



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie moléculaire

Présentée par : - Walid Hanniche
- Oussama Hadjab

Thème

**Étude structurale d'un nanocomposite
Argile/liquide ionique à base de
phosphonium**

Soutenu le, 29/06/2026

Devant le Jury :

Membres de Jury	Grade	Qualité	Domiciliation
Bouchetta Abbes	MCA	Président	U. Tissemsilt
BIDAOUI MORAD	prof	Encadrent	U. Tissemsilt
BELHOCINE Mohamed	prof	Examineur	U. Tissemsilt

L'année universitaire 2025-2026

REMERCIEMENTS

« El Hamdou Lillah »

Nous remercions Allah le Tout-Puissant de nous avoir donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur(e) M BIDAOU MORAD pour ses conseils, son aide et son accompagnement durant la réalisation de ce mémoire.

Aussi nous remercions M Benattallah Lakhdar et Madame Messouda son aide et son accompagnement

Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres d'évaluer du jury : M Bouchetta Abbes et M BELHOCINE Mohamed, pour avoir accepté notre travail.

Nos remerciements vont aussi à tous nos enseignants pour leur contribution à notre formation.

Enfin, nous remercions nos parents, nos familles et nos amis pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de notre parcours universitaire.

Merci à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Nous dédions ce travail :

À nos chers parents, pour leur amour, leur soutien et leurs sacrifices.

À nos familles, pour leurs encouragements et leur confiance.

À nos amis et collègues, pour leur aide et les bons moments partagés.

À tous nos enseignants, pour leur savoir et leurs conseils.

Et à toutes les personnes qui nous ont soutenus de près ou de loin dans la
réalisation de ce travail.

Avec nos sincères remerciements

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les argiles

Figure I 1 : Distribution atomique des minéraux argileux	6
Figure I 2 : Schéma de classification : Division structurale de base des minéraux argileux	11
Figure I 3 : La structure stratifiée du minéral montmorillonite	16
Figure I 4 : Structure morphologique des nanocomposites d'argile.....	20

Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques

Figure II 1 : Structure microscopique des liquides ioniques	30
Figure II 2 : Interférence : ions échangeables.....	36

Chapitre III : Préparation et caractérisation du nanocomposite

FigureIII 1 : Différentes étapes expérimentales de lélaboration des nanocomposites argile/liquide ionique au laboratoire	43
FigureIII 2 : Spectre DRX de d'argile intercalée avec liquide ionique	46
FigureIII 3 : Spectre DRX de d'argile intercalée avec différents concentrations	47
figureIII 4 : Spectre IRTF de l'argile et l'Argile modifiée	49

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les argiles et les liquides ioniques

Tableau I 1 : Comparaison entre les principaux minéraux argileux 15

Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques

Tableau II 1 : Comparaison entre les principales familles de liquides ioniques 35

Sommaire générale

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

L'argile et ses propriétés

1. Définition de l'argile	3
1.1 Les propriétés définitionnelles fondamentales de l'argile.....	4
1.2 Les propriétés physiques et chimiques générales de l'argile.....	5
2. Structure structurale de l'argile	
2.1 Structure cristallographique.....	6
2.2 Les feuillets tétraédriques.....	7
2.3 Les feuillets octaédriques.....	8
2.4 Organisation stratifiée.....	9
2.5 Espaces interfoliaires (InterlayerSpaces).....	10
3. Classification des minéraux argileux.....	11
3.1 Kaolinite : structure stable à faible réactivité.....	12
3.2 Illite : structure stratifiée partiellement stable.....	13
3.3 Groupe des smectites : structure nanométrique active.....	13
3.4 Montmorillonite : modèle de référence des nanocomposites.....	14
4. Montmorillonite	15
4.1 Structure de la montmorillonite.....	16
4.2 Phénomène de substitution isomorphique et son rôle dans la génération de charge...	17
4.3 Capacité d'échange cationique (CEC).....	17
4.4 Propriétés physiques de la montmorillonite.....	18
4.5 Rôle de la montmorillonite dans les nanocomposites.....	18
4.6 Importance de la montmorillonite.....	19
5. Nanocomposites à base d'argile (Clay-basednanocomposites).....	19
5.1 Concept de nanocomposite argileux.....	20
5.2 Importance de la nanodimension dans l'amélioration des propriétés.....	21
5.3 Types structuraux des nanocomposites argileux.....	21
5.3.1 Structure intercalée (Intercalated structure).....	21
5.3.2 Structure exfoliée (Exfoliated structure).....	22

5.3.3 Structure floculée (Flocculated structure).....	22
5.4 Facteurs influençant la formation des nanocomposites.....	22
5.5 Mécanisme de formation des nanocomposites.....	23
5.6 Importance des nanocomposites.....	23

Chapitre II : Synthèse bibliographique sur les liquides ioniques

Les liquides ioniques et ses propriétés

1. Définition des liquides ioniques.....	25
1.1 Différence entre les liquides ioniques et les sels traditionnels.....	25
1.2 Structure moléculaire des liquides ioniques.....	26
1.3 Propriétés physiques et chimiques.....	26
1.4 Propriété de conception chimique (Designability).....	26
1.5 Importance dans la science des matériaux.....	27
2. Évolution historique des liquides ioniques.....	27
2.1 Première étape : les sels fondus traditionnels.....	27
2.2 Deuxième étape : apparition des ammoniums organiques.....	28
2.3 Troisième étape : développement des liquides ioniques modernes.....	28
2.4 Phase des liquides ioniques phosphonium.....	29
3. Propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques.....	29
3.1 Stabilité thermique.....	30
3.2 Viscosité.....	31
3.3 Conductivité ionique.....	31
3.4 Faible pression de vapeur.....	32
3.5 Comportement de solvation et réactivité (Solvationbehavior).....	32
4. Classification des liquides ioniques.....	33
4.1 Les liquides ioniques imidazolium.....	33
4.2 Les liquides ioniques ammonium.....	34
4.3 Les liquides ioniques phosphonium.....	34
4.4 Relation entre la classification et la performance fonctionnelle.....	35
5. Interaction entre l'argile et les liquides ioniques.....	36
5.1 Échange cationique.....	36
5.2 Adsorption superficielle.....	37
5.3 Intercalation entre les couches.....	37
5.4 Facteurs influençant l'interaction entre l'argile et les liquides ioniques.....	38

5.5 Résultat structural final de l'interaction.....	38
Conclusion.....	39

Chapitre III: Préparation et caractérisation du nanocomposite

Introduction.....	41
1. Matières Premières et Réactifs	41
2. Protocole de Synthèse (Modification de l'Argile.....	42
3. Techniques de Caractérisation Structurale et Physico-chimique.....	44
3.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	44
3.2 spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR (IRTF-ATR).....	44
Résultats et Discussion	
1. Caractérisation par (DRX) des échantillons.....	45
2. Caractérisation par (DRX) des échantillons en fonction de la concentration de liquide ionique.....	47
3. Analyse des données IRTF de la momorionithe te modifiée par un liquide ionique à base de phosphonium.....	48
Interprétation de l'Argile modifiée (Organo-argile).....	50
Conclusion générale.....	51

Introduction Générale :

Dans le domaine de la science des matériaux, la fabrication de nouveaux matériaux hybrides est devenue un sujet très important. Parmi ces matériaux, les nanocomposites à base d'argile attirent beaucoup d'attention. L'argile, et surtout la montmorillonite, est un matériau naturel formé de très petites couches (feuilletées). Elle possède une grande capacité à échanger des ions, ce qui permet d'introduire facilement d'autres molécules à l'intérieur de sa structure [1, 2].

L'utilisation des liquides ioniques (LI) pour la modification de la montmorillonite a suscité un intérêt considérable dans la recherche en raison de la simplicité de leur mise en œuvre ainsi que de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables, telles que leur non-volatilité, leur ininflammabilité, leur faible pression de vapeur, leur conductivité élevée, leur bonne affinité avec les substances organiques et inorganiques, ainsi que leur excellente stabilité thermique [3,4–8]. Les liquides ioniques sont des sels dont le point de fusion est inférieur à 100 °C [9]. Ils sont constitués d'un cation organique associé à un anion organique ou inorganique [9,10]. Les propriétés des liquides ioniques dépendent de la nature des cations et des anions [9,11], ce qui permet leur utilisation dans de nombreuses applications, notamment comme solvants en catalyse [12], dans les procédés de séparation et d'extraction [10,13,14], dans des dispositifs électrochimiques tels que les piles à combustible et les cellules solaires [10,15,16], ainsi que dans l'élaboration de nanoparticules et de nanocomposites [4,8]. Par ailleurs, les nanocomposites à base de liquides ioniques et de montmorillonite constituent une nouvelle classe de matériaux fonctionnels présentant une excellente stabilité mécanique, thermique et chimique [17,18], ce qui les rend adaptés à de nombreux domaines d'application.

Dans ce travail notre but principal est d'étudier la structure d'un matériau nanocomposite préparé à partir d'une argile (Montmorillonite) et d'un liquide ionique (Phosphonium). Pour voir comment la quantité de ce liquide change la structure de l'argile, nous avons préparé quatre échantillons Montmorillonite modifiée par le Liquide ionique (ML) avec différents rapport masse liquide ionique/1g d'argile ML1, ML2, ML3 et ML4 (0,5 g, 0.2 g, 0.1g et 0,05 g), ce qui donne des concentrations allant de 200 mg/L à 2000 mg/L.

Afin de caractériser les matériaux produits, deux méthodes complémentaires ont été mises en œuvre : la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). L'analyse par rayons X facilite l'examen de la structure de l'argile et détermine l'évolution de l'écartement interfoliaire (d_{001}) à l'aide de la loi de Bragg, fournissant ainsi des renseignements sur l'insertion du liquide ionique entre les couches de montmorillonite. De plus, la FTIR sert à déterminer les divers groupes fonctionnels présents dans les échantillons et à souligner les interactions chimiques entre le phosphonium ionique et la structure argileuse. L'union de ces

Introduction générale

deux méthodes offre une caractérisation des nanocomposites préparés sous les aspects tant structuraux que chimiques.

Afin de mieux présenter ce travail, ce mémoire est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les argiles, en mettant l'accent sur la montmorillonite, sa structure, ses propriétés et ses principales caractéristiques.

Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, en particulier ceux à base de phosphonium, en présentant leurs propriétés ainsi que leur intérêt dans la modification des matériaux argileux.

Le troisième chapitre décrit la partie expérimentale de cette étude. Il présente les matériaux utilisés, la méthode de préparation du nanocomposite argile/liquide ionique à base de phosphonium, ainsi que l'élaboration des différents échantillons ML1, ML2, ML3 et ML4. Il regroupe également les résultats obtenus par les techniques de caractérisation utilisées (DRX et FTIR) et leur discussion afin d'étudier l'effet de la quantité de liquide ionique sur la structure de la montmorillonite.

Enfin, un résumé général est présenté à la fin du mémoire afin de rappeler les principaux résultats obtenus et les conclusions tirées de cette étude.

Chapitre I :

Généralités sur les argiles

L'argile et ses propriétés

1. Définition de l'argile : vers une détermination conceptuelle précise et multidimensionnelle

L'argile (Clay) représente une catégorie de matériaux naturels occupant une place centrale dans les sciences de la Terre et les sciences des matériaux. Toutefois, sa définition scientifique ne peut être réduite à un seul critère simple, tel que la granulométrie uniquement ; il s'agit plutôt d'un concept multidimensionnel intégrant les dimensions géologique, cristallographique et chimique. Ainsi, bien que l'argile soit définie en sédimentologie comme un matériau à grains fins dont le diamètre est inférieur à 2 micromètres, cette définition physique demeure insuffisante pour déterminer sa véritable nature du point de vue minéralogique [19].

D'un point de vue minéralogique, l'argile est définie comme un ensemble de minéraux silicatés hydratés à structure feuilletée (Phyllosilicates), caractérisés par une organisation atomique régulière sous forme de couches nanométriques superposées. Ces couches sont constituées d'unités structurales fondamentales résultant de l'association d'unités tétraédriques (Tetrahedra) et octaédriques (Octahedra). Cette organisation structurale confère à l'argile ses propriétés caractéristiques telles que le gonflement, l'adsorption et l'échange cationique.

Cette pluralité définitionnelle reflète le fait que l'argile n'est pas une substance unique, mais une vaste famille de minéraux différant par leur composition chimique, leur degré d'organisation cristalline et leur comportement physique. Par conséquent, l'étude scientifique de l'argile dans le contexte des nanocomposites nécessite une compréhension approfondie de sa structure interne et non uniquement de ses propriétés apparentes [20].

1.1 Les propriétés définitionnelles fondamentales de l'argile (synthèse analytique)

Afin de comprendre le concept d'argile de manière méthodique, ses propriétés définitionnelles peuvent être regroupées selon les axes suivants [21] :

1. Dimension granulométrique (Granulométrie)

- Matériaux extrêmement fins (< 2 micromètres).
- Comportement physique dépendant de la dispersion et de l'agrégation.

2. Dimension minéralogique (Nature minéralogique)

- Constituée principalement de phyllosilicates.
- Contient des minéraux tels que :
 - la montmorillonite
 - la kaolinite
 - l'illite

3. Dimension cristallographique (Structure cristallographique)

- Structure feuilletée nanométrique.
- Répétition de couches tétraédriques / octaédriques.
- Présence d'espaces interfoliaires modifiables.

4. Dimension chimique (Réactivité chimique)

- Charges superficielles négatives.
- Forte capacité d'échange cationique.
- Interaction importante avec les molécules polaires et les ions.

1.2 Les propriétés physiques et chimiques générales de l'argile

L'argile possède un ensemble de propriétés qui en font un matériau unique dans les applications nanotechnologiques et industrielles. Ces propriétés peuvent être classées en propriétés structurales, superficielles et fonctionnelles [22].

1. Les propriétés structurales

Les minéraux argileux se distinguent par une structure lamellaire complexe pouvant être décrite comme suit :

- ✓ Empilement de feuillets nanométriques bidimensionnels.
- ✓ Présence d'espaces interfoliaires (Interlayerspacing).
- ✓ Possibilité d'expansion ou de contraction selon le milieu chimique.

Cette structure ne confère pas uniquement à l'argile sa forme physique, mais contrôle également son interaction avec d'autres molécules, notamment les molécules organiques et les liquides ioniques [19].

2. Les propriétés superficielles

La surface argileuse ne se limite pas à une surface externe ; elle comprend également des surfaces internes résultant de l'empilement des couches, ce qui entraîne :

- ✓ Une augmentation considérable de la surface spécifique.
- ✓ La présence de sites chimiquement actifs.
- ✓ Une forte capacité d'adsorption physique et chimique.

Par ailleurs, la présence de charges négatives à la surface des feuillets entraîne l'attraction des cations du milieu environnant, constituant ainsi le fondement du phénomène d'échange cationique.

3. Les propriétés chimiques fonctionnelles

D'un point de vue chimique, l'argile se caractérise par [20]. :

- ✓ La présence de charges négatives permanentes résultant de substitutions isomorphiques.
- ✓ Une grande aptitude à la modification de surface.
- ✓ Une stabilité chimique relative dans les conditions ordinaires.
- ✓ Une capacité d'interaction avec les composés organiques et ioniques.

Les propriétés précédemment mentionnées ne constituent pas uniquement des caractéristiques descriptives ; elles représentent le fondement scientifique permettant l'utilisation de l'argile comme matériau de base dans l'élaboration des nanocomposites. En effet, la structure feuilletée, les espaces interfoliaires et la capacité d'échange cationique forment ensemble un système réactif permettant l'introduction d'autres matériaux tels que les polymères ou les liquides ioniques, conduisant ainsi à une modification profonde de la structure interne du matériau.

Dans ce contexte, l'argile ne constitue plus simplement une matière première, mais devient un système nanostructuré pouvant être conçu et contrôlé (Engineered nanostructured material), dont les propriétés peuvent être modulées par des modifications chimiques et structurales [23].

2. Structure structurale de l'argile

2.1 Structure cristallographique

La structure cristallographique (Crystal structure) constitue l'élément le plus déterminant du comportement des minéraux argileux, puisque l'ensemble des propriétés physiques et chimiques caractérisant ces matériaux — du gonflement à l'échange cationique — découle essentiellement de l'organisation des atomes au sein du réseau cristallin. Dans cette perspective, l'argile ne peut être considérée comme un matériau homogène, mais plutôt comme un système cristallin stratifié complexe composé d'unités nanométriques répétitives formant ce que l'on appelle des feuillets (Sheets) ou des couches (Layers).

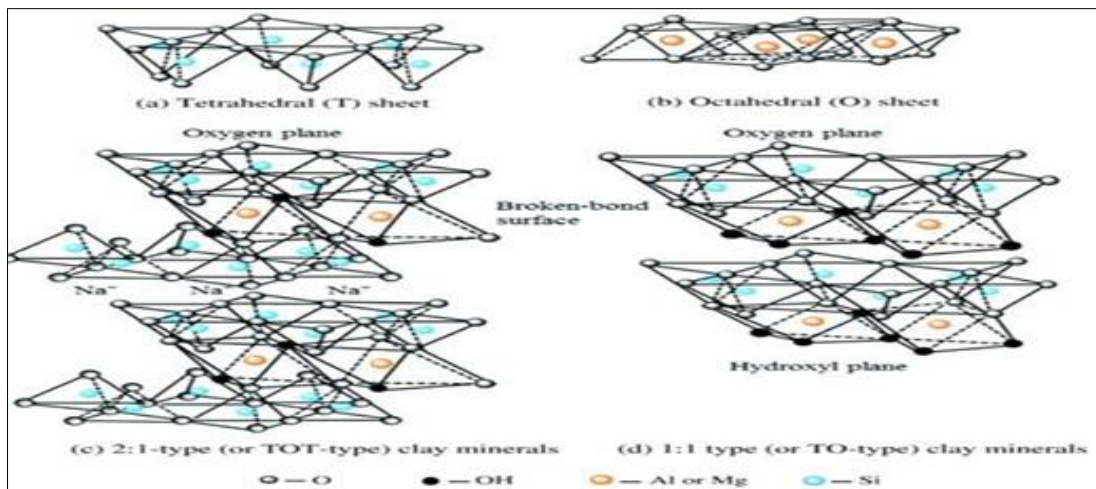


Figure I 1 : Distribution atomique des minéraux argileux

La structure fondamentale de l'argile repose sur le principe de l'organisation feuilletée, où les atomes s'ordonnent en plans bidimensionnels afin de former des couches extrêmement fines, dont l'épaisseur se situe à l'échelle nanométrique, tandis qu'elles s'étendent horizontalement sur des distances relativement plus importantes. Cette différence entre les dimensions verticale et horizontale explique le comportement particulier de l'argile,

- ✓ Formation du squelette silicaté fondamental de l'argile ;
- ✓ Présence de fortes liaisons covalentes de type Si–O ;
- ✓ Contribution à la définition de la forme générale des couches argileuses ;
- ✓ Participation indirecte à la génération de la charge de surface par substitution isomorphique ;
- ✓ Formation de la surface supérieure de la couche argileuse dans la plupart des minéraux de type 2 :1.

Une substitution ionique partielle peut également se produire au sein de ces feuillets, consistant au remplacement de certains ions Si^{4+} par des ions de plus faible valence tels que Al^{3+} . Ce phénomène conduit à l'apparition d'une charge négative interne, essentielle dans le contrôle des interactions ultérieures avec les cations présents dans les espaces interfoliaires .

2.3 Les feuillets octaédriques

Les feuillets octaédriques constituent la couche intermédiaire dans de nombreuses structures argileuses. Ils sont composés d'ions métalliques tels que Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{2+} , entourés de six atomes d'oxygène ou groupes hydroxyles OH^- , formant ainsi une coordination octaédrique (Octahedral coordination).

Ces feuillets jouent un rôle fondamental dans la détermination des propriétés chimiques et physiques de l'argile, puisqu'ils contrôlent [26] :

- ✓ La distribution de la charge au sein de la structure ;
- ✓ Le degré de stabilité thermique ;
- ✓ La réactivité vis-à-vis du milieu extérieur ;
- ✓ La nature de la surface interne des couches.

Classification des feuillets octaédriques :

1. Structure dioctaédrique (Dioctahedral)

Dans ce type :

- ✓ Seuls les deux tiers des sites sont occupés ;

- ✓ L'aluminium constitue l'élément principal ;
- ✓ Une charge de surface modérée à élever apparaît.

2. Structure tri-octaédrique

Dans ce type :

- ✓ Tous les sites disponibles sont occupés ;
- ✓ Le magnésium ou le fer prédomine ;
- ✓ Des propriétés chimiques relativement différentes apparaissent en matière d'interaction de surface.

2.4 Organisation stratifiée

La structure finale de l'argile résulte de l'association des feuillets tétraédriques et octaédriques selon des arrangements réguliers connus sous le nom de structure stratifiée. Les différences dans la manière dont cette association s'effectue conduisent à deux principaux types de structures argileuses [27].

1. structure de type 1 :1

Cette structure est constituée de :

- ✓ Un feuillet tétraédrique ;
- ✓ Un feuillet octaédrique.

Les couches sont reliées entre elles par de fortes liaisons hydrogène, ce qui rend la structure :

- ✓ Pratiquement non gonflante ;
- ✓ Dotée d'une faible capacité d'échange cationique ;
- ✓ Thermiquement stable mais moins flexible sur le plan structural.

La kaolinite représente l'exemple typique de ce type de structure [28].

2. structure de type 2 :1

Elle est constituée de :

- ✓ Deux feuillets tétraédriques ;
- ✓ Un feuillet octaédrique intercalé entre eux.

Cette structure est considérée comme la plus importante dans le contexte des nanocomposites, notamment dans le minéral montmorillonite, en raison de ses propriétés structurales remarquables.

Propriétés structurales de ce type :

- ✓ Présence d'espaces interfoliaires expansibles ;
- ✓ Forte aptitude au gonflement ;
- ✓ Capacité d'échange cationique élevée ;
- ✓ Possibilité d'introduire des molécules organiques et ioniques entre les couches ;
- ✓ Grande flexibilité structurale comparativement aux autres types.

2.5 Espaces interfoliaires (InterlayerSpaces)

Les espaces interfoliaires représentent l'un des composants fonctionnels les plus importants de la structure argileuse. Ils ne constituent pas de simples espaces vides, mais des zones chimiquement actives contenant des cations compensateurs, des charges superficielles et de l'eau liée.

Ces espaces présentent un caractère dynamique et non fixe, puisqu'ils peuvent se dilater ou se contracter selon la nature du milieu chimique, ce qui en fait la principale zone de réaction lors des processus de modification structurale [29].

Constituants de l'espace interfoliaire :

- ✓ Cations inorganiques (Na^+ , Ca^{2+}) ;
- ✓ Molécules d'eau associées (Hydratedlayers) ;
- ✓ Molécules organiques lors des modifications chimiques.

Importance des espaces interfoliaires

Ces espaces constituent le site principal où se produit l'interaction avec le liquide ionique phosphonium. Les cations inorganiques y sont remplacés par des cations organiques de grande taille, ce qui entraîne [30] :

- ✓ Une augmentation de l'espacement basal (Basal spacing) ;
- ✓ Une réorganisation des feuillets argileux ;
- ✓ La formation d'une structure nanométrique intercalée ou exfoliée ;
- ✓ Une modification des propriétés thermiques et superficielles du matériau obtenu.

3. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux constitue une étape essentielle pour comprendre leur comportement physique et chimique, puisque les différences de structure cristallographique d'un minéral à un autre entraînent des variations fondamentales de propriétés telles que la capacité de gonflement, la capacité d'échange cationique et la stabilité thermique. Ainsi, l'argile ne peut être considérée comme un matériau homogène unique, mais plutôt comme un vaste ensemble de minéraux différant par leur organisation feuilletée et par la nature des liaisons entre les couches.

La classification scientifique des minéraux argileux repose principalement sur deux critères fondamentaux [31]. :

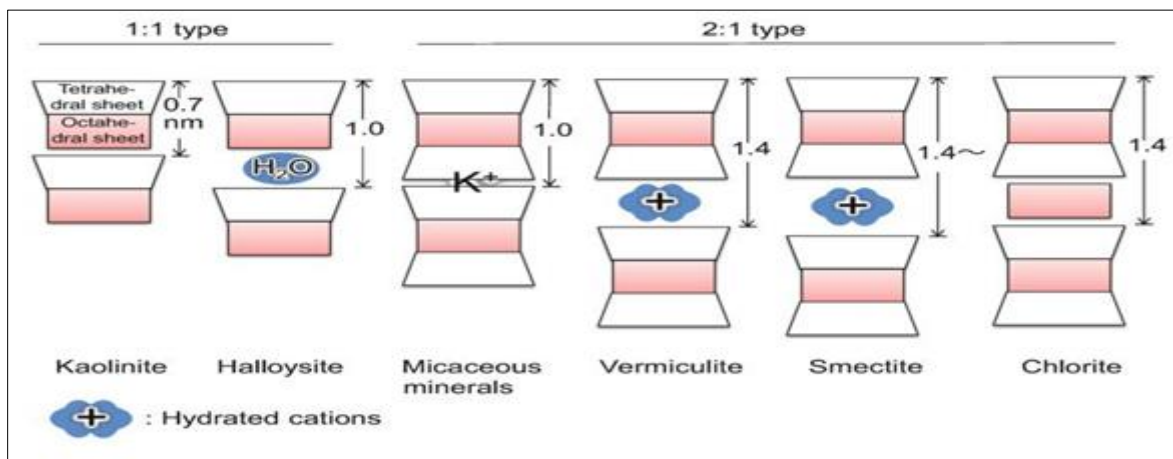


Figure I 2 : Schéma de classification : Division structurale de base des minéraux argileux

- ✓ Le type de structure stratifiée (1 :1, 2 :1 ou 2 :1 :1).
- ✓ Le degré d'interaction entre les couches (faible ou fort).

Sur cette base, les principaux minéraux argileux peuvent être répartis en quatre groupes majeurs présentant une importance scientifique et applicative considérable.

3.1 Kaolinite : structure stable à faible réactivité

La kaolinite est l'un des minéraux argileux les plus répandus dans la nature. Elle appartient à la structure de type 1:1, dans laquelle les couches sont constituées d'un feuillet tétraédrique lié à un feuillet octaédrique par de fortes liaisons hydrogène.

Ce type de liaison confère à la structure une forte cohésion, empêchant pratiquement l'insertion de molécules dans les espaces interfoliaires. Ainsi, la kaolinite est considérée comme un minéral non gonflant comparativement aux autres types d'argiles [32].

Propriétés structurales de la kaolinite :

- ✓ Structure 1 :1 (T-O) ;
- ✓ Fortes liaisons hydrogène entre les couches ;
- ✓ Absence quasi-totale de gonflement ;
- ✓ Très faible capacité d'échange cationique ;
- ✓ Surface externe faiblement réactive.

Importance applicative :

Malgré sa faible réactivité structurale, la kaolinite est utilisée dans :

- ✓ L'industrie des céramiques et des porcelaines ;
- ✓ Les revêtements papetiers ;
- ✓ Les applications cosmétiques et pharmaceutiques.

Cependant, son utilisation dans les nanocomposites demeure limitée en raison de la difficulté de modification interfoliaire.

3.2 Illite : structure stratifiée partiellement stable

L'illite est un minéral argileux de type 2:1, caractérisé par la présence de deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique. Toutefois, les espaces interfoliaires

sont principalement occupés par des ions potassium K^+ , ce qui stabilise les couches et réduit leur capacité d'expansion.

Propriétés structurales de l'illite :

- ✓ Structure 2 :1 (T-O-T) ;
- ✓ Présence d'ions K^+ entre les couches jouant un rôle stabilisateur ;
- ✓ Faible capacité de gonflement ;
- ✓ Capacité d'échange cationique modérée.

Comportement chimique :

L'illite présente une bonne stabilité structurale, mais elle demeure moins flexible que les smectites, ce qui réduit sa capacité de modification par des molécules organiques ou des liquides ioniques.

3.3 Groupe des smectites : structure nanométrique active

Le groupe des smectites constitue l'un des ensembles les plus importants dans le domaine des nanocomposites en raison de sa structure stratifiée expansible. Ce groupe comprend plusieurs minéraux, dont le plus important est la montmorillonite.

Les smectites possèdent une structure 2 :1 avec des interactions relativement faibles entre les couches, permettant ainsi l'insertion aisée de l'eau et des molécules organiques [33].

Propriétés générales des smectites :

- ✓ Structure flexible de type 2 :1 ;
- ✓ Espaces interfoliaires expansibles ;
- ✓ Capacité d'échange cationique élevée ;
- ✓ Forte aptitude au gonflement ;
- ✓ Activité superficielle importante.

Importance scientifique :

Ce groupe constitue la base de :

- ✓ La préparation des nanocomposites polymériques ;
- ✓ La modification des surfaces par des liquides ioniques ;
- ✓ Les applications environnementales et adsorbantes.

3.4 Montmorillonite : modèle de référence des nanocomposites

La montmorillonite représente le minéral argileux le plus important dans cette étude et constitue le modèle le plus étudié dans le domaine des nanocomposites argileux. Elle appartient au groupe des smectites et se caractérise par une structure 2:1 comportant de larges espaces interfoliaires modulables [34].

Ce minéral est constitué de couches silicatées séparées par des distances contenant des cations échangeables tels que Na^+ et Ca^{2+} , ainsi que des molécules d'eau associées.

Propriétés structurales de la montmorillonite :

- ✓ Structure 2:1 (T-O-T) ;
- ✓ Présence de charges négatives permanentes dues à la substitution isomorphique
- ✓ Espaces interfoliaires larges et expansibles ;
- ✓ Très forte capacité d'échange cationique ;
- ✓ Grande aptitude à la modification chimique.

Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC constitue l'un des indicateurs les plus importants de l'activité de la montmorillonite, puisqu'elle reflète sa capacité à remplacer les cations présents dans les espaces interfoliaires. Cette propriété est liée à [35] :

- ✓ La substitution isomorphique au sein du réseau cristallin ;
- ✓ La présence de charges négatives permanentes sur les feuillets.

Importance dans les nanocomposites

La montmorillonite représente le matériau de base en raison de :

- ✓ Sa forte capacité de gonflement ;
- ✓ La facilité d'insertion des liquides ioniques entre ses couches ;
- ✓ La possibilité de contrôler l'espacement interfoliaire ;
- ✓ La formation de structures nanométriques intercalées ou exfoliées.

Tableau I 1 : Comparaison entre les principaux minéraux argileux

Minéral	Structure	Gonflement	CEC	Aptitude à la modification
Kaolinite	1:1	Très faible	Faible	Faible
Illite	2:1	Faible	Moyenne	Moyenne
Smectite	2:1	Élevé	Élevée	Élevée
Montmorillonite	2:1	Très élevé	Très élevée	Excellente

Il ressort de cette classification que les minéraux argileux ne présentent pas un comportement structural ou chimique identique, mais différent profondément selon le type de structure stratifiée et la force des interactions entre les couches. La montmorillonite apparaît comme le matériau le plus adapté aux applications nanotechnologiques en raison de sa flexibilité structurale et de sa grande capacité d'échange cationique, ce qui en fait le matériau fondamental de cette recherche consacrée aux nanocomposites argileux modifiés par des liquides ioniques phosphonium [36].

4. Montmorillonite :

La montmorillonite est considérée comme l'un des minéraux argileux les plus importants du groupe des smectites, et le plus utilisé dans les recherches relatives aux nanocomposites, en raison de sa structure stratifiée flexible et de sa grande capacité d'interaction avec les molécules organiques et ioniques. Son importance scientifique réside dans le fait qu'elle constitue un système cristallin dynamique susceptible de subir des modifications structurales. Elle ne représente donc pas une simple matière première inerte, mais une structure nanométrique active pouvant être réorganisée chimiquement par échange ionique ou par intercalation entre les couches [37].

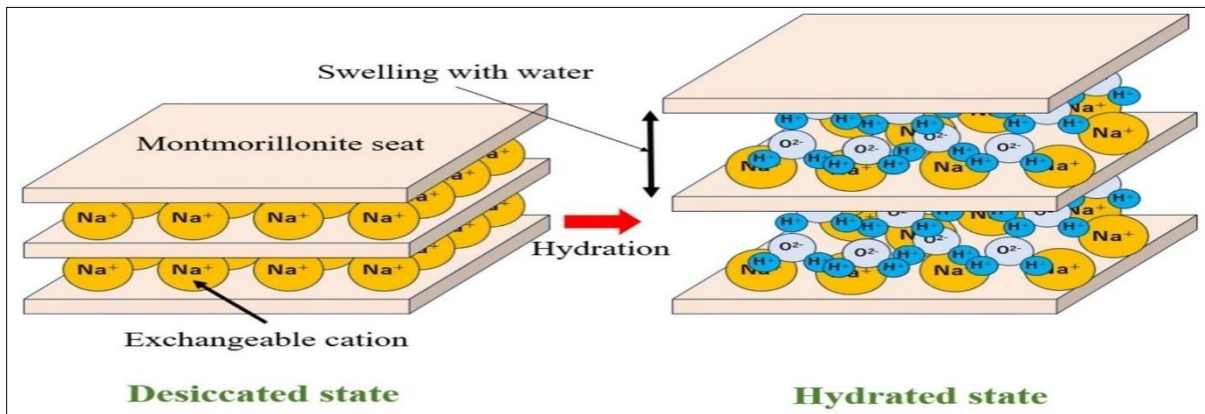


Figure I 3 : La structure stratifiée du minéral montmorillonite

Le comportement particulier de la montmorillonite ne peut être compris uniquement à travers sa composition chimique, mais principalement par sa structure feuilletée de type (2:1), qui permet l'existence d'espaces interfoliaires capables de se dilater et de se contracter. Cette caractéristique en fait un matériau idéal pour la formation de systèmes nanométriques hybrides tels que les nanocomposites argile/liquides ioniques.

4.1 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est constituée d'unités stratifiées de type 2:1, où chaque couche comprend :

- Deux feuillets tétraédriques (Tetrahedralsheets) ;
- Un feuillet octaédrique (Octahedralsheet) situé entre eux.

Cette organisation conduit à la formation d'une structure stratifiée répétitive, séparée par des espaces interfoliaires contenant des cations compensateurs tels que Na^+ et Ca^{2+} , ainsi que des molécules d'eau liées [38].

Cette structure ne présente pas une stabilité géométrique rigide, mais peut évoluer selon les conditions environnantes telles que l'humidité, la température et la nature des ions présents dans le milieu.

Constituants de la couche élémentaire :

L'unité structurale fondamentale de la montmorillonite peut être représentée comme suit :

- Couche externe : feuillets tétraédriques Si–O ;

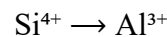
- Couche centrale : octaèdres contenant principalement Al^{3+} ou Mg^{2+} ;
- Espace interfoliaire : contenant des cations échangeables et de l'eau liée.

4.2 Phénomène de substitution isomorphique et son rôle dans la génération de charge

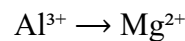
Le phénomène de substitution isomorphique (Isomorphic substitution) constitue le principal facteur responsable de l'activité chimique élevée de la montmorillonite. Ce phénomène se produit lorsque des ions de valence plus élevée sont remplacés par des ions de valence inférieure à l'intérieur du réseau cristallin, sans altération de la structure générale [39].

Exemples principaux :

- Dans les feuillets tétraédriques :



- Dans les feuillets octaédriques :



Conséquences structurales de ce processus :

- Génération d'une charge négative permanente sur les feuillets ;
- Déséquilibre électrique au sein de la structure ;
- Nécessité de la présence de cations externes compensateurs dans les espaces interfoliaires.

Cette charge négative confère à la montmorillonite sa forte capacité d'interaction avec les cations organiques, y compris les cations phosphonium utilisés dans cette étude.

4.3 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique représente l'un des paramètres physicochimiques les plus importants distinguant la montmorillonite des autres minéraux argileux. Cette propriété reflète la capacité de l'argile à remplacer les cations présents dans les espaces interfoliaires par d'autres provenant du milieu extérieur [40].

Facteurs responsables de la forte CEC :

- Forte densité de substitution isomorphique ;
- Présence d'un grand nombre de sites superficiels actifs ;
- Facilité d'entrée et de sortie des cations des espaces interfoliaires.

Importance fonctionnelle de la CEC dans cette étude :

La CEC constitue le facteur déterminant pour :

- L'introduction des cations phosphonium dans la structure argileuse ;
- Le contrôle du degré d'espacement entre les couches (d-spacing) ;
- La détermination du type de structure obtenue (intercalée ou exfoliée).

Ainsi, la capacité d'échange cationique ne représente pas seulement une propriété descriptive, mais un paramètre clé dans la conception des nanocomposites.

4.4 Propriétés physiques de la montmorillonite

La montmorillonite possède un ensemble de propriétés physiques qui en font un matériau remarquable dans les applications nanométriques, notamment [41] :

1. Capacité de gonflement (Swelling): Les espaces interfoliaires permettent l'insertion d'eau ou de molécules organiques, entraînant une augmentation de la distance entre les couches.
2. Surface spécifique élevée : En raison de sa structure feuilletée fine, la montmorillonite possède une grande surface spécifique offrant de nombreux sites réactifs.
3. Flexibilité structurale : La structure interne peut être facilement modifiée par échange ionique ou adsorption.
4. Stabilité relative : Malgré sa flexibilité, la montmorillonite conserve une bonne stabilité structurale dans certaines conditions.

4.5 Rôle de la montmorillonite dans les nanocomposites

La montmorillonite constitue le matériau de base dans la majorité des nanocomposites argileux, grâce à sa capacité d'interaction avec les polymères et les liquides

ioniques. La formation du nanocomposite s'effectue généralement en trois étapes principales :

1. Première étape : interaction initiale : Les cations organiques ou les ions phosphonium sont adsorbés à la surface de l'argile.
2. Deuxième étape : intercalation structurale : Les molécules commencent à pénétrer dans les espaces interfoliaires, entraînant une augmentation de la distance entre les couches.
3. Troisième étape : réorganisation : Les feuillets argileux se restructurent pour former une nouvelle architecture pouvant être :
 - ✓ Intercalée (Intercalated) ;
 - ✓ Ou exfoliée (Exfoliated).

4.6 Importance de la montmorillonite

La montmorillonite constitue un modèle idéal pour l'étude de l'effet des liquides ioniques phosphonium, en raison de [22] :

- ✓ Sa structure stratifiée modulable ;
- ✓ Sa forte capacité d'échange cationique ;
- ✓ La présence d'espaces interfoliaires actifs ;
- ✓ Sa capacité à présenter des modifications structurales nettes mesurables par diffraction des rayons X (XRD).

Ainsi, la compréhension de son comportement structural représente une étape fondamentale pour interpréter les résultats expérimentaux relatifs au nanocomposite préparé.

5. Nanocomposites à base d'argile (Clay-based nanocomposites)

Les nanocomposites argileux représentent l'un des domaines les plus importants des sciences des matériaux modernes. Ils constituent une nouvelle génération de matériaux composites reposant sur l'incorporation d'un matériau argileux de structure nanométrique dans une matrice organique, inorganique ou polymérique, dans le but d'améliorer les propriétés physiques et chimiques du matériau final. L'essence de cette classe de matériaux réside dans l'interaction structurale entre deux constituants fondamentalement différents :

un matériau inorganique à structure stratifiée (l'argile) et un matériau organique, polymérique ou ionique de nature flexible [38].

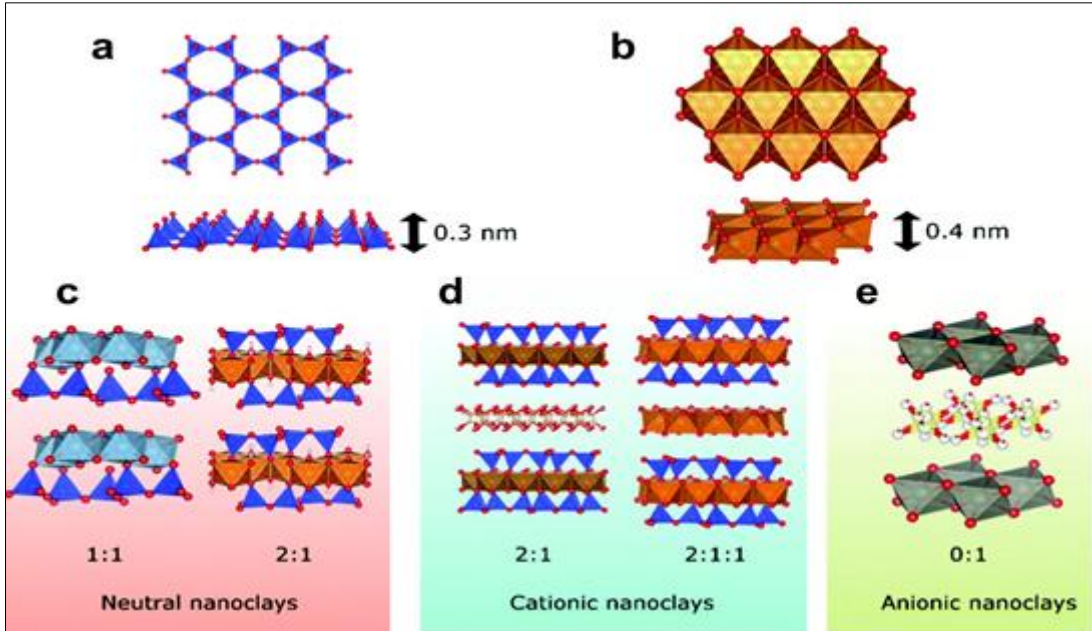


Figure I 4 : Structure morphologique des nanocomposites d'argile

L'importance de ces matériaux ne dépend pas uniquement de leur composition, mais principalement de la distribution de l'argile dans le milieu hôte, ainsi que du degré d'interaction à l'échelle nanométrique entre les couches argileuses et les molécules environnantes, ce qui conduit à l'apparition de propriétés nouvelles impossibles à obtenir à partir de chaque composant pris isolément.

5.1 Concept de nanocomposite argileux

Un nanocomposite argileux peut être défini comme un système multicomposant constitué de :

- ✓ Une phase inorganique nanométrique (généralement montmorillonite ou smectite) ;
- ✓ Une phase organique, polymérique ou ionique ;
- ✓ Une interaction interfaciale entraînant une modification de la structure microscopique.

Ce système se caractérise par une dispersion de la phase inorganique à l'échelle nanométrique, et non sous forme de particules micrométriques, ce qui entraîne une amélioration significative des propriétés globales du matériau.

5.2 Importance de la nanodimension dans l'amélioration des propriétés

Le passage des matériaux conventionnels aux nanocomposites entraîne des changements fondamentaux liés à l'augmentation du rapport surface/volume, ce qui se traduit par [42] :

- ✓ Une augmentation de l'interaction de surface entre les phases
- ✓ Une amélioration des propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture)
- ✓ Une amélioration des propriétés thermiques (augmentation de la température de dégradation)
- ✓ Une amélioration des propriétés barrières (Barrierproperties) vis-à-vis des gaz et des liquides.

Ces améliorations ne résultent pas d'un simple mélange physique, mais d'une interconnexion structurale à l'échelle des couches nanométriques de l'argile.

5.3 Types structuraux des nanocomposites argileux

Les nanocomposites argileux sont classés selon le degré d'insertion de la phase argileuse dans la matrice en trois structures principales, différenciées par leur organisation et le niveau de séparation des couches [43].

5.3.1 Structure intercalée (Intercalated structure)

Dans ce type, des molécules organiques ou ioniques sont insérées entre les couches d'argile, entraînant une augmentation régulière de l'espacement interfoliaire sans effondrement de la structure lamellaire initiale.

Propriétés structurales :

- ✓ Augmentation régulière de l'espacement basal (d-spacing) ;
- ✓ Maintien de la structure feuilletée de l'argile ;
- ✓ Organisation quasi périodique entre les couches et les molécules intercalées.

Importance :

Ce type représente une phase intermédiaire entre l'argile naturelle et la structure exfoliée, et constitue la forme la plus courante dans les systèmes modifiés par des liquides ioniques.

5.3.2 Structure exfoliée (Exfoliated structure)

Cette structure est plus avancée du point de vue nanométrique, car les couches d'argile sont complètement séparées et dispersées individuellement dans la matrice [44].

Propriétés :

- ✓ Rupture quasi-totale de l'empilement lamellaire ;
- ✓ Dispersion des feuillets sous forme de couches individuelles ;
- ✓ Interaction maximale entre l'argile et la matrice.

Importance applicative :

Ce type offre les meilleures améliorations des propriétés mécaniques et thermiques en raison de la dispersion complète des feuillets nanométriques.

5.3.3 Structure floculée (Flocculated structure)

Dans ce cas, l'argile n'est pas dispersée de manière homogène, mais forme des agrégats irréguliers au sein de la matrice.

Propriétés :

- ✓ Agglomération des feuillets argileux ;
- ✓ Distribution non homogène ;
- ✓ Faibles améliorations des propriétés physiques par rapport aux autres structures.

5.4 Facteurs influençant la formation des nanocomposites

La nature de la structure finale du nanocomposite dépend de plusieurs facteurs interdépendants, notamment :

1. Nature de l'argile : Une capacité d'échange cationique élevée favorise une modification structurale plus efficace.
2. Nature de l'agent modificateur : Les liquides ioniques phosphonium, en raison de leur taille et de leur charge, jouent un rôle essentiel dans l'expansion de l'espace interfoliaire.
3. Conditions de préparation :
 - ✓ Température
 - ✓ Temps de réaction
 - ✓ Milieu réactionnel (aqueux ou organique).
4. Compatibilité chimique : Degré d'interaction entre la phase argileuse et la phase organique ou ionique.

5.5 Mécanisme de formation des nanocomposites

La formation des nanocomposites argileux se déroule généralement selon plusieurs étapes successives :

- ✓ Étape 1 : adsorption de surface : Les molécules organiques ou ioniques s'adsorbent à la surface externe de l'argile.
- ✓ Étape 2 : échange ionique : Les cations inorganiques présents dans les espaces interfoliaires sont remplacés par des cations organiques ou phosphonium.
- ✓ Étape 3 : intercalation : Les molécules pénètrent entre les couches argileuses, entraînant une expansion structurale.
- ✓ Étape 4 : réorganisation : Une nouvelle structure plus stable se forme, dépendant de la nature des interactions chimiques entre les composants.

5.6 Importance des nanocomposites

Les nanocomposites argileux à base de phosphonium représentent un objectif central, en raison de leur capacité à [45] :

- ✓ Modifier efficacement la structure interne de l'argile ;
- ✓ Améliorer la stabilité thermique du matériau ;
- ✓ Contrôler précisément l'espacement interfoliaire ;

Chapitre I : Généralités sur les argiles

- ✓ Produire des matériaux hybrides aux propriétés fonctionnelles avancées.

Ainsi, la compréhension de la structure nanométrique de ces systèmes constitue une étape essentielle avant l'étude des liquides ioniques en tant qu'agents modificateurs principaux.

Chapitre II :

Généralités sur les liquides ioniques

Les liquides ioniques et ses propriétés

1. Définition des liquides ioniques

Les liquides ioniques (Ionic Liquids) représentent une classe récente de composés chimiques se distinguant radicalement des solvants traditionnels. Ils sont constitués entièrement d'ions positifs et négatifs et demeurent à l'état liquide à des températures relativement basses, généralement inférieures à 100°C, et parfois même à température ambiante. Ce comportement inhabituel est attribué à l'irrégularité de la structure cristalline de ces composés, empêchant la formation d'un réseau cristallin stable et entraînant ainsi une diminution significative de la température de fusion.

Du point de vue structural, un liquide ionique peut être considéré comme un système constitué d'un cation organique volumineux et d'un anion organique ou inorganique. La nature relativement faible des interactions électrostatiques, associée à une forte dispersion spatiale entre les ions, joue un rôle essentiel dans le maintien de l'état liquide [46].

Les propriétés définitionnelles fondamentales des liquides ioniques

Le concept des liquides ioniques peut être résumé à travers un ensemble de caractéristiques essentielles :

- ✓ Ils sont constitués entièrement d'ions (cation + anion) ;
- ✓ Ils possèdent un point de fusion faible comparativement aux sels traditionnels ;
- ✓ Ils présentent une grande stabilité thermique ;
- ✓ Leur pression de vapeur est quasi nulle ;
- ✓ Ils peuvent être « conçus chimiquement » selon l'application visée (Designer solvents).

1.1 Différence entre les liquides ioniques et les sels traditionnels

Bien que les deux systèmes soient composés d'ions, il existe entre eux des différences fondamentales [38] :

Les sels traditionnels :

- ✓ Sont constitués de réseaux cristallins forts et réguliers ;
- ✓ Possèdent des températures de fusion élevées ;
- ✓ Ne sont pas stables à l'état liquide à température ambiante.

Les liquides ioniques :

- ✓ Ne possèdent pas de réseau cristallin stable ;
- ✓ Demeurent liquides dans des conditions ordinaires ;
- ✓ Présentent une grande mobilité ionique.

Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques

Cette différence structurale explique pourquoi les liquides ioniques sont particulièrement adaptés aux applications chimiques avancées, notamment dans la modification des matériaux nanométriques tels que l'argile.

1.2 Structure moléculaire des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont généralement constitués de [47] :

- ✓ Un cation organique volumineux (tel que l'imidazolium, l'ammonium ou le phosphonium) ;
- ✓ Un anion variable (tel que Cl^- , BF_4^- , PF_6^- ou $[\text{NTf}_2]^-$).

Influence de la structure sur les propriétés :

- ✓ L'augmentation de la taille du cation entraîne une diminution de la température de fusion ;
- ✓ La nature de l'anion contrôle la viscosité et la polarité ;
- ✓ La distribution irrégulière des ions empêche la cristallisation.

1.3 Propriétés physiques et chimiques

Les liquides ioniques présentent un ensemble de propriétés qui en font des matériaux fonctionnels avancés :

1. Stabilité thermique : Ils supportent des températures élevées sans dégradation rapide, ce qui les rend adaptés aux procédés thermiques.
2. Faible pression de vapeur : Ils sont considérés comme quasi non volatils, ce qui réduit les pertes de matière au cours des réactions.
3. Viscosité : Elle varie selon la nature du cation et de l'anion et peut être contrôlée par modification structurale.
4. Conductivité ionique : Ils possèdent une grande capacité de transport de charge grâce à la présence d'ions mobiles.

1.4 Propriété de conception chimique (Designability)

Cette propriété constitue l'un des principaux avantages des liquides ioniques, puisqu'il est possible de modifier :

- ✓ Le type de cation ;
- ✓ Le type d'anion ;

- ✓ La longueur de la chaîne organique ;
- ✓ La nature des groupes fonctionnels.

Il devient ainsi possible de concevoir un liquide ionique possédant des propriétés spécifiques adaptées à une application donnée, qu'il s'agisse de catalyse chimique, de modification des matériaux ou d'applications environnementales [48].

1.5 Importance dans la science des matériaux

Les propriétés uniques des liquides ioniques ont conduit à leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment :

- ✓ Les solvants verts (Green solvents) ;
- ✓ La catalyse chimique ;
- ✓ L'extraction de composés organiques ;
- ✓ La modification des surfaces nanométriques ;
- ✓ La synthèse de nanocomposites.

2. Évolution historique des liquides ioniques

L'évolution des liquides ioniques représente un parcours scientifique progressif reflétant une transformation profonde dans la compréhension de la chimie inorganique et physicochimique des systèmes ioniques. Ces matériaux sont passés du statut de simples sels fondus à applications limitées à celui d'une catégorie avancée de solvants fonctionnels modulables, aujourd'hui utilisés dans les domaines de la nanochimie, de la catalyse et des sciences des matériaux.

Au début du Xxe siècle, les sels fondus (Moltsalts) constituaient la première forme connue des systèmes ioniques liquides. Ils nécessitaient des températures de fusion très élevées, ce qui limitait fortement leur utilisation pratique. Cependant, ce concept a progressivement évolué avec la découverte de la possibilité d'abaisser la température de fusion grâce à la modification de la structure moléculaire des ions, en particulier des cations organiques [49].

2.1 Première étape : les sels fondus traditionnels

Cette phase se caractérisait par les éléments suivants :

- ✓ Utilisation exclusive de sels inorganiques simples ;

- ✓ Températures de fusion très élevées ($>300^{\circ}\text{C}$) ;
- ✓ Applications industrielles limitées (telles que l'électrolyse) ;
- ✓ Absence du concept de « liquide ionique » au sens moderne.

Ces systèmes étaient principalement utilisés dans les industries métallurgiques et les électrolytes à haute température, sans réelle prise de conscience de la possibilité de concevoir une structure ionique liquide stable à basse température.

2.2 Deuxième étape : apparition des ammoniums organiques

Avec le développement de la chimie organique, il a été découvert que l'introduction de cations organiques tels que l'ammonium quaternaire entraînait une diminution significative de la température de fusion. Cette découverte a constitué un tournant majeur, puisqu'il devenait désormais possible de produire des systèmes ioniques liquides à des températures beaucoup plus basses [50].

Principales caractéristiques de cette phase :

- ✓ Utilisation de cations organiques au lieu de cations exclusivement métalliques ;
- ✓ Diminution notable des températures de fusion ;
- ✓ Début de la compréhension du rôle de la taille moléculaire dans l'empêchement de la cristallisation.

2.3 Troisième étape : développement des liquides ioniques modernes

À la fin du Xxe siècle, les liquides ioniques modernes tels qu'ils sont connus aujourd'hui ont émergé, notamment avec le développement de systèmes basés sur :

- ✓ L'imidazolium (Imidazolium) ;
- ✓ L'ammonium quaternaire ;
- ✓ Le phosphonium (Phosphonium).

Cette évolution a permis la production de liquides ioniques stables à température ambiante, ouvrant ainsi la voie à leur utilisation dans les domaines des sciences des matériaux et de la nanochimie.

Transformation conceptuelle au cours de cette phase :

- ✓ Passage des « sels fondus » vers des « solvants conçus » ;
- ✓ Possibilité de contrôler les propriétés physiques et chimiques ;
- ✓ Apparition du concept de DesignableSolvents ;

- ✓ Expansion des applications industrielles et scientifiques.

2.4 Phase des liquides ioniques phosphonium

Les liquides ioniques à base de phosphonium (Phosphonium-based ionic liquids) figurent parmi les systèmes les plus avancés et les plus stables. Ils se sont particulièrement imposés dans les applications nécessitant une grande stabilité thermique et des conditions opératoires sévères.

Caractéristiques évolutives :

- ✓ Stabilité thermique supérieure à celle des systèmes imidazolium ;
- ✓ Meilleure résistance à l'oxydation et à la dégradation ;
- ✓ Faible volatilité ; bonne compatibilité avec les matériaux inorganiques tels que l'argile.

Ces propriétés en ont fait des candidats idéaux pour la modification de la structure argileuse dans les nanocomposites [51].

La compréhension de l'évolution historique des liquides ioniques ne constitue pas uniquement une présentation chronologique, mais représente également un élément fondamental pour comprendre les raisons du choix des liquides phosphonium dans cette étude. L'évolution depuis des systèmes thermiquement instables vers des systèmes conçus de manière rationnelle permet :

- ✓ D'expliquer la relation entre la structure moléculaire et les propriétés physiques ;
- ✓ De comprendre la capacité de ces liquides à s'insérer dans l'argile ;
- ✓ De justifier leur utilisation dans la préparation de nanocomposites stables.

3. Propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques

Les propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques constituent le fondement essentiel permettant d'expliquer leur comportement réactif, notamment dans leurs applications en science des matériaux et dans les nanocomposites. Cette classe de composés ne peut être comprise uniquement à travers sa composition ionique, mais également à travers la nature des interactions entre les ions, le degré de liberté de leur mobilité ainsi que l'équilibre entre les forces électrostatiques et dispersives au sein de la structure liquide [52].

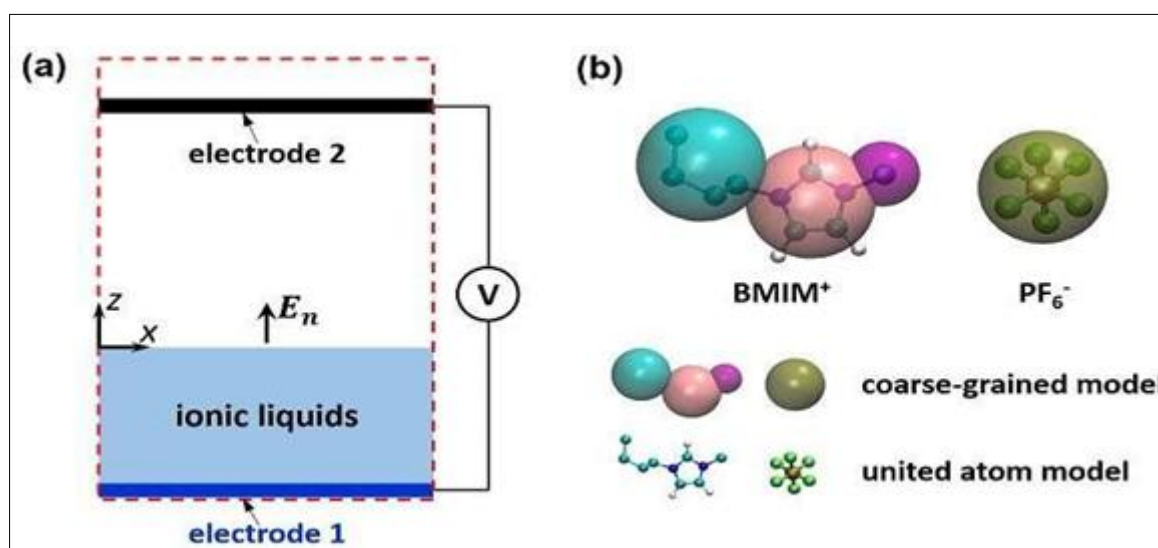


Figure II 1 : Structure microscopique des liquides ioniques

La caractéristique fondamentale des liquides ioniques réside dans le fait qu'ils constituent des systèmes « chimiquement conçus » (engineered systems), c'est-à-dire que leurs propriétés ne sont pas fixes mais modulables par modification du cation, de l'anion ou de la longueur des chaînes organiques. Cela confère au chercheur une grande capacité à concevoir un liquide ionique adapté à une application spécifique.

3.1 Stabilité thermique

La stabilité thermique représente l'une des propriétés les plus importantes distinguant les liquides ioniques des solvants organiques conventionnels. Ils sont capables de conserver leur structure chimique à des températures relativement élevées sans subir de dégradation rapide.

Interprétation de cette propriété :

La stabilité thermique est liée à la force des interactions électrostatiques entre le cation et l'anion, ainsi qu'à l'absence de liaisons faibles facilement rompues, telles que les liaisons hydrogène présentes dans les solvants conventionnels. De plus, la grande taille des ions organiques contribue à la distribution de la charge et à la diminution de sa concentration, réduisant ainsi la susceptibilité à la décomposition thermique.

Importance applicative :

- Possibilité d'utilisation dans des réactions nécessitant des températures élevées.
- Maintien de la stabilité du système lors de la préparation du nano-composite.
- Amélioration de la résistance du matériau final à la dégradation thermique.

3.2 Viscosité

La viscosité constitue une propriété essentielle dans la détermination du comportement des liquides ioniques, puisqu'elle est directement liée à la capacité de déplacement des ions dans le milieu liquide. Les liquides ioniques présentent généralement une viscosité plus élevée que celle des solvants organiques traditionnels.

Facteurs influençant la viscosité :

- Taille du cation : plus le cation est volumineux, plus la viscosité augmente.
- Nature de l'anion : certains anions renforcent les interactions internes.
- Degré de ramification des chaînes organiques.
- Intensité des interactions électrostatiques et hydrophobes.

Importance dans les nanocomposites :

La viscosité influence directement :

- La vitesse de pénétration du liquide ionique dans les espaces interfoliaires de l'argile ;
- L'efficacité de l'échange ionique ;
- Le degré d'homogénéité de la distribution au sein de la structure argileuse.

3.3 Conductivité ionique

Les liquides ioniques se caractérisent par une bonne capacité de transport des charges électriques en raison de la présence d'ions mobiles dans le milieu liquide. Toutefois, cette conductivité dépend fortement de l'équilibre entre le nombre d'ions libres et la viscosité du milieu.

Relation physique :

Plus la viscosité augmente, plus la mobilité des ions diminue, entraînant ainsi une baisse de la conductivité, et inversement. Par conséquent, la conception d'un liquide ionique nécessite un équilibre précis entre la stabilité structurale et la capacité de transport ionique [53].

Importance :

- Soutien des réactions électrochimiques.

- Amélioration de l'échange ionique avec l'argile.
- Influence sur la distribution des charges au sein du nanocomposite.

3.4 Faible pression de vapeur

L'une des propriétés les plus remarquables des liquides ioniques réside dans leur pression de vapeur quasi nulle, ce qui signifie qu'ils ne s'évaporent pratiquement pas dans des conditions normales.

Interprétation structurale : Cela s'explique par :

- La forte intensité des forces d'attraction entre les ions ;
- La masse moléculaire élevée des cations organiques ;
- La difficulté de séparer les ions sans apport énergétique important.

Importance environnementale et applicative :

- Réduction de la pollution liée à l'évaporation.
- Amélioration de la sécurité dans les procédés chimiques.
- Possibilité d'utilisation comme solvants « verts » (Green solvents).

3.5 Comportement de solvation et réactivité (Solvationbehavior)

Les liquides ioniques présentent une grande capacité à dissoudre une large variété de composés, organiques ou inorganiques, en raison de leur nature ionique particulière.

Caractéristiques de dissolution :

- Interaction importante avec les molécules polaires.
- Capacité de stabilisation des ions métalliques.
- Possibilité d'interaction avec les surfaces des matériaux nanométriques tels que l'argile.

3.6 Relation entre les propriétés et la structure moléculaire

L'ensemble des propriétés précédentes ne peut être dissocié de la structure moléculaire des liquides ioniques, où les facteurs suivants jouent un rôle déterminant [54] :

- La taille du cation organique ;
- La nature de l'anion ;
- La distribution de la charge au sein de la molécule ;

- Le degré de symétrie structurale.

Ainsi, toute modification structurale entraîne directement une variation des propriétés physiques et chimiques.

4. Classification des liquides ioniques

La classification des liquides ioniques constitue une étape fondamentale pour comprendre leur grande diversité structurale et, par conséquent, expliquer les différences de leurs propriétés physiques et chimiques. Bien que tous les liquides ioniques aient en commun le fait d'être entièrement constitués d'ions, la nature du cation et de l'anion, ainsi que la structure spatiale de la molécule, conduisent à l'apparition de différentes familles présentant des variations en termes de stabilité, de viscosité, de réactivité et d'aptitude aux applications avancées.

La classification scientifique ne repose pas uniquement sur l'identité chimique, mais également sur « l'ingénierie moléculaire » qui détermine la manière dont la charge est distribuée, la taille des ions et leur capacité de mobilité au sein du milieu liquide.

4.1 Les liquides ioniques imidazolium

Les liquides ioniques à base d'imidazolium figurent parmi les systèmes les plus étudiés et les plus répandus dans la littérature scientifique. Ils reposent sur un cation imidazolium cyclique lié à des chaînes alkyles de longueurs variables [55].

Propriétés structurales :

- Présence d'un cycle aromatique riche en électrons.
- Distribution asymétrique de la charge au sein du cation.
- Possibilité de modifier facilement les chaînes latérales.

Propriétés physiques :

- Viscosité moyenne à élever.
- Bonne stabilité thermique.
- Grande aptitude à l'ingénierie chimique.

Applications :

- Catalyse chimique.
- Extraction de composés organiques.

- Certaines applications dans les nanocomposites.

4.2 Les liquides ioniques ammonium

Cette famille repose sur le cation ammonium quaternaire, dans lequel un atome d'azote est lié à quatre groupes organiques différents [41].

Propriétés structurales :

Structure tétraédrique autour de l'atome d'azote.

- Absence de système aromatique.
- Grande flexibilité dans le choix des groupes organiques.

Propriétés physiques :

- Viscosité relativement plus faible que celle des systèmes imidazolium.
- Bonne stabilité thermique.
- Bonne capacité de dissolution dans différents systèmes.

Importance applicative :

- Utilisation comme solvants dans les réactions organiques.
- Applications dans la séparation et l'extraction.
- Modification de certains matériaux de surface.

4.3 Les liquides ioniques phosphonium

Les liquides ioniques phosphonium sont considérés comme l'une des familles les plus avancées et les plus stables. Ils constituent le sujet central de cette étude en raison de leurs propriétés structurales remarquables et de leur forte compatibilité avec les matériaux inorganiques tels que l'argile.

Propriétés structurales :

- Cation central basé sur le phosphore (P^+).
- Liaison avec des chaînes organiques longues ou ramifiées.
- Distribution de charge plus stable comparativement aux autres familles.
- Grande taille moléculaire limitant la cristallisation.

Propriétés physicochimiques :

- Très grande stabilité thermique.
- Résistance élevée à l'oxydation et à la dégradation.

Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques

- Pression de vapeur quasi nulle.
- Excellente capacité d'interaction avec les surfaces métalliques et argileuses.

Raisons scientifiques de leur choix dans cette étude :

- Compatibilité structurale avec les espaces interfoliaires de l'argile.
- Grande capacité d'échange cationique.
- Renforcement de l'espacement entre les couches de montmorillonite.
- Amélioration de la stabilité structurale du nanocomposite obtenu.

Tableau II 1 : Comparaison entre les principales familles de liquides ioniques

Famille	Stabilité thermique	Viscosité	Viscosité Aptitude à la modification	Compatibilité avec l'argile
Imidazolium	Bonne	Élevée	Élevée	Moyenne
Ammonium	Très bonne	Moyenne	Élevée	Bonne
Phosphonium	Excellente	Variable	Très élevée	Excellente

4.4 Relation entre la classification et la performance fonctionnelle

La classification des liquides ioniques ne constitue pas une simple subdivision chimique ; elle représente la base permettant de comprendre leurs performances fonctionnelles dans les applications nanotechnologiques. Chaque type possède une « signature structurale » influençant directement :

- La capacité de pénétration au sein des matériaux argileux ;
- La force d'interaction avec les surfaces chargées ;
- Le degré de stabilité de la structure obtenue après modification.

Par conséquent, le choix du système phosphonium dans cette étude ne résulte pas d'une décision arbitraire, mais constitue la conséquence directe de sa compatibilité structurale avec le système de montmorillonite.

5. Interaction entre l'argile et les liquides ioniques

L'interaction entre les minéraux argileux et les liquides ioniques représente une étape fondamentale dans l'élaboration des nanocomposites. Cette interaction ne se limite pas à une simple adsorption superficielle, mais s'étend à des processus de réorganisation structurale au niveau des couches atomiques. La nature feuilletée de l'argile, associée à la présence de charges négatives permanentes et d'espaces interfoliaires modulables, en fait un système idéal pour interagir avec les systèmes ioniques, notamment les liquides ioniques qui possèdent eux-mêmes une nature cationique/anionique flexible et modulable.

Ainsi, l'interaction entre l'argile et le liquide ionique peut être considérée comme un processus multi-étapes, dans lequel les phénomènes physiques (diffusion, expansion) s'entrelacent avec les phénomènes chimiques (échange ionique, adsorption), conduisant finalement à la formation d'une nouvelle structure nanométrique radicalement différente à la fois de l'argile initiale et du liquide ionique.

5.1 Échange cationique

L'échange cationique constitue le premier mécanisme fondamental à l'origine du processus de modification de l'argile par le liquide ionique. Au cours de cette opération, les cations inorganiques présents dans les espaces interfoliaires de l'argile (tels que Na^+ et Ca^{2+}) sont remplacés par des cations organiques ou phosphonium de plus grande taille.

Mécanisme structural :

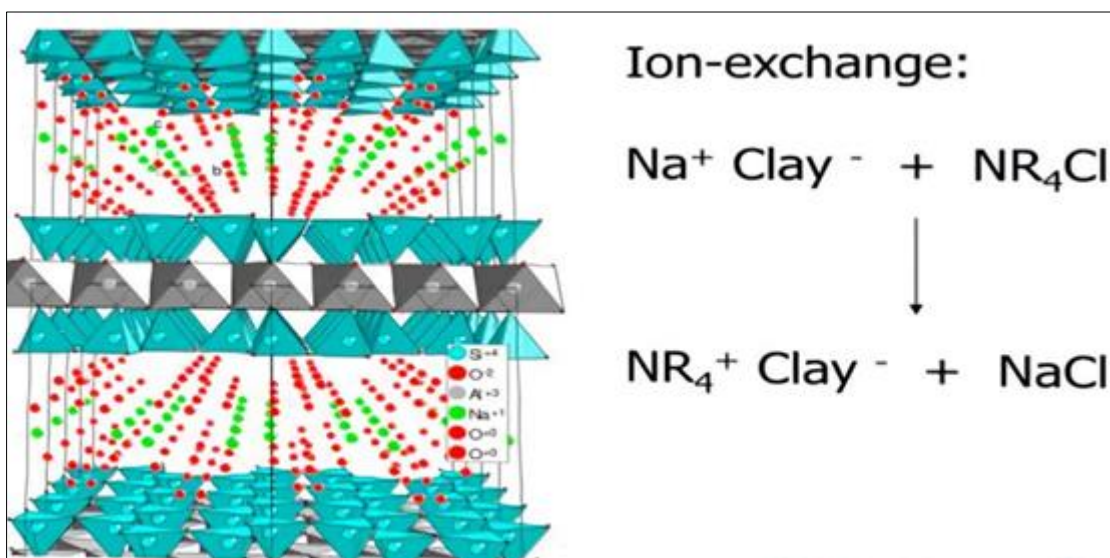


Figure II 2 : Interférence : ions échangeables

- ✓ Présence d'une charge négative permanente sur les feuillets argileux due à la substitution isomorphique.
- ✓ Attraction des cations libres présents dans le milieu.
- ✓ Insertion des cations du liquide ionique dans les espaces interfoliaires.
- ✓ Expulsion des cations métalliques initiaux vers le milieu extérieur.

Conséquences structurales :

- ✓ Augmentation de l'épaisseur des espaces interfoliaires.
- ✓ Diminution de l'empilement stratifié régulier.
- ✓ Début de formation d'une nouvelle structure nanométrique plus flexible.

5.2 Adsorption superficielle

Parallèlement à l'échange cationique, le phénomène d'adsorption superficielle joue un rôle important dans la fixation du liquide ionique sur la surface externe de l'argile. Les ions organiques interagissent avec les sites actifs présents à la surface des feuillets par l'intermédiaire de plusieurs types de forces.

Types d'interactions :

- ✓ Interactions électrostatiques entre les charges.
- ✓ Forces de Van der Waals.
- ✓ Interactions hydrophobes entre les chaînes organiques.

Importance structurale :

- ✓ Fixation des molécules à la surface externe de l'argile.
- ✓ Amélioration de l'homogénéité de la distribution au sein du système.
- ✓ Facilitation de l'insertion des molécules dans les espaces interfoliaires.

5.3 Intercalation entre les couches

Le processus d'intercalation représente l'étape la plus importante dans la formation des nanocomposites argileux. À ce stade, l'interaction ne se limite plus à la surface externe, mais les espèces ioniques pénètrent à l'intérieur des espaces interfoliaires situés entre les feuillets argileux.

Mécanisme :

- ✓ Expansion initiale de l'espace interfoliaire due à l'adsorption.

- ✓ Insertion des cations du liquide ionique à l'intérieur de la structure.
- ✓ Redistribution de l'eau et des cations initiaux.
- ✓ Formation d'un nouveau système stratifié plus expansé.

Résultats :

- ✓ Augmentation significative de la valeur du d-spacing.
- ✓ Transformation de la structure d'un état compact vers un état plus espacé.
- ✓ Possibilité d'évolution vers une structure intercalée (Intercalated structure).

5.4 Facteurs influençant l'interaction entre l'argile et les liquides ioniques

L'efficacité de l'interaction structurale entre l'argile et le liquide ionique dépend de plusieurs facteurs principaux interdépendants [45] :

1. Nature du cation ionique Plus le cation est volumineux et stable, plus sa capacité à remplacer les cations initiaux présents dans l'argile est élevée.
2. Nature de l'anion L'anion influence la viscosité et l'interaction électrostatique, et par conséquent la vitesse d'intercalation.
3. Capacité d'échange cationique (CEC) Plus la CEC est élevée, plus le nombre de sites disponibles pour l'échange ionique augmente.
4. Conditions du milieu réactionnel
 - Température
 - Nature du solvant
 - Temps de réaction

5.5 Résultat structural final de l'interaction

À l'issue de l'interaction entre l'argile et le liquide ionique, un nouveau système est obtenu, caractérisé par :

- ✓ Une réorganisation des couches argileuses ;
- ✓ Une augmentation significative de l'espace interfoliaire ;
- ✓ La formation d'une structure nanométrique hybride stable ;
- ✓ L'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques.

Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques

Ce nouveau système ne peut être considéré comme un simple mélange, mais comme un matériau hybride possédant des propriétés fonctionnelles résultant de la synergie structurale entre la phase argileuse et le liquide ionique.

Conclusion :

Les deux premiers chapitres constituent le fondement théorique sur lequel repose cette étude. Ils ont permis d'analyser les composantes essentielles du système étudié, à savoir les minéraux argileux et les liquides ioniques, en mettant l'accent sur la structure cristallographique, les propriétés physicochimiques ainsi que les mécanismes d'interaction interfaciale régissant la formation des nanocomposites.

L'analyse a montré que l'argile n'est pas un matériau inerte, comme cela peut être supposé dans certaines applications traditionnelles, mais plutôt un système cristallin stratifié extrêmement complexe, caractérisé par une structure nanométrique organisée reposant sur la répétition de feuillets bidimensionnels (Tetrahedral et Octahedral), séparés par des espaces interfoliaires dynamiques susceptibles de varier selon le milieu chimique. Cette organisation structurale confère à l'argile une capacité unique d'interaction avec les ions et les molécules organiques, faisant d'elle un matériau idéal pour les applications en nanochimie.

Il a également été démontré que le phénomène de substitution isomorphique constitue le mécanisme fondamental responsable de la génération de la charge négative permanente au sein de la structure argileuse. Cela conduit à l'apparition de la capacité d'échange cationique (CEC), considérée comme le facteur déterminant de l'aptitude de l'argile à être modifiée et à interagir avec les matériaux externes, notamment les cations organiques tels que ceux présents dans les liquides ioniques.

D'autre part, l'étude théorique des liquides ioniques a mis en évidence les éléments suivants

- ✓ Ce sont des systèmes constitués entièrement d'ions de nature organique et/ou inorganique.
- ✓ Ils possèdent des propriétés physiques remarquables, telles qu'une faible pression de vapeur et une grande stabilité thermique.
- ✓ Ils sont chimiquement modulables (Designablesystems) par modification du cation ou de l'anion.

Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques

- ✓ Leur comportement structural varie selon la famille chimique considérée (imidazolium, ammonium, phosphonium).

Il a été démontré que les liquides ioniques phosphonium représentent l'option la plus adaptée pour la modification de l'argile, en raison de leur grande stabilité thermique, de leur taille moléculaire élevée et de leur forte capacité d'interaction avec les surfaces argileuses.

Chapitre III : Préparation et caractérisation du nanocomposite

Introduction :

Suite à la première partie théorique consacrée à l'argile et aux liquides ioniques, nous détaillerons dans ce troisième chapitre notre contribution pratique. L'objectif est de décrire de manière précise la façon dont nous avons élaboré notre nanocomposite (Argile / liquide ionique à base du phosphonium). Nous commencerons par présenter les matériaux et les substances chimiques employés dans notre recherche ainsi que leurs spécificités. Après cela, nous détaillerons progressivement le protocole expérimental que nous avons mis en œuvre pour intégrer le liquide ionique entre les strates d'argile par le processus d'échange de cation.

Dans la seconde moitié de ce chapitre, notre attention se portera sur la méthode d'analyse employée dans notre étude, à savoir la Diffraction des Rayons X (DRX) et . Étant donné que notre mémoire se concentre essentiellement sur l'analyse structurale, la diffraction des rayons X est la méthode cruciale de notre étude. Nous allons décrire son mécanisme de manière claire, et démontrer comment il nous aide à valider l'efficacité de la préparation en observant l'évolution de l'écart entre les strates de l'argile

En complément, nous utiliserons la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin d'analyser les groupes fonctionnels et les interactions chimiques au sein du nanocomposite. Cette technique permettra de mettre en évidence les modifications des liaisons chimiques et de confirmer l'intercalation du liquide ionique dans la structure argileuse, à travers l'apparition, la disparition ou les variations d'intensité de certaines bandes caractéristiques du spectre infrarouge

1. Matières Premières et Réactifs :

L'Argile:

Dans la présente étude nous nous sommes utilisés la bentonite de l'ouest algérien. Ces matériaux est extrais à partir de gisement de Maghnia. Ce gisement est exploité par l'Enterprise nationale des produits miniers non-ferreux ENOF.

Propriétés physico-chimiques :

Le liquide ionique utilise:

Dans notre recherche, le liquide ionique employé est le bromure d'allyltriphénylphosphonium (Allyltriphenylphosphoniumbromide), proposé par Sigma-Aldrich avec un taux de pureté de 99%. Ce composé est un sel de phosphonium qui contient un cation de phosphore central relié à trois groupes phényle, un groupe allyle, et qui est associé à un anion bromure (Br^-). Nous avons sélectionné ce produit dû à sa constitution moléculaire massive, parfaitement adaptée pour agrandir de manière efficace l'espace entre les couches de l'argile. Dans notre activité, ce sel agit en tant qu'agent de modification organique (surfactant). L'objectif principal est de substituer les ions hydrophiles présents dans l'argile naturelle par échange de cation, pour la transformer en une substance organophile et faciliter l'opération d'intercalation

- 2. Protocole de Synthèse (Modification de l'Argile) :** Afin d'étudier l'effet de la charge en liquide ionique sur la structure de l'argile, une série de quatre échantillons a été préparée en faisant varier uniquement la masse du sel de phosphonium utilisée, tandis que la masse d'argile (1g) et le volume d'acétonitrile (250mL) ont été maintenus constants. Pour chaque échantillon, la masse correspondante de poudre de phosphonium (généralement échelonnée entre [0.05g] et [0.5g]) a été pesée avec précision, puis dissoute dans (250mL) d'acétonitrile sous agitation magnétique continue jusqu'à solubilisation totale. Par la suite, 1(g) d'argile a été introduit progressivement dans la solution, et le système a été maintenu sous agitation pendant une heure pour assurer une bonne pré-dispersion. Dans une seconde étape, chaque mélange a été transféré sur un agitateur-secoueur pour subir une agitation constante pendant 24 heures. À l'issue de cette période, les produits ont été séparés par filtration, puis soumis à un séchage thermique dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, permettant ainsi d'obtenir quatre nanocomposites finaux avec des taux de charge différents.

Chapitre III : Préparation et caractérisation du nanocomposite



Figure III 1 : Différentes étapes expérimentales de l'élaboration des nanocomposites argile/liquide ionique au laboratoire

3. Techniques de Caractérisation Structurale et Physico-chimique :

Pour valider la réussite de la modification organique de l'argile et mesurer les altérations structurales provoquées par l'introduction des cations phosphonium, le nanocomposite fabriqué sera soumis à un examen par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode facilitera la surveillance de l'évolution de la distance interfoliaire (d_{001}) et l'identification du type d'intercalation ou d'exfoliation obtenu.

3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

3.1.1. Principe de la technique

La technique de diffraction des rayons X (DRX) offre une puissante méthode non destructive pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle offre des renseignements concernant la structure, la phase, l'orientation cristallographique privilégiée (texture) ainsi que d'autres caractéristiques structurales telles que la dimension moyenne des grains, la cristallinité, la déformation et les imperfections cristallines. Les pics de diffraction des rayons X sont le produit de l'interférence constructive des rayons X monochromatiques diffusés à des angles précis depuis chaque groupe de plans de réseau au sein de l'échantillon. L'intensité maximale est fixée par la distribution des atomes au sein du réseau. Par conséquent, un schéma de diffraction des rayons X représente l'empreinte unique de la disposition périodique des atomes dans un matériau spécifique. Chaque substance cristalline produit donc un schéma de diffraction de rayons X spécifique, désigné comme diagramme de diffraction. La loi de Bragg est suivie par les pics de diffraction :

$$\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

Où :

λ : la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (1.5406) Å

d : la distance interfoliaire (exprimée en Å ou nm).

θ : l'angle de diffraction (en degré)

3.2 spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR (IRTF-ATR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée à la réflexion totale atténuée

(IRTF-ATR) est une méthode analytique puissante et rapide permettant d'étudier la composition chimique de matériaux, qu'ils soient solides, liquides ou pâteux — sans préparation complexe de l'échantillon. En mode ATR (Attenuated Total Reflectance), le faisceau infrarouge est dirigé vers un cristal à haut indice de réfraction (comme le diamant ou le germanium), où il subit des réflexions internes. À chaque réflexion, une onde appelée onde évanescente pénètre légèrement à la surface de l'échantillon en contact direct avec le cristal. Cette onde interagit avec les liaisons chimiques du matériau, et les vibrations moléculaires absorbent des longueurs d'onde spécifiques du rayonnement IR. [56]

L'IRTF (transformée de Fourier) permet ensuite de convertir les données brutes en un Spectre facile à interpréter, représentant l'empreinte infrarouge unique du composé analysé. Les principaux avantages de la spectroscopie IRTF-ATR :

Analyse directe, sans préparation préalable fastidieuse technique non destructive adaptée à une large variété de matériaux reproductibilité et précision élevées.

Résultats et Discussion:

III-6-2- Caractérisation par (DRX) des échantillons

La figure III.1 représente les diffractogrammes RX de la montmorillonite purifiée seule et celle modifiée par le liquide ionique allyltriphenylphosphonium pour des angles allant de 3° à 65°.

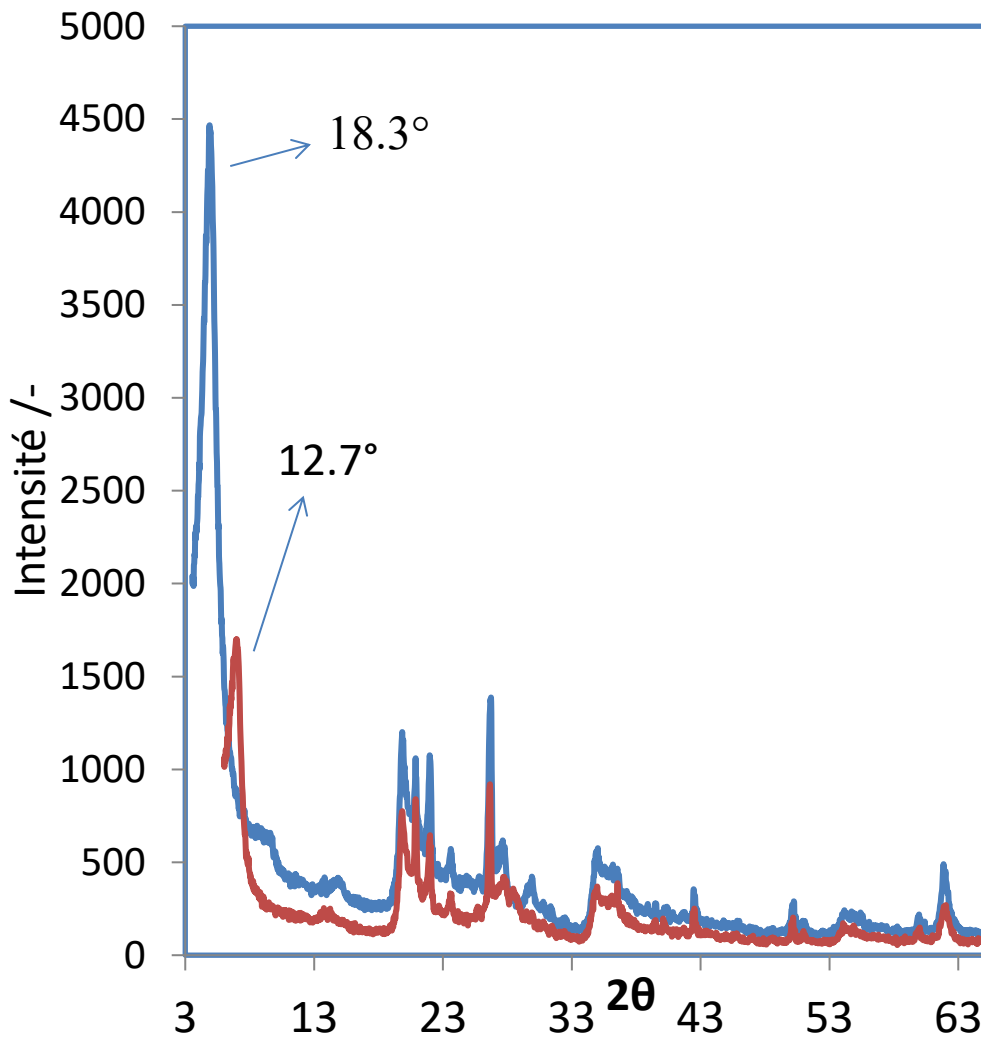


Figure III 2 : Spectre DRX de d'argile intercalée avec liquide ionique

Le diffractogramme de la Mt, présente une réflexion (001) d'environ $2\theta = 7^\circ$ ce qui correspond à une distance inter-couche de $d_{001} = 12,7 \text{ \AA}$. Après modification de la Mt avec le liquide ionique à base de phosphonium(allyltriphenylphosphonium), nous observons un décapement vers la gauche avec l'ajout de liquide ionique. Nous notons par ailleurs, augmentation notable de l'espacement basal de $+5.6 \text{ \AA}$, ce qui confirme que l'intercalation a bien eu lieu. Comme indiqué dans la figure III.1, la valeur de 2θ ($^\circ$) de Mt modifiée. Cette augmentation est la signature de l'intercalation de liquide ionique entre les couches de la Mt. En effet, la substitution des cations interfoliaires par les ions des liquides ioniques conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire à cause de l'échange cationique [56-59].

III-6-3- Caractérisation par (DRX) des échantillons en fonction de la concentration de liquide ionique

La figure III.3 représente les diffractogramme RX de la montmorillonite modifiée par différents concentrations liquide ionique allyltriphénylphosphonium pour des angles allant de 3° à 65°.

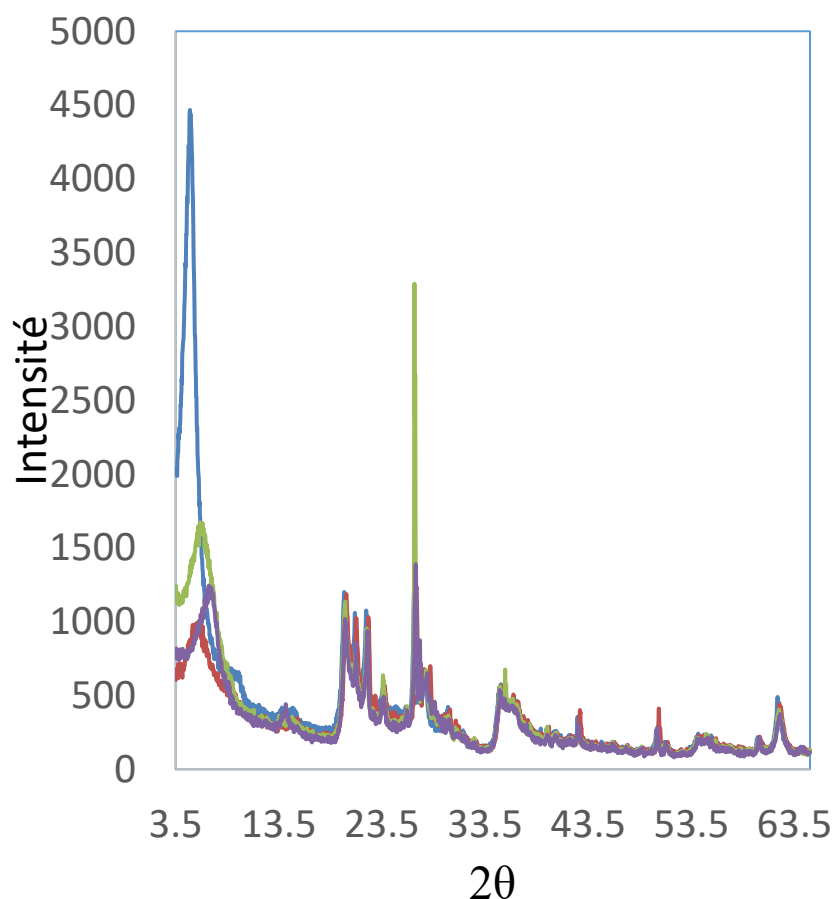


Figure III 3 : Spectre DRX de d'argile intercalée avec différents concentrations

Tableau III.1 : Distance réticulaire de la montmorillonite seule et modifiée avec différentes concentrations

la masse(g)	la concentration(mg/l)	d001 (Å)
0.5	1.98	18.29
0.2	0.792	16.1
0.1	0.396	15.81
0.005	0.198	13.97
0	0	12.7

Au regard des changements du d_{001} de la Mt modifiée par le liquide ionique (figure III.2) (Tableau III.1), nous notons que l'espace interfolaire augmente quel que soit la concentration utilisée de liquide ionique et que c'est pour la montmorillonite KSF modifiée par une concentration de 1.98 mg/l que la variation de d_{001} est la plus importante : +5.59 Å et 3.4 Å pour une concentration de 0.792 mg/l, pour 0.396 mg/l une variation de +3.11 Å et 1.27 Å pour 0.198 mg/l. Plus la concentration augmente plus on gagne de l'espace interfolier.

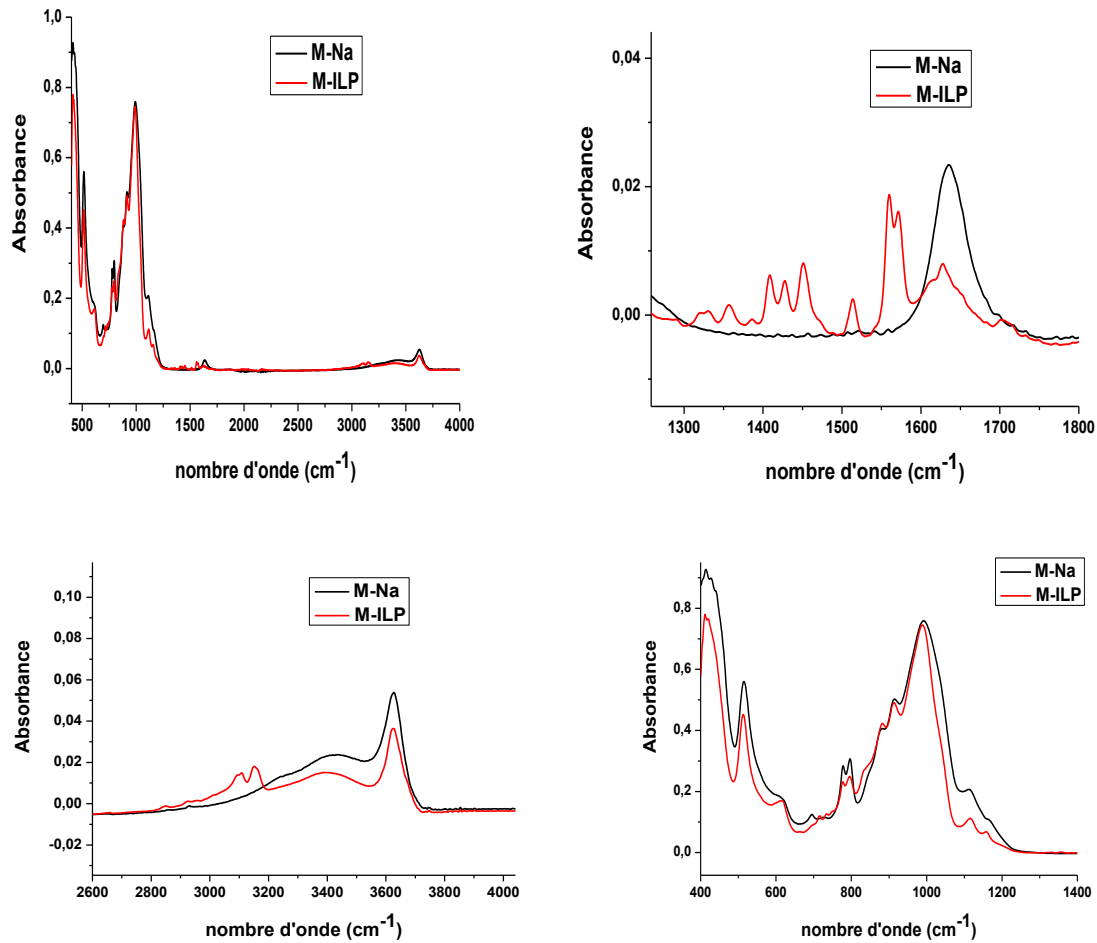
Les déplacements de la valeur d_{001} sont la signature évidente d'un gonflement ou de l'intercalation des liquides ioniques entre les couches de montmorillonite. Les valeurs de décalage de d_{001} nous semble logique en fonction de la concentration de liquide ionique qui conforme à une intercalation par le liquide ionique phosphonium.

III.7.2: Analyse des données IRTF de la momorionithe te modifiée par un liquide ionique à base de phosphonium

Dans cette section, nous présentons les spectres FTIR obtenus pour la montmorillonite ainsi que pour la la montmorillonite modifiée par le liquide ionique dicationique. L'analyse des bandes d'absorption permet d'identifier les groupes fonctionnels présents, ainsi que les interactions éventuelles entre le liquide ionique et la structure argileuse.

Les déplacements, l'apparition ou la disparition de certaines bandes donnent des indications précieuses sur les modifications structurales et chimiques résultant de l'intercalation du liquide ionique.

Les spectres suivants illustrent ces changements et sont accompagnés d'une interprétation détaillée des pics caractéristiques [57]



figureIII 4 : Spectre IRTF de l'argile et l'Argile modifiée

Analyse de l'Argile Brute (Montmorillonite)

L'argile présente des bandes caractéristiques liées à sa structure silicatée et à l'eau adsorbée :

- 3630cm^{-1} : Élongation des groupements hydroxyles structuraux (O–H) liés aux métaux de la couche octaédrique (ex : Al–OH).
- 3440 cm^{-1} : Bande large d'élongation des molécules d'eau adsorbées dans l'espace interfoliaire.
- 1635 cm^{-1} : Déformation des molécules d'eau(H–O–H).
- $1030\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$: Bande très intense d'élongation des liaisons Si – O– Si (réseau silicaté).
- $915,845,795\text{ cm}^{-1}$: Déformations des groupements Al–Al–OH, Al–Mg–OH et vibrations du quartz/silice.

Interprétation de l'Argile modifiée (Organo-argile)

Nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux liquide ionique à base de phosphonium dans les échantillons des bentonites modifiées, confirmant la réalité de l'insertion des molécules des sels organiques dans les bentonites. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de ces molécules :

1. Apparition des bandes alkyles

L'apparition de pics intenses dans la région $2960\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ et à 1465 cm^{-1} confirme la présence du liquide ionique dans l'échantillon.

2. Modification de l'état d'hydratation

On observe généralement une diminution de l'intensité de la bande large à 3440 cm^{-1} et du pic à 1635 cm^{-1} . Cela s'explique par le caractère hydrophobe du cation phosphonium qui expulse les molécules d'eau de l'espace interfoliaire lors de l'intercalation.

3. Interactions Spécifiques et Déplacements

- Bande Si-O (1030 cm^{-1}) : Un léger déplacement ou un élargissement de cette bande peut indiquer des interactions électrostatiques entre le cation P^+ et les oxygènes de la surface silicatée.
- Bandes CH ($2920, 2850\text{ cm}^{-1}$) : La position exacte de ces pics renseigne sur la conformation des chaînes alkyles. Un déplacement vers des nombres d'ondes plus faibles indique un environnement plus ordonné (conformation all-trans), typique d'une intercalation dense.

Conclusion générale

Ce travail est consacré à l'étude structurale d'un nanocomposite argile/liquide ionique à base de phosphonium. L'objectif principal de cette étude est d'examiner l'influence de la quantité de liquide ionique sur la structure de la montmorillonite et de suivre les modifications produites après son incorporation entre les feuillets argileux.

Dans cette étude, une bentonite riche en montmorillonite provenant du gisement de Maghnia a été utilisée comme matériau argileux. La modification de l'argile a été réalisée par échange cationique en utilisant le bromure d'allyltriphénylphosphonium comme liquide ionique. Quatre échantillons (ML1, ML2, ML3 et ML4) ont été préparés en faisant varier uniquement la quantité de liquide ionique ajoutée.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats de la DRX ont montré une augmentation de la distance interfoliaire d001 après modification de l'argile, avec un gain maximal d'environ 5,6 Å, confirmant l'intercalation du liquide ionique entre les couches de montmorillonite. L'étude de l'effet de la concentration a également montré que l'augmentation de la quantité de liquide ionique favorise l'élargissement de l'espace interfoliaire.

Les analyses FTIR ont confirmé la présence du liquide ionique dans les échantillons modifiés par l'apparition de bandes caractéristiques et par les changements observés au niveau des bandes liées à la structure argileuse. Ces résultats indiquent l'existence d'interactions entre le cation phosphonium et les feuillets de montmorillonite.

Cette étude montre l'influence de la quantité de liquide ionique sur la structure du nanocomposite élaboré et confirme l'intérêt de l'utilisation des liquides ioniques à base de phosphonium pour la modification des matériaux argileux.

Références Bibliographiques :

- [1]. Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
- [2]. Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of clay science*. Elsevier.
- [3] S. Bouktab, B. Saidat, M. Belhocine, A. Ammari, F. Dergal, Structural and dielectric properties of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/montmorillonite nanocomposite, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 13871–13881, <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05963-x>.
- [4] Ch Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Transition metal nanoparticles in ionic liquids: synthesis and stabilization, *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 826–849, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.063>.
- [5] M. Zhao, L. Wei, Y. Zheng, M. Liu, J. Wang, Y. Qiu, Structural effect of imidazolium-type ionic liquid adsorption to montmorillonite, *Sci. Total Environ.* 666 (2019) 858–864, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.297>.
- [6] G. Lv, Zh Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, L. Liao, Interlayer configuration of ionic liquids in a Ca-montmorillonite as evidenced by FTIR, TG-DTG, and XRD analyses, *Mater. Chem. Phys.* 162 (2015) 417–425, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.008>.
- [7] B. Haddad, A. Paolone, D. Villemin, M. Taqiyeddine, H. Belarbi, S. Bresson, M. Rahmouni, N.R. Dhupal, H.J. Kim, J. Kiefer, Synthesis, conductivity, and vibrational spectroscopy of tetraphenyl phosphonium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide, *J. Mol. Struct.* 1146 (2017) 203–212, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.138>.
- [8] S. Livi, L. Ch Lins, J. Peter, H. Benes, J. Kredatusova, R.K. Donato, S. Pruvost, Ionic liquids as surfactants for layered double hydroxide fillers: effect on the final Fig. 12. Frequency dependence of the ac-conductivity of the samples: (a) M – Na and (b) M-VBmim. M. Belhocine et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 169 (2022) 110846 10 properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate), *Nanomaterials* 7 (2017) 297, <https://doi.org/10.3390/nano7100297>.
- [9] M. Kadari, E. Belarbi, T. Moumene, S. Bresson, B. Haddad, O. Abbas, B. Khelifa, Comparative study between 1-propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-Raman spectroscopies, *J. Mol. Struct.* 1143 (2017) 91–99, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.076>.
- [10] P. Dreyse, A. Alarcon, A. Galdamez, I. González, D. Cortés-Arriagada, F. Castillo, A. Mella, Influence of the anion nature and alkyl substituents in the behavior of ionic liquids derived from phenylpyridines, *J. Mol. Struct.* 1154 (2018) 382–391, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.062>.
- [11] M. Draï, A. Mostefai, A. Paolone, B. Haddad, E. Belarbi, D. Villemin, S. Bresson, O. Abbas, Y. Chaker, M. Rahmouni, Synthesis, experimental and theoretical vibrational studies of 1-methyl and 1,2-dimethyl, 3-propyl imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, *J. Chem. Sci.* 129 (2017) 707–719, <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1282-6>.

- [12] T. Zaoui, M. Debdab, B. Haddad, E. Belarbi, Y. Chaker, M. Rahmouni, S. Bresson, V. Baeten, Synthesis, vibrational and thermal properties of new functionalized 1- (2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium dihydrogenophosphate ionic liquid, *J. Mol. Struct.* 1236 (2021), 130264, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130264>.
- [13] B. Haddad, D. Villemin, E. Belarbi, N. Bar, M. Rahmouni, New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, synthesis, characterization and dielectric measurements, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 781–787, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.01.002>.
- [14] S.G. Kalghatgi, B.M. Bhanage, Green syntheses of levulinate esters using ionic liquid 1-Methyl imidazolium hydrogen sulphate [MIM][HSO₄] in solvent free system, *J. Mol. Liq.* 281 (2019) 70–80, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.053>.
- [15] Th K. Kottummal, S. Pilathottathil, M. Sh Thayyil, P.M. Perumal, K.K. Nagarajan Sreekala, G. Guruswamy, S.V. Chaluvallappil, N.N.M. Poovingal, Dielectric relaxation and electrochemical studies on trihexyl tetradecyl phosphonium chloride [P14,6,6,6][Cl] ionic liquid, *J. Mol. Liq.* 252 (2018) 488–494, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.146>.
- [16] O. Palumbo, A. Cimini, F. Trequattrini, J.-B. Brubach, P. Roy, A. Paolone, The infrared spectra of protic ionic liquids: performances of different computational models to predict hydrogen bonds and conformer evolution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 7497–7506, <https://doi.org/10.1039/D0CP00907E>.
- [17] Ch Takahashi, T. Shirai, M. Fuji, Selective intercalation of ionic liquid in montmorillonite and influence of water molecules, *Solid State Ionics* 267 (2014) 16–21, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.001>.
- [18] L. Wu, L. Liao, G. Lv, Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 454 (2015) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.021>.
- [19].Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2006). « Structures and Mineralogy of Clay Minerals ». In : Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (dir.) *Developments in Clay Science*, vol. 1, Amsterdam, Elsevier, p. 09-86.
- [20].Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013). « Structure and Mineralogy of Clay Minerals ». In : Bergaya, F. & Lagaly, G. (dir.), *Handbook of Clay Science*, 2e éd., *Developments in Clay Science*, vol. 5, Amsterdam, Elsevier, p. 21-81.
- [21].Murray, H. H. (2006). « Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties ». In : Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (dir.), *Developments in Clay Science*, vol. 1, Amsterdam, Elsevier, p. 7-31.
- [22].Kumari, N., & Mohan, C. (2021). « Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties ». In : **Clay and Clay Minerals*, London, IntechOpen, p. 1-20.
- [23].Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2006), voir réf. N°1, p. 28-86.
- [24].Kumari, N., & Mohan, C. (2021), voir réf. N°4, p. 5-12.
- [25].Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2013), voir réf. N°2, p. 55-81.
- [26].Maier, M., Beuntner, N., & Thienel, K.-C. (2021). « Mineralogical Characterization and Reactivity Test of Common Clays Suitable as Supplementary Cementitious Material ». *Applied Clay Science*, vol. 201, art. 105919, p. 1-12.

- [27].Esaa, F. H., Kassim, J. K., et al. (2021). « Identification and Distribution of Minerals in Soils from Al-Ahrar Area, Wasit Province, Iraq ». *Journal of Life Science and Applied Research*, vol. 2, no 1, p. 15-28.
- [28].Nzeukou, A., Tsozué, D., et al. (2024). « Clay Mineralogy in Mylonite Weathering Products from Njimom (West Cameroon): Origin and Terracotta Suitability ». *Discover Geoscience*, p. 1-18.
- [29].Kumari, N., & Mohan, C. (2021), voir réf. N°4, p. 12-15.
- [30].Emmerich, K., Wolters, F., Kahr, G., & Lagaly, G. (2009). « Clay Profiling: The Classification of Montmorillonites ». *Clays and Clay Minerals*, vol. 57, no 1, p. 104-117.
- [31].Mejri, C., Oueslati, W., & Ben Haj Amara, A. (2023). « Structure and Reactivity Assessment of Dioctahedral Montmorillonite During Sequential Cation Exchange Process via XRD Modelling Approach ». *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, art. 100338, p. 1-14.
- [32].Vázquez, A., López, M., Kortaberria, G., Martín, L., & Mondragon, I. (2008). « Modification of Montmorillonite with Cationic Surfactants: Thermal and Chemical Analysis Including CEC Determination ». *Applied Clay Science*, vol. 41, nos 1-2, p. 24-36.
- [33].Choo, K. Y., & Bai, K. (2016). « The Effect of the Mineralogical Composition of Various Bentonites on CEC Values Determined by Three Different Analytical Methods ». *Applied Clay Science*, vol. 124-125, p. 244-252.
- [34].Damian, G., Damian, F., et al. (2021). « Mineralogical and Physico-Chemical Characterization of the Oraşu-Nou (Romania) Bentonite Resources ». *Minerals*, vol. 11, no 9, art. 938, p. 1-24.
- [35].Arabmofrad, S., Jafari, S., et al. (2023). « Preparation and Characterization of Surface-Modified Montmorillonite by Cationic Surfactants for Adsorption Purposes ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 148, p. 8179-8195.
- [36].Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). « Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing ». *Progress in Polymer Science*, vol. 28, nos 11-12, p. 1539-1641.
- [37]. Amari, A., Alzahrani, F. M., et al. (2021). « Clay-Polymer Nanocomposites: Preparations and Utilization for Pollutants Removal ». *Materials*, vol. 14, no 22, art. 6756, p. 1-33.
- [38].Zhu, T., Zhou, C., Kabwe, F. B., Wu, Q., Li, C., & Zhang, J. (2019). « Exfoliation of Montmorillonite and Related Properties of Clay/Polymer Nanocomposites ». *Applied Clay Science*, vol. 169, p. 48-66.
- [39].Liu, X., Lu, X., et al. (2020). « Clay-Polymer Nanocomposites Prepared by Reactive Melt Extrusion for Sustained Drug Release ». *Pharmaceutics*, vol. 12, N° 1, art. 55, p. 1-22.
- [40].Derdar, H., Meghabar, R., et al. (2021). « Polymer-Clay Nanocomposites: Exfoliation and Intercalation of Organophilic Montmorillonite Nanofillers in Styrene–Limonene Copolymer ». *Polymer Science Series A*, vol. 63, no 4, p. 520-531.
- [41].Belbel, A., Draoui, A., & Briki, K. (2024). « Effect of Interlayer Cations on the Adsorption of Ionic Liquid on Montmorillonite Clays: Comparative Study ». **Revue Roumaine de Chimie*, vol. 69, nos 1-2, p. 25-31.
- [42].Omriani, S., Gamoudi, S., Viseras, C., Moussaoui, Y., & Sainz-Díaz, C. (2024). « The Use of Organoclays as Excipient for Metformin Delivery : Experimental and Computational Study ». *Molecules*, vol. 29, no 3, p. 1-22.

- [43]. Naranjo, P. M., Sham, E., Castellón, E., Torres Sánchez, R. M., & Farfán Torres, E. M. (2013). « Identification and Quantification of the Interaction Mechanisms Between the Cationic Surfactant HDTMA-Br and Montmorillonite ». *Clays and Clay Minerals*, vol. 61, no 2, p. 121-135.
- [44]. De Oliveira, T., Boussafir, M., Fougère, L., Destandau, E., Sugahara, Y., & Guégan, R. (2020). « Use of a Clay Mineral and Its Nonionic and Cationic Organoclay Derivatives for the Removal of Pharmaceuticals from Rural Wastewater Effluents ». *Chemosphere*, vol. 247, art. 125878, p. 1-10.
- [45]. Wu, L., Liao, L., Lv, G., Qin, F., & Li, Z. (2014). « Microstructure and Process of Intercalation of Imidazolium Ionic Liquids into Montmorillonite ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 246, p. 96-105.
- [46]. Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003), voir réf. N°18, p. 1602-1641
- [47]. Lei, Z., Chen, B., Koo, Y., & Macfarlane, D. (2017). « Introduction: Ionic Liquids ». *Chemical Reviews*, vol. 117, N° 10, p. 6633-6635.
- [48]. Welton, T. (2018). « Ionic Liquids: A Brief History ». *Biophysical Reviews*, vol.10, N° 3, p. 691-706.
- [49]. Singh, S., & Savoy, A. W. (2019). « Ionic Liquids Synthesis and Applications : An Overview ». *Journal of Molecular Liquids*, vol. 290, art. 111177, p. 1-28.
- [50]. Sharma, P., Sharma, S., & Kumar, H. (2023). « Introduction to Ionic Liquids, Applications and Micellization Behaviour in Presence of Different Additives ». *Journal of Molecular Liquids*, vol. 379, art. 121615, p. 1-18.
- [51]. Zhuo, Y., Cheng, H.-L., Zhao, Y.-G., & Cui, H. (2024). « Ionic Liquids in Pharmaceutical and Biomedical Applications : A Review ». *Pharmaceutics*, vol. 16, no 1, p. 1-35.
- [52]. Pradhan, A., Ravi, P., Sonone, P. R., Chourasia, M. K., & Singh, Y. (2025). « Ionic Liquids: Structural Properties, Synthetic Approaches, and Characterization ». *ChemistrySelect*, vol. 10, p. 1-25.
- [53]. Flieger, J. (2011). « Application of Ionic Liquids in Liquid Chromatography ». In : *Ionic Liquids – Theory, Properties, New Approaches*, InTech, p. 317-338.
- [54]. Flieger, J., & Flieger, M. (2020). « Ionic Liquids Toxicity—Benefits and Threats ». *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no 16, art. 6267, p. 1-33.
- [55]. Gonçalves, A. R., Paredes, X., Cristino, A., Santos, F., & Queirós, C. S. (2021). « Ionic Liquids. A Review of Their Toxicity to Living Organisms ». *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, no 11, art. 5612, p. 1-39.
- [56]. Lecloux, A. J. (1981). *Catalysis, science and technology*. Springer-Verlag, Berlin, 2.

- [57]. Madejová, J., “FTIR techniques in clay mineral studies”, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 31, No. 1, (2003), pp. 1–10.
- [58]. B. Makhoukhi, D. Villemin, M.A. Didi, « Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts » *Materials Chemistry and Physics* 138, pp. 199-203 (2013)]
- [59]. (Amna Ahmed. Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d’applications au traitement de déchets toxiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Picardie Jules Verne, 2019. Français. (NNT : 2019AMIE0042).(tel-03638247))

General Abstract:

This work is devoted to the structural study of a clay/ionic liquid nanocomposite based on phosphonium. The main objective of this study is to evaluate the effect of the amount of ionic liquid on the structure of montmorillonite and to follow the modifications occurring after its incorporation between the clay layers.

In this study, bentonite rich in montmorillonite from the Maghnia deposit was used as a clay material. The modification of the clay was carried out by a cation exchange process using allyltriphenylphosphonium bromide as an ionic liquid. Four samples (ML1, ML2, ML3, and ML4) were prepared by changing only the amount of ionic liquid added.

The obtained materials were investigated using two complementary techniques: X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The XRD results showed an increase in the interlayer spacing (d_{001}) after clay modification, with a maximum increase of about 5.6 Å, confirming the intercalation of the ionic liquid between the montmorillonite layers. The study of the concentration effect also showed that increasing the amount of ionic liquid promotes the expansion of the interlayer distance.

FTIR analyses confirmed the presence of the ionic liquid in the modified samples through the appearance of characteristic bands and the changes observed in some bands related to the clay structure. These results indicate the existence of interactions between the phosphonium cation and the montmorillonite layers.

This study demonstrates the influence of the ionic liquid amount on the final structure of the prepared nanocomposite and confirms the interest of using phosphonium-based ionic liquids for the modification of clay materials.

الملخص العام :

يتناول هذا العمل دراسة بنية نانوكومبوزيت مكوّن من الطين وسائل أيوني أساسه الفوسفونيوم. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم تأثير كمية السائل الأيوني على بنية المونتموريلونيت ومتابعة التغيرات الناتجة بعد إدخاله بين الصفائح الطينية.

في هذه الدراسة، تم استخدام بنتونيت غني بالمونتموريلونيت مستخرج من منجم مغنية كمادة طينية. تم تعديل الطين بواسطة عملية التبادل الكاتيوني باستعمال بروميد أليل ثلاثي فينيل الفوسفونيوم كسائل أيوني. تم تحضير أربع عينات مختلفة (ML1)، ML2، ML3، و (ML4) مع تغيير كمية السائل الأيوني المضافة فقط.

تمت دراسة المواد المحضرة باستعمال تقنيتين مكملتين: حيود الأشعة السينية (DRX) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية زيادة في المسافة البينية d001 بعد تعديل الطين، حيث بلغت الزيادة القصوى حوالي 5.6 Å، مما يؤكد حدوث إدخال السائل الأيوني بين طبقات المونتموريلونيت. كما أظهرت دراسة تأثير التركيز أن زيادة كمية السائل الأيوني تساعد على توسع المسافة بين الطبقات الطينية.

أكدت تحاليل FTIR وجود السائل الأيوني في العينات المعدلة من خلال ظهور نطاقات مميزة جديدة والتغيرات المسجلة في بعض الحزم المرتبطة ببنية الطين. وتشير هذه النتائج إلى وجود تفاعلات بين كاتيون الفوسفونيوم وصفائح المونتموريلونيت.

توضح هذه الدراسة تأثير كمية السائل الأيوني على البنية النهائية للنانوكومبوزيت المحضر، وتؤكد أهمية استعمال السوائل الأيونية القائمة على الفوسفونيوم في تعديل المواد الطينية.

الكلمات المفتاحية: المونتموريلونيت، البنتونيت، السائل الأيوني الفوسفونيومي، النانوكومبوزيت، الإدخال بين الطبقات، حيود الأشعة السينية، FTIR.