

Où hv est l'énergie des photons, E_g est la bande interdite optique, B est une constante et m est un nombre inter ($m=2$ pour les transitions directes ou $m=1/2$ pour les transitions indirectes). La bande interdite directe E_g pour les membranes a été déterminée par des interceptions sur l'axe des x à $(\alpha hv)^2 = 0$ (Figure V.5b).

Les énergies de bande interdite calculées E_g pour PDDS, PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co sont de 3,88, 3,84 et 3,83 eV, respectivement (Tableau V.4). Il a été observé que l'énergie de la bande interdite est diminuée dans le cas des nanocomposites, ceci indique la modification de la structure du polymère, ce qui est confirmé par la formation des nanocomposites PDDS@Mt [11].

Tableau V.4 Bandes d'absorption UV-Vis et écart d'énergie optique de PDDS, PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co.

| Echantillons | λ_1 (nm) | λ_2 (nm) | E_g (eV) |
|--------------|------------------|------------------|------------|
| PDDS | 266 | 300 | 3.88 |
| PDDS@Mt-Ni | 268 | 304 | 3.84 |
| PDDS@Mt-Co | 269 | 306 | 3.83 |

V.3.4 Analyse MEB

Les photographies MEB de PDDS, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni sont présentées dans la Figure V.6. L'image MEB de PDDS (Fig V.6a) présente une structure organisée et auto-assemblée avec de petites cavités. En revanche, la morphologie du PDDS@Mt-Co (Fig V.6b) et du PDDS@Mt-Ni (Fig V.6c) présente des structures granulaires irrégulières avec des particules de plus ou moins grande taille. La différence significative de morphologie entre PDDS et nanocomposites PDDS@Mt peut être attribuée à la dispersion du PDDS entre les couches d'argile [12, 13].

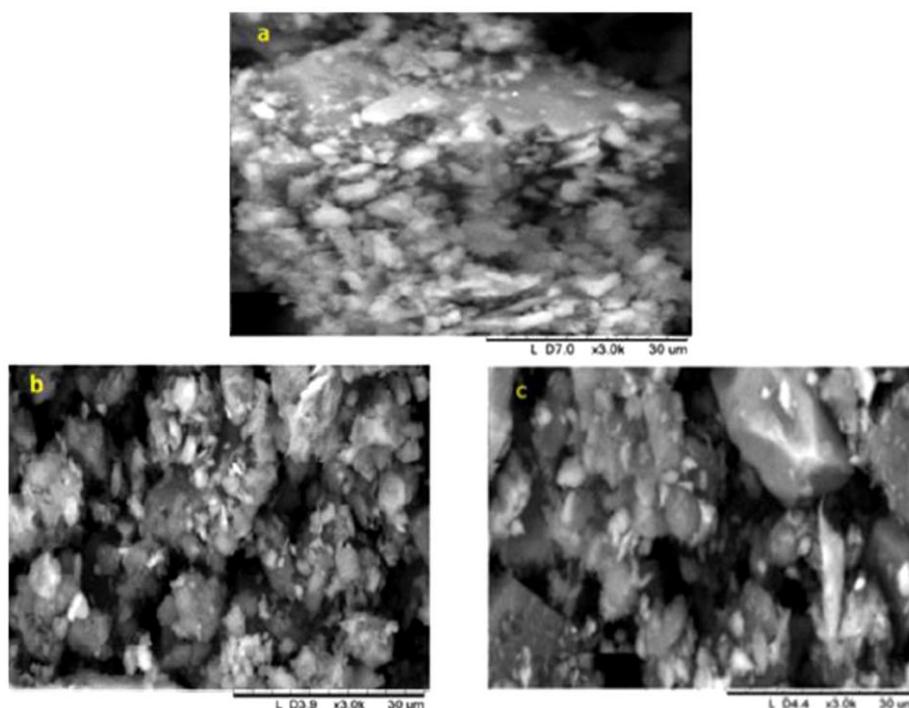


Figure V.6 Microscopie électronique de balayage de PDDS (a), PDDS@Mt-Co (b) et PDDS@Mt-Ni (c).

V.3.5 Propriété électrochimique

La Figure V.7 montre les voltammogrammes cycliques (CV) des nanocomposites PDDS, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni. Une courbe CV à faible courant est obtenue pour le PDDS pur. Cependant, les nanocomposites PDDS@Mt présentent des pics d'oxydation et de réduction importants dans la courbe CV, ce qui est clairement observé dans la Figure V.7. De plus, les valeurs de potentiel de pointe anodique et cathodique pour les deux nanocomposites sont respectivement à $E_{pa} \sim 540$ mV et $E_{pc} \sim 320$ mV.

La principale différence entre PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni est le décalage du courant de pointe qui, dans le PDD@Mt-Ni, apparaît à des valeurs de courant plus élevées. Enfin, ces résultats indiquent que la conductivité de tous les nanocomposites est supérieure à celle du PDDS. Cela peut être attribué à la formation d'un réseau conducteur de Mt-Ni ou Mt-Co dans les matrices polymères [14, 15].

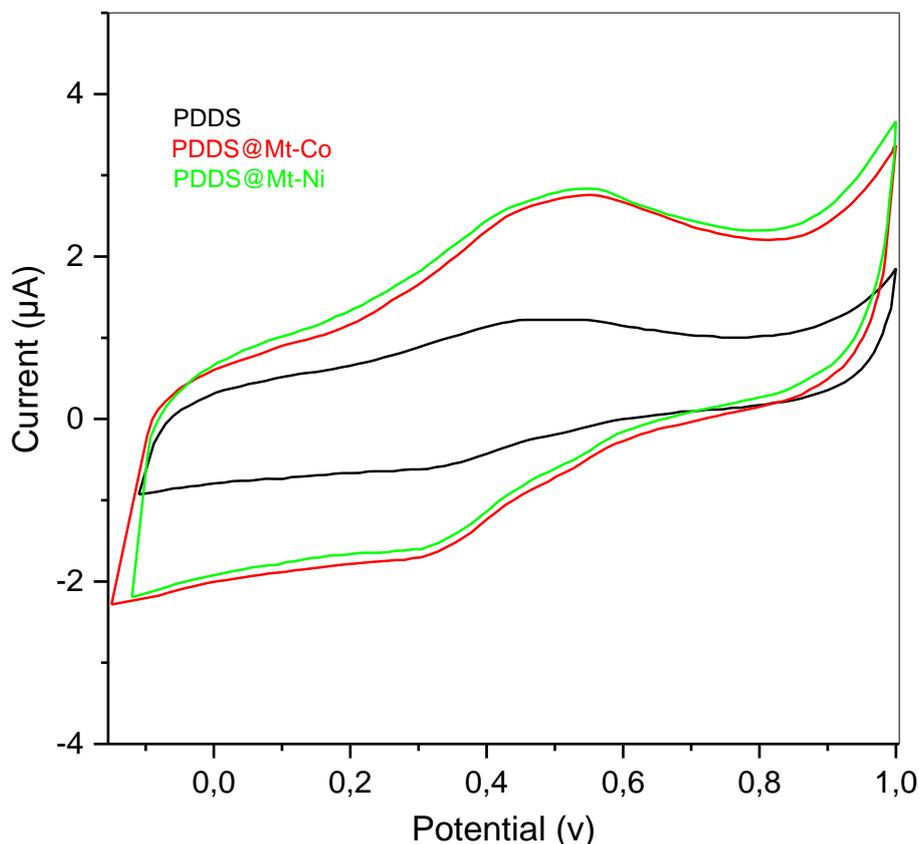


Figure V.7 Voltammogrammes cycliques des PDDS et nanocomposites PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni à un taux de balayage de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en milieu H_2SO_4 (0,1M).

V.3.6 Analyse ATG

Les courbes thermogravimétriques (ATG) de Mt-Co, Mt-Ni, PDDS, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni sont présentées dans la Figure V.8. Les courbes ATG pour Mt-Co et Mt-Ni montrent une perte de poids initiale d'environ 5 % en poids dans la plage de température de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, qui est attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée et de l'eau entre les couches. Une seconde perte de poids dans la gamme de température de $200\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ qui est associée à l'élimination des groupes hydroxyles situés dans les intercalaires de l'argile [16].

De plus, le PDDS pur montre trois étapes discrètes dans les courbes ATG. La perte de poids initiale en dessous de 140 °C, qui a été attribuée à la perte de molécules d'eau. La deuxième perte de poids dans la gamme de 140 °C à 565 °C, qui était liée à la dégradation du polymère. La dernière étape de perte de poids observée jusqu'à 900 °C correspond à la décomposition de la structure du polymère. En revanche, les nanocomposites PDDS@Mt-Ni et PDDS@Mt-Co présentent également trois étapes discrètes dans les courbes ATG telles que l'élimination de l'humidité à 130 °C (perte de poids de 6 % à 9%), l'élimination des oligomères liés au dopant acide et de faible poids moléculaire dans la gamme de température de 130-520 °C (avec perte de poids de 26 % à 30%) et la dégradation des molécules de polymère avec perte de poids de (18% à 20 %) à une température jusqu'à 900 °C . Enfin, les courbes ATG montrent l'amélioration thermique dans le cas des nanocomposites PDDS-Mt, ce qui confirme l'incorporation des matériaux argileux dans la matrice polymère [17, 18].

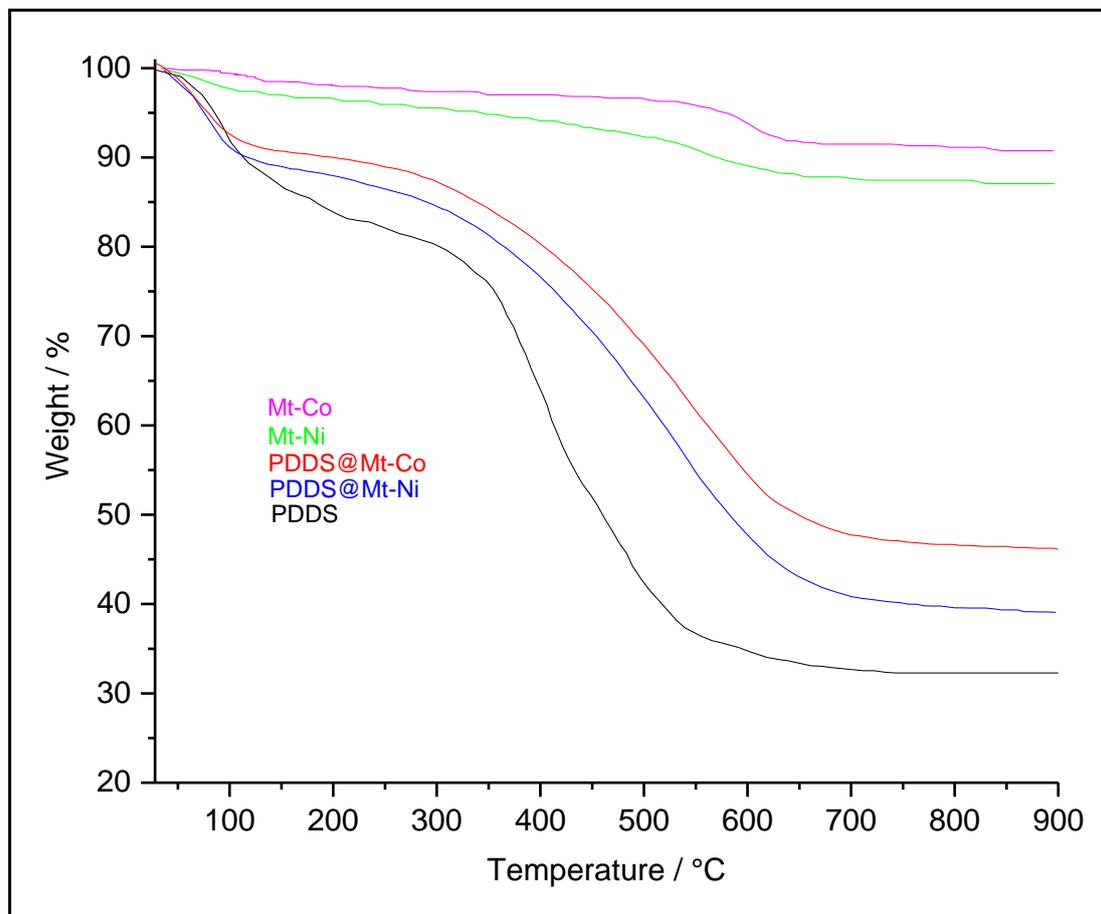


Figure V.8 ATG de Mt-Co, Mt-Ni, PDDS, PDDS@Mt-Co et PDDS@Mt-Ni.

V.4 Conclusion

Cette étude rapporte la synthèse des nanocomposites constitué d'un polymère conducteur PDDS et des charges de l'argile modifiée en utilisant une méthode de polymérisation In situ. Les nanomatériaux préparés ont été analysés par différentes techniques. Les analyses de spectroscopie FTIR, DRX, MEB et UV-vis révélés la formation de structures argileuses exfoliées dans la chaîne PDDS. Les analyses thermogravimétriques (ATG) du nanocomposites PDDS@Mt présentent une bonne stabilité thermique. Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour caractériser les échantillons préparés, une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nanocomposites; les processus redox observés indiquent que la polymérisation sur les argiles modifiées produit des polymères électroactifs. Ces résultats sont encourageants en ce qui concerne les objectifs d'utilisation dans le domaine de la nanotechnologie et la recherche liée aux applications de supercondensateurs.

Références bibliographiques

- [1] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials*, 2006, vol. 40, no 17, p. 1511-1575.
- [2] Di Gianni, A., Bongiovanni, R., Conzatti, L., & Turri, S. New fluorinated montmorillonites for the preparation of UV-cured coatings. *Journal of colloid and interface science*, 2009, vol. 336, no 2, p. 455-461.
- [3] Kalotra, S., & Mehta, R. Synthesis of polyaniline/clay nanocomposites by in situ polymerization and its application for the removal of Acid Green 25 dye from wastewater. *Polymer Bulletin*, 2021, vol. 78, no 5, p. 2439-2463.
- [4] Ozkose, U. U., Altinkok, C., Yilmaz, O., Alpturk, O., & Tasdelen, M. A. In-situ preparation of poly (2-ethyl-2-oxazoline)/clay nanocomposites via living cationic ring-opening polymerization. *European Polymer Journal*, 2017, vol. 88, p. 586-593.
- [5] Ilangeswaran, D., & Manisankar, P. Electrochemical synthesis, characterization and electrochromic behavior of poly (4-aminodiphenylamine-co-4, 4'-diaminodiphenyl sulfone). *Electrochimica acta*, 2013, vol. 87, p. 895-904.
- [6] Bahoussi, S., Moulefera, I., Belmokhtar, A., & Benyoucef, A. Novel hybrid materials based on Montmorillonite-modified reinforced p-phenylenediamine: Synthesis, characterization and their optical, electrochemical and thermal properties. *Journal of Molecular Structure*, 2021, vol. 1243, p. 130866.
- [7] Zeggai, F. Z., Hachemaoui, A., & Yahiaoui, A. Chemical synthesis of nanocomposites via intercalative polymerisation of 4-aminobenzyl amine and aniline using exchanged montmorillonite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, vol. 6, no 8, p. 2315-2321.
- [8] Baldissera, A. F., Souza, J. F., & Ferreira, C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. *Synthetic metals*, 2013, vol. 183, p. 69-72.
- [9] Bekhti, M. A., Belardja, M. S. E., Lafjah, M., Chouli, F., & Benyoucef, A. Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization. *Polymer Composites*, 2021, vol. 42, no 1, p. 6-14.
- [10] Sanmugam, A., Jeyaraman, A. R., Venkatesan, S., Anbalagan, Y., & Vikraman, D. Synthesis of novel poly 4, 4'-diaminodiphenyl sulphone-Fe₂O₃ nanocomposites for better electrochemical capacitance. *Ionics*, 2017, vol. 23, no 5, p. 1249-1257.

- [11] Kouidri, F. Z., Moulefera, I., Bahoussi, S., Belmokhtar, A., & Benyoucef, A. Development of hybrid materials based on carbon black reinforced poly (2-methoxyaniline): preparation, characterization and tailoring optical, thermal and electrochemical properties. *Colloid and Polymer Science*, 2021, vol. 299, no 7, p. 1075-1083.
- [12] Sadiq, M., Arya, A., & Sharma, A. L. Synthesis and characterizations (electrical and thermal stability properties) of the blended polymer nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 12, p. 605-613.
- [13] Ramesh, S., & Punithamurthy, K. Synthesis, characterization and fire retardant properties of novel nanocomposite based on polyethylene vinyl acetate/polyurethane acrylate/clay. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, no 2, p. 8933-8939.
- [14] Sanmugam, A., Jeyaraman, A. R., Venkatesan, S., Paramasivam, M., Kim, H. S., & Vikraman, D. A one-pot chemical route to prepare poly 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone-zirconium dioxide/cerium dioxide hybrid nanocomposites for improved capacitance properties. *Materials Letters*, 2019, vol. 249, p. 5-8.
- [15] Manisankar, P., Vedhi, C., Selvanathan, G., & Prabu, H. G. Copolymerization of aniline and 4, 4'-diaminodiphenyl sulphone and characterization of formed nano size copolymer. *Electrochimica acta*, 2006, vol. 52, no 3, p. 831-838.
- [16] Mouacher, L., Yahiaoui, A., Hachemaoui, A., Dehbi, A., & Benkouider, A. M. Organoclay/conjugated polymer nanocomposites: structural, thermal, and electrical properties. *Colloid and Polymer Science*, 2021, vol. 299, no 5, p. 763-772.
- [17] Kenane, A., Galca, A. C., Matei, E., Yahiaoui, A., Hachemaoui, A., Benkouider, A. M., Bartha, C., Istrate, M. C., Galatanu, M., Rasoga, O., & Stanculescu, A. Synthesis and characterization of conducting aniline and o-anisidine nanocomposites based on montmorillonite modified clay. *Applied Clay Science*, 2020, vol. 184, p. 105395.
- [18] Fang, F. F., Liu, Y. D., & Choi, H. J. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline/organoclay nanoparticles via Pickering emulsion polymerization. *Smart materials and structures*, 2010, vol. 19, no 12, p. 124002.

Conclusion générale
et perspectives



Conclusion générale et perspectives

L'innovation a permis aux polymères d'étendre leur présence dans de nombreux secteurs, on assiste, d'une part, à l'amélioration de leurs propriétés, notamment leur résistance mécanique et d'autre part, au développement de nouveaux polymères à propriétés spécifiques qui ouvrent la voie à des concepts ou produits révolutionnaires dotés de propriétés qui peuvent résulter de la structure chimique du matériau en elle-même ou être apportées par des charges incorporées dans le polymère.

Lors de ce travail, nous avons réalisé une étude sur la synthèse de matériaux composites poly (4,4'Diaminodiphenyl sulfone) (PDDS) avec trois types de charges (TiO_2 , CB@ZnO et argile modifié). La synthèse de ces composites a été effectuée par voie chimique. Les polymères ont été obtenus par oxydation du monomère DDS avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (persulfate d'ammonium), on faisant intervenir des charges de l'oxyde de titane, noir de carbone-ZnO et argile modifié comme renforts et nous avons varié plusieurs paramètres comme la nanoparticule et la quantité de ce dernier.

Les caractérisations FTIR des nanocomposites élaborés confirment la présence des phases organique-inorganique. Les diffractogrammes, utilisés pour suivre l'état de dispersion de nanoparticule dans la matrice et pour observer les modifications de la cristallinité du matériau. La morphologie des nanocomposites obtenus est donc directement liée à la nature de la matrice utilisée et aux conditions expérimentales d'obtention.

Les techniques de caractérisation expérimentales, notamment, le MEB, UV-Vis, la DRX et FTIR ; ont montré le niveau de la dispersion et de la distribution des nanoparticules dans la matrice polymère, confirmant le transfert de charges entre les deux constituants et la bonne interaction entre les nanoparticules et le polymère.

L'étude du comportement en traction des mélanges nanocomposites fait apparaître l'effet de la fraction massique des charges sur les propriétés mécaniques. L'ajout de TiO_2 ou CB@ZnO à un taux de 5 % en poids améliore le module de Young et de la résistance à la rupture des composites. De plus, PDDS/CB@ZnO (10%) présente une meilleure propriété mécanique. Ceci pourrait traduire une qualité d'interface relativement bonne. L'interprétation des résultats met en évidence que les propriétés mécaniques des nanocomposites sont liées aux morphologies obtenues dans les différents mélanges qui à leur tour sont liées aux interactions entre les différents constituants des mélanges.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré l'effet des nanocharges sur la stabilité thermique de la matrice. Nous pouvons conclure que les nanocomposites sont stabilisés thermiquement par la présence des nanoparticules dans la matrice polymère. Plus la masse de renfort est grande plus le nanocomposite sera stable thermiquement, De plus, les résultats ATG confirment la réussite de tous les échantillons de nanocomposites et que cette stabilité des propriétés structurelles permet d'envisager d'étendre le domaine d'application de ces matériaux.

Pour explorer plus avant les avantages de ces nanocomposites pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces échantillons, les résultats indiquent que les polymères à base de PDDS sont des candidats potentiels pour concevoir des nanocomposites électroactifs avec les nanoparticules pour diverses applications.

Perspectives

De nombreux résultats prometteurs ont été aboutis au cours de cette thèse, ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans le domaine des nanocomposites basé sur poly (4,4'Diaminodiphenyl sulfone) avec différentes quantités de renforts (TiO₂, CB@ZnO et argile modifié) :

- ✓ Les avantages du PDDS@TiO₂ devraient trouver des applications dans les dispositifs électrochromes, les dispositifs photoélectrochimiques et les applications antibactériens.
- ✓ Le PDDS/CB@ZnO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et les applications de photo catalyse.
- ✓ Les principaux domaines d'application du PDDS@Mt vont de l'électronique aux énergies renouvelables, aux batteries, aux photo-électrocatalyse et aux protections contre la corrosion.
- ✓ Il serait intéressant d'effectuer des mesures d'impédance électrochimiques (SIE) en parallèle aux suivis temporels du potentiel en circuit ouvert réalisés pendant les tests d'électrochimique.

Abstract

In the present work, the composites with matrix poly (4,4'-Diaminodiphenyl sulfone) (PDDS) were synthesized by chemical polymerization using ammonium persulfate as oxidant with a molar fraction of monomer: oxidizing equal to 1 by using inorganic support as reinforcements. Firstly the composites were prepared with titane oxide (TiO₂). Secondly they were synthesized with carbon black/ ZnO (CB@ZnO) and we studied the influence of the quantity of this charge on the properties of these composites, and finally we used clay modified. The resulting products were characterized by XRD; FTIR; UV-vis; GPC; BET; SEM and TGA. Their mechanical properties were investigated by tensile strength tests and their electrochemical properties were examined by cyclic voltammetry, The UV-vis; SEM and XRD analysis showed a strong interaction between the charge and the polymer thermal analysis (TGA) shows the thermal stability of the composite (polymer/ TiO₂, polymer/ CB@ZnO and polymer/ Clay) , it is higher than that of pure polymers. Although the incorporation of nanoparticles into polymer matrix enhances the mechanical properties of the polymer, the resulting nanocomposites still show an increase in Young's modulus and strength at break point. Moreover the electrochemical behavior of polymer/ TiO₂, polymer/ CB@ZnO, and polymer/ Clay modified shows that these nanocomposites exhibits a redox processes indicate that the polymerization on (TiO₂, CB@ZnO, Clay modified) nanoparticles produces electroactive polymers. The polymer layer adhered well to the nanoparticles and can be used as practical applications.

Keywords Hybrid materials, nanocomposites, nanoparticles, conductive polymers, functionalization, polymerization, poly (4,4'-Diaminodiphenyl sulfone), TiO₂ nanoparticles, Carbon black/ Zinc oxide (CB@ZnO) , Clay modified, Mechanical properties, Electrochemical properties.

Résumé

Dans ce travail, des nanocomposites à matrice poly (4,4'-Diaminodiphenyl sulfone) (PDDS) ont été synthétisés par polymérisation chimique in situ, en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant et avec une fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1. En premier on a préparé des nanocomposites avec le renfort d'oxyde de titane (TiO_2). En second on a synthétisé des nanocomposites avec noir de carbon/ ZnO (CB@ZnO) et nous avons étudié l'influence de la quantité de cette charge sur les propriétés de ces nanocomposites et finalement nous avons utilisé l'argile, les produits résultants ont été caractérisés par UV-vis; FTIR; DRX; GPC; BET; MEB et ATG. Les propriétés mécaniques ont été étudiées en utilisant les tests de résistance à la traction. La réponse électrochimique a été étudiée par la voltamétrie cyclique. Les analyses UV-vis; MEB et DRX montrent une forte interaction entre les renforts utilisés et les matrices polymères. L'analyse thermique (ATG) montre que la stabilité thermique des nanocomposites (polymère / TiO_2 , polymère / CB@ZnO et polymère / Argile) est élevée que celle de polymère pur. Bien que l'incorporation de nanoparticules améliore la propriété mécanique du polymère, les nanocomposites résultants présente encore l'augmentation du module de Young et résistance à la rupture. Par ailleurs, le comportement électrochimique des nanocomposites présente des processus redox indiquant que la polymérisation sur les nanoparticules (TiO_2 , CB@ZnO et argile modifier) produit des polymères électroactifs. La couche de polymère adhère bien aux nanoparticules se qui permet d'utiliser ces nanocomposites dans des applications pratiques.

Mots-clés

Matériaux hybrides, Nanocomposites, Nanoparticules, polymères conducteurs, fonctionnalisation, polymérisation, poly (4,4'-Diaminodiphenyl sulfone), Nanoparticules TiO_2 , Noir de carbon/ Oxyde de zinc (CB@ZnO), Argile modifie, Propriétés mécaniques, Propriétés électrochimiques.

الملخص

في العمل الحالي ، تم تصنيع المركبات ذات المصفوفة (PDDS) poly (4,4' diaminodiphenyl sulfone) عن طريق البلمرة الكيميائية باستخدام بيرسلفات الأمونيوم كمؤكسد مع جزء مولاري من المونومر: مؤكسد يساوي 1 باستخدام دعم غير عضوي كتعزيزات. أولاً ، تم تحضير المركبات باستخدام أكسيد التيتان (TiO_2). ثانياً ، تم تصنيعها باستخدام أسود الكربون / ZnO (ZnO@CB) ودرسنا تأثير كمية هذه الشحنة على خصائص هذه المركبات ، وأخيراً استخدمنا الطين المعدل. تميزت المنتجات الناتجة بـ XRD ؛ FTIR ؛ UV-vis ؛ GPC ؛ BET ؛ SEM و TGA. تم فحص خواصها الميكانيكية باختبارات مقاومة الشد وفحصت خواصها الكهروكيميائية عن طريق قياس الفولتمتر الدوري ، أظهر تحليل UV-vis ؛ SEM و XRD تفاعلاً قوياً بين الشحنة والبوليمر. التحليل الحراري (TGA) يُظهر الاستقرار الحراري للمركبات (البوليمر / TiO_2 ، البوليمر / ZnO @ CB والبوليمر / الطين) ، وهو أعلى من البوليمرات النقية. يعزز دمج الجسيمات النانوية في مصفوفة البوليمر الخواص الميكانيكية للبوليمر ، و المركبات النانوية الناتجة تظهر زيادة في معامل يونغ وقوة كبيرة عند نقطة الانكسار. علاوة على ذلك ، يُظهر السلوك الكهروكيميائي للبوليمر / TiO_2 ، والبوليمر / ZnO @ CB ، والبوليمر / الطين المعدل أن هذه المركبات النانوية تعرض عمليات الأكسدة والاختزال و تشير إلى أن البلمرة على (TiO_2 ، ZnO @ CB ، تعديل الطين) تنتج البوليمرات النانوية الكهربية. تلتصق طبقة البوليمر جيداً بالجسيمات النانوية ويمكن استخدامها كتطبيقات عملية.

الكلمات الدالة

المواد الهجينة ، المركبات النانوية ، الجسيمات النانوية ، البوليمرات الموصلة ، التهيئة الوظيفية ، البلمرة ، بولي (4،4 - ديامينوديفينيل سلفون) ، جزيئات TiO_2 النانوية ، أسود الكربون / أكسيد الزنك (ZnO @ CB) ، الطين المعدل ، الخواص الميكانيكية ، الخواص الكهروكيميائية.