

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



Université Ibn Khaldoun -Tiaret-
Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie Électrique

THÈSE

Présentée par :

Mr. Mohamed KADARI

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT (L.M.D)

Spécialité : Énergies Renouvelables

THÈME

**Électrolyte hybride à base de liquide ionique
et de nanoparticules métalliques**

Soutenu le 22 novembre 2018

Devant le jury, composé de :

Président :	<i>M. Ahmed HAOUZI</i>	<i>Professeur Université de Tiaret</i>
Examineurs :	<i>M. Mohamed SASSI</i>	<i>Professeur Université d'Oran 1</i>
	<i>M. Mansour DEBDAB</i>	<i>MCA Université de Tiaret</i>
	<i>M. Abdelkader BENABDELLAH</i>	<i>MCA Université de Tiaret</i>
Directeur de thèse :	<i>M. El-Habib BELARBI</i>	<i>Professeur Université de Tiaret</i>

2018/2019

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma mère et mon père pour leurs encouragements

pendant toute ma vie.

Mes chers frères et sœurs.

À tous mes amis.

Tous ceux qui me sont chers.

À Kadari Abdallah.

Remerciement

Je remercie avant tout ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné la force d'achever ce travail.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse et l'initiateur de ce travail, le Professeur El-Habib BELARBI de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour ses qualités humaines, sa gentillesse et aussi pour son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés qui ont strictement contribué à la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur Ahmed HAOUZI de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Mohamed SASSI de l'Université d'Oran d'avoir bien voulu user de son temps pour juger ce travail et participer au jury de cette thèse.

J'exprime ma gratitude aussi à Monsieur le Docteur Mansour DEBDAB (MCA) de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, qui a bien voulu être examinateur.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Monsieur le Docteur Abdelkader BENABDELLAH (MCA) à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse et d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Docteur Taqiyeddine MOUMENE de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Je le remercie pour l'aide précieuse qu'il m'a accordée pour la réalisation d'une grande partie de ce travail.

Je remercie, aussi, le Professeur Serge BRESSON de l'université de Picardie Jules Verne, Amiens, France et Directeur du laboratoire de Physique des Systèmes Complexes pour l'aide qui m'a apporté pour la réalisation d'une partie de ce travail.

J'adresse toute ma gratitude à tous mes professeurs du département de physique, faculté des sciences de la matière, université IBN KHALDOUN Tiaret qui m'ont appris beaucoup de choses durant mes études universitaires et à toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Abréviations

$[EtNH_3][NO_3]$:	Ethylammonium nitrate.
$[EMIM][AlCl_3]$:	1-ethyl-3-methylimidazolium aluminium chloride.
$[EMIM][EtOSO_3]$:	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate.
$[BMIM][BF_4]$:	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.
$[BMIM][DCA]$:	1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide.
$[BMIM][OTF]$:	1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate.
$[BMIM][PF_6]$:	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.
$[BMIM][Cl]$:	1-butyl-3-methylimidazolium chloride.
$[BMIM][N(CN)_2]$:	1-Butyl-3-methylimidazolium cyanoiminomethylideneazanide.
$[BMIM][N(CN)_3]$:	1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanoazanide.
$[OMIM][OTF]$:	1-n-octyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate.
$[OMIM][BF_4]$:	1-n-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
$[4-MBpy][BF_4]$:	4-Methyl-N-butyl pyridinium tetrafluoroborate.
$[4-MBpy][DCA]$:	4-Methyl-N-butyl pyridinium dicyanamide.
$[MPPip][NTf_2]$:	1-méthyl-1-propylpipéridinium bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure.
$[PrMIM^+][Br^-]$:	Bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium
$[M(CH_2)_3IM^+][2Br^-]$:	Bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium
<i>BMI</i> :	1-n-butyl-3-methylimidazolium.
(ZnO/NPs) :	Nanoparticules de ZnO.
$[(ZnO/NPs) + IL]$:	Electrolyte de nanoparticules de ZnO avec liquide ionique.
<i>TFSI</i> :	Bis(trifluoro-méthylsulfonyl) imide.
<i>LiTFSI</i> :	Lithium bis(trifluoro-méthylsulfonyl) imide.
$ZrO_2-IL-NIMs$:	IL-matériaux ioniques nanostructurés relié covalentement à la surface de ZrO_2 .
$SiO_2-IL-TFSI$:	1-méthyl-3-propylimidazolium bis(trifluoro-méthylsulfonyl) imide liés covalentement aux nanoparticules de silice.
$SiO_2-IL-TFSI/LiTFSI$:	LiTFSI dopé avec $SiO_2-IL-TFSI$.
<i>IL</i> :	Liquide ionique.
<i>TSIL</i> :	Liquide ionique à tâches spécifiques.
<i>NPs</i> :	Nanoparticules.
<i>M-NP</i> .	Nanoparticules métalliques.
<i>IL-NIMs</i> :	Liquide ionique-matériaux ioniques nanostructurés.
<i>PEG</i>	Glycol de polyéthylène.
$(PEG)-SiO_2$:	Glycol de polyéthylène relié covalentement à la surface de SiO_2 .
<i>RTIL</i> :	Liquide ionique à température ambiante.
<i>THF</i> :	Tétrahydrofurane.
<i>PEO</i> :	Oxyde de polyéthylène.
<i>DMF</i> :	Diméthylformamide.
<i>VFT</i> :	Dépendance de la température de type Vogel-Fulcher-Tammann.
<i>PSL</i> :	Plasmon de surface localisé.
<i>h</i> :	Constante de planck.
<i>R</i> :	Constante des gaz parfaits.
N_A :	Nombre d'Avogadro.
<i>F</i> :	Nombre de faraday.
v_F :	Vitesse de Fermi.
K_e :	Constante d'équilibre.
A_{ex} :	Constante d'échange.
<i>K</i> :	Constante d'anisotropie uniaxiale.
c_p :	Capacités calorifiques massique.
<i>v</i> :	Fréquence.

ν_0 :	Fréquence de l'irradiation monochromatique.
ν_{diff} :	Fréquence de la transition vibrationnelle de la molécule.
ν_i :	Fréquence de la transition vibrationnelle de la molécule.
λ :	Longueur d'onde.
ν_{vib} :	Fréquence.
T :	Température.
$T_{eq(max)}$:	Température correspondant à la permittivité maximale.
T_g :	Température de transition vitreuse.
T_{Li^+} :	Nombre de transfert d'ions Li.
T_B :	Température de blocage.
σ :	Conductivité ionique.
η :	Viscosité.
M_W :	Masse molaire.
d :	Densité.
y :	Degré de dissociation.
r_a :	Rayon de l'anion.
r_c :	Rayon du cation.
ζ_a :	Facteur de microviscosité corrigée de l'anion.
ζ_c :	Facteur de microviscosité corrigée du cation.
$\varepsilon(\omega)$:	Fonction diélectrique.
$\varepsilon(\omega)_{eff}$:	Fonction diélectrique effective.
ε :	Constante diélectrique.
ε_{max} :	Permittivité maximale.
γ_0 :	Constante d'amortissement.
D :	Diamètre de la nanoparticule.
E :	Champ électrique.
E_l :	Champ électrique local.
p :	Dipôle induit (polarisation d'une sphère).
P :	Polarisation.
V :	Volume.
q :	Fraction volumique.
ω_{ps} :	Résonance de plasmon de surface.
n_{eff} :	Indice de réfraction.
n'_{eff} :	Partie réelle de l'indice de réfraction.
n''_{eff} :	Partie imaginaire de l'indice de réfraction.
M_s :	Aimantation à saturation.
μ_0 :	Perméabilité magnétique.
D_2 :	Diamètre critique de passage de l'état monodomaine à l'état multidomaine.
τ :	Temps de relaxation.
τ_0 :	L'inverse de la fréquence d'essai de renversement de l'aimantation.
D_{cr}^{SPM} :	Diamètre critique.
μ_{Tot} :	Moment total de la particule.
C_s :	Concentration de saturation du réactif.
C_{min} :	Seuil de la concentration de saturation du réactif.
EW :	Fenêtre de stabilité électrochimique.
$Li/IL-NIMs$:	Interface IL-NIMs et l'électrode métallique Li
G' :	Stockage dynamique
G'' :	Perte modulli.
VRH :	Saut de longueur variable (variable range hopping).
RMN :	Spectroscopie à résonance magnétique.
TEM :	Microscopie électronique en transmission.
$UV-Vis$:	Spectroscopie ultraviolet visible

<i>SM</i> :	Spectrométrie de masse.
<i>ATR</i> :	Réflexion totale atténuée.
<i>SIE</i> :	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
<i>FTIR-ATR</i> :	Spectroscopie infrarouge à Réflexion totale atténuée.
<i>TGA ou TG</i> :	Analyse thermogravimétrique.
<i>DSC</i> :	Calorimétrie différentielle à balayage.
<i>DTA</i> :	Analyse thermodifférentielle.
<i>sh</i> :	Epaulement.
<i>a, b et c</i> :	Paramètres de maille.
ϕ :	Taux volumique.
<i>Nb</i> :	Nombre total d'atomes dans la couche n de la nanoparticule.

Liste des figures

	<i>Page</i>
Figure I.1 : Structure de "l'huile rouge", intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts et d'heptachlorodialuminate.	05
Figure I.2 : Nitrate d'éthylammonium.	05
Figure I.3 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques à température ambiante (Base de données : SciFinder).	06
Figure I.4 : Exemples de classes de cations des liquides ioniques.	07
Figure I.5 : Quelques exemples d'anions des liquides ioniques.	08
Figure I.6 : Association d'un cation et d'un anion formant les liquides ioniques de la 1 ^{ère} ou de la 2 ^{ème} génération (les substituants indiqués par R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ et R, R' représentent des groupements alkyles).	09
Figure I.7 : Exemples de liquides ioniques de 3 ^{ème} génération.	10
Figure I.8 : Influence du cation et de l'anion sur la densité du liquide ionique imidazolium [C _n C ₁ IM][X] à la température T = 298,15 K.	14
Figure I.9 : Influence de la nature de l'anion sur la densité du liquide ionique d'ammonium avec les cations alkoxy et acetoxy et l'anion [Tf ₂ N] ⁻ à la température T=298,15 K.	14
Figure I.10 : Tracé de la densité en fonction de la température pour [BMIM][N(CN) ₂] et [BMIM][C(CN) ₃].	15
Figure I.11 : La viscosité (η) de RTILs en fonction de la température (1/T).	16
Figure I.12 : L'influence de l'anion sur la solubilité des liquides ioniques imidazolium dans l'eau.	18
Figure I.13 : Réaction de Diels-Alder dans le liquide ionique.	21
Figure I.14 : Influence du solvant sur la réactivité.	22
Figure I.15 : Remplacement du phosgène par l'acide chlorhydrique dans le procédé de synthèse du 1,4-dichlorobutane.	22
Figure I.16 : Principaux champs d'application des liquides ioniques en chimie.	23
Figure I.17 : Protonation des imidazoles par un acide.	23
Figure I.18 : Substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles.	24
Figure I.19 : Traitement de l'halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis.	24
Figure I.20 : Echange de l'anion des sels d'imidazolium avec un autre sel inorganique.	25
Figure I.21 : Distance d'équilibre <i>d</i> entre nanoparticules réparties uniformément d'épaisseur <i>h</i> à différents taux volumiques <i>φ</i> .	28
Figure I.22 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.	29
Figure I.23 : Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.	30
Figure I.24 : Mécanisme en quatre étapes doublement autocatalytique proposé par Finke.	31
Figure I.25 : Représentation schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules.	34
Figure I.26 : Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules.	34
Figure I.27 : Proportion d'atomes en surface selon le nombre d'atomes total d'une particule.	36
Figure I.28 : Surface totale (en m ² /g de NPs dispersées) de dispersions de NPs d'or et diamètre (nm) de NPs d'or en fonction du nombre d'atomes constituant les NPs (NPs sphériques).	36
Figure I.29 : Interaction d'une nanoparticule sphérique avec la lumière.	38
Figure I.30 : Coercivité et domaines en fonction du diamètre des particules.	42
Figure II.1 : Le liquide ionique lié aux nanoparticules de zircon, la distribution de taille des nanostructures de ZrO ₂ -IL depuis des mesures de dispersion dynamique de la lumière dans l'acétone, image par microscope électronique à	59

transmission de ZrO₂-IL-NIMs contenant LiTFSI et une photographie de l'électrolyte ZrO₂-IL-NIMs utilisé ultérieurement pour la caractérisation électrochimique et mécanique

Figure II.2 : La conductivité ionique de IL et de IL-NIMs en fonction de l'inverse de la température.	61
Figure II.3 : Voltamétrie à balayage linéaire pour : a) Li/IL+1m LiTFSI/Li et b) Li/IL-NIMs+ les cellules 1m LiTFSI/Li.	62
Figure II.4 : Représentations Nyquist/Cole-Cole du Li/IL-NIMs+ cellules symétriques 1m LiTFSI/Li.	63
Figure II.5 : Mode de synthèse de SiO ₂ -IL-TFSI.	64
Figure II.6 : Schéma de la distribution des ions dans les électrolytes SiO ₂ -IL TFSI/LiTFSI illustrant la dissociation des ions induite par les particules. Les surfaces de particules immobiles ou les cations attachés à la surface absorbent TFSI et favorisent la dissociation des paires d'ions dans LiTFSI.	64
Figure II.7 : Conductivités ioniques pour des différentes fractions de SiO ₂ -IL-TFSI dans le SiO ₂ -IL TFSI/LiTFSI blends en fonction de la température et conductivités ioniques isothermal de SiO ₂ IL-TFSI/LiTFSI en fonction de la fraction en SiO ₂ -IL-TFSI.	66
Figure II.8 : Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des électrolytes hybrides SiO ₂ -IL-TFSI/LiTFSI contenant des fractions massiques variables de SiO ₂ -IL-TFSI. Les spectres DRX pour le SiO ₂ -IL-TFSI pur et le LiTFSI sont fournis à titre de référence.	67
Figure II.9 : Structures organisés des liquides ioniques (structure directionnelle).	68
Figure III.1 : Mécanisme de stabilisation électrostatique des nanoparticules.	76
Figure III.2 : Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusion Rayleigh et Raman.	78
Figure III.3 : Le diagramme de Jablonski.	81
Figure III.4 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).	82
Figure III.5 : Cristal multi-réflexions.	83
Figure III.6 : Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres.	85
Figure III.7 : Visualisation de l'angle de perte δ en fonction de ϵ' et ϵ'' .	88
Figure III.8 : Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.	89
Figure III.9 : Relaxations dans un diélectrique en fonction de la température.	93
Figure III.10 : Dépendance en température du temps de relaxation pour des relaxations primaire (α) et secondaire (β).	95
Schéma IV.1 : Equation de la réaction chimique du synthèse du bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ([PrMIM ⁺][Br ⁻]).	101
Schéma IV.2 : Equation de la réaction chimique du synthèse du bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]).	101
Figure IV.1 : Les spectres FTIR/ATR de : [PrMIM ⁺][Br ⁻] et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) dans la région 1200-600 cm ⁻¹ .	106
Figure IV.2 : Les spectres FTIR/ATR de [PrMIM ⁺][Br ⁻] et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) dans la région 1800-1200 cm ⁻¹ .	107
Figure IV.3 : Les spectres FTIR/ATR de : [PrMIM ⁺][Br ⁻] et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) dans la région 3700-2700 cm ⁻¹ .	108
Figure IV.4 : Les Résultats de courbe d'ajustement pour les spectres FTIR/ATR de :(a) [PrMIM ⁺][Br ⁻] et (b) ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) dans la région 3700-2700 cm ⁻¹ .	109
Figure IV.5 : Les spectres FT-RAMAN de : [PrMIM ⁺][Br ⁻] et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) dans la région 1000-45 cm ⁻¹ .	112
Figure IV.6 : Les spectres FT-RAMAN de [PrMIM ⁺][Br ⁻] et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) dans	113

la région 200-45 cm^{-1} .	
Figure IV.7 : Les spectres FT-RAMAN de : $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ et $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ dans la région 1700-1000 cm^{-1} .	114
Figure IV.8 : Les spectres FT-RAMAN de $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ et $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ dans la région 3200-2700 cm^{-1} .	116
Figure IV.9 : Interactions de type pont hydrogène (gauche), l'empilement π (milieu) et l'empilement T (droite).	118
Figure IV.10 : Le thermogramme DSC du liquide ionique dicationique, le triméthylène bis-méthyle imidazolium $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$. La courbe rouge correspond à la mesure du ΔH pour la première chauffe de -100°C à 120°C (pente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$). La courbe en bleu représente la seconde chauffe de -100°C à 200°C (pente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$).	120
Figure IV.11 : Le diffractogramme DRX de l'échantillon préparé avec la première méthode (avec sonication).	122
Figure IV.11-bis : les diffractogrammes DRX de l'échantillon préparé (comparaison avec ZnO pur et le simonkolleite pur).	123
Figure IV.12 : Les diffractogrammes DRX des nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs) seuls préparés avec la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2) et du complexe $[(\text{ZnO}/\text{NPs}) + \text{Liquide ionique}]$ (préparés sans sonication).	124
Figure IV.13 : Transmittance et absorption d'une suspension dans l'eau de l'électrolyte $[(\text{ZnO}/\text{NPs}) + \text{liquide ionique}]$.	130
Figure IV.14 : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, pour une suspension de l'électrolyte $[(\text{ZnO}/\text{NPs}) + \text{liquide ionique}]$ dans l'eau.	131
Figure IV.15 : la dérivée seconde de l'absorption de l'électrolyte $[(\text{ZnO}/\text{NPs}) + \text{liquide ionique}]$.	131
Figure IV.16 : Les permittivités diélectriques réelles et imaginaires en fonction de la fréquence de (ZnO/NPs) et de $[(\text{ZnO}/\text{NPs}) + \text{IL}]$. La conductivité ionique en fonction de la fréquence de (ZnO/NPs) et de $[(\text{ZnO}/\text{NPs}) + \text{IL}]$. Les pertes diélectriques de (ZnO/NPs) et de $[(\text{ZnO}/\text{NPs}) + \text{IL}]$.	134
Figure IV.17 : Comportement fréquentiel de la permittivité réelle, pour les échantillons de: nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs) seuls préparées avec la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2) et l'électrolyte $[(\text{ZnO}/\text{NPs}) + \text{liquide ionique}]$ et sans sonication].	136
Figure IV.18 : Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs).	139
Figure IV.19 : Variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs).	139
Figure IV.20 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO.	141
Figure IV.21 : Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de l'électrolyte (liquide ionique avec les nanoparticules de ZnO).	143
Figure IV.22 : Variation du constant diélectrique imaginaire (ϵ_2) en fonction de la température pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de l'électrolyte (liquide ionique avec les nanoparticules de ZnO).	143
Figure IV.23 : Variation de la conductivité de l'échantillon de l'électrolyte hybride (liquide ionique avec les NPs de ZnO) en fonction de la température pour de différentes fréquences.	145

Liste des tableaux

Tableaux	pages
Tableau I.1 : Capacités calorifiques massique de l'eau et de quelques liquides ioniques à de différentes pressions et températures d'étude.	13
Tableau I.2 : Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques.	19
Tableau I.3 : Représentation de clusters à structure cubo-octaédrique indiquant le pourcentage des atomes en surface en fonction de la taille des clusters.	27
Tableau I.4 : les températures de Tamman et de fusion pour les nanoparticules d'or et l'or massif.	37
Tableau I.5 : Quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux.	40
Tableau IV.1 : Structure, nomenclature et abréviation des liquides ioniques synthétisés.	102
Tableau IV.2: les bandes FTIR/ATR observées des échantillons [PrMIM ⁺][Br ⁻] et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) et leurs assignations.	104 105
Tableau IV.3 : Rapports d'intensité de quelques pics de [PrMIM ⁺][Br ⁻] et de [M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻] dans la région spectral 3500-2800 cm ⁻¹ .	109
Tableau IV.4: les bandes FT-RAMAN observées des deux liquides ioniques [PrMIM ⁺][Br ⁻] et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) et leurs assignations.	110 111
Tableau IV.5 : Indexation des nanoparticules de ZnO : (a) préparées avec la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2) et (b) préparés dans un milieu de triméthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]) (les deux échantillons sont préparés sans sonication).	125
Tableau IV.6 : Les tailles des nanoparticules de ZnO.	127
Tableau IV.7 : gap optique des NPs de [(ZnO/NPs) + IL et sans sonication] par différentes méthodes de calcul.	132
Tableau IV.8 : Énergie d'activation macroscopique pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO.	142
Tableau IV.9 : Énergie d'activation macroscopique de l'échantillon de l'électrolyte hybride (liquide ionique avec les nanoparticules de ZnO), pour de différentes fréquences et dans l'intervalle de T (de 320K à 395K).	145

Table des matières

<i>Abréviations</i>	<i>I</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>IV</i>
<i>Table des matières</i>	<i>VII</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
Chapitre I :	
Généralités sur les liquides ioniques et les nanoparticules	
Partie A : Les liquides ioniques	3
<i>I.A.1. Introduction</i>	<i>3</i>
<i>I.A.2. Définition des liquides ioniques</i>	<i>3</i>
<i>I.A.3. Historique des liquides ioniques</i>	<i>4</i>
<i>I.A.4. Structures et différentes générations des liquides ioniques</i>	<i>7</i>
<i>I.A.5. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques</i>	<i>10</i>
<i>I.A.5.1. Propriétés thermiques</i>	<i>11</i>
<i>I.A.5.1.1. Point de fusion</i>	<i>11</i>
<i>I.A.5.1.2. Stabilité thermique</i>	<i>12</i>
<i>I.A.5.1.3. Capacité calorifique</i>	<i>12</i>
<i>I.A.5.2. Densité</i>	<i>13</i>
<i>I.A.5.3. Viscosité</i>	<i>15</i>
<i>I.A.5.4. Conductivité ionique</i>	<i>16</i>
<i>I.A.5.5. Fenêtre du potentiel électrochimique</i>	<i>17</i>
<i>I.A.5.6. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques</i>	<i>17</i>
<i>I.A.6. Liquides ioniques et activation d'une réaction chimique par les ultrasons</i>	<i>19</i>
<i>I.A.7. Liquides ioniques et synthèse organique</i>	<i>21</i>
<i>I.A.8. Champs d'application des liquides ioniques</i>	<i>22</i>
<i>I.A.9. Synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium</i>	<i>23</i>
<i>I.A.9.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole</i>	<i>23</i>
<i>I.A.9.2. Réaction d'échange de l'anion</i>	<i>24</i>
<i>I.A.9.3. Purification des liquides ioniques</i>	<i>25</i>
Partie B : Les nanoparticules	26
<i>I.B.1. Introduction</i>	<i>26</i>
<i>I.B.2. Spécificités morphologiques des nanoparticules</i>	<i>27</i>
<i>I.B.3. Mécanismes de formation des nanoparticules métalliques</i>	<i>28</i>
<i>I.B.3.1. Réaction d'oxydoréduction</i>	<i>31</i>
<i>I.B.3.2. Nucléation</i>	<i>32</i>
<i>I.B.3.3. Phénomènes d'agrégation et de rupture</i>	<i>33</i>
<i>I.B.4. Stabilisation des nanoparticules</i>	<i>33</i>
<i>I.B.4.1. Mode de stabilisation électrostatique</i>	<i>33</i>

I.B.4.2. Mode de stabilisation stérique.....	34
I.B.5. Propriétés des nanoparticules.....	35
I.B.5.1. Plasmon de surface.....	38
I.B.5.2. Confinement quantique.....	40
I.B.5.3. Propriétés magnétiques des nanoparticules, lois d'échelles: rayon, domaine et super-paramagnétisme	41
I.B.6. Applications des nanoparticules.....	43
I.B.6.1. Applications des nanoparticules en catalyse.....	44
I.B.6.2. Applications des nanoparticules magnétiques	44
I.B.6.3. Applications optiques des nanoparticules métalliques.....	44
I.B.7. Conclusion.....	45
Références du premier chapitre	46
Chapitre II :.....
Électrolytes hybrides à base de liquide ionique et de nanoparticules
II.1. Introduction.....	57
II.2. État de l'art dans le domaine des électrolytes hybrides	58
II.2.1. Électrolytes à base de liquide ionique et de nanostructures de ZrO ₂	59
II.2.2. L'électrolyte hybride (SiO ₂ -IL-TFSA).....	64
II.2.3. Propriétés structurales et Propriétés de surface des nanoparticules métalliques dans un sel d'imidazolium	67
II.2.4. Stabilisation des nanoparticules métalliques dans le liquide ionique.....	68
II.3. Conclusion.....	69
Références du deuxième chapitre.....	70
Chapitre III :.....
Techniques expérimentales
III.1. Introduction.....	72
III.2. Sondes à ultrasons.....	72
III.3. La cavitation acoustique	73
III.4. Prévision du phénomène de cavitation.....	74
III.5. La sonochimie	74
III.5.1. Réactions sonophysiques.....	75
III.5.2. Réactions sonochimiques	75
III.6. Sonochimie et nanoparticules	75
III.7. Modes de caractérisations	77
III.7.1. La spectroscopie RAMAN	77
III.7.1.1. Principes physiques.....	77
III.7.1.2. Informations accessibles par spectroscopie Raman	78
III.7.1.3. Avantages de la spectroscopie Raman	78
III.7.1.4. Dispositif expérimental (FT-RAMAN)	80

III.7.1.5. Choix de la longueur d'onde du laser incident.....	80
III.7.2. La spectroscopie Infra Rouge	80
III.7.2.1. Principes physiques.....	80
III.7.2.2. Cas de l'ATR FTIR	82
III.7.2.3. Description expérimental	83
III.7.3. Diffraction des rayons X	84
III.7.3.1. Les rayons X.....	84
III.7.3.2. Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres.....	85
III.7.3.3. Dispositif expérimental	86
III.7.4. Spectroscopie d'impédance	86
III.7.4.1. Principe physique de la spectroscopie d'impédance.....	86
III.7.4.2. Polarisation, susceptibilité et permittivité	87
III.7.4.3. Permittivité et pertes diélectriques en fonction de la fréquence	88
III.7.4.4. Loi de Kramers-Kronig	89
III.7.4.5. Relaxations du type Debye	90
III.7.4.6. Distribution des temps de relaxation.....	90
III.7.4.7. Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température	92
III.7.4.8. Relaxations multiples dans les diélectriques.....	93
III.7.4.9. Comportement global des caractéristiques diélectriques	95
III.7.4.10. Dispositif expérimental	96
Chapitre IV :	
Résultats et discussions	
IV.1. Introduction.....	99
IV.2. Synthèse des liquides ioniques	100
IV.2.1. Réactifs et matériaux.....	100
IV.2.2. Synthèse du liquide ionique ; le bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ([PrMIM ⁺][Br ⁻])	100
IV.2.3. Synthèse du liquide ionique le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻])	101
IV.2.4. Structures et nomenclature des liquides ioniques synthétisés	102
IV.3. Synthèse des nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs) seuls	102
IV.3.1. Première méthode.....	102
IV.3.2. Deuxième méthode.....	102
IV.4. Synthèse de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + liquide ionique]	103
IV.5. Caractérisation par spectroscopie RMN des deux liquides ioniques ; ([PrMIM ⁺][Br ⁻]) et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻])	103
IV.6. Étude par spectroscopies vibrationnelles FTIR/ATR et RAMAN.....	104
IV.6.1. Comparaison entre les spectres FTIR/ATR des deux liquides ioniques ([PrMIM ⁺][Br ⁻]) et ([M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻])	104

IV.6.1.1. La région 1200-600 cm^{-1}	105
IV.6.1.2. La région 1800-1200 cm^{-1}	106
IV.6.1.3. La région 3700-2700 cm^{-1}	107
IV.6.2. Comparaison entre les spectres FT-Raman des deux liquides ioniques ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$)	109
IV.6.2.1. La région 200-45 cm^{-1}	111
IV.6.2.2. La région 1000-200 cm^{-1}	113
IV.6.2.3. La région 1700-1000 cm^{-1}	114
IV.6.2.4. La région 3200-2700 cm^{-1}	115
IV.7. Récapitulatif de l'étude vibrationnelle des deux liquides ioniques; le mono et le dicationique	116
IV.8. Le liquide ionique (triméthylène bis-méthyle imidazolium) pour une synthèse d'un électrolyte hybride	117
IV.9. Optimisation des paramètres de synthèse de l'électrolyte hybride (nanoparticules ZnO + liquide ionique)	120
IV.9.1. Effet de la sonication sur la formation des nanoparticules de ZnO	121
IV.9.2. Effet du milieu et des précurseurs utilisés sur la formation et la stabilisation des nanoparticules de ZnO	124
IV.9.2.1. Réseau cristallin et tailles des nanoparticules de ZnO	125
IV.9.2.2. Estimation du gap optique des nanoparticules de ZnO à partir des résultats des diffractions DRX	128
IV.9.3. Caractérisation de l'électrolyte par spectroscopie UV-Vis	128
IV.9.3.1. Propriétés électroniques et optiques de nanoparticules de ZnO	128
IV.9.3.2. Gap optique de l'électrolyte déterminé par UV-Vis	129
IV.9.4. Étude par spectroscopie d'impédance complexe	132
IV.9.4.1. Réponse des nanoparticules de ZnO et de l'électrolyte hybride sous l'effet d'un champ électrique alternatif	133
IV.9.4.2. Relaxations diélectriques primaire et secondaire	137
IV.9.4.3. Effet de la température sur la permittivité diélectrique des nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs)	138
IV.9.4.4. Effet de la température sur la conductivité des nanoparticules de ZnO préparés sans liquide ionique (ZnO/NPs)	140
IV.9.4.5. Effet de la température sur la permittivité diélectrique de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + IL]	142
IV.9.4.6. Effet de la température sur la conductivité de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + IL]	144
IV.10. Conclusion	146
Références du quatrième chapitre	149
Conclusion générale	153

Introduction générale

Le progrès scientifique atteint par les chercheurs, au cours de la dernière décennie, a permis d'explorer la structure des matériaux en utilisant leurs propriétés chimiques et physiques sur une échelle moléculaire et de comparer les propriétés d'une molécule simple à celles d'un nombre de molécules de l'ordre du nombre d'Avogadro. Ce qui a ouvert la voie vers des méthodes de synthèse avec des conditions expérimentales bien contrôlées, permettant ainsi de synthétiser une grande variété de nanomatériaux avec des caractéristiques variables. Ces nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasi cristallines ou amorphes. Il faut mentionner que les tailles nanométriques de ces nanomatériaux leur confèrent des propriétés physiques, chimiques, électriques et mécaniques modifiées, voire améliorées par rapport à celles des matériaux de taille de grains conventionnels.

Les liquides ioniques ont prouvé leur efficacité comme électrolytes, de par leurs propriétés physicochimiques remarquables. Par conséquent l'association des liquides ioniques avec les nanomatériaux en plus de l'utilisation des ultrasons pour l'obtention d'un électrolyte, représente un objectif très intéressant. En effet, plusieurs auteurs ont prouvé que les liquides ioniques sont des milieux qui favorisent une obtention des nanoparticules stables avec des tailles de l'ordre de 10nm à 200nm. Aussi les ultrasons ont prouvé leur rôle important pour la synthèse des nanoparticules, puisqu'elles offrent une possibilité de contrôler les tailles et les formes des nanoparticules synthétisées.

L'obtention d'un électrolyte avec des propriétés améliorées passe par une recherche du compromis entre les différentes propriétés conduisant à ne pas dégrader les propriétés existantes tout en améliorant d'autres. Il est clair donc, que la bonne compréhension des procédés de synthèse et des mécanismes qui vont gérer les processus de formation de l'électrolyte est fortement recommandée. L'objectif de cette thèse consiste, en premier lieu, à synthétiser un électrolyte hybride constitué d'un liquide ionique associé aux nanoparticules et en second lieu, l'étude des caractéristiques de cet électrolyte hybride. Concernant les procédés de synthèse des nanoparticules, la méthode dite « la sonochimie » a été adoptée, et comme agent stabilisant de ces nanoparticules on a utilisé un liquide ionique dicationique.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres, le premier est consacré à la présentation des liquides ioniques et des nanoparticules, la définition, l'histoire, les propriétés, les domaines

d'utilisation et les méthodes de synthèse. Le deuxième chapitre renferme un survol des articles, concernant les électrolytes hybrides à base de liquide ionique et de nanoparticules. Le chapitre III est consacré à la représentation des procédés de synthèse de l'électrolyte hybride à base de nanoparticules et de liquides ioniques, dans ce chapitre on donne plus de détails sur la méthode dite « sonochimie », qui est une méthode chimique, qui s'appuie sur les réactions d'oxydoréduction d'un précurseur, un sel métallique, ces réactions sont accélérées par un phénomène de cavitation. On aborde aussi, dans le chapitre III, les méthodes et les techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons ; les nanoparticules de ZnO, le liquide ionique et l'électrolyte hybride. Ces techniques sont les spectroscopies vibrationnelles RAMAN et FTIR/ATR, la diffraction des rayons X, l'absorption du champ électromagnétique ultraviolet et visible et aussi les mesures diélectriques. Les résultats obtenus à partir de ces caractérisations sont exposés dans le chapitre IV, accompagnés d'une discussion, cela dans le but de voir l'effet de l'association du liquide ionique aux nanoparticules sur les propriétés de l'électrolyte hybride. On expose dans ce chapitre, au premier lieu, les résultats d'une étude comparative, par spectroscopie vibrationnelle, entre le monocationique qui est le bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et un dicationique qui est le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$). Dans un deuxième lieu les résultats obtenus à partir de la caractérisation DRX ont été aussi exposé dans ce chapitre (chapitre IV), ces résultats dévisagent la structure des nanoparticules de ZnO synthétisés et prouve l'efficacité et le rôle important joué par les ultrasons et le IL en l'obtention des NPs de ZnO d'une bonne pureté. Le chapitre IV contient aussi les résultats des mesures UV-Vis et les mesures diélectriques effectué sur l'électrolyte hybride.

Chapitre I :

Généralités sur les liquides ioniques et les nanoparticules

Partie A : Les liquides ioniques

I.A.1. Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique concernant les liquides ioniques et les nanoparticules. Nous essayons ici de faire rapprocher toutes les informations nécessaires à propos des liquides ioniques (Partie A) et des nanoparticules (Partie B), leurs propriétés physico-chimiques, leurs applications et aussi les méthodes utilisées pour la synthèse de ces deux composés. En basant, dans ce chapitre, sur l'importance des rôles des liquides ioniques et de l'irradiation ultrasonore en la synthèse. D'une part, l'utilisation d'un liquide ionique comme milieu réactionnel, mène à l'obtention de nanoparticules stables, d'une autre part, les formes et les tailles ainsi que la distribution de taille, de ces nanoparticules, sont toutes liées à la puissance et à la fréquence des ondes ultrasonores appliquées, ce qui nous a menés aussi à présenter ici, d'une partie, la technique appelé « sonochimie » et plus précisément l'activation d'une réaction chimique par les ultrasons. Les effets décisifs du liquide ionique et de l'irradiation ultrasonore imposent l'obligation de voir l'effet de l'un, de ces deux facteurs, sur l'autre. C'est dans ce contexte qu'on a cherché à rassembler des informations, à partir de la littérature, concernant l'effet de la cavitation acoustique sur les liquides ioniques et vis-versa. Nous cherchons à savoir d'un coté si les ILs se dégradent sous l'effet de la sonication et de l'autre coté si elles représentent des milieux en faveur de l'effet de la cavitation acoustique.

Dans ce qui suit, on va commencer par la première partie de ce premier chapitre (Partie A), dont on va rassembler toutes les informations qui nous ont semblés intéressantes concernant les liquides ioniques.

I.A.2. Définition des liquides ioniques

Pour savoir qu'est-ce qu'un liquide ionique, plusieurs définitions ont été utilisées. Ces multiples définitions font appel aux propriétés différenciant les liquides ioniques de l'ensemble des sels fondus dits classiques, tels que leurs capacités de jouer le rôle d'un solvant à température ambiante, ou leurs fortes interactions intermoléculaires [ion-ion] inexistantes pour les sels fondus à hautes températures. Ainsi on peut trouver les appellations “liquides ioniques”, “liquides ioniques à température ambiante”, “sels fondus”, “sels organiques fondus”, “sels liquides organiques”, ou “liquides ioniques non aqueux”.

La notion de « température ambiante » n'exprime pas vraiment son sens figuré et varie en fonction des publications sur lesquelles on s'appuie. Par exemple, pour certains, un sel ne peut être considéré comme un liquide ionique que si son point de fusion est inférieur au point d'ébullition de l'eau, tandis que pour d'autres, cette température pourra atteindre les 150°C. En revanche et suite à la découverte des sels organiques liquides en dessous de 25°C, d'autres scientifiques sont allés dans le sens inverse, en considérant qu'un liquide ionique pouvait être dans un état liquide à température ambiante (alentour de 20 à 25°C).

Si on examine les sels fondus (sels minéraux), on remarque que leurs températures de fusion sont très élevées, aux alentours de 700-800°C (300°C pour certains mélanges de sels). Par rapport à ce type de températures, même la température à 150°C paraît relativement basse, donc l'utilisation, dans une réaction chimique, d'un liquide ionique à un point de fusion proche de cette température (150°C) en tant que solvant est absolument acceptable, il suffit seulement que les réactifs utilisés soient solubles dans ce sel et qu'ils ne se dégradent pas à une telle température. On peut dire donc que le point de fusion d'un liquide ionique dans la littérature est fonction de l'utilisation que l'on veut en faire. Mais généralement il convient de fixer une limite au-delà de laquelle un sel fondu n'est plus considéré comme liquide ionique ; nous avons choisi la valeur la plus utilisée comme référence dans la littérature, c'est-à-dire 100°C. Donc, on adopte la définition sommaire, proposée par Walden en 1914 « On considère qu'une entité chimique est un liquide ionique s'il s'agit d'un sel dont la température de fusion est inférieure à une centaine de degrés » [1].

I.A.3. Historique des liquides ioniques

D'après John S. Wilkes ; le premier sel, obéissant à la définition de Walden du liquide ionique, a été détecté au 19^{ème} siècle lors d'une réaction Friedel-Crafts entre le benzène et le chlorométhane, catalysée par le chlorure d'aluminium (AlCl₃) (un acide de Lewis), ce liquide qui ne présentait pas d'intérêt à l'époque, a été décrit par les chimistes, comme étant une « huile rouge ». Plus tard, lorsque la spectroscopie RMN s'est développée, le Professeur Jerry Atwood à l'université du Missouri a pu identifier la structure de ce composé ; il s'agit en fait d'un sel composé de l'intermédiaire stable de la réaction de Friedel-Crafts appelé « complexe sigma ». La structure proposée pour ce liquide ionique est d'heptachlorodialuminate (figure I.1) [2].

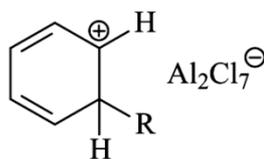


Figure I.1 : Structure du premier liquide ionique « l'huile rouge » ; intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts [3].

Le nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ est le premier sel officiellement appelé liquide ionique à température ambiante (RTIL) (figure I.2), il a été synthétisé par Paul Walden en 1914, en cherchant de nouveaux explosifs, par la réaction de l'acide nitrique avec l'éthylamine [1]. Ce sel possède une température de fusion de $12,5^\circ\text{C}$, une conductivité intrinsèque et une bonne miscibilité à l'eau et à certains solvants organiques comme le méthanol. Toutes ces propriétés font de lui un milieu intéressant pour des études électrochimiques.

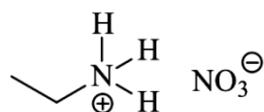


Figure I.2 : Nitrate d'éthylammonium [4].

En 1951 Hurley et son groupe ont élaboré des sels liquides à température ambiante en combinant le 1-butylpyridinium et le chlorure d'aluminium (AlCl_3) avec les proportions molaires 1:2 [5]. Ces sels sont anhydres et possèdent quelques propriétés qui font d'eux de bons candidats pour en remplacer les solvants organiques communs, mais la faible stabilité des chloroaluminates en présence de l'eau fait que leurs applications sont très limitées. À cause de leurs propriétés très intéressantes, les sels à base du cation 1,3-dialkylimidazolium sont les plus utilisés ces vingt dernières années dans la plupart des études. Ces sels possèdent une bonne stabilité thermique, des densités, à température ambiante, plus élevées que celle de l'eau ($0,9$ à $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$) et des viscosités plus élevées que celle des solvants moléculaires conventionnels. Le premier de ces sels, qui est le composé $[\text{EMIM}][\text{AlCl}_3]$ [6], déjà étudié il y a presque 50 ans, a été récemment synthétisé. En 1960, le Professeur John Yoke de l'université d'État de l'Oregon synthétisa le sel $(\text{Et}_3\text{NHCuCl}_2)$ à partir d'un mélange de deux solides ; le chlorure de cuivre (CuCl) et le chlorure d'alkylammonium (Et_3NHCl), cela n'étaient pas aussi simples qu'ils pourraient paraître, car plusieurs anions chlorocupreux se formaient, en fonction de la stoechiométrie des composants. [6]. Notons aussi, qu'en 1963, les solvants non aqueux à base de liquide ionique sont apparus.

Dans le but d'améliorer les caractéristiques des électrolytes utilisés dans les batteries thermiques et plus particulièrement d'en abaisser leurs points de fusion, une recherche fut menée

aux États-Unis concernant les systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium. Les équipes de l'US Air Force ont développé de différentes solutions de chlorure d'aluminium (AlCl_3) et de l'ion halogénure 1-éthylpyridinium dans le but de trouver le matériau capable de remplacer le composé (LiCl/KCl) utilisé dans ces batteries [7]. L'inconvénient de ces mélanges réside dans leurs fenêtres électrochimiques trop étroites [8, 9]. Notons, que les composés à base de 1-butylpyridinium chloride se sont révélés être meilleurs que les systèmes à base d'ions d'halogénure [10, 11]. Par la suite, vers les années 1970, le Professeur Jerry Atwood et son groupe à l'université d'Alabama ont lancé une recherche sur une classe inhabituelle de sels liquides qu'ils l'ont appelé "clathrates liquides", l'association, à haute température, de différents sels avec un alkylaluminium conduit à la formation de composés d'inclusion avec une ou plusieurs molécules aromatiques. Roger avec son groupe ont exploré la capacité des ILs à former des clathrates liquides lorsqu'ils sont mélangé aux hydrocarbures aromatiques et cela dans le but de comprendre les systèmes IL-biphasiques [116]. Ils ont synthétisé, avec succès, des clathrates à base de 1-alkyl-3-méthylimidazolium et un composé d'inclusion $[\text{C}_1\text{mim}][\text{PF}_6].0,5\text{C}_6\text{H}_6$ [117]. Ils ont prouvé ainsi que les mêmes principes, de conception, utilisés pour les nouveaux ILs pouvaient être utilisés pour la formation de clathrates liquides. Dans la même veine, l'analyse structurale à l'état solide de sels à base d'imidazolium contenant de l'eau a montré que l'eau modifie significativement la conformation de la chaîne alkyle et forme un réseau lié à l'hydrogène avec l'anion [118, 119].

Nous ne pouvons pas aborder ici tout l'historique des ILs, mais, du moins, il faut bien mentionner que depuis 1990 à nos jours, les liquides ioniques envahissent presque tous les domaines physico-chimiques tels que l'électrochimie, la synthèse organique, la catalyse, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide, l'électrophorèse capillaire, la spectroscopie et la préparation de nanomatériaux. La figure I.3 montre l'accroissement, quasi exponentielle, du nombre de publications portant sur les liquides ioniques [3].

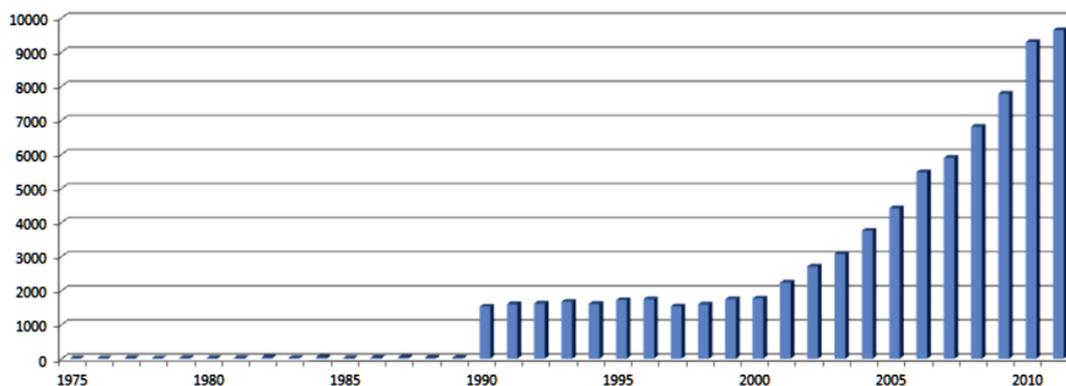


Figure I.3 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques à température ambiante (Base de données : SciFinder) [3].

I.A.4. Structures et différentes générations des liquides ioniques

Du point de vue structural la définition la plus appropriée d'un liquide ionique est la suivante : « c'est un liquide composé exclusivement d'ions contrôlés principalement par des forces coulombiennes entre ions de charges opposées ». La structure des liquides ioniques est contrôlée, aussi, par les tailles des ions, la distribution de charge sur ces ions et la présence de donneurs et/ou d'accepteur de liaisons hydrogènes. Un liquide ionique est généralement constitué d'anions (organiques ou inorganiques) associé à des cations organiques de faible symétrie, ces dernier peuvent être cycliques (pyridiniums, imidazoliums et pyrrolidiums) ou non-cycliques (phosphoniums, sulfoniums et ammoniums) (figure I.4). Mais depuis le développement des sels, les études ont été focalisées sur les liquides ioniques à base de cations imidazolium, pyridinium et de cations asymétriques de N,N'-dialkylimidazolium. Les combinaisons possibles cations/anions sont nombreuses, si l'on suppose que pour chacune de ces combinaisons on obtiendra un sel différent, on imagine alors le nombre de sels que l'on peut obtenir. En effet, environ un millier de liquides ioniques ont été décrits dans la littérature.

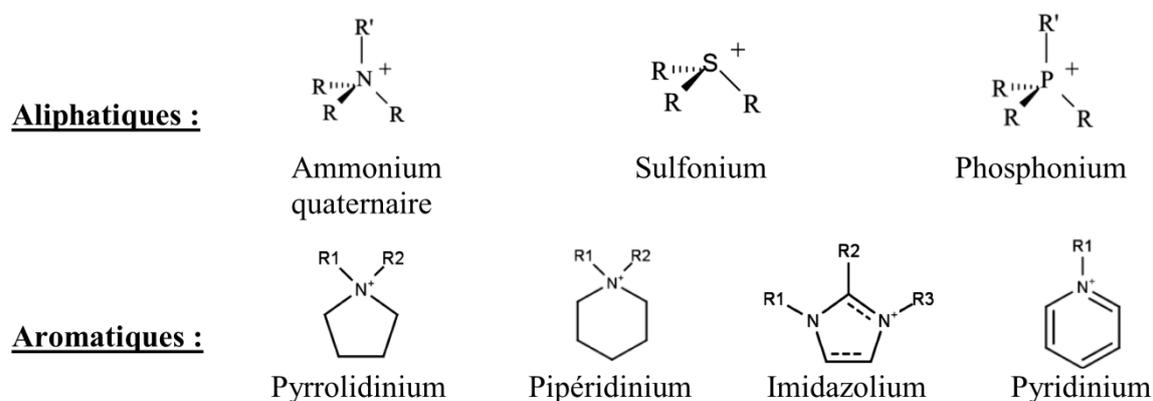


Figure I.4 : Exemples de classes de cations des liquides ioniques.

En ce qui concerne les anions constituant les liquides ioniques, ils peuvent être divisés généralement en trois groupes : les anions polynucléaires, les anions mononucléaires inorganiques, et les anions mononucléaires organiques (figure I.5).

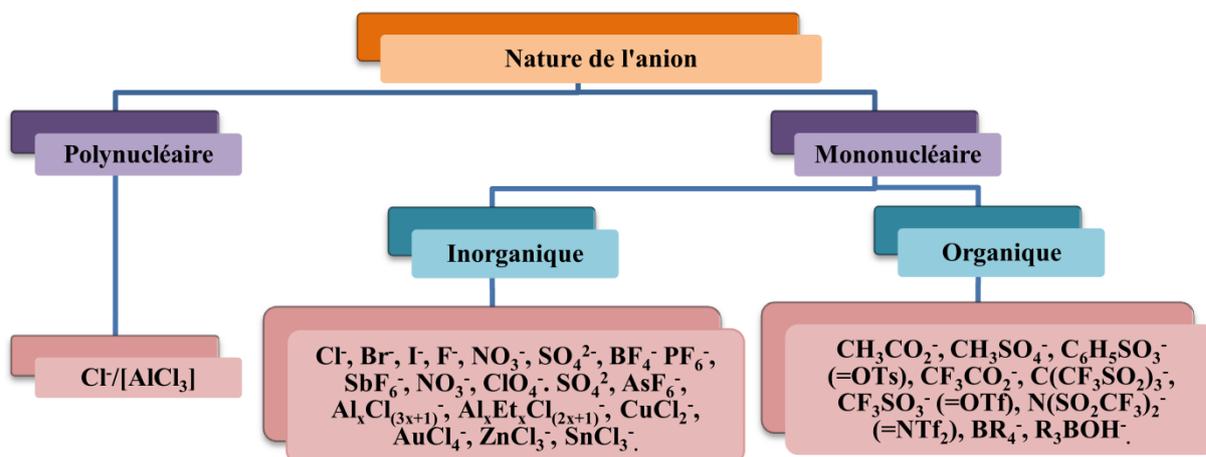


Figure I.5 : Quelques exemples d'anions des liquides ioniques [55].

Les liquides ioniques constitués d'anions de chlorures, d'aluminates ou des halogénures sont appelés liquides ioniques de première génération [12], ces liquides ioniques sont instables en présence de l'air et de l'eau, ce qui limite leurs applications. Des liquides ioniques, dite de seconde génération qui peuvent être réalisés par métathèse d'anions (avec des anions plus élaborés comme l'hexafluorophosphate (PF_6^-), le tétrafluoroborate (BF_4^-), le thiocyanate (SCN^-), le dicyanamidure ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), le triflate (OTf^-) et le bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure (NTf_2^-)). Ces sels sont stables vis-à-vis de l'hydrolyse à température ambiante, ils peuvent être utilisés comme électrolytes de batteries ou comme solvants pour différentes applications [12, 13] (figure I.6). Mais certaines applications industrielles de ces sels sont limitées par leurs fortes miscibilités avec l'eau [14].

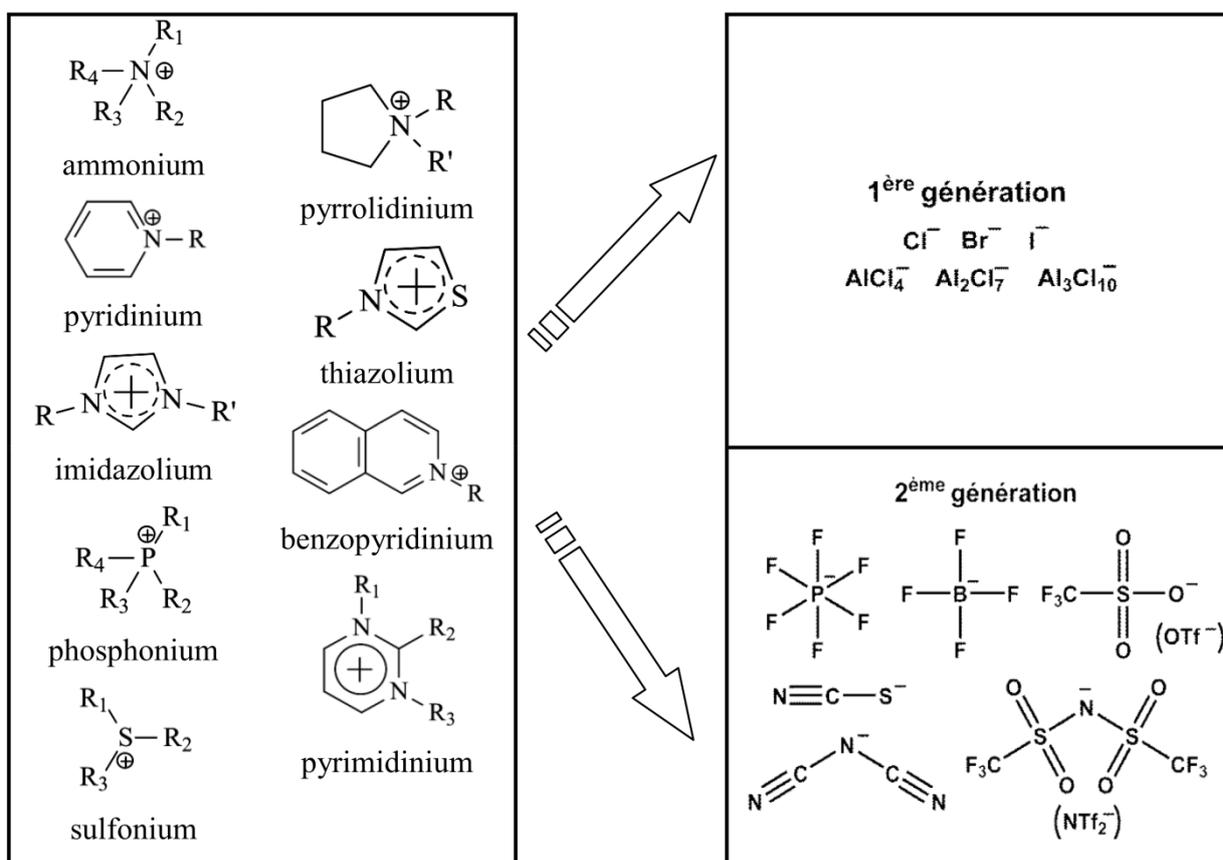


Figure I.6 : Association d'un cation et d'un anion formant les liquides ioniques de la 1^{ère} ou de la 2^{ème} génération (les substituants indiqués par R₁, R₂, R₃, R₄ et R, R' représentent des groupements alkyles) [3].

Plus stables que les liquides ioniques de la seconde génération, les liquides ioniques de troisième génération, également appelés liquides ioniques à tâches spécifiques (TSILs) (pour «Task Specific Ionic Liquids») [3], présentent des propriétés intéressantes dans le domaine de la chimie combinatoire et des synthèses assistées par micro-ondes. Ces sels sont obtenus par fonctionnalisation des cations par des groupements amines [15], alcools ou éthers [16], acides carboxyliques ou esters [17], thiols [18], alcynes [19], nitriles [20], etc. Des cations chiraux ont également été synthétisés pour la catalyse asymétrique [21] (figure I.7 A). De la même façon, des anions spécifiques ont été utilisés pour en modifier les propriétés : anions chiraux [22], bases de Lewis [23], sels métalliques [24] (figure I.7 B), etc. Les chaînes alkyles du cation eux aussi ont été fonctionnalisées pour diverses applications, telles que la dépollution des effluents liquides par complexation de métaux lourds [25] (figure I.7 C).

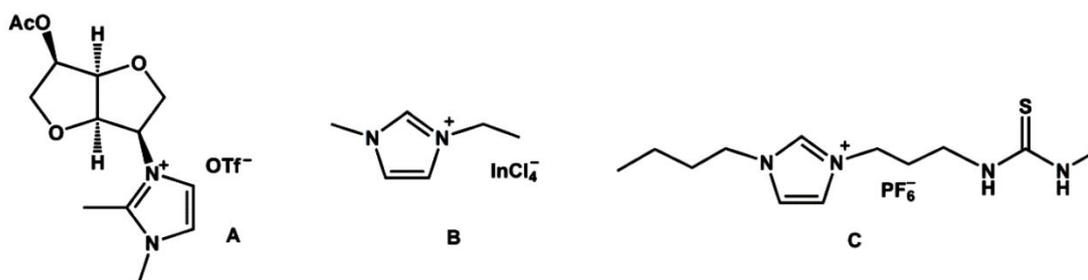


Figure 1.7 : Exemples de liquides ioniques de 3^{ème} génération [3].

En 1996, le groupe de Bonhôte [14] s'intéressa à un nouveau type de sels à base d'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (Ntf_2^-). Ce groupe a montré que l'anion Ntf_2^- et ses dérivés moins communs possédaient un caractère hydrophobe et une stabilité thermique semblable à celle du CF_3SO_3^- [14]. Ces sels, nommés « liquides ioniques de quatrième génération », sont actuellement très étudiés car l'électron de la charge de l'anion est délocalisé. Les inconvénients relatifs à ces sels sont leurs coûts très élevés, et l'emploi d'ions contenant du fluor, ce qui limite leur utilisation dans les processus de la chimie durable.

L'élaboration des ILs en substituant le fluor par d'autres groupements, ci elle se déroule sans influencer les propriétés d'utilisation de ces liquides ioniques, cela représente un objectif très intéressant. Les groupements phosphinates, sulfates, sulfonates et dicyano sont en émergence avec l'apparition d'anions comme : le paratoluènesulfonate (tosylate), l'octylsulfate, le dicyanamide ou les dérivés dialkylphosphinates [45, 46]. Les sels synthétisés ainsi sont dits de « cinquième génération », ils ont été synthétisés dans le but de remplacer les sels contenant du fluor.

L'accroissement du nombre d'anions donnant aux liquides ioniques une meilleure stabilité à l'air et à l'eau implique l'accroissement aussi du nombre de combinaisons cations/anions possibles. En effet, de nouvelles familles de cations comme l'ammonium, le pyrrolidinium [26], le thiazolium [27], le pyrrolinium [28] et le guanidinium [29], qui ont pu être employées pour former des liquides ioniques. Le choix ne se limitant plus aux pyridiniums et imidazoliums, mais les imidazoliums demeurent les plus employés comme cations de base pour la synthèse de liquides ioniques.

1.A.5. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

Il suffit de changer la nature de l'anion, du cation et/ou de la chaîne alkyle pour en faire varier les propriétés physicochimiques des liquides ioniques ce qui est très intéressant pour les applications de ces sels. Donc pour trouver un modèle décrivant le mieux les propriétés

physicochimiques d'un liquide ionique il suffit, s'il est pur, d'établir des relations reliant ses propriétés physicochimiques avec les natures et les structures de ses ions (cations et anions). Mais il faut noter que généralement les propriétés physicochimiques telles que le point de fusion, la viscosité et la densité dépendent directement de la pureté du IL [30]. De la même façon, la contenance en eau a aussi beaucoup d'influence sur les propriétés électrochimiques d'un IL, en particulier sur sa fenêtre électrochimique [31]. Malheureusement, les méthodes de détermination des impuretés sont encore en cours de recherche, ce qui explique la grande variabilité des valeurs des propriétés physicochimiques des ILs purs issus de la littérature, et au même temps complique la tâche des théoriciens pour en établir un modèle décrivant les ILs.

I.A.5.1. Propriétés thermiques

I.A.5.1.1. Point de fusion

Les points de fusion des ILs prennent des valeurs faibles, généralement inférieures à la température d'ébullition de l'eau. Il est difficile de trouver un modèle théorique qui prévoit ces valeurs. Bonhôte [14], Hagiwara et Ito [54] ont montré qu'il n'y a pas une corrélation entre le point de fusion et la composition d'un IL. Mais en s'appuyant sur les résultats expérimentaux on remarque que parmi les facteurs qui influencent le point de fusion des ILs on trouve : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogènes, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals [131]. Les cations volumineux gênent les empilements cristallins ce qui conduit ainsi à la diminution du point de fusion [132], mais du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques, certaines conclusions peuvent être critiquées. Concernant la longueur de la chaîne alkyle, pas de règle à suivre, citons ici seulement deux exemples ; pour les cations imidazoliums, la température de fusion diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle et pour les composés à base polycyclique, ici par contre, la température de fusion augmente avec la longueur de la chaîne alkyle greffée [32].

Généralement, les anions volumineux conduisent à des liquides ioniques ayant des points de fusions basses. Mais il est difficile d'expliquer l'effet de l'anion sur le point de fusion. La combinaison de l'anion trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-) ou le bis(trifluorométhylsulfonyl) imide (Ntf_2^-) avec des cations imidazolium, donne des liquides ioniques qui ont de faibles points de fusion, ceci est expliqué par l'importante délocalisation de la charge sur l'anion et par la faible interaction de liaison hydrogène [33].

Selon la pureté et la teneur en eau, la température de fusion rapportée peut varier considérablement d'une publication à une autre. Certains ILs possèdent une plage de températures dans laquelle ils passent par la phase cristalline vitreuse, cette caractéristique est associée à de nombreux ILs à base de cations imidazolium [14, 34-36]. Par exemple les cations imidazolium combinés avec les anions NTf₂⁻ sont généralement liquides au-dessus de -30°C à -50°C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer le point de fusion [14]. Ngo et coll. ont montré que le point de fusion de certains liquides ioniques varie selon le fait qu'ils sont chauffés ou ils sont refroidis. Ils ont observé aussi une diminution remarquable du point de fusion des ILs lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium [34].

I.A.5.1.2. Stabilité thermique

La nature des anions a une influence sur la stabilité thermique des ILs. Quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente la température de décomposition diminue (PF₆⁻ > NTf₂⁻ ≈ BF₄⁻ > ions halogénure) [34]. La stabilité thermique pour un grand nombre de ILs, ayant un anion faiblement nucléophile, est exceptionnelle, ce qui permet leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250°C et même jusqu'à 400°C dans l'air ou dans une atmosphère inerte [14]. Mais il faut noter que pour des températures supérieures à 400°C une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée [34, 37].

I.A.5.1.3. Capacité calorifique

Généralement, les capacités calorifiques des ILs sont plus faibles que celles de l'eau, ce qui est montré sur le tableau I.1 ci-dessous qui représente les capacités calorifiques massiques c_p de quelques liquides ioniques ainsi que celles de l'eau en fonction de la température et de la pression [37, 38]. La capacité calorifique des liquides ioniques, comme dans le cas des solvants organiques classiques, elle est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle et à la température. Pourtant, contrairement aux solvants organiques classiques, elle est aussi proportionnelle à la pression pour la plupart des liquides ioniques testés. Donc on peut dire que les liquides ioniques se comportent comme des solvants organiques à haute pression [37].

Composés	Pression (atm)	Température (°C)	c_p ($J.g^{-1}.K^{-1}$)
H ₂ O	1	20	4,18
		100	4,23
[BMIM][BF ₄]	1	20	1,627
	99	20	1,628
	592	20	1,630
	1	45	1,677
[OMIM][BF ₄]	1	20	1,78
	1	45	1,83
[MPPip][NTf ₂]	1	22	1,44
	1	100	1,56
	1	200	1,72

Tableau I.1 : Capacités calorifiques massique de l'eau et de quelques liquides ioniques à de différentes pressions et températures d'étude [37, 38].

I.A.5.2. Densité

Les liquides ioniques sont composés seulement d'ions, ce qui conduit à ce que la plupart d'entre eux sont plus denses que l'eau, selon leur structure et l'association cation/anion. Les densités à température ambiante des ILs de la classe 1,3-dialkylimidazolium sont de l'ordre de $0,9g.cm^{-3}$ jusqu'à $1,6g.cm^{-3}$ [55]. Aussi bien pour les ILs hydrophiles qu'hydrophobes, la densité est pratiquement inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium, comme pour les sels d'ammonium et de sulfonium [39, 40]. Généralement, la densité diminue suivant l'ordre : sels de pyridinium > sels d'imidazolium > ammoniums aliphatiques et sels de pipéridinium [3]. La densité des liquides ioniques est dépendante aussi de la nature de l'anion [3]. Par exemple, le sel de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIM) devient plus dense suivant l'ordre des espèces anioniques suivant : $CH_3SO_3^-$, BF_4^- et CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(C_2F_2SO_2)_2N^-$ puis FAP^- [2, 41]. La figure I.8 schématise l'influence du cation et de l'anion sur la densité du liquide ionique imidazolium [42] et la figure I.9 représente l'influence de la nature de l'anion sur la densité du liquide ionique d'ammonium avec les cations alkoxy et acetoxy à la température $T = 298,15 K$ [42].

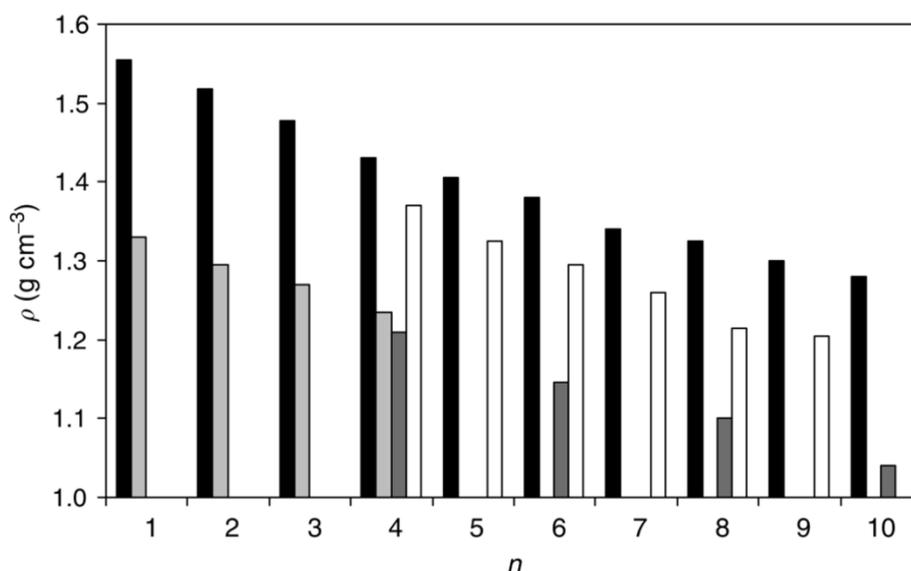


Figure I.8 : Influence du cation et de l'anion sur la densité du liquide ionique imidazolium $[C_n C_1 IM][X]$ à une température T de 298,15 K, ou $n = 1, 2, \dots, 10$ et les anions $[X]^-$ sont $[Tf_2 N]^-$ (noir), $[AlCl_4]^-$ (gris clair), $[BF_4]^-$ (gris foncé), $[PF_6]^-$ (blanc) [42].

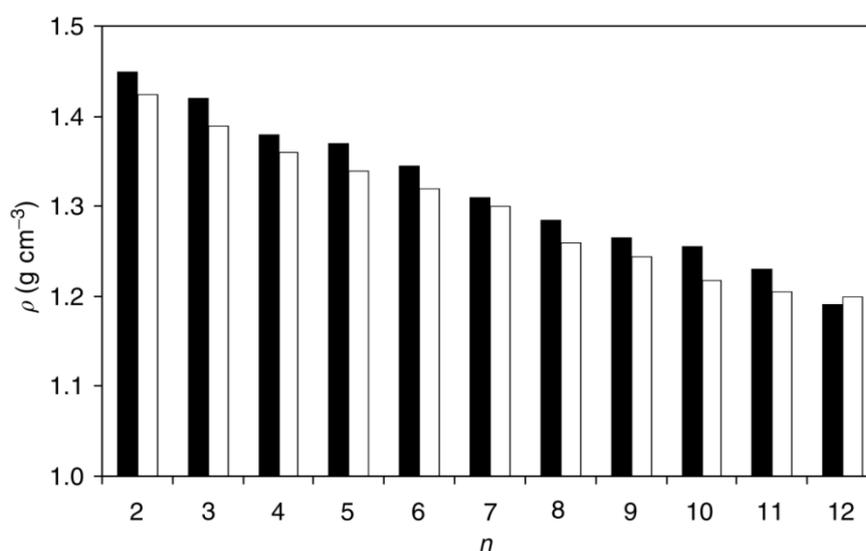


Figure I.9 : Influence de la nature de l'anion sur la densité du liquide ionique d'ammonium avec les cations alkoxy et acetoxy et l'anion $[Tf_2 N]^-$ à une température T de 298,15 K : le cation alkoxyethyl(2-hydroxyethyl)-dimethyl (noir) et le cation (2-acetoxyethyl)alkoxyethyl-dimethyl (blanc). (Pernak, J., Chwała, P., and Syguda, A., Polish. J. Chem., 78, 539, 2004.) [42].

Il est à noter que la densité des ILs diminue avec l'augmentation de la teneur en eau [43] et elle décroît d'une façon quasi-linéaire, en fonction de la température (figure I.10) [44, 45].

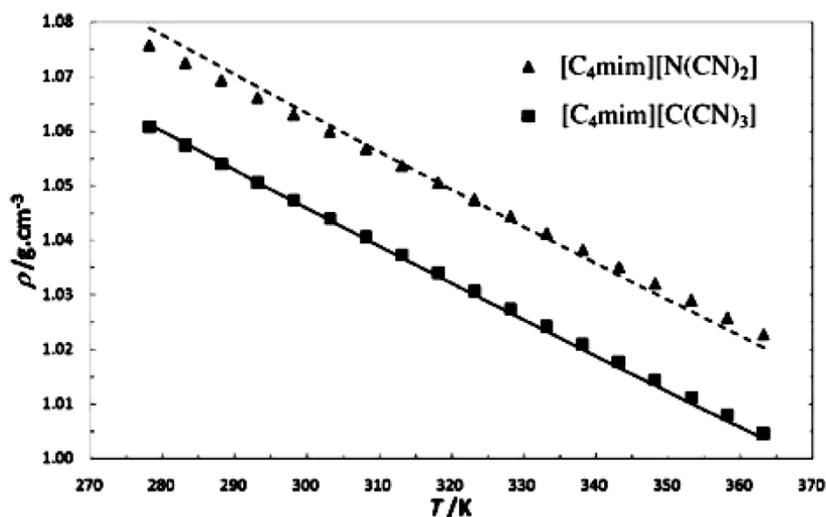


Figure I.10 : Tracé de la densité en fonction de la température pour $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ et $[\text{BMIM}][\text{C}(\text{CN})_3]$ [44, 45].

I.A.5.3. Viscosité

Généralement, la viscosité des liquides ioniques à température ambiante est de l'ordre de 10 mPa.s à 500 mPa.s, donc plus visqueux que les solvants organiques utilisés classiquement [55]. Les interactions de Van der Waals et la tendance à former des liaisons hydrogènes déterminent la viscosité des liquides ioniques [46, 47]. La délocalisation de la charge sur l'anion favorise une viscosité faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple de l'anion NTf_2^-) [43, 48]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence une augmentation de la viscosité due à des interactions de van der Waals plus fortes [49-51]. Les ILs composés d'ions volumineux ou avec une charge délocalisée sont généralement moins visqueux. Pour le même cation, la viscosité diminue, selon l'anion dans l'ordre : Cl^- , PF_6^- , BF_4^- , NO_3^- puis NTf_2^- [51, 52].

Les impuretés ont sûrement un effet sur la viscosité des ILs. Seddon et coll. ont étudié les effets de l'eau, des ions de chlorure et des solvants organiques sur le liquide ionique $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. Par exemple pour une température de 20 °C, le IL $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ possédera une viscosité de 154 mPa.s avec $0,01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cl^- , cette viscosité augmente à 201 mPa.s avec $0,5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cl^- [30]. Les ILs peuvent absorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en fonction du type du liquide ionique, l'humidité relative et la température [30]. L'augmentation de la teneur en eau ou en solvants organiques a pour effet la diminution de la viscosité, ce qui a été prouvé par Seddon et son groupe pour le sel $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ [30]. Notons que cette décroissance suit une loi exponentielle [30].

Certaines mesures expérimentales effectuées sur quelques ILs, connus sous le nom RTILs (Room Temperature Ionic Liquids), montrent que la viscosité de est une fonction presque linéaire de l'inverse de la température ($1/T$). La figure I.11 représente ces mesures en plus des lignes droites représentant la relation d'Arrhenius entre la viscosité et la température [53] :

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_{\eta}}{R.T} \quad (Eq I.1)$$

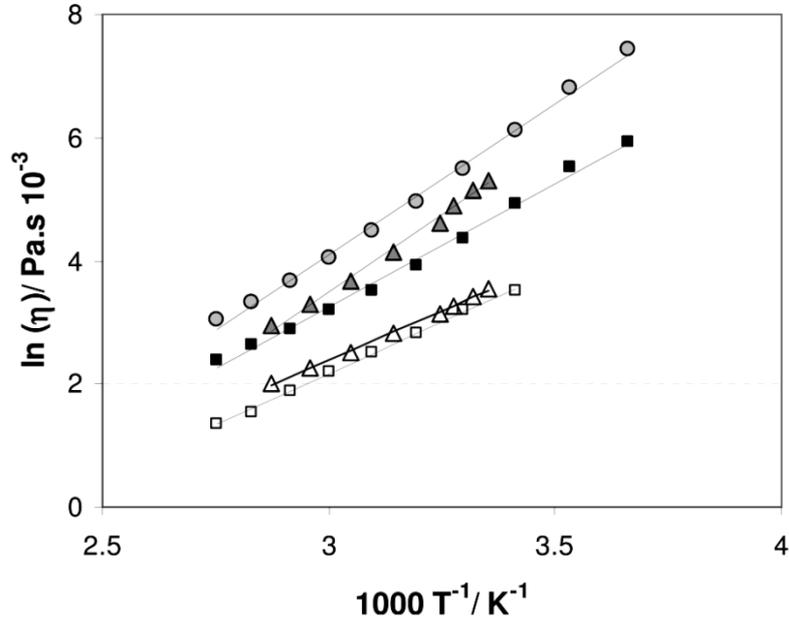


Figure I.11 : La viscosité (η) de RTILs en fonction de la température ($1/T$). Les points représentent des mesures expérimentales : (\circ) [OMIM][BF₄], (\blacktriangle) [4-Mbpy][BF₄], (\blacksquare) [BMIM][BF₄], (\blacktriangle) [4-Mbpy][DCA] et (\square) [BMIM][DCA] : la dépendance du viscosité de la température est ajusté avec la relation d'Arrhenius [53].

Le degré de dissociation, la voie de synthèse des ILs ainsi que la méthode de mesure, peuvent avoir un impact plus ou moins important sur la valeur mesurée de la viscosité.

I.A.5.4. Conductivité ionique

Généralement, la conductivité ionique des ILs est de l'ordre de 10^{-1} S.m⁻¹ à température ambiante [54]. Bonhôte et coll. rapportent dans un article [14] la relation entre la conductivité et les différentes propriétés des ILs.

$$\sigma = \frac{yF^2d}{(6\pi N_A M_W \eta)[((\zeta_a r_a)^{-1}) + ((\zeta_c r_c)^{-1})]} \quad (Eq I.2)$$

Avec : (η) la viscosité, (M_W) la masse molaire, (N_A) le nombre d'Avogadro, (F) le nombre de faraday, (d) la densité, ($0 < y < 1$) le degré de dissociation, (r_a, r_c) les rayons de l'anion et du cation respectivement et (ζ_a, ζ_c) les facteurs de microviscosité corrigée de l'anion et du cation respectivement.

Le modèle de Bonhôte et coll. [14] prend en compte l'effet de la viscosité, la taille et la masse moléculaire des ions sur la conductivité, contrairement au modèle simple de Walden qui dit que pour un IL et à une température donnée le produit de la conductivité par la viscosité (produit de Walden) est constant. Notons que le produit de Walden varie selon le IL dans un rapport allant de 1 à 2 [55].

D. R. MacFarlane et coll. ont montré qu'une viscosité faible conduit à un coefficient de diffusion très élevé et une conductivité ionique très importante, une propriété qui dépend de la nature du cation et de l'anion. Les valeurs de coefficients de diffusion des cations sont plus grandes que celles des anions, ce qui implique que les cations diffusent plus facilement que les anions.

I.A.5.5. Fenêtre du potentiel électrochimique

Les fenêtres électrochimiques des liquides ioniques à base d'imidazolium sont proches de 4V, et ceux à base d'ammonium ou de pipéridinium, possèdent des fenêtres électrochimiques de l'ordre de 5V. Les liquides ioniques à base de phosphonium possèdent une fenêtre électrochimique de 5V ou de 5,6V selon l'anion constituant le sel : NTf_2^- ou FAP^- respectivement. La grande fenêtre électrochimique des liquides ioniques contenant des impuretés, l'eau ou les halogénures pourrait être réduit significativement bien que ces sels soient particulièrement stables.

I.A.5.6. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques

La miscibilité des liquides ioniques avec l'eau s'appuie sur un paramètre important qui est le caractère hydrophile ou hydrophobe. Ces sels sont souvent considérés comme des solvants polaires. Les études montrent qu'ils présentent une polarité similaire à des alcools à courte chaîne ou à d'autres solvants polaires et aprotiques. Pour cette raison, la polarité d'un grand nombre de liquides ioniques se trouve entre celle de l'eau et celle des solvants chlorés, et varie selon la nature des ions. Certains liquides ioniques sont totalement solubles dans l'eau alors que d'autres ne sont pas, ce qui est au profit du développement de procédés d'extraction. La nature de l'anion est un autre paramètre dont il faut prendre en compte lui aussi. On cite ici deux exemples ; le

premier est que la miscibilité des sels à base de N,N'-dialkylimidazolium avec l'eau dépend de la nature de l'anion, le dixième exemple est que la solubilité, dans l'eau, de [BMIM][Cl] et le [BMIM][BF₄] est très influencé par la nature de l'anion (figure I.12) [42]. Concernant la longueur de la chaîne alkyle, du cation du liquide ionique, a une grande influence sur sa solubilité dans l'eau et dans plusieurs autres solvants. Donc il faut prendre ce paramètre aussi en compte. Par exemple, la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium d'un sel a une influence sur sa solubilité [55], autre exemple c'est que le liquide ionique [BMIM][OTF] qui contient une chaîne carbonée plus courte, est soluble dans l'eau, contrairement à son homologue [OMIM][OTF]. Pour une chaîne plus longue $n \geq 4$, on observe un équilibre liquide-liquide. Par exemple, [BMIM][BF₄] forme un système biphasique à basse température et à faible fraction molaire du liquide ionique (voir la figure I.12) [42].

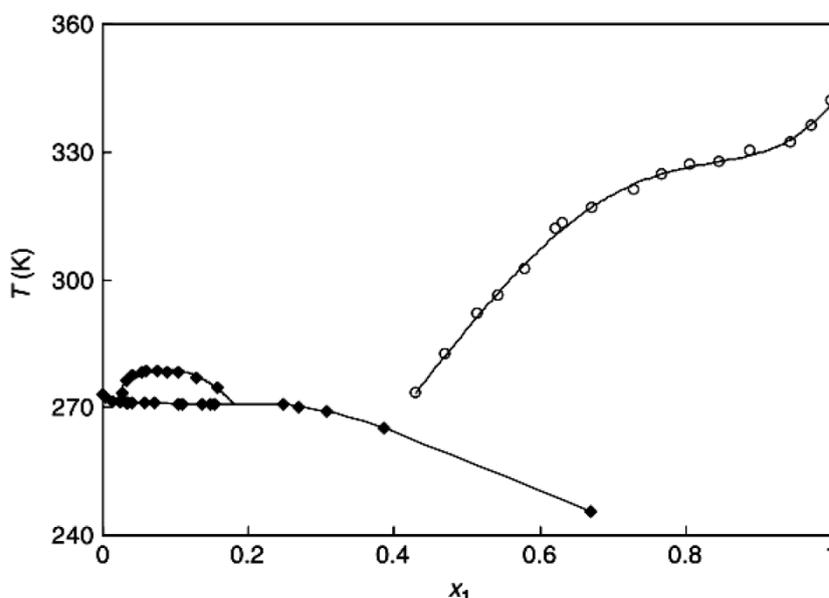


Figure I.12 : L'influence de l'anion sur la solubilité des liquides ioniques imidazolium dans l'eau : [BMIM][Cl] (o) et [BMIM][BF₄] (◆). (Adapted from Domanska, U. and Bogel-Lukasik, E., *Fluid Phase Equilib.*, 218, 123, 2004; Lin, H. et al., *Fluid Phase Equilib.*, 253, 130, 2007.) [42].

La plupart des liquides ioniques sont insolubles dans les solvants apolaires. Par ailleurs, les liquides ioniques sont miscibles avec tous les solvants dont la constante diélectrique ϵ est supérieure à 7 [14] tels que le chloroforme, le dichlorométhane, l'acétonitrile, les alcools, le THF, l'acétone, à l'exception des liquides ioniques halogénés non-miscibles dans l'acétone, etc. Les liquides ioniques ne sont pas miscibles avec les alcanes, le dioxane et le toluène par exemple. L'acétate d'éthyle ($\epsilon_r = 6,0$) apparaît comme le solvant « frontière ».

Le tableau I.2 donne qualitativement la solubilité de quelques liquides ioniques dans l'eau et certains solvants organiques.

Liquide ionique		Solvant ^a					
		Eau	MeOH	ACN	THF	EtOAc	Acet
EMIM	PF ₆ ⁻	M	M				M
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M		M			M
	CF ₃ CO ₂ ⁻				M	PM	
	CF ₃ SO ₃ ⁻	I			M	M	
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁺	I	M	M			
BMIM	Cl ⁻	M					
	PF ₆ ⁻	I	M				M
	I ⁻	M					
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M		M			M
	BF ₄ ⁻	M	M			M	I
	CF ₃ CO ₂ ⁻				M	M	
	CF ₃ SO ₃ ⁻	I	M	M			
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁺	I	M	M			

M = Miscible ; PM = Partiellement miscible ; I = Immiscible

^a MeOH = Méthanol ; ACN = Acétonitrile ; THF = Tétrahydrofurane ; EtOAc = Acétate d'éthyle ; Acet = Acétone

Tableau I.2 : Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques [56].

Les liquides ioniques sont hygroscopiques [30]. Cammarata et coll. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont en interaction par des liaisons hydrogènes avec les anions des liquides ioniques avec des concentrations allant de 0,2 mol.L⁻¹ à 10⁻³ mol.L⁻¹ [57]. La force des interactions hydrogène entre l'anion du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre : PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, NTf₂⁻, ClO₄⁻, Otf⁻, NO₃⁻ puis CF₃CO₂⁻.

I.A.6. Liquides ioniques et activation d'une réaction chimique par les ultrasons

Les ultrasons provoquent dans les liquides un phénomène de cavitation, c'est-à-dire la formation, la croissance et l'effondrement de microbulles, dont l'implosion est suffisamment violente pour générer localement des températures de plusieurs milliers de kelvins, des pressions de plusieurs centaines de bars, et une vitesse de refroidissement de plus de 10¹⁰ K.s⁻¹, ce qui peut donc conduire à l'activation de réactions organiques [58].

Deux principaux inconvénients limitent l'utilisation des hydrocarbures comme solvants en sonochimie le premier inconvénient c'est la contamination du carbone due à la décomposition sonochimique du solvant et le deuxième inconvénient c'est que les températures auxquelles les réactions sonochimiques peuvent être exploitées sont limitées. Ces deux effets sont directement proportionnels à la pression de vapeur du solvant. La formation de vapeur du solvant dans les bulles de cavitation réduit la vitesse de leur effondrement, et donc les températures et les pressions atteintes. Les liquides ioniques, dont la stabilité thermique est importante et la tension de vapeur quasi nulle, sont donc des alternatives intéressantes pour les applications en sonochimie, même si leur densité et leur viscosité élevées peuvent rendre le phénomène de cavitation plus difficile à produire. Pourtant plusieurs réactions sous ultrasons se sont révélées plus efficaces dans les liquides ioniques que dans les solvants moléculaires, comme par exemple l'halogénéation d'alcools par les halogénures de tert-butyle, qui s'effectue dans un liquide ionique, rapidement par sonication et lentement sans sonication. Par contre dans les solvants moléculaires même sous ultrasons il s'effectue lentement [59].

La température dans le liquide ionique [EMIM][EtOSO₃] pur pourra atteindre la valeur 3500K pendant la sonication, cette température, elle est du même ordre de grandeur que celle atteinte dans des solvants organiques [60]. Une dégradation partielle des liquides ioniques à base d'imidazolium a été observée dans les conditions du traitement par ultrasons à 135°C [61], même en l'absence de vapeur au sein des bulles de cavitation, la température du liquide environnant peut atteindre localement une valeur de 2000K, soit bien au-dessus de la température de dégradation de n'importe quel liquide ionique.

K. S. Suslick et coll. [58] ont démontré que les liquides ioniques à cations imidazolium se décomposent sous ultrasons, ainsi que les produits primaires de cette sonolyse. Ils ont examiné les effets de la cavitation acoustique sur un certain nombre de liquides ioniques préparés dans des conditions anhydres et inertes pour produire à température ambiante des liquides incolores et d'une grande pureté. Les ultrasons ont été effectués à 20kHz et à environ 60 W/cm² pendant 3 h et en utilisant 15 à 35 ml de liquide ionique pur à environ 85°C ou 135°C sous un courant d'argon. Ils ont remarqué que les liquides ioniques prennent une couleur ambrée pendant l'irradiation ultrasonore. Pourtant aucune modification sur les spectres IR, RMN C, RMN F, UV-visible, SM ou encore par analyse élémentaire n'est observée. Les gaz analysés en sortie du réacteur ultrasonore lors de l'étude de sonoluminescence du sel [BMIM][Cl] contenaient principalement du chlorobutane, du chlorométhane et des produits de dégradation d'halogénures d'alkyles ou d'imidazole. Les gaz obtenus lors de l'irradiation ultrasonore du sel [BMIM][BF₄] et du sel [BMIM][PF₆] ne contenaient pas d'espèces fluorées détectables [58].

Pour explorer le mieux la combinaison de la sonochimie avec les liquides ioniques et d'appréhender l'influence des produits de dégradation issus des liquides ioniques irradiés par ultrasons, il faut commencer par la compréhension des mécanismes de cette dégradation.

I.A.7. Liquides ioniques et synthèse organique

Les liquides ioniques sont de bons solvants à la fois pour les molécules ioniques et polaires et pour les composés organiques classiques. La polarité et la concentration ionique élevées de ces sels sont à l'origine de leur influence importante sur les sélectivités lors des réactions, notamment dans le cas où les états de transition et les intermédiaires réactionnels développent des charges. Par exemple, dans les réactions de condensation conduisant à la formation d'hétérocycles à partir de cétones et d'amines, les intermédiaires iminiums sont stables dans un milieu de sel à base d'imidazolium.

L'effet de l'augmentation de la diastéréosélectivité est observé avec la majorité des liquides ioniques dans la réaction de Diels-Alder, cet effet est engendré par l'augmentation de la polarité du solvant. Un premier exemple a été rapporté en 1989 par Jaeger et Tucker, qui ont montré que le liquide ionique est compatible pour une réaction de Diels-Alder. Aussi ils ont rapporté, dans le cas d'utilisation des liquides ioniques comme solvants, des vitesses de réaction accrues et des sélectivités meilleures que dans le cas d'utilisation de solvants classiques (figure I.13).

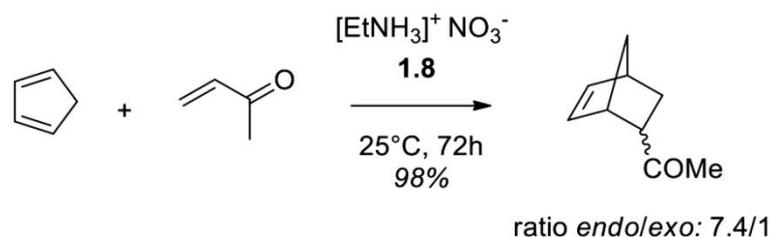


Figure I.13 : La réaction de Diels-Alder dans le liquide ionique [62].

Un autre exemple décrit par Seddon et al. concernant l'influence des liquides ioniques sur les transformations chimiques [63]. Ce groupe a montré, pas seulement la potentialité de moduler les propriétés physicochimiques des liquides ioniques utilisés, mais plus encore, il a montré que la réaction elle-même est modulable. La réaction entre l'acide nitrique et le toluène a été effectuée dans trois liquides ioniques différents, et elle a mené à la formation de trois produits distincts, avec d'excellents rendements (figure I.14).

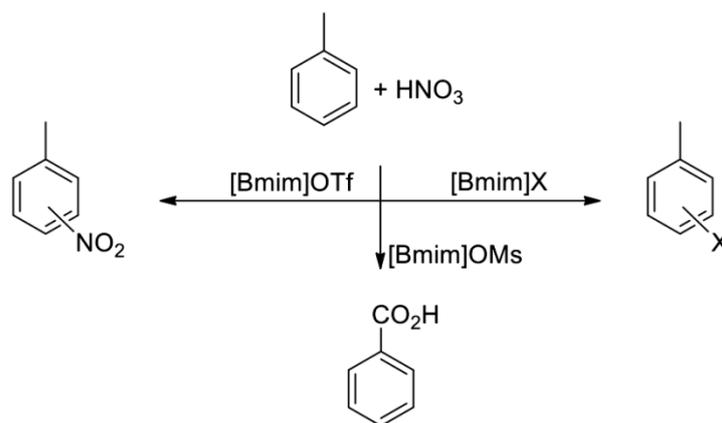


Figure I.14 : Influence du solvant sur la réactivité [62].

Les liquides ioniques offrent la possibilité de modifier la régiosélectivité de l'alkylation d'alcools aromatiques dans les réactions de substitution nucléophile dont les états de transition sont soit chargés soit fortement polarisés, donc, une possibilité de minimiser la C-alkylation et d'obtenir seulement le produit de O-alkylation. Généralement, l'association des liquides ioniques hydrophobes avec les réactifs sensibles à l'eau doit être avantageuse. En effet la substitution nucléophile du butanediol en présence d'HCl, donne un mélange de différents produits dont le THF et le chlorobutanol. Par contre si l'acide chlorhydrique est dissous dans un liquide ionique, la substitution donne seulement le 1,4-dichlorobutane (figure I.15). Il est également possible de profiter de l'état liquide de ces sels pour procéder plus simplement et plus efficacement.

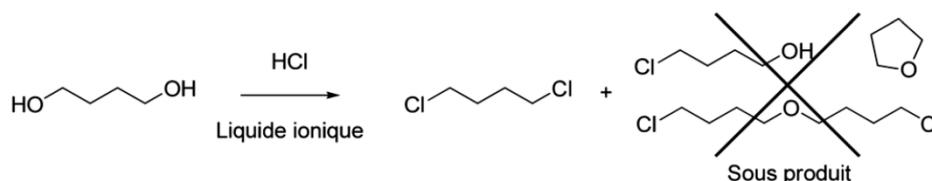


Figure I.15 : Remplacement du phosgène par l'acide chlorhydrique dans le procédé de synthèse du 1,4-dichlorobutane [62].

I.A.8. Champs d'application des liquides ioniques

En premier et au début du XX^e siècle les liquides ioniques ont été utilisés en électrochimie organique comme électrolytes, et entant que milieux pour les procédés d'extraction liquide-liquide, puis le champ de leurs applications en chimie est devenu très vaste ce qui a conduit à un bon nombre d'applications en industrie. La figure I.16 résume les principaux domaines d'application des liquides ioniques.

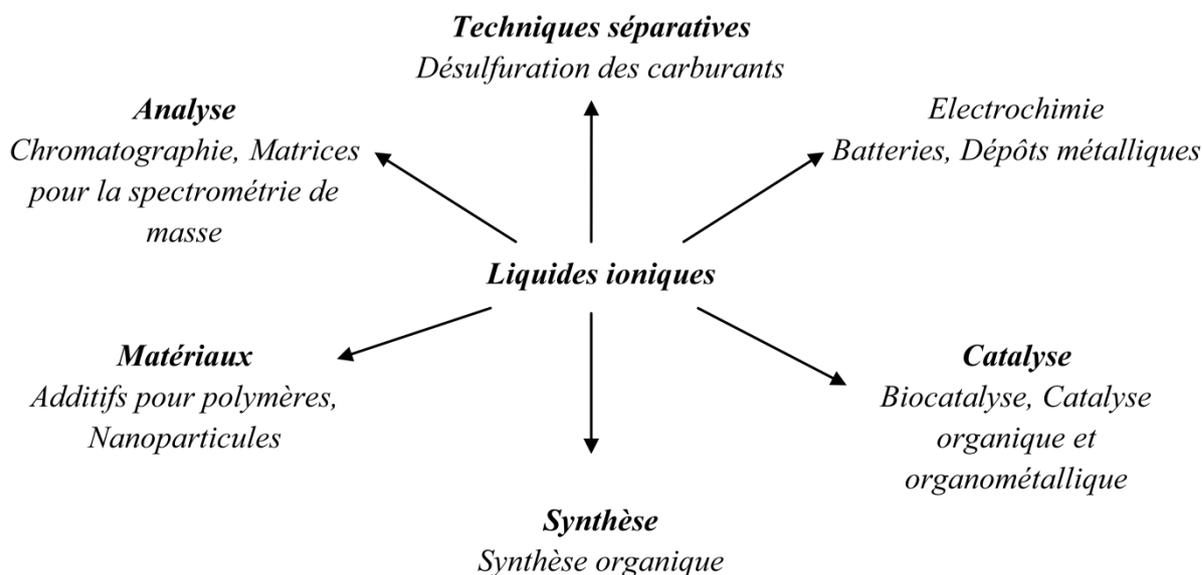


Figure I.16 : Principaux champs d'application des liquides ioniques [3].

I.A.9. Synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium

Deux types de réactions sont utilisés pour la formation de liquides ioniques ; la quaternisation et l'échange anionique. Les réactions de quaternisation se font en une étape et permet d'obtenir principalement des liquides ioniques contenant les anions halogénures. Les réactions par échange de l'anion se font généralement en deux étapes. Lors de la première étape, on introduit le cation puis dans une seconde étape on incorpore l'anion choisi et par un échange anionique on obtient le liquide ionique désiré.

I.A.9.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane [69].

La protonation des imidazoles par un acide donne facilement les sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [6, 64, 69].

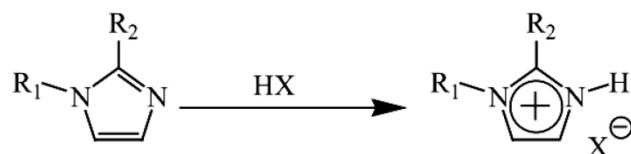


Figure I.17 : Protonation des imidazoles par un acide [69].

D'où R_1 et R_2 = alkyl, H et X = Cl, NO_3 , BF_4 , PF_6 .

La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit aux halogénures d'imidazoliums correspondants [6, 64, 69].

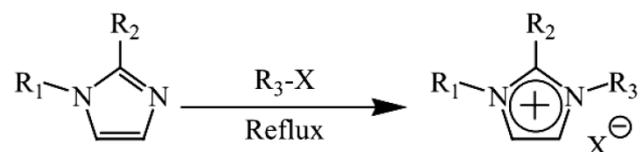


Figure I.18 : Substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles [69].

D'où R_1 , R_2 et R_3 = alkyl, X = Cl, Br, I, Otf ou Ots.

La réactivité des halogénures d'alcanes croit dans l'ordre : Cl, Br puis I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. Du fait de la présence d'un très bon groupe partant, la réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est possible et peut être réalisée à température ambiante. Du fait du caractère extrêmement hygroscopique des réactifs et des produits ces réactions peuvent être effectuées sans solvant et sous atmosphère inerte [69].

En fin, la décantation permet d'éliminer l'excès des réactifs ainsi le solvant. Les sels d'imidazolium sont généralement plus denses que les solvants organiques, par précaution le produit est traité sous vide pour éviter toutes traces d'eau ou espèce volatils [6, 64, 69].

I.A.9.2. Réaction d'échange de l'anion

Il existe deux méthodes pour effectuer la réaction d'échange de l'anion ; un traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n ce qui va mener à la formation d'un contre-ion métallique [6, 64-66, 69]. Des conditions anhydres seront nécessaires pour cette réaction exothermique.

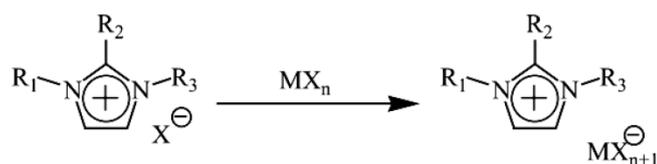


Figure I.19 : Traitement de l'halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis [69].

D'où R_1 , R_2 et R_3 = alkyl, X = Cl, Br, I et M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn.

La deuxième méthode pour effectuer l'échange de l'anion c'est de le faire avec un autre sel inorganique. Cette réaction conduit aux ILs avec de hauts rendements et une très bonne pureté. Mais l'inconvénient de cette technique c'est la forte possibilité de contamination des liquides ioniques causée par l'échange incomplet des halogénures [69].

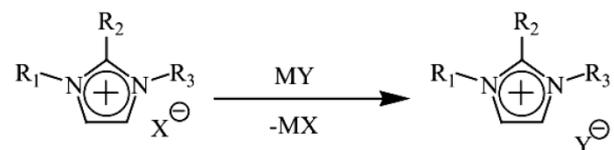


Figure I.20 : Echange de l'anion des sels d'imidazolium avec un autre sel inorganique [69].

D'où R_1, R_2 et $\text{R}_3 = \text{alkyl}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ et $\text{MY} = \text{LiNTf}_2, \text{NaOTf}, \text{NaPF}_6, \text{NaBF}_4$.

Généralement, les liquides ioniques obtenus sont incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés [69].

I.A.9.3. Purification des liquides ioniques

La présence d'impuretés peut affecter les propriétés physicochimiques des liquides ioniques [67, 68]. Donc la synthèse des liquides ioniques nécessite un grand soin afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [69]. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II) [70], pour détecter les traces d'halogénures on utilise un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [71], ou par électrophorèse capillaire [72].

Partie B : Les nanoparticules

I.B.1. Introduction

Une nanoparticule est constituée de plusieurs atomes avec des dimensions variant entre 1 et 100 nm. On trouve aussi dans la littérature d'autres termes comme colloïdes et clusters. La distribution de taille des nanoclusters, à l'état solide, est de l'ordre de 1 à 10 nm, alors que le diamètre moyen des colloïdes en solution est supérieur à 10 nm et leur distribution de taille est large [73,74, 121]. On peut obtenir une grande diversité de composés en associant les colloïdes à d'autres milieux ; les émulsions constituées de molécules amphiphiles et les milieux organiques, les suspensions de polymères et les dispersions de particules inorganiques [75]. Le chimiste écossais Thomas Graham est le premier qui a employé le terme colloïde (du grec kolla (colle)), car la substance ne diffuse pas à travers une membrane semi-perméable. Graham a étudié l'état non cristallin de ce qui s'apparentait à des solutions aqueuses de chlorures d'argent ou d'or insolubles dans l'eau, il a observé que la vitesse du phénomène de floculation/sédimentation est très lente, ce qui donne une apparence de stabilité d'une suspension colloïdale [76, 121]. En 1857, Faraday, synthétisa des colloïdes d'or en utilisant un sel d'or (NaAuCl_4) et une solution réductrice à base de phosphore dissous dans le disulfure de carbone [77]. Depuis, les scientifiques se sont beaucoup intéressée à ces espèces nanométriques en raison de leurs propriétés physiques et chimiques situées à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massif [78]. La réduction en taille s'accompagne d'une importante augmentation de la surface spécifique, donnant lieu à une réactivité et une accessibilité, aux fonctions, plus importante dans le cas des particules inorganiques, en plus de nouvelles propriétés, qui peuvent être observées pour le matériau macroscopique, ce seront catalytiques, magnétiques, optiques et électroniques. Schmid démontre que les propriétés électroniques subissent des modifications intéressantes, la densité électronique des états dans les bandes de valence et de conductivité diminue avec la diminution de la taille du matériel, la séparation entre les bandes augmente, la densité quasi-continue des états électroniques va être remplacée par un niveau discret d'énergie au sein des nanoparticules [79].

Clusters à « magic number », est une appellation donnée aux clusters métalliques possédant une géométrie extérieure complète et régulière (une géométrie qui va donner lieu à des polyèdres), ces clusters sont appelées aussi full-shel. Les full-shel sont construites en empilant

successivement des couches (ou coquilles) d'atomes de métal autour d'un seul atome métallique [78]. Les clusters sont formés par un empilement condensé de couches successives d'atomes métalliques autour d'un simple atome. Le tableau I.3 montre une représentation idéalisée de clusters possédant une géométrie cuboctaédrique, le nombre total d'atomes N_b dans la couche n ($n > 0$) est $(10n^2 + 2)$. On remarque que plus le nombre d'atomes métalliques dans le cluster augmente plus le pourcentage d'atomes à la surface diminue [78, 121].

<i>Clusters à «Magic Number »</i>					
<i>Nombre de couches (n)</i>	1	2	3	4	5
<i>Nombre total d'atomes</i>	13	55	147	309	561
<i>Nombre d'atomes (Nb) dans la couche (n) : $N_b = 10 n^2 + 2$</i>	12	42	92	162	252
<i>Pourcentage des atomes en surface</i>	92 %	76 %	63 %	52 %	45 %

Tableau I.3 : Représentation de clusters à structure cuboctaédrique indiquant le pourcentage des atomes en surface en fonction de la taille des clusters [78, 121].

I.B.2. Spécificités morphologiques des nanoparticules

Pour une dispersion uniforme de particules de taille submicronique la surface interfaciale va être importante. Pour certaines nanoparticules, les surfaces interfaciales peuvent atteindre des valeurs comprises entre 500 et 1000 m²/g, cette caractéristique en plus des dimensions nanométriques des nanoparticules influencent les phénomènes liés à l'interface, engendrant ainsi de nouvelles propriétés mécaniques, magnétiques, optiques et électriques.

La figure I.21 montre l'effet de la réduction de l'épaisseur sur la distance entre particules appartenant à un composite [80]. Ainsi, pour une fraction volumique de 7%, et une épaisseur de particule de 1nm, la distance moyenne entre chaque particule est d'environ seulement 10 nm. Cette distance augmente, bien évidemment, avec la taille de la nanoparticule. La majorité des chaînes macromoléculaires sont donc en contact avec des interfaces. Celles-ci limitent le nombre de conformations spatiales que peuvent prendre les chaînes, ce qui influencera la mobilité moléculaire, le volume libre, et les transitions thermiques comme la transition vitreuse [81].

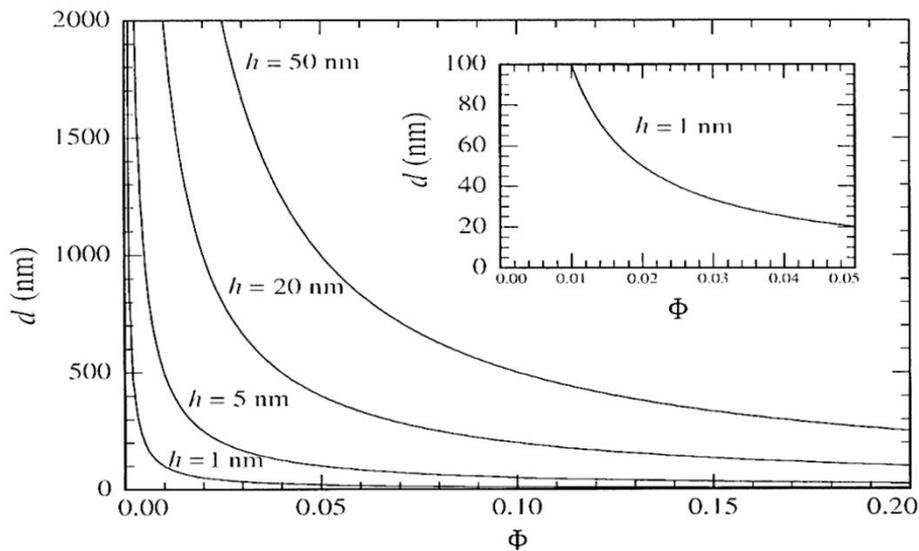


Figure I.21 : Distance d'équilibre d entre nanoparticules réparties uniformément d'épaisseur h à différents taux volumiques ϕ [80].

De plus, il faut souligner que les interactions interfaciales pourront être plus grandes en raison de l'augmentation de l'énergie de surface liée à la petite dimension du renfort. Cette haute énergie de surface est aussi à l'origine de la principale difficulté rencontrée aujourd'hui dans la fabrication des nanocomposites, à cause de la forte attraction qu'exercent les nanoparticules entre elles-mêmes. Ainsi, la silice précipitée, qui sous forme d'agrégats présente un diamètre d'une dizaine de nanomètres, peut lors de la mise en œuvre former des agglomérats de diamètre plus important, mal répartis, qui ne permettront pas d'atteindre les propriétés optimales du nanocomposite. L'importance de la maîtrise de la dispersion des nanoparticules dans la matrice apparaît ici pleinement.

En réalité, comme pour les matériaux composites traditionnels, l'arrangement des constituants va déterminer le comportement des nanocomposites. Les propriétés finales de ces matériaux dépendront autant des propriétés propres aux constituants que de la synergie entre ces mêmes composants. Les nanocomposites offrent ainsi la possibilité de développer une nouvelle classe de matériaux ayant leurs propres relations structure-propriétés.

I.B.3. Mécanismes de formation des nanoparticules métalliques

L'expérience montre que, les nanoparticules de métaux nobles, par exemple, ont une tendance à s'agréger, donc elles doivent être stabilisées. Le défi c'est d'arriver à élaborer, d'une façon reproductible, des nanoparticules possédant une distribution de taille très étroite. Les

chimistes et physico-chimistes disposent de nombreuses possibilités de synthèse qu'on peut les classer en deux approches (figure I.22). La première approche c'est la l'élaboration physique «top-down», elle consiste à fragmenter un métal massif en espèces de taille nanométrique. Les principaux inconvénients de cette approche sont la distribution de taille relativement large et l'absence de contrôle de la composition chimique des NPs. La deuxième approche est une méthode chimique d'association dite « bottom-up », c'est une réduction chimique de précurseur moléculaire pour former des atomes métalliques, suivi de nucléation et de croissance de ces atomes métalliques pour obtenir finalement des agrégats de quelques nanomètres. L'avantage de cette approche de synthèse c'est qu'elle permet le contrôle de la taille, de la composition et des formes des nanoparticules métalliques [82,121].

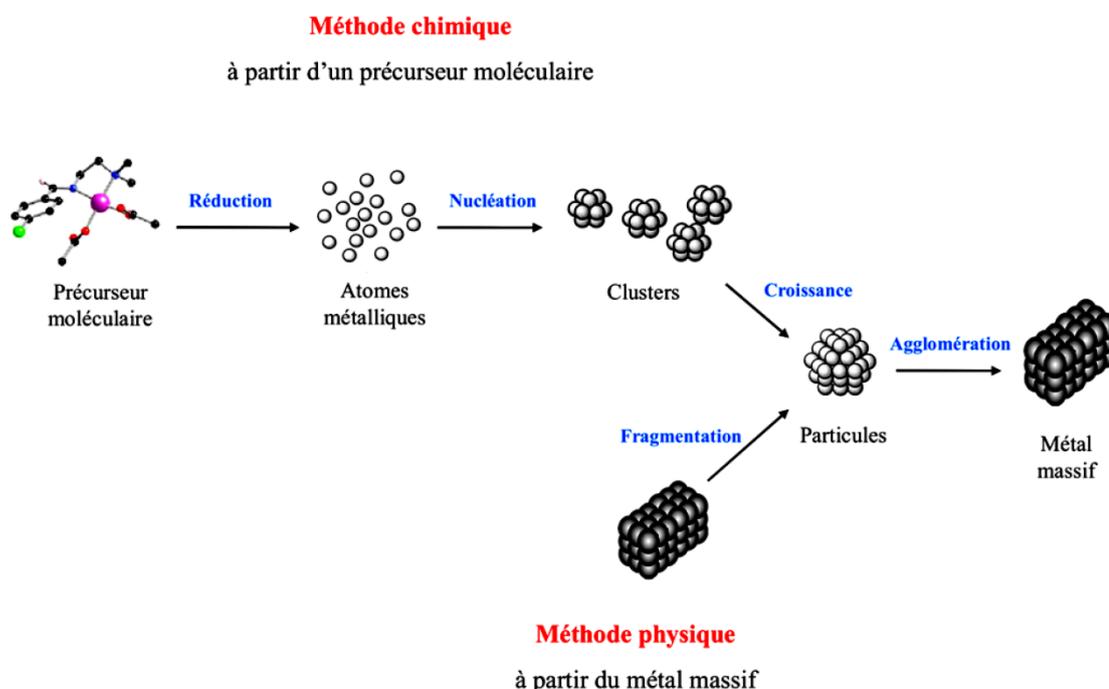


Figure I.22 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques [121].

Différentes études ont été réalisées, concernant la méthode chimique, pour comprendre les mécanismes de la synthèse de ces matériaux de taille nanométrique. Le groupe de Turkevitch tente de proposer un mécanisme moléculaire expliquant le déroulement de la synthèse et la formation reproductible de colloïdes métalliques par réduction de sels de tétrachloroaurate par le citrate de sodium [83-85]. Le mécanisme proposé comporte trois étapes, la nucléation, la croissance et enfin l'agglomération.

Cette première hypothèse a été complétée par des études thermodynamiques et cinétiques [86, 87]. Le mécanisme est illustré dans la figure I.23, le sel métallique est réduit pour donner des atomes métalliques de valence zéro qui entrent en collision en solution avec des ions, atomes

ou clusters afin de former un noyau stable irréversible. Le diamètre de ces noyaux dépend de la force des liaisons métal-métal et de la différence entre les potentiels d'oxydoréduction du sel métallique et de l'agent réducteur utilisé [88]. Il s'agit d'un phénomène purement cinétique au cours de cette étape de nucléation et aucun contrôle chimique n'est exercé. Par contre, l'étape de croissance est influencée par la présence d'agents stabilisants [121].

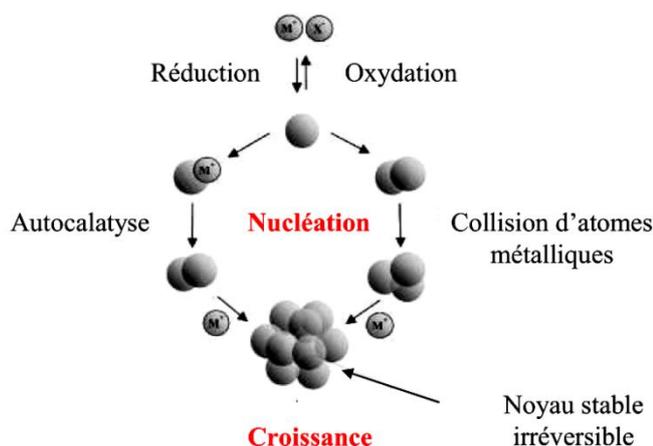


Figure I.23 : Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique [121].

En se basant sur des expériences cinétiques, Finke propose une nouvelle approche pour la formation de nanoclusters de métaux de transition. L'activité catalytique des particules d'Ir(0) engendrées pendant une réaction d'hydrogénation du cyclohexène a été suivie. Ces clusters sont stabilisés par le sel d'ammonium du polyoxoanion de tungstène et de nobium, $(\text{Nbu}_4)_9(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})$ [89-92]. Donc une nucléation lente et continue avec une croissance autocatalytique rapide à la surface des germes. Ici la distribution en taille se resserre autour de celle des nanoparticules les moins actives d'un point de vue catalytique [121].

Cette méthodologie a été ensuite exploitée pour d'autres métaux à état d'oxydation plus élevé tels que Pd(II), Pt(IV), Ru(III), Rh(III), Ag(I), Au(II), Cu(II) et Ir(II). Un mécanisme en trois étapes a été mis en évidence dans lequel la première étape de nucléation est lente et continue, la deuxième plus rapide correspond à une croissance autocatalytique de surface, suivie d'une agglomération moléculaire. La croissance autocatalytique de surface commence après la formation de noyaux d'Ir(0) de taille « critique ». Une fois que ces clusters possèdent la taille correspondante à la formation d'un cluster à « magic number » (§ I.B.1), ils atteignent une stabilité thermodynamique associée à un maximum de liaisons métal-métal au niveau des atomes de la surface. Des modifications ont été apportées à partir d'études réalisées sur des nanoparticules de Pt(0) en présence d'un mauvais agent stabilisant. Un mécanisme plus général

en quatre étapes a alors été envisagé (figure I.24), il comporte une double autocatalyse mettant en jeu [93, 94, 121]:

- 1) une nucléation lente et continue,
- 2) une croissance rapide autocatalytique de surface,
- 3) une agglomération bimoléculaire,
- 4) une étape d'agglomération autocatalytique entre les particules de cœur, petites et grandes.

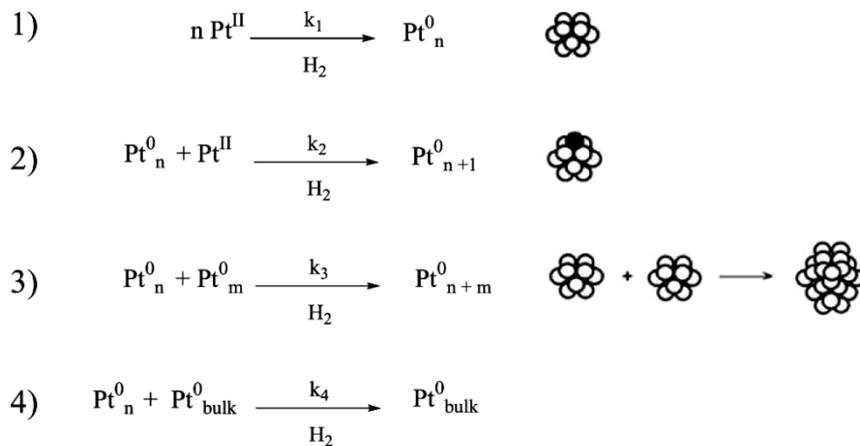


Figure I.24 : Mécanisme en quatre étapes doublement autocatalytique proposé par Finke [121].

D'après ces mécanismes de formation on constate que les colloïdes métalliques ont une tendance à s'agréger vers le métal massif. En effet, deux sphères hydrophobes dans l'eau s'attirent grâce à une interaction très forte agissant à courte distance. Cette interaction entraîne les particules les unes vers les autres et conduit à leur agrégation. Ce phénomène d'agrégation entraîne la perte des propriétés physicochimiques et nanométriques associées aux particules. Pour limiter ce phénomène indésirable, il est nécessaire de générer des interactions répulsives en utilisant des agents qui sont capables d'interagir avec la surface [75,95], pour cela deux approches sont généralement envisagées : la première est la stabilisation électrostatique, c'est une localisation de porteurs de charges sur la surface de la particule. La deuxième approche est la stabilisation stérique, elle consiste à positionner à la surface de la particule colloïdale un polymère, qui en s'adsorbant, empêche les autres particules de s'approcher, construisant ainsi une barrière. Il faut noter que la stabilisation des particules peut être effectuée en combinant les deux effets, l'effet stérique et l'effet électrostatique.

I.B.3.1. Réaction d'oxydoréduction

La réaction d'oxydoréduction se fait par un transfert d'électrons du réducteur vers l'espèce métallique oxydée et elle ne peut avoir lieu que s'il y a une différence positive du potentiel ΔE

oxydoréducteur entre les deux demi-réactions. L'amplitude de ΔE détermine la valeur de la constante d'équilibre de la réaction K_e selon l'équation de Nernst [120]:

$$\ln K_e = \frac{nF\Delta E}{RT} \quad (\text{Eq I.3})$$

F est la constante de Faraday (96500 Coulomb), R la constante des gaz parfaits, n le nombre d'électrons dans l'équation bilan et T la température (en Kelvins).

Les métaux les plus électropositifs sont facilement réduits, même par des réducteurs faibles et dans des conditions douces. A l'inverse, certains métaux sont difficilement réductibles et nécessitent des réducteurs forts et/ou des conditions extrêmes. La force de complexation change considérablement le potentiel, en effet, les ligands stabilisent le cation métallique et peuvent former des composés très stables. Ils nécessiteront donc un moyen de réduction plus fort, à titre d'exemple, le potentiel d'oxydoréduction du borohydrure de sodium est d'environ -1,3V.

D'autres paramètres importants sont le solvant, qui va notamment intervenir sur la solubilité du précurseur métallique, et le pH de la solution. En effet, de nombreuses espèces peuvent cohabiter dans le milieu, que ce soit un ligand, des contre-ions, des ions H^+ ou OH^- ou encore les molécules de solvant, toutes ces espèces étant susceptibles de s'associer au cation métallique. Si, a priori, certaines espèces forment des complexes plus stables que d'autres, on peut également avoir des domaines de prédominance suivant le pH, ainsi que des variations des constantes d'équilibres suivant le solvant.

I.B.3.2. Nucléation

La nucléation commence par une formation des embryons (réduction et condensation), suivit d'une précipitation de ces embryons lorsqu'une taille critique est atteinte. Becker, Döring et Volmer qui ont introduit une théorie de nucléation fondé sur une hypothèse de base ; « la vitesse de condensation des embryons est considérée comme dépendante de la concentration en embryons ». La vitesse de cette réaction est très petite tant que le réactif est au-dessus d'une concentration de saturation C_s dans le milieu considéré et elle devienne importante quand ce réactif atteint un seuil de concentration C_{min} ($C_{min} > C_s$). Si la concentration en précurseur retombe en dessous de ce seuil (C_{min}), la nucléation s'arrêtera [127].

I.B.3.3. Phénomènes d'agrégation et de rupture

La stabilité des milieux dispersés dépend de l'équilibre entre les différentes forces (diffusionnelles ou hydrodynamiques) et les interactions particulières. L'étude de cette stabilité repose sur des facteurs dont il faut prendre en compte, pour réussir ainsi à optimiser les procédés de synthèse et de traitement. Cette stabilité dépend des interactions qui ont lieu dans la suspension entre les différentes particules et qui mènent à des collisions ; lors de ces collisions, les particules peuvent alors rebondir ou s'agréger. Les causes des collisions peuvent être le résultat du mouvement brownien ou être induites par une force extérieure (cisaillement par agitation ou écoulement) ou encore être commandées par les interactions interparticulaires (attractives et/ou répulsives).

Le mouvement brownien caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide quel que soit l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Au sein de la suspension, une particule animée de mouvement brownien est soumise à des forces résultant de la présence des autres particules. Avec les forces de gravité, le mouvement brownien est une de ces forces qui induisent le mouvement relatif des particules.

D'un point de vue macroscopique, le mouvement brownien a pour effet d'augmenter les dissipations d'énergie de type hydrodynamique au sein d'une suspension. En effet, il induit une diffusion des particules d'une couche de fluide à une autre et, puisque ces couches sont en mouvement relatif les unes par rapport aux autres, le passage d'une particule d'une couche à une autre entraîne des fluctuations de vitesse des particules, donc des dissipations hydrodynamiques au travers de transferts de quantité de mouvement. Si l'on travaille en milieu dilué, donc en l'absence d'interaction, les particules peuvent prendre n'importe quelle position et diffuser dans la suspension sans interférence avec les autres particules. Par contre, en milieu plus concentré, ce processus de diffusion est, en général, affecté par la présence des autres particules et les potentiels d'interaction influent sur leurs positions relatives à chaque instant.

I.B.4. Stabilisation des nanoparticules

I.B.4.1. Mode de stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique est réalisée en introduisant des espèces ioniques dans la solution comme des halogénures ou des carboxylates, ces ions vont être adsorbés à la surface

métallique, chargée électriquement, formant ainsi avec leurs contre-anions respectifs, une double couche ionique protectrice autour des nanoparticules (figure I.25). En conséquence il se crée une répulsion coulombienne entre les clusters métalliques, le potentiel électrique associé peut alors être suffisamment grand pour annuler l'effet des forces attractives de Van Der Waals et par suit empêcher l'agglomération des particules. Il faut noter que ce mode de stabilisation est influencé par la force ionique ou thermique de la solution ce qui peut changer la double couche ionique.

Les méthodes de synthèse des particules stabilisées de façon électrostatique utilisent principalement des sels comme agents stabilisants, également les liquides ioniques eux aussi ont été largement utilisés.

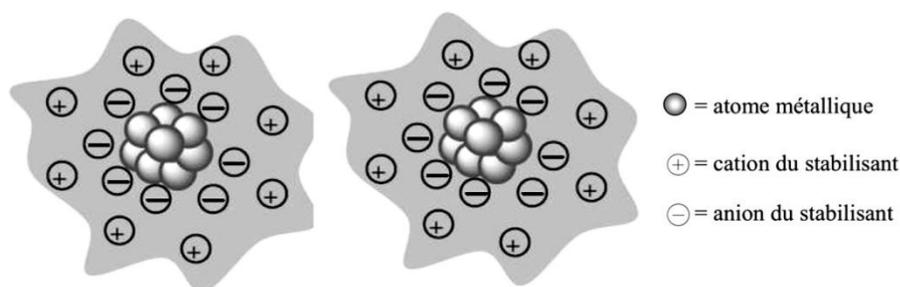


Figure I.25 : Représentation de la stabilisation électrostatique de nanoparticules [121].

I.B.4.2. Mode de stabilisation stérique

Elle est réalisée en ajoutant à la solution des composés ayant des molécules volumineuses qui s'adsorbent à la surface des nanoparticules, formant ainsi une couche protectrice (figure I.26) qui empêche l'agglomération des nanoparticules parce que d'une part le mouvement est restreint dans l'espace inter-particule causant une diminution de l'entropie et une augmentation de l'énergie libre et d'autres par la forte concentration d'agents stabilisants dans cet espace empêche les deux couches de s'interpénétrer.

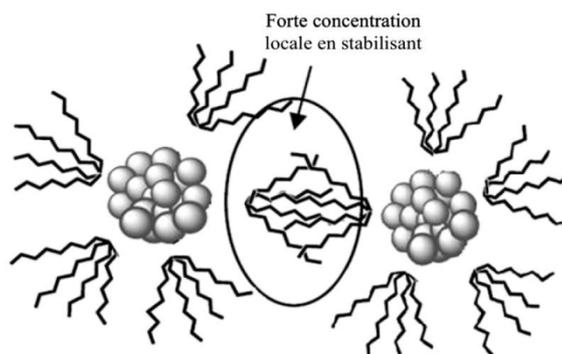


Figure I.26 : Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules [121].

I.B.5. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules se situent à la limite entre le complexe moléculaire et l'état massif, représentant ainsi un grand intérêt scientifique. Leur étude permet d'évaluer une théorie concernant l'évolution de la structure de la matière et de ces propriétés avec la taille des systèmes et d'exploiter leurs propriétés au travers de procédés de synthèse [128]. Parmi les propriétés exceptionnelles des nanoparticules on cite les propriétés catalytiques induites par des effets de surface et les propriétés optiques et plus spécifiquement la résonance plasmon de surface.

L'effet de taille est difficile à mettre en évidence car la modification de la taille d'une nanoparticule aura des conséquences sur sa surface et sur les proportions de faces d'orientations différentes qui y sont présentes. En effet, pour des matériaux nanométriques, la proportion d'atomes de surface d'une particule devient non négligeable. La figure I.27 montre une forte augmentation du rapport surface/volume dans des clusters contenant moins de 400 atomes. Ainsi, les particules de 2 nm exposent environ 50% d'atomes de surface pour 500 atomes au total. Donc ils n'ont pas l'environnement atomique qu'ils possèdent dans le matériau massif. Ceci engendre des organisations structurales très remarquables, certaines très proches de celles rencontrées dans le matériau massif, d'autres plus éloignées. Par conséquent les propriétés reliées à la structure électronique seront modifiées conduisant ainsi à de nouvelles propriétés. Donc, pour mieux comprendre les propriétés exceptionnelles des particules qui possèdent des dimensions faibles, il faut prendre en compte leur organisation atomique [128].

Dans le cas des particules contenant plus de 3000 ou 4000 atomes, il y aura une proportion d'atomes en surface de 20%, qui est une proportion très grande, elle augmente encore si la particule n'est plus sphérique mais par exemple en bâton [128]. En général, ces particules cristallisent dans la structure du matériau massif. Leurs propriétés sont également proches de celles du massif, mais le plus souvent très exaltées. Tel est le cas, bien sûr, pour les propriétés de surface comme la réactivité [96, 97] et certaines propriétés magnétiques [128].

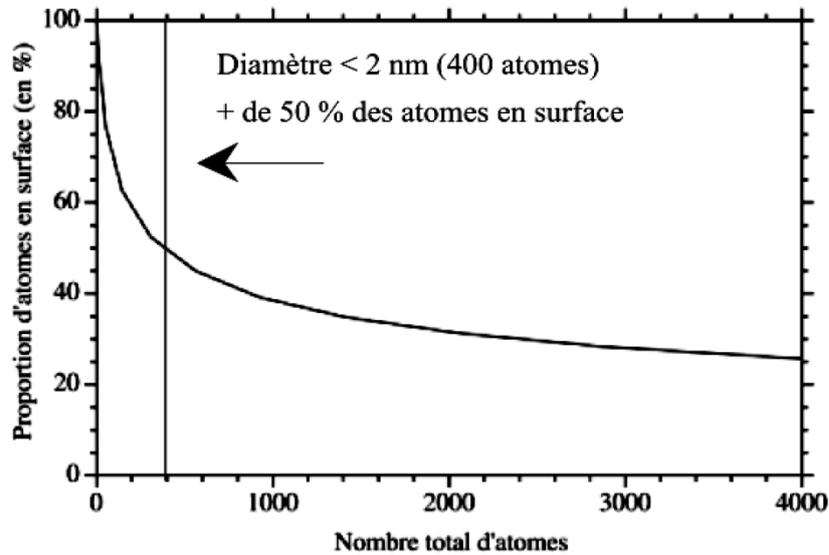


Figure I.27 : Proportion d'atomes en surface selon le nombre d'atomes total d'une particule [128].

La figure I.28 illustre la surface totale par gramme de nanoparticules d'or dispersées en solution et la taille de la nanoparticule en fonction du nombre d'atomes dans la particule [98]. Ainsi, une solution de nanoparticules d'environ 3 nm de diamètre, comportant un millier d'atomes par particule, aura une surface totale d'or de 50 m²/g de nanoparticules dispersées en solution. Et quand, le diamètre de ces particules sera réduit à 1 nm, le nombre d'atomes par particules va chuter drastiquement à 20, mais la surface totale est proche de 200 m²/g de solution.

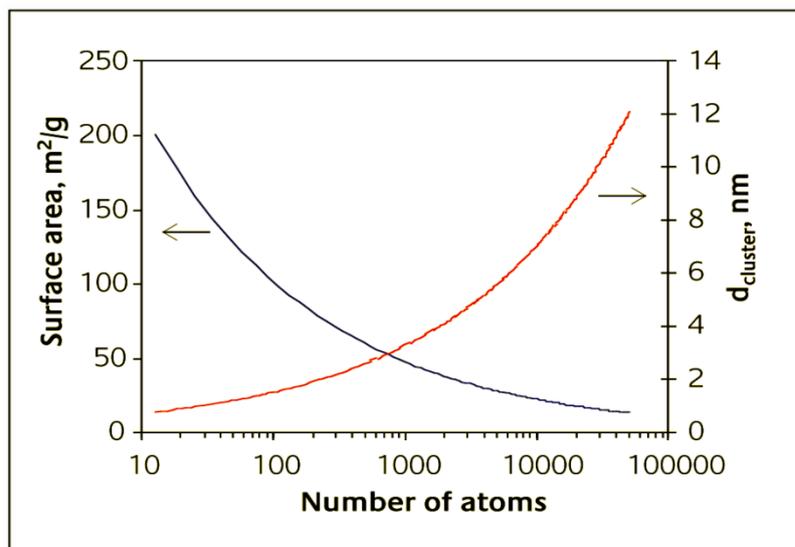


Figure I.28 : Surface totale de dispersions de NPs d'or (en m²/g de NPs dispersées) et diamètre de NPs d'or (nm) en fonction du nombre d'atomes constituant les NPs (NPs sphériques) [98].

Donc, cette augmentation de surface induit certainement des modifications de propriétés par rapport au matériau massif. En effet, les électrons des atomes de surface ont une frustration sont liés à moins d'atomes voisins que ceux en volume, ce qui induit des différences de densité électronique et donc de réactivité. Dans le cas de l'or, il a été démontré que les nanoparticules de ce métal présentaient dans certains cas une excellente activité catalytique, donc une grande réactivité de surface [99]. Mais les effets de surface ne sont pas les seules conséquences de la réduction de taille. Il est à noter que, les propriétés des particules, quelle que soit leur dimension, sont généralement améliorées par la combinaison de l'effet de taille avec un effet d'alliage. Par exemple l'alliage CoPt possède une anisotropie magnétique largement supérieure à celles du cobalt [128].

En résumer, on peut dire que de fait de leur nombre fini d'atomes, les nanoparticules métalliques présentent des propriétés physiques différentes de celles du métal massif, ces différences peuvent concerner des caractéristiques physiques ou catalytiques, comme:

- Une contraction du paramètre de maille avec la diminution de la taille des nanoparticules [100], cette contraction est associée à la forte pression du milieu extérieur vers le centre de la particule et aux fortes contraintes de surface.
- Des propriétés électroniques intermédiaires entre celles d'un atome ou d'une petite molécule qui présente des états discrets d'énergie et qui relève de la chimie quantique et celle du métal massif qui lui, présente une structure de bandes et relève de la physique de l'état solide.
- Des changements de propriétés macroscopiques tels que les températures de Tamman et de fusion pour un grand nombre de matériau en fonction de la taille des particules [100-102] (tableau I.4). Ainsi, la température de fusion de nanoparticules d'or de 2,5nm est de l'ordre de 300°C contre 1063°C pour l'or massif. Des observations similaires ont aussi été effectuées pour d'autres métaux. Cette variation de la température de fusion avec la taille des particules métalliques a été initialement calculée par Pawlow [103]. En sachant que l'énergie de surface d'une particule augmente avec la diminution de sa taille, on peut dire que la température dépend aussi de cette énergie de surface.

Températures	Nanoparticules d'or (~2,5 nm)	Or massif
Tamman	~130°C	420°C
Fusion	300°C	1063°C

Tableau I.4 : les températures de Tamman et de fusion pour les nanoparticules d'or et l'or massif [100-102].

Le comportement catalytique de nanoparticules va être dépendant de la taille ou encore de la forme des cristaux [104-109].

I.B.5.1. Plasmon de surface

Sous excitation électromagnétique, les électrons de la bande de conduction des métaux présentent une fréquence propre d'oscillation, la fréquence plasma ou plasmon de volume. A l'interface d'un milieu conducteur et d'un milieu diélectrique, cette oscillation collective des électrons peut interagir fortement avec l'onde électromagnétique se propageant le long de l'interface du côté diélectrique. Il apparait alors à l'interface, une onde appelée plasmon de surface. Cette onde est purement électromagnétique du côté diélectrique et est essentiellement une oscillation électronique du côté métallique.

Quand la taille du solide devient inférieure à la longueur d'onde de Fermi ou la longueur d'onde de Debye, les effets de surface ne peuvent plus être négligés entraînant ainsi des modifications des propriétés physiques des nanoparticules par rapport à celles du milieu massif. Lorsqu'un champ électromagnétique, dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules métallique, va interagir avec une de ces particules, toutes les charges libres vont être mises en mouvement et vont osciller à la fréquence imposée par le champ électrique incident induisant localement une perturbation de la neutralité du système mettant en jeu la force de Coulomb. Par la suite, les électrons libres vont se mettre à osciller collectivement et en phase (figure I.29). Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations il y aura lieu à un effet de confinement diélectrique.

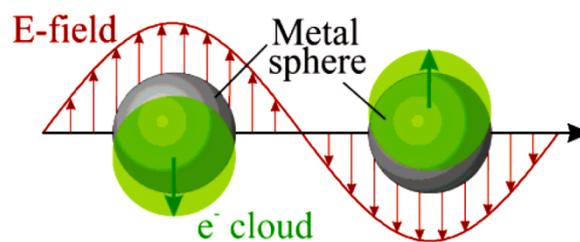


Figure I.29 : Interaction d'une nanoparticule sphérique avec la lumière ($\varnothing_{particules} \ll \lambda$) [110].

La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal, de la taille et de la forme de la particule ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions inter-particules. En jouant sur ces différents paramètres on peut varier la couleur des nanoparticules d'or dans tout le domaine du visible, voire de déplacer la fréquence de résonance de plasmon dans le proche infrarouge.

Lorsque des particules métalliques sont éclairées par une impulsion femtoseconde délivrée par un laser, le gaz d'électron absorbe tout d'abord l'énergie lumineuse incidente. Après un temps de l'ordre de 500 fs, le gaz d'électrons est thermalisé à la température d'excitation électronique. Puis il transfère de l'énergie vers le réseau par interaction électron-phonon, conduisant à la thermalisation de ce dernier. Et finalement, l'énergie est transférée vers l'environnement.

Supposons, qu'on a un ensemble de NPs métalliques sphériques, leur fonction diélectrique est noté $\varepsilon(\omega)$, ces NPs sont dispersées dans une matrice diélectrique transparente de fonction diélectrique $\varepsilon_m(\omega)$ (la partie imaginaire est nulle). Supposons aussi que ces NPs sont compatibles avec l'approximation quasi-statique, c'est-à-dire qu'elles sont suffisamment petites par rapport aux longueurs d'onde utilisées. Si on applique un champ électromagnétique E à cet ensemble de NPs, le champ sera donc, dans ce cas, uniforme dans tout le volume de chaque nanoparticule de rayon R , conduisant ainsi à sa polarisation [125]. L'expression du dipôle induit est la suivante [125, 126] :

$$p = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)} 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega) E_l \quad (\text{Eq I.4})$$

D'où E_l est le champ local au voisinage de la NP. Il exprime les contributions du champ électrique appliqué E et celui des autres NPs. On peut obtenir son expression en utilisant la relation de Lorentz [125] :

$$E_l = E + \frac{P}{3\varepsilon_0 \varepsilon_m} \quad (\text{Eq I.5})$$

Où P est la polarisation créée par l'ensemble des autres NPs polarisées de volume V , elle est reliée à la polarisation p d'une NP par la relation suivante [125] :

$$P = \frac{q}{V} p \quad (\text{Eq I.6})$$

Avec q , la fraction volumique du métal dans le milieu considéré.

En utilisant l'équation (Eq I.4) on trouve l'expression de P [125] :

$$P = 3q\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_l \quad (\text{Eq I.7})$$

La valeur maximale de la polarisation P (intensité maximale) correspond au minimum de $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)|$. Pour cette valeur de P il y aura lieu au phénomène de résonance [125], la pulsation de résonance ω_{ps} prendra, dans ce cas, la valeur [125] :

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon'_d(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m}} \quad (\text{Eq 1.8})$$

Le tableau I.5 [125] donne quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux. Ces valeurs ont été calculées à l'aide de l'expression de ω_{ps} donnée dans l'équation précédente (Eq 1.8) [125].

<i>Matrice (indice)</i>	<i>Ag</i>		<i>Au</i>	
	<i>Energie (eV)</i>	<i>Longueur d'onde (nm)</i>	<i>Energie (eV)</i>	<i>Longueur d'onde (nm)</i>
Vide (1,0)	3,13	396	2,33	533
Eau (1,3)	3,22	385	2,36	525
SiO ₂ (1,4)	3,15	394	2,33	532
TiO ₂ (2,7)	2,07	599	1,78	696

Tableau I.5 : Quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux [125].

I.B.5.2. Confinement quantique

Les effets de confinement quantique apparaissent lorsque les tailles des nanocristaux sont très petites c'est-à-dire comparables à la longueur d'onde des électrons dans le matériau (on parle du confinement quantique lorsque la taille du composant devient très petite, de l'ordre du rayon d'un exciton dans un matériau massif (rayon de l'exciton de Bohr), soit moins de 20 nm). Dans ce cas les déplacements des électrons ou des trous d'un semiconducteur sont limités dans une ou plusieurs dimensions. C'est ainsi que les nanocristaux de semiconducteur constituent des puits de potentiel tridimensionnel pour les électrons. Une des conséquences du confinement électronique est la discrétisation de la structure électronique de ces matériaux. Donc, les propriétés optiques linéaires et non-linéaires sont fortement modifiées par rapport à celles du semiconducteur massif ayant la même composition chimique.

Dans le cas d'une nanoparticule métallique, dont les dimensions spécifiques sont de l'ordre de quelques nanomètres, les propriétés optiques du matériau seront fort influencées par les effets

de taille ; on aura donc deux processus qui vont exercer un fort impact sur la susceptibilité électronique et donc sur la fonction diélectrique ; le premier processus est les collisions entre les électrons et la surface de la nanoparticule et le deuxième processus est la discrétisation des niveaux énergétiques de la bande de conduction [125] .

La fonction diélectrique est la somme de deux contributions; la contribution intrabande $\epsilon_s(\omega)$ et la contribution interbande, cette dernière est presque indépendante de la taille de la nanoparticule pour des diamètres supérieurs à 1nm [122, 123], contrairement à la contribution intrabande qui est dépendante de la taille. Il est toujours possible, dans le cas présent, d'obtenir une expression similaire à l'équation suivante [125] :

$$\epsilon_s(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \quad (\text{Eq I.9})$$

Dans l'équation (Eq I.9), pour que la constante diélectrique soit dépendante de la taille de la nanoparticule il faudrait introduire un terme additionnel à la constante d'amortissement (γ_0) qui doit être dépendant du diamètre D de la nanoparticule, donc on aura [125] :

$$\epsilon_s(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma(\omega, D)} \quad (\text{Eq I.10})$$

D'où :

$$\gamma(\omega, D) = \gamma_0 + g_s(\omega) \frac{2v_F}{D} \quad (\text{Eq I.11})$$

Où v_F est la vitesse de Fermi (constante suivant le métal) et $g_s(\omega) \approx 1$, coefficient variant légèrement avec ω [124]. Le terme $g_s(\omega) \frac{2v_F}{D}$ représente l'amortissement dû à la réduction de la taille (collision avec la surface).

I.B.5.3. Propriétés magnétiques des nanoparticules, lois d'échelles: rayon, domaine et super-paramagnétisme

Lorsque les dimensions d'un matériau deviennent très petites, ses propriétés magnétiques seront fortement modifiées car ses dimensions deviendront égales ou inférieures à certaines dimensions critiques [113].

En considérant d'abord que les propriétés des matériaux sont identiques à celles du solide massif, il est possible de distinguer différents types de comportement magnétique dans les nanoparticules en fonction de leur rayon [111-113] comme le montre la figure I.30.

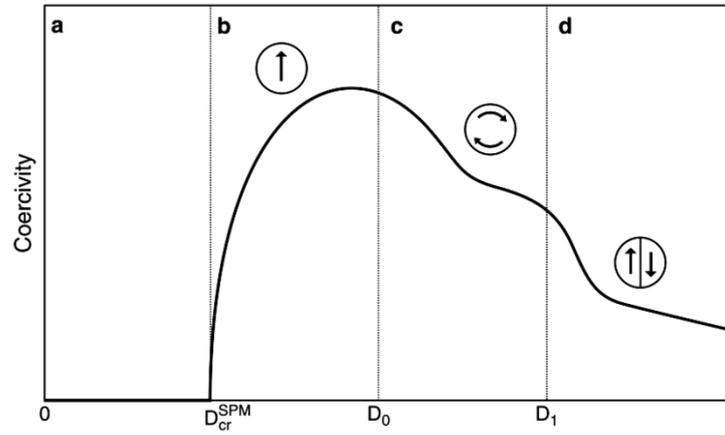


Figure 1.30 : Coercivité et domaines en fonction du diamètre des particules montrant quatre régimes: a) superparamagnétique, b) ferromagnétique monodomaine, c) état de vortex, d) multidomaines [113].

Les très grandes particules seront multidomaines comme pour le solide massif et deviendront monodomaines lorsque leurs diamètres seront faibles. Dans ce cas l'énergie ne sera pas suffisante pour générer une paroi de domaine dans la nanoparticule. Les matériaux dont la dureté est faible pourront transiger par un état intermédiaire de vortex dans lequel les spins s'aligneront circulairement autour d'un axe fixe afin de minimiser le champ [113]. Cet état ne sera pas observée dans les matériaux durs, car l'énergie d'anisotropie sera plus importante et forcera l'aimantation à rester orientée selon certains axes cristallins. Les valeurs critiques de transition de régimes ont été déterminées dans la littérature [113, 114] pour des particules sphériques avec une anisotropie uniaxiale :

$$D_0 = 7,211 \sqrt{\frac{2A_{ex}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (Eq\ I.12)$$

$$D_1 = \frac{9,0584}{1 - 2,8075 \left(\frac{2K}{\mu_0 M_s^2} \right)} \sqrt{\frac{2A_{ex}}{\mu_0 M_s^2}} \quad (Eq\ I.13)$$

$$D_2 = \frac{9\pi \sqrt{\frac{2K}{\mu_0 M_s^2} + 4\sigma}}{\sqrt{2}(3\sigma - 2)} \quad (Eq\ I.14)$$

Avec $\sigma = 0,785398$, A_{ex} est la constante d'échange (J/m), K est la constante d'anisotropie uniaxiale (J/m³), M_s l'aimantation à saturation (A/m), μ_0 la perméabilité magnétique, D_0 est le diamètre critique à domaine unique, D_1 le diamètre critique pour la transition de la configuration vortex à la configuration multi-domaines, pour un matériau magnétique doux et D_2 le diamètre critique de passage de l'état monodomaine à multidomaine pour les matériaux durs.

Puisque l'énergie d'anisotropie (KV) de la particule est faible comparativement à l'énergie thermique, en dessous du diamètre critique D_{cr}^{SPM} , la particule aura un champ coercitif nul [111-113]. Il y aura donc des transitions thermiquement activées qui chercheront à désaimanter le système. Celui-ci sera donc caractérisé par un temps de relaxation vers un état d'aimantation nul:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (Eq\ I.15)$$

D'où V représente le volume de la particule et τ_0 l'inverse de la fréquence d'essai de renversement de l'aimantation (typiquement entre 10^{-12} et 10^{-9} secondes). Compte tenu de ces renversements, le champ coercitif est nul car l'aimantation ne conserve pas son orientation en absence d'un champ externe ; on parle alors d'un matériau superparamagnétique. Le diamètre critique de transition à l'état superparamagnétique est généralement déterminé en utilisant $\tau=100s$ et $\tau_0=10^{-9}s$ et est fonction de la température par [113]:

$$D_{cr}^{SPM} = \left(\frac{6}{\pi} \times \frac{25k_B T}{K}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (Eq\ I.16)$$

Où pour un diamètre fixe, la température de blocage se définit comme [113]:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (Eq\ I.17)$$

Le moment magnétique d'une nanoparticule peut alors changer librement d'orientation tout en conservant ses moments atomiques mutuellement alignés. Lorsque la nanoparticule est dans un état superparamagnétique, l'aimantation en fonction du champ appliqué suivra alors l'équation de Langevin en considérant non pas les moments atomiques mais le moment total (μ_{Tot}) de la particule qui peut s'orienter librement dans l'espace [113].

I.B.6. Applications des nanoparticules

Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules, situées à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massif en plus de la capacité de contrôler leur composition et leur structure à l'échelle nanométrique donnent aux nanoparticules une diversité d'applications dans de nombreux domaines. Ici, on ne va pas détailler sur ce sujet, mais on va citer seulement trois domaines d'application des nanoparticules.

I.B.6.1. Applications des nanoparticules en catalyse

L'application la plus importante des nanoparticules métalliques est la catalyse. Ces nanomatériaux solubles en milieu aqueux ou organiques présentent une réactivité de surface, cette caractéristique offre des propriétés intermédiaires entre les catalyseurs hétérogènes et homogènes. De plus, les tailles très petites des nanoparticules qui sont comprises entre 1nm et 10nm leur confèrent une surface spécifique très importante et donc potentiellement un nombre de sites actifs élevé disponibles pour la transformation de substrats. Leur haute sélectivité peut être modulée par le choix des agents stabilisants présents à leur surface.

I.B.6.2. Applications des nanoparticules magnétiques

Grace aux effets de taille les nanoparticules magnétiques trouvent leurs applications dans plusieurs domaines tels que les fluides magnétiques [130] et les mémoires de haute densité, qui nécessitent des nanoparticules ferromagnétiques à température ambiante et de très forte anisotropie afin de conserver l'information. Comme on a dit, au paragraphe (§ I.B.5.3), pour que les nanoparticules demeurent ferromagnétiques à température ambiante, il faut que leurs tailles soient inférieures à une taille critique. En dessous de cette taille critique les nanoparticules ont un comportement superparamagnétique. Notons que les plus fortes anisotropies magnétocristalline ont été obtenues dans des alliages CoPt et FePt [129].

On cite ici un exemple intéressant concernant la synthèse de nanoparticules, c'est l'élaboration de FePt ferromagnétiques assemblées en super-réseaux avec des distances interparticules ajustables. Cette élaboration a été effectuée par l'équipe de S. Sun et C. B. Murray [115]. Pour des particules sphériques et de même taille, les super-réseaux les plus denses sont du type cfc ou hc, par analogie avec les structures cristallines. L'assemblage des particules peut se faire lors de la synthèse ou par un post-traitement, par exemple en optimisant les conditions de dépôt.

I.B.6.3. Applications optiques des nanoparticules métalliques

Comme on a dit antérieurement dans ce chapitre (§ I.B.5.1.1) que lorsqu'on soumit les nanoparticules des métaux à un champ électromagnétique, on aura une résonance de leurs électrons de conduction, conduisant ainsi à la création d'un champ électrique local. Cet effet, appelé « résonance plasmon de surface » a tendance à exacerber toutes les propriétés optiques des entités situées dans l'environnement proche de ces nanoparticules. On trouve l'application de l'effet de « résonance plasmon de surface » dans les détecteurs biologiques immunitaires. On a

aussi autres applications des nanoparticules métalliques ; comme l'éclairage, les afficheurs, les pigments ou les objets phosphorescents, la détection de rayons X, le marquage anti-contrefaçon, les traceurs médicaux et la détection de réactions cellulaires in vivo et in vitro.

I.B.7. Conclusion

En plus de leurs propriétés physicochimiques remarquables les liquides ioniques offrent la possibilité d'ajuster leurs propriétés selon l'application désirée, ce qui est un avantage en faveur de ces sels. Si, pour en fabriquer un électrolyte hybride, on associe à ces sels des nanostructures, eux aussi connues par leurs propriétés physiques très intéressantes, ça sera un objectif très intéressant, et pour le réaliser il faudrait tirer parti des meilleures caractéristiques des deux composés, les ILs et les NPs, et aussi déchiffrer les mécanismes de synthèse des composites constitués de ces deux espèces. Nous avons apporté, dans ce chapitre, les points les plus importants concernant les ILs et les NPs. Ultérieurement, au chapitre IV, nous allons tenter de déchiffrer quelques points à propos les mécanismes de formation d'un électrolyte hybride à base de liquide ionique dicationique et de nanoparticules de ZnO. Nous allons aussi essayer, en caractérisant cet électrolyte hybride par des différentes méthodes, de voir les améliorations apportées par la combinaison (NPs avec IL) aux propriétés de l'électrolyte hybride.

Références du premier chapitre

- [1] P. Walden, « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, vol. 1800, 1914.
- [2] J. S. Wilkes, « A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents », *Green Chemistry*, vol. 4, n° 2, p. 73–80, 2002.
- [3] G. Chatel, « Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines: combinaison synergique plus éco-compatible », PhD Thesis, Grenoble, p. 58-61, 2012.
- [4] J. Harmand, « Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques », PhD Thesis, Metz, p. 14, 2008.
- [5] F. H. Hurley et T. P. Wier, « Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 98, n° 5, p. 203–206, 1951.
- [6] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons, p. 7-19 & 69, 2008.
- [7] B. Aoun, « Liquides ioniques: structure et dynamique. », PhD Thesis, Université d'Orléans, p. 25, 2010.
- [8] J. Èaja, T. D. J. Dunstan, H. A. Dyar, H. Krall, et V. Katovi'a e, « Ionic Liquids as Electrolyte in Lithium-ion Batteries: Imidazolium and Pyrazolium Tetrafluoroborate in LiMn2O4/Metal Oxide Cells ».
- [9] C. C. Yang et C. P. Chang, « Aluminum Electrodeposition from Room Temperature Molten AlCl₃-BPC Salt Bath », *Journal of Marine Science and Technology*, vol. 1, n° 1, p. 31–37, 1993.
- [10] R. J. Gale, B. Gilbert, et R. A. Osteryoung, « Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures », *Inorganic Chemistry*, vol. 17, n° 10, p. 2728–2729, 1978.
- [11] J. C. Nardi, C. L. Hussey, et L. A. King, *AlCl₃ 1-alkyl pyridinium chloride room temperature electrolytes*. Patent: US4122245, 1978.
- [12] G. Cravotto, E. C. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévêque, J. Estager, et W. Bonrath, « Preparation of second generation ionic liquids by efficient solvent-free alkylation of N-heterocycles with chloroalkanes », *Molecules*, vol. 13, n° 1, p. 149–156, 2008.
- [13] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 13, p. 965–967, 1992.
- [14] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 1168–1178, 1996.

- [15] K. E. Gutowski et E. J. Maginn, « Amine-functionalized task-specific ionic liquids: a mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO₂ from molecular simulation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n° 44, p. 14690–14704, 2008.
- [16] H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen, et A. C. Buchanan Iii, « Separation of fission products based on ionic liquids: Task-specific ionic liquids containing an aza-crown ether fragment », *Journal of alloys and compounds*, vol. 418, n° 1-2, p. 195–199, 2006.
- [17] M.-C. Tseng, M.-J. Tseng, et Y.-H. Chu, « Affinity ionic liquid », *Chemical Communications*, n° 48, p. 7503–7505, 2009.
- [18] H. Itoh, K. Naka, et Y. Chujo, « Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 10, p. 3026–3027, 2004.
- [19] Z. Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Organometallic complexes derived from alkyne-functionalized imidazolium salts », *Organometallics*, vol. 23, n° 7, p. 1622–1628, 2004.
- [20] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: synthesis, characterization, and their application in carbon- carbon coupling reactions », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 48, p. 15876–15882, 2004.
- [21] O. N. Van Buu, A. Aupoix, et G. Vo-Thanh, « Synthesis of novel chiral imidazolium-based ionic liquids derived from isosorbide and their applications in asymmetric aza Diels–Alder reaction », *Tetrahedron*, vol. 65, n° 11, p. 2260–2265, 2009.
- [22] K. Fukumoto et H. Ohno, « Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids », *Chemical Communications*, n° 29, p. 3081–3083, 2006.
- [23] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, et M. Forsyth, « Lewis base ionic liquids », *Chemical Communications*, n° 18, p. 1905–1917, 2006.
- [24] Y. J. Kim et R. S. Varma, « Tetrahaloindate (III)-based ionic liquids in the coupling reaction of carbon dioxide and epoxides to generate cyclic carbonates: H-bonding and mechanistic studies », *The Journal of organic chemistry*, vol. 70, n° 20, p. 7882–7891, 2005.
- [25] A. E. Visser *et al.*, « Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions », *Chemical Communications*, n° 1, p. 135–136, 2001.
- [26] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, et M. Forsyth, « Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n° 20, p. 4164–4170, 1999.

- [27] J. H. Davis Jr et K. J. Forrester, « Thiazolium-ion based organic ionic liquids (OILs). 1, 2 Novel OILs which promote the benzoin condensation », *Tetrahedron Letters*, vol. 40, n° 9, p. 1621–1622, 1999.
- [28] J. Sun, D. R. MacFarlane, et M. Forsyth, « A new family of ionic liquids based on the 1-alkyl-2-methyl pyrrolinium cation », *Electrochimica acta*, vol. 48, n° 12, p. 1707–1711, 2003.
- [29] Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, et J. M. Shreeve, « Guanidinium-based ionic liquids », *Inorganic chemistry*, vol. 44, n° 6, p. 1704–1712, 2005.
- [30] K. R. Seddon, A. Stark, et M.-J. Torres, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, n° 12, p. 2275–2287, 2000.
- [31] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, et R. G. Compton, « Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, n° 12, p. 2884–2891, 2008.
- [32] A. E. Visser, J. D. Holbrey, et R. D. Rogers, « Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid–liquid separations », *Chemical Communications*, n° 23, p. 2484–2485, 2001.
- [33] J. M. Pringle *et al.*, « The effect of anion fluorination in ionic liquids—physical properties of a range of bis (methanesulfonyl) amide salts », *New journal of chemistry*, vol. 27, n° 10, p. 1504–1510, 2003.
- [34] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
- [35] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, et K. R. Seddon, « Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, n° 12, p. 2627–2636, 1998.
- [36] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, et R. D. Rogers, « Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation », *Green chemistry*, vol. 3, n° 4, p. 156–164, 2001.
- [37] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. Aki, et J. F. Brennecke, « Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 49, n° 4, p. 954–964, 2004.
- [38] Y. A. Sanmamed, P. Navia, D. González-Salgado, J. Troncoso, et L. Romaní, « Pressure and temperature dependence of isobaric heat capacity for [Emim][BF₄],[Bmim][BF₄],[Hmim][BF₄], and [Omim][BF₄] », *Journal of Chemical &*

- Engineering Data*, vol. 55, n° 2, p. 600–604, 2009.
- [39] R. D. Rogers, J. F. Brennecke, et K. R. Seddon, *Ionic liquids IV: not just solvents anymore*. American Chemical Society, p. 285, 2007.
- [40] F. Endres et S. Z. El Abedin, « Air and water stable ionic liquids in physical chemistry », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, n° 18, p. 2101–2116, 2006.
- [41] L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O'Mahony, E. I. Rogers, et D. S. Silvester, « Voltammetry in room temperature ionic liquids: comparisons and contrasts with conventional electrochemical solvents. », *Chemistry—An Asian Journal*, vol. 5, n° 2, p. 202–230, 2010.
- [42] M. Koel, *Ionic liquids in chemical analysis*. CRC press, p. 4-6 & 26-28, 2008.
- [43] C. Chiappe et D. Pieraccini, « Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity », *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 275–297, 2005.
- [44] S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids », *ChemPhysChem*, vol. 3, n° 2, p. 161–166, 2002.
- [45] P. J. Carvalho, T. Regueira, L. M. Santos, J. Fernandez, et J. A. Coutinho, « Effect of water on the viscosities and densities of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide and 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethane at atmospheric pressure », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, n° 2, p. 645–652, 2009.
- [46] H. Jin *et al.*, « Physical properties of ionic liquids consisting of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation with various anions and the bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anion with various cations », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, n° 1, p. 81–92, 2008.
- [47] W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman, et C. A. Angell, « Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 42, p. 11749–11756, 2003.
- [48] Y. François, K. Zhang, A. Varenne, et P. Gareil, « New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid–molecular solvent mixtures », *Analytica chimica acta*, vol. 562, n° 2, p. 164–170, 2006.
- [49] K. N. Marsh, J. A. Boxall, et R. Lichtenthaler, « Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219, n° 1, p. 93–98, 2004.
- [50] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, et R. D. Rogers, « Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction », *Chemical Communications*, n° 16, p. 1765–1766, 1998.

- [51] H. Olivier-Bourbigou et L. Magna, « Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182, p. 419–437, 2002.
- [52] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, et M. Watanabe, « Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 13, p. 6103–6110, 2005.
- [53] L. M. Galán Sánchez, « Functionalized ionic liquids: absorption solvents for carbon dioxide and olefin separation », p. 34 & 35, 2008.
- [54] R. Hagiwara et Y. Ito, « Room temperature ionic liquids of alkyylimidazolium cations and fluoroanions », *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 105, n° 2, p. 221–227, 2000.
- [55] Y. Francois, « Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC », PhD Thesis, Chimie ParisTech, 2006.
- [56] C. F. Poole, « Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids », *Journal of chromatography A*, vol. 1037, n° 1-2, p. 49–82, 2004.
- [57] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 23, p. 5192–5200, 2001.
- [58] K. S. Suslick, « Sonochemistry », *science*, vol. 247, n° 4949, p. 1439–1445, 1990.
- [59] B. C. Ranu et R. Jana, « Direct Halogenation of Alcohols and Their Derivatives with tert-Butyl Halides in the Ionic Liquid [pmIm] Br under Sonication Conditions—A Novel, Efficient and Green Methodology », *European journal of organic chemistry*, vol. 2005, n° 4, p. 755–758, 2005.
- [60] P. M. Kanthale, M. Ashokkumar, et F. Grieser, « Estimation of cavitation bubble temperatures in an ionic liquid », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 50, p. 18461–18463, 2007.
- [61] J. D. Oxley, T. Prozorov, et K. S. Suslick, « Sonochemistry and sonoluminescence of room-temperature ionic liquids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n° 37, p. 11138–11139, 2003.
- [62] V. Gauchot, « Sels d'imidazolium avec des anions catalytiques: vers le développement de nouveaux catalyseurs bio-hybrides actifs en milieu liquide ionique », 2014.
- [63] M. J. Earle, S. P. Katdare, et K. R. Seddon, « Paradigm confirmed: the first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions », *Organic letters*, vol. 6, n° 5, p. 707–710, 2004.

- [64] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 8, p. 2071–2084, 1999.
- [65] V. Lecocq *et al.*, « Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂ », *New journal of chemistry*, vol. 29, n° 5, p. 700–706, 2005.
- [66] A. Abbott, « Electrochemistry in media of low dielectric constant », *Chemical Society Reviews*, vol. 22, n° 6, p. 435–440, 1993.
- [67] C. Dagueneat et P. J. Dyson, « Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: implications for catalyst design and the effect of cosolvents », *Organometallics*, vol. 23, n° 26, p. 6080–6083, 2004.
- [68] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, et J.-M. Basset, « The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol », *Organometallics*, vol. 22, n° 22, p. 4418–4425, 2003.
- [69] T. Gutel, « Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique », PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [70] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, et R. Wareing, « A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors », *Green Chemistry*, vol. 3, n° 1, p. 33–36, 2001.
- [71] I. Billard *et al.*, « Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate », *Inorganic chemistry*, vol. 42, n° 5, p. 1726–1733, 2003.
- [72] D. Berthier *et al.*, « Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids », *Analyst*, vol. 129, n° 12, p. 1257–1261, 2004.
- [73] L. S. Ott et R. G. Finke, « Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: a critical review of ranking methods and putative stabilizers », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 251, n° 9-10, p. 1075–1100, 2007.
- [74] R. G. Finke, « In Transition-Metal Nanoclusters (Ed. DL Feldheim, CA Foss Jr.) Marcel Dekker », *New York*, p. 17–54, 2002.
- [75] A. Roucoux, J. Schulz, et H. Patin, « Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? », *Chemical reviews*, vol. 102, n° 10, p. 3757–3778, 2002.
- [76] T. Graham, « X. Liquid diffusion applied to analysis », *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, vol. 151, p. 183–224, 1861.
- [77] M. Faraday, « Experimental relations of gold (and other metals) to light./9A24A 51 243 35E831 AC3 8 185 3 30 2D 2 147 », *145v181*, 1857.

- [78] J. D. Aiken III et R. G. Finke, « A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 145, n° 1-2, p. 1–44, 1999.
- [79] M. A. El-Sayed, « Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes », *Accounts of chemical research*, vol. 34, n° 4, p. 257–264, 2001.
- [80] M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, et K. Ishikawa, « Effect of reducible properties of temperature, rate of strain, and filler content on the tensile yield stress of nylon 6 composites filled with ultrafine particles », *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 22, n° 4, p. 601–618, 1983.
- [81] R. A. Vaia et E. P. Giannelis, « Polymer nanocomposites: status and opportunities », *MRS bulletin*, vol. 26, n° 5, p. 394–401, 2001.
- [82] N. Toshima et T. Yonezawa, « Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications », *New Journal of Chemistry*, vol. 22, n° 11, p. 1179–1201, 1998.
- [83] J. Turkevich, P. C. Stevenson, et J. Hillier, « A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold », *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, p. 55–75, 1951.
- [84] J. Turkevich et G. Kim, « Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size », *Science*, vol. 169, n° 3948, p. 873–879, 1970.
- [85] B. V. Enustun et J. Turkevich, « Coagulation of colloidal gold », *Journal of the American chemical society*, vol. 85, n° 21, p. 3317–3328, 1963.
- [86] M. Michaelis et A. Henglein, « Reduction of palladium (II) in aqueous solution: stabilization and reactions of an intermediate cluster and palladium colloid formation », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, n° 11, p. 4719–4724, 1992.
- [87] J. Rothe, J. Hormes, H. Bönnemann, W. Brijoux, et K. Siepen, « In situ X-ray absorption spectroscopy investigation during the formation of colloidal copper », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, n° 24, p. 6019–6023, 1998.
- [88] H. Bönnemann et R. M. Richards, « Nanoscopic metal particles- synthetic methods and potential applications », *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2001, n° 10, p. 2455–2480, 2001.
- [89] M. A. Watzky et R. G. Finke, « Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, n° 43, p. 10382–10400, 1997.
- [90] J. A. Widegren, J. D. Aiken, S. Özkar, et R. G. Finke, « Additional investigations of a new kinetic method to follow transition-metal nanocluster formation, including the discovery

- of heterolytic hydrogen activation in nanocluster nucleation reactions », *Chemistry of materials*, vol. 13, n° 2, p. 312–324, 2001.
- [91] B. J. Hornstein et R. G. Finke, « Transition-metal nanocluster kinetic and mechanistic studies emphasizing nanocluster agglomeration: Demonstration of a kinetic method that allows monitoring of all three phases of nanocluster formation and aging », *Chemistry of materials*, vol. 16, n° 1, p. 139–150, 2004.
- [92] S. ZARGOU, « ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES PAR LA METHODE CITRATE: FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATION », PhD Thesis, p. 7, 2012.
- [93] C. Besson, E. E. Finney, et R. G. Finke, « Nanocluster nucleation, growth, and then agglomeration kinetic and mechanistic studies: a more general, four-step mechanism involving double autocatalysis », *Chemistry of materials*, vol. 17, n° 20, p. 4925–4938, 2005.
- [94] C. Besson, E. E. Finney, et R. G. Finke, « A mechanism for transition-metal nanoparticle self-assembly », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 22, p. 8179–8184, 2005.
- [95] L. D. Pachón et G. Rothenberg, « Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue », *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 22, n° 6, p. 288–299, 2008.
- [96] L. Lewis, « Chemical catalysis by colloids and clusters », *Chemical Reviews*, vol. 93, n° 8, p. 2693–2730, 1993.
- [97] G. Schmid *et al.*, « Ligand-stabilized giant palladium clusters: promising candidates in heterogeneous catalysis », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, n° 5, p. 2046–2048, 1993.
- [98] M. B. Cortie, « The weird world of nanoscale gold », *Gold Bulletin*, vol. 37, n° 1-2, p. 12–19, 2004.
- [99] B. R. Cuenya, « Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 12, p. 3127–3150, 2010.
- [100] K. Kinoshita, « Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis », in *Modern aspects of electrochemistry*, Springer, 1982, p. 557–637.
- [101] Q. S. Mei et K. Lu, « Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals », *Progress in Materials Science*, vol. 52, n° 8, p. 1175–1262, 2007.
- [102] C. Q. Sun, « Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency », *Progress in solid state chemistry*, vol. 35, n° 1, p. 1–159, 2007.
- [103] P. Pawlow, « Ober die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers (Zusatz.) », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 65, n° 1, p. 545–

- 548, 1909.
- [104] N. Semagina et L. Kiwi-Minsker, « Recent advances in the liquid-phase synthesis of metal nanostructures with controlled shape and size for catalysis », *Catalysis Reviews*, vol. 51, n° 2, p. 147–217, 2009.
- [105] M. Haruta, « Size-and support-dependency in the catalysis of gold », *Catalysis today*, vol. 36, n° 1, p. 153–166, 1997.
- [106] M. Valden, X. Lai, et D. W. Goodman, « Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties », *science*, vol. 281, n° 5383, p. 1647–1650, 1998.
- [107] M. Subhramannia et V. K. Pillai, « Shape-dependent electrocatalytic activity of platinum nanostructures », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, n° 48, p. 5858–5870, 2008.
- [108] R. Narayanan et M. A. El-Sayed, *Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability*. ACS Publications, p. 12663-12676, 2005.
- [109] J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, et J. M. Feliu, « Shape dependent electrocatalysis », *Annual Reports Section" C"(Physical Chemistry)*, vol. 107, p. 263–297, 2011.
- [110] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, et G. C. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*. ACS Publications, p. 668–677, 2003.
- [111] B. D. Cullity et C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, p. 320, 2011.
- [112] J. M. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, p. 264-304, 2010.
- [113] A. P. Guimarães, « Magnetism of Small Particles », in *Principles of Nanomagnetism*, Springer, p. 71-124, 2017.
- [114] W. F. Brown Jr, « The fundamental theorem of fine-ferromagnetic-particle theory », *Journal of Applied Physics*, vol. 39, n° 2, p. 993–994, 1968.
- [115] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, et A. Moser, « Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices », *science*, vol. 287, n° 5460, p. 1989–1992, 2000.
- [116] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, et R. D. Rogers, « Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 4, p. 361–363, 2003.
- [117] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, et R. D. Rogers, « Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures », *Chemical*

- Communications*, n° 4, p. 476–477, 2003.
- [118] S. Saha et H. Hamaguchi, « Effect of water on the molecular structure and arrangement of nitrile-functionalized ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 6, p. 2777–2781, 2006.
- [119] A. Getsis et A.-V. Mudring, « Imidazolium based ionic liquid crystals: structure, photophysical and thermal behaviour of [Cnmim] Br· xH₂O (n= 12, 14; x= 0, 1) », *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, vol. 43, n° 11, p. 1187–1196, 2008.
- [120] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, et D. Payne, *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. Springer, p. 305, 2013.
- [121] D. Sanhes, « Nouveaux ligands dihydroanthracene vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux », PhD Thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, p. 12-15,19, 21, 133 & 140, 2008.
- [122] U. Kreibig et M. Vollmer, « Theoretical considerations », in *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, 1995, p. 13–201.
- [123] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, p. 139, 2008.
- [124] O. Jepsen, D. Glötzl, et A. R. Mackintosh, « Potentials, band structures, and Fermi surfaces in the noble metals », *Physical Review B*, vol. 23, n° 6, p. 2684, 1981.
- [125] É. Nardou, « Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour l'amplification Raman », PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, p. 21-23, 2011.
- [126] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. Wiley, p. 495, 1999.
- [127] A. Desforges, « Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse: application à la catalyse », PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, p. 42, 2004.
- [128] M.-C. Fromen, « Etude expérimentale et modélisation de la structure de nanoparticules magnétiques: des particules isolées aux assemblages », PhD Thesis, INSA de Toulouse, p. 10, 2003.
- [129] Y. Dahmane, « Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés », PhD Thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, p. 10 & 20, 2007.
- [130] M. Pauly, « Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport », PhD Thesis, Strasbourg, p. 3, 1900.

- [131] A.-L. Revelli, « Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement », PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, p.17, 2010.
- [132] J. Szymczak, « Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage », PhD Thesis, Université de Lorraine, p. 26, 2013.

Chapitre II :

Électrolytes hybrides à base de liquide ionique et de nanoparticules

II.1. Introduction

Les batteries secondaires contenant le métal lithium (Li) comme anode, fournissent des densités énergétiques théoriques élevées pour le stockage d'énergie électrique [1]. Le plus souvent, les électrolytes utilisés ne conviennent pas à une utilisation avec une anode au lithium métallique car ils sont instables sous les potentiels des cellules typiques et ils ne font rien pour arrêter la croissance de dendrites de lithium pendant les cycles répétés de chargement-déchargement [2], la formation de dendrites peut entraîner des courts-circuits et une incontrôlable hausse de la température, ce qui représente un problème fondamental pour la sécurité et la fiabilité des batteries secondaires contenant le lithium métallique comme anode. La solution robuste de ce problème, représente un but de longue durée dans le domaine de recherche scientifique. Pour réaliser ce but, les électrolytes polymériques solides, qui sont très efficaces en la réduction de la croissance de dendrites, ont été étudiés extensivement, sous forme pure ou comme des composites [3, 4]. Le conducteur ionique solide largement utilisé et intensément étudié est l'oxyde de polyéthylène (PEO), ce conducteur est cristallin et il expose des conductivités ioniques faibles à température ambiante [5]. Plusieurs stratégies ont été proposées dans la littérature pour améliorer la conductivité ionique et les propriétés mécaniques du PEO [2,5-7].

L'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes dans les dispositifs de stockage d'énergie a longtemps été appréciée [8-10]. Les liquides ioniques offrent plusieurs propriétés intéressantes, y compris une pression de vapeur ultrabasse, une stabilité thermique élevée [11], une haute conductivité ionique et une large stabilité redox [12], qui les rendent attractifs comme électrolytes. Mais, les inconvénients de ces sels c'est sont leurs faibles nombres de transferts d'ions de lithium, leur faible performance mécanique, en plus ces sels sont inefficaces en l'arrestation de la croissance de dendrites dans les batteries de lithium métallique [13]. Mais il reste que les liquides ioniques représentent une famille de solvants moins nuisibles pour l'environnement que les solvants « classiques » et ils offrent aussi la possibilité de synthétiser une énorme variété de liquides avec des propriétés adaptés pour des applications envisagées. Il est essentiel d'établir des relations structure-propriétés basées sur une compréhension de leur physicochimie. Cette compréhension au niveau moléculaire des propriétés des liquides ioniques est un domaine de recherche très actif.

La fabrication d'un électrolyte hybride à base de liquides ioniques et de nanoparticules offre potentiellement une voie simple, et polyvalente vers, simultanément, la préservation des

qualités des deux composés et l'élimination de leurs défauts. Comme, précisément, la possibilité d'une forte stabilisation des nanoparticules dans un milieu de liquide ionique.

Particulièrement, les mécanismes de formation et de stabilisation spontanée de nano-objets dans les liquides ioniques ne sont pas encore totalement compris. Le professeur Agilio Pádua et le docteur Alfonso Pensado de l'équipe du laboratoire de thermodynamique et interactions moléculaires (CNRS/Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand) viennent de réussir à expliquer les mécanismes de stabilisation et de solvation d'objets métalliques de taille nanométrique dans des liquides ioniques [14]. Pour cela, ils ont mis en œuvre des calculs utilisant des méthodes de chimie théorique pour construire un modèle d'interaction entre la nanoparticule métallique et les ions du solvant. Le comportement de nanoparticules d'environ 2nm de diamètre (200 à 300 atomes de ruthénium) solvatées par environ 1600 ions du liquide ionique, a ensuite pu être ainsi étudié en utilisant des simulations de dynamique moléculaire, ce qui est un outil approprié car l'arrangement des ions autour d'une particule de 2nm est difficile à observer expérimentalement. L'obstacle fondamental à la modélisation réside dans la description des interactions entre les métaux et les liquides ioniques, un problème non seulement pour les objets à échelle nanométrique, mais aussi pour les surfaces étendues. L'étude de la structuration du liquide ionique autour de la nanoparticule a démontré que l'origine physicochimique de la stabilité de ces systèmes est de nature différente des mécanismes qui régissent la stabilité des colloïdes en solution aqueuse [14].

Dans ce qui suit de ce chapitre on va essayer, à partir de quelques études faites retirés de la littérature, de montrer l'efficacité de la combinaison entre le liquide ionique et les nanoparticules en l'obtention des électrolytes possédant des propriétés améliorées.

II.2. État de l'art dans le domaine des électrolytes hybrides

Dans la littérature on trouve certaines études concernant une classe de matériaux hybrides organiques-inorganiques préparés en reliant covalentement un cation de type-ammonium à une variété de nanoparticules inorganiques [15]. En variant le contre-ion de l'espèce compacte (comme le chlorure) aux ions volumineux (comme isostérate, oleate et sulfonate) on découvre que les propriétés physiques de ces matériaux peuvent être facilement ajustées pour couvrir un spectre de matériaux qui s'étend de l'état solide jusqu'aux liquides. Liu et al. [16] ont récemment montré qu'une méthodologie semblable peut être employée pour synthétiser des nanocristaux luminescents de ZnO stabilisés par un liquide ionique à base d'ammonium avec une photoluminescence ajustable. Nugent et al. [7] ont étendu ce concept pour fabriquer une famille

d'électrolytes hybrides, comme le glycol de polyéthylène (PEG)-SiO₂ qui a été synthétisé, avec une étape unique, en reliant covalentement le bout d'oligomères PEG fonctionnalisé aux surfaces des nanoparticules de SiO₂.

II.2.1. Électrolytes à base de liquide ionique et de nanostructures de ZrO₂

Surya S. Moganty et son groupe ont synthétisé une nouvelle famille d'électrolytes en reliant les liquides ioniques aux nanostructures de ZrO₂ inorganiques et solides (figure II.1) [17]. Nommés liquide ionique-matériaux ioniques nanostructurés (IL-NIMs) ces électrolytes exposent des fenêtres de stabilité redox exceptionnelles, une stabilité thermique excellente, de bons nombres de transferts d'ions de lithium, une stabilité interfaciale de long durée en présence d'une anode de lithium, et, quand ils sont dopés avec le sel lithium bis(trifluoro-méthylsulfonyl) imide (LiTFSI), ils présentent une conductivité ionique raisonnable.

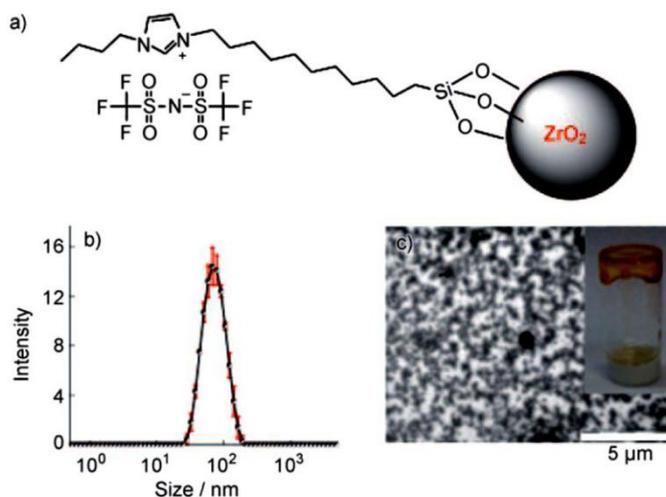


Figure II.1 : a) Le liquide ionique lié aux nanoparticules de zircon. b) La distribution de taille des nanostructures de ZrO₂-IL depuis des mesures de dispersion dynamique de la lumière dans l'acétone. c) image par microscope électronique à transmission de ZrO₂-IL-NIMs contenant LiTFSI; l'image insérée est une photographie de l'électrolyte ZrO₂-IL-NIMs utilisé ultérieurement pour la caractérisation électrochimique et mécanique [17].

En profitant des nanoparticules disponibles et des chimies des liquides ioniques, les IL-NIMs ouvrent une nouvelle voie pour fabriquer de nouveaux électrolytes hybrides avec une stabilité électrochimique, mécanique et thermique exceptionnels, ce qui fait que l'application de ces électrolytes pourrait être très bénéfique dans les batteries secondaires contenant du lithium métallique et du lithium ionique [17].

Les IL-NIMs rapportés par Surya S. Moganty et son groupe [17] ont été fabriqués en liant covalent le liquide ionique à base d'imidazolium aux nanoparticules (ZrO_2) et cela dans une synthèse dans un seul pot. Le précurseur (IL à base d'imidazolium) a été synthétisé en utilisant une procédure rapportée précédemment par le même groupe [17] et les nanoparticules de (ZrO_2) ont été synthétisées en utilisant le procédé modifié de Stöber. Une approche semblable peut être utilisée pour synthétiser des IL-NIMs basés sur d'autres particules d'oxydes métalliques. Les résultats de mesures de diffusion de la lumière (figure II.1 b) montrent que la taille moyenne des particules est de l'ordre de 86 ± 2 nm et que la distribution de taille des particules est étroite. La figure insérée (figure II.1 c) montre que les électrolytes IL-NIMs contenant 1M de LiTFSI sont des liquides semblables à un gel à température ambiante. Les images de ces électrolytes avec la microscopie électronique en transmission (TEM) (figure II.1 c) montrent que ce sont des hybrides composés d'une dense collection de nanostructures [17].

Les résultats de l'analyse gravimétrique thermique (TGA) montrent que les électrolytes IL-NIMs sont thermiquement stables et ils ne se dégradent pas même à des températures qui dépassent $400^\circ C$. Les résultats obtenus de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) indiquent que la température de transition vitreuse (T_g) de IL-NIMs ($-50^\circ C$) est considérablement supérieure à celle du précurseur ($-80^\circ C$), impliquant ainsi que les contraintes fournies par les noyaux de nanoparticules se propagent au liquide ionique. Cela signifie également que l'attachement covalent du IL aux noyaux de nanoparticules de ZrO_2 abaisse la mobilité globale des constituants du IL. L'addition du sel LiTFSI aux IL-NIMs a aussi conduit à une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) de l'électrolyte, un effet similaire on le trouve dans les systèmes PEO [7, 17]

Surya S. Moganty et son groupe ont mesuré les conductivités ioniques du liquide ionique et de IL-NIMs avec et sans 1M de LiTFSI en utilisant la spectroscopie diélectrique pour des différentes températures. La figure (II.2) présente une comparaison des mesures des conductivités ioniques en fonction de la température. L'addition de LiTFSI aux IL augmente sa viscosité, conduisant ainsi à une conductivité ionique plus faible. Cependant, dans le cas de IL-NIMs, l'addition du sel LiTFSI conduit à une augmentation mesurable de la conductivité ionique. À température ambiante, les valeurs de la conductivité ioniques, tant pour les IL-NIMs dopés avec LiTFSI que pour les IL-NIMs, sont comparables à celles des électrolytes polymériques (PEO) [2]. La figure II.2 montre aussi que la dépendance de la température est du type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), caractéristique d'un système de formation de verre typique [17].

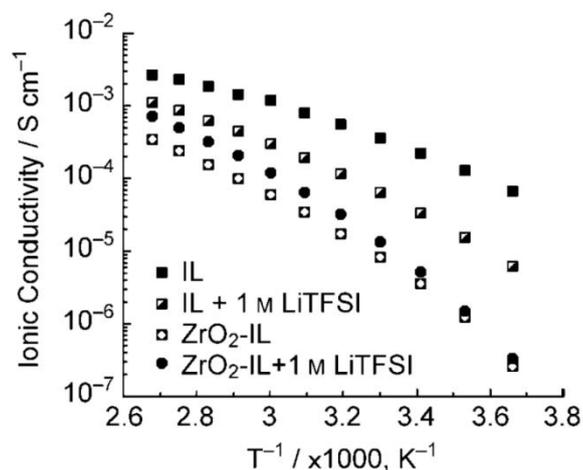


Figure II.2 : La conductivité ionique du liquide ionique et de IL-NIMS en fonction de l'inverse de la température [17].

Un électrolyte idéal pour batterie de lithium devrait être perméable seulement aux ions Li. Cependant, dans des situations pratiques les contributions des contre-ions peuvent être appréciables. Le nombre de transfert d'ions Li (T_{Li^+}) (c'est-à-dire la contribution des ions de lithium à la conduction ionique) des IL-NIMS a été mesuré en imposant une étape de polarisation DC telle que proposée par Bruce et al. [18]. Cette approche donne $T_{Li^+} = 0,35 \pm 0,04$ qui est presque sept fois plus grand que le nombre de transfert pour les électrolytes à base de liquide ionique pur (0,05) [19]. L'amélioration du nombre T_{Li^+} est supposée refléter l'immobilisation des cations du liquide ionique par les noyaux des nanoparticules de ZrO_2 , ce qui réduit considérablement leur contribution dans la conduction ionique [17].

Deux autres exigences importantes pour un électrolyte dans les batteries à base de liquide ionique qui sont la stabilité électrochimique sur la gamme de tension d'intérêt dans les applications et la bonne stabilité interfaciale au voisinage de l'électrode métallique du lithium. La fenêtre de stabilité électrochimique (EW) des IL-NIMS a été déterminée auprès de l'électrode métallique du lithium en utilisant une voltammetrie à balayage linéaire (figure II.3) [17].

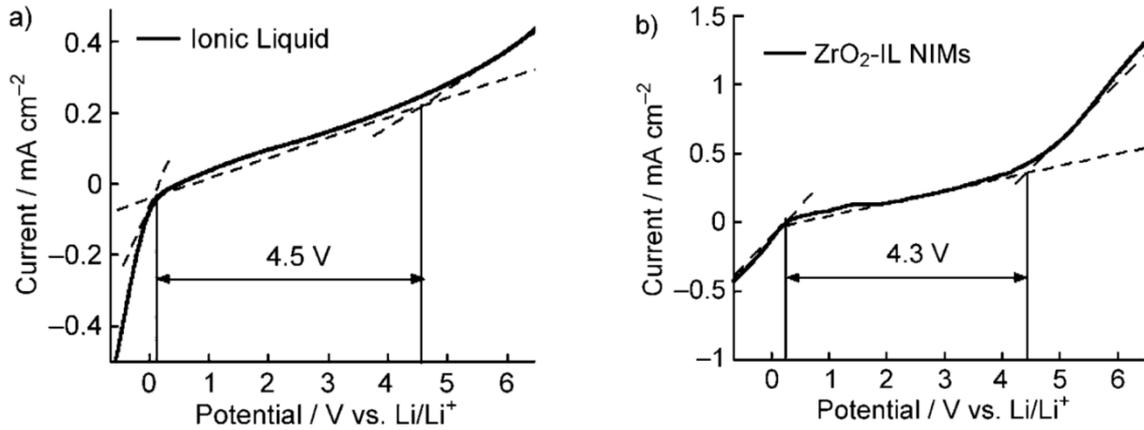


Figure II.3 : Voltammétrie à balayage linéaire pour: a) Li/IL+1M LiTFSI/Li et b) Li/IL-NIMs+ les cellules 1M LiTFSI/Li à température ambiante et avec un tau de scan 1 mVs⁻¹. La fenêtre électrochimique vis-à-vis à l'électrode de lithium métallique est indiquée par un rang de voltage quand les courants de Faraday de processus redox sont négligeables [17].

La région de tension montrant le début de l'oxydation d'anion et la réduction du cation est environ 4,5 V vis-à-vis le lithium pour le liquide ionique (IL) et de 4,3 V pour l'IL-NIMS ce qui indique que l'amélioration du nombre de transfert d'ions Li (T_{Li}⁺) de l'électrolyte IL-NIMS est effectuée sans perte de robustesse électrochimique du liquide ionique [17].

Pour évaluer la stabilité de l'interface Li/IL-NIMs, la résistance interfaciale de l'électrode métallique Li et de l'électrolyte IL-NIMS a été observée au cours d'une période d'un mois, en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure II.4 montre l'évolution des spectres d'impédance, collectées au potentiel de circuit ouvert de la cellule Li/électrolyte + sel Li/Li, en fonction du temps. L'évolution de temps de la résistance interfaciale Li a été estimée en adaptant un circuit électrique équivalent approprié aux spectres d'impédance [17].

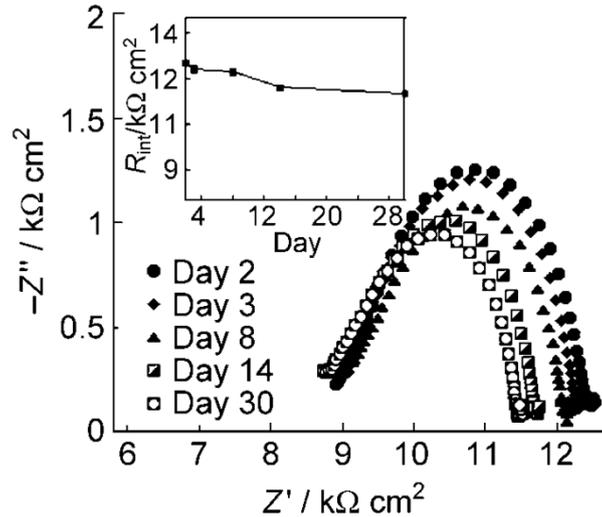


Figure II.4 : Représentations de Nyquist/Cole–Cole du Li/IL-NIMs + cellules symétriques 1m LiTFSI/Li. La dépendance de temps de la résistance interfaciale (R_{int}) entre l'électrolyte IL-NIMs et l'électrode métallique du lithium est montré à la figure insérée [17].

Comme indiqué dans la figure II.4 (inséré), la résistance interfaciale expose peu de changements avec le temps, confirmant ainsi la stabilité d'électrolyte NIMs vers le métal Li. De plus, la stabilité d'interface et la réversibilité des électrolytes IL-NIMs ont été évaluées en utilisant des expériences de décapage-placage du lithium. Pour ces expériences un flux de courant de $1\mu\text{Acm}^{-2}$ a été appliqué à une cellule symétrique Li/électrolyte + sel Li/Li pendant 5 minutes avant l'inversion de la polarité. Il est clairement évident que les profils de tension se stabilisent après cinq cycles et exposent des caractéristiques invariables dans le temps pour 100 cycles semblables aux études d'impédance. Ce résultat confirme la stabilité interfaciale et la réversibilité d'électrolytes ZrO_2 -IL-NIMs vis-à-vis le lithium métallique [17].

En résumé, Surya S. Moganty et son groupe ont montré qu'en attachant densément des liquides ioniques aux nanoparticules il est possible de créer une nouvelle famille d'électrolytes possédants de multiples caractéristiques attractifs pour les applications dans les batteries de lithium. Précisément, ils ont montré que les IL-NIMS basés sur des noyaux du ZrO_2 forment spontanément des milieux poreux possédants ainsi des propriétés mécaniques acceptables, une stabilité thermique excellente, des larges fenêtres de stabilité redox, des bons nombres de transferts d'ions de lithium et des conductivités ioniques modérés. De plus, ils ont montré que ces électrolytes exposent une excellente stabilité interfaciale, invariante avec le temps, vis-à-vis le lithium métallique [17].

II.2.2. L'électrolyte hybride (SiO_2 -IL-TFSI)

Yingying Lu, Surya S. Moganty, Jennifer L. Schaefer et Lynden A. Archer [20], dans leur article intitulé "Ionic liquid-nanoparticle hybrid electrolytes", ont synthétisé une famille d'électrolytes hybrides organique-inorganique à base du liquide ionique 1-méthyl-3-propylimidazolium bis (trifluoromethanesulfone) imide lié covalentement aux nanoparticules de silice (SiO_2 -IL-TFSI). La figure (II.5) illustre le mode opératoire qu'ils ont utilisé pour cette synthèse. Ensuite, ils ont préparé des mélanges de SiO_2 -IL-TFSI avec le sel lithium bis(trifluorométhylsulfonyl) imide (LiTFSI). La figure (II.6) est une représentation schématique de l'un de ces mélanges (SiO_2 -IL-TFSI/LiTFSI) [20].

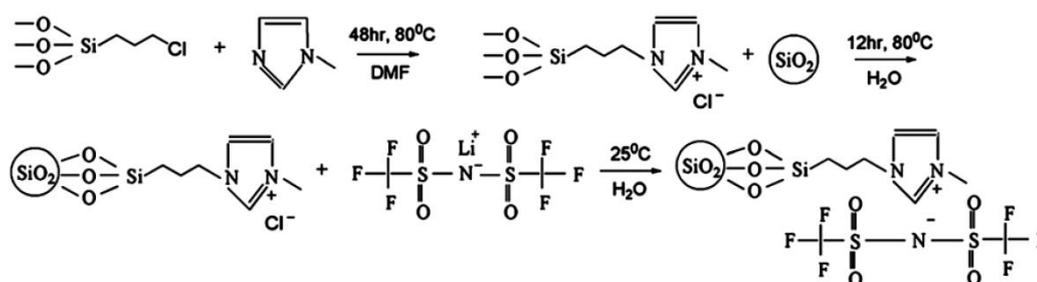


Figure II.5: Mode de synthèse de SiO_2 -IL-TFSI [20].

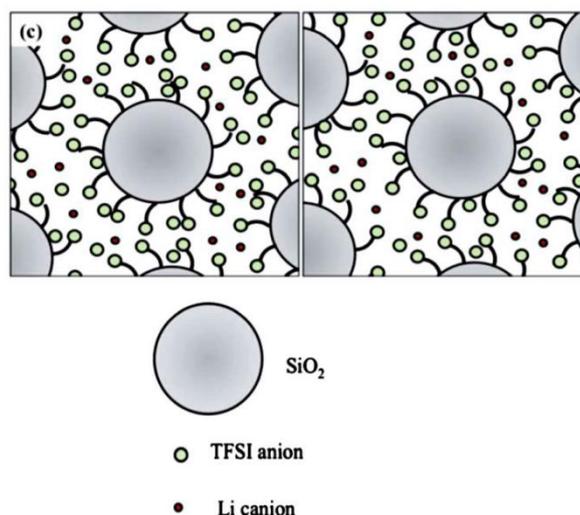


Figure II.6 : Schéma de la distribution des ions dans les électrolytes SiO_2 -IL-TFSI/LiTFSI illustrant la dissociation des ions induite par les particules. Les surfaces de particules immobiles ou les cations attachés à la surface absorbent le TFSI et favorisent la dissociation des paires d'ions dans le LiTFSI [20].

Ce groupe a montré que les mélanges SiO₂-IL-TFSI/LiTFSI synthétisés ont une grande stabilité thermique sous une température proche de 400°C, et que cette stabilité thermique augmente avec l'augmentation du (SiO₂-IL-TFSI) dans le mélange. L'analyse avec le DSC montre que la température de transition vitreuse (T_g) de ces mélanges augmente avec la croissance du dopage avec le LiTFSI. Pour le SiO₂-IL-TFSI pure la valeur de T_g est -78°C, pour le SiO₂-IL-TFSI/LiTFSI dopé de 50 wt% de SiO₂-IL-TFSI sa valeur est -73°C; et pour le SiO₂-IL-TFSI/LiTFSI dopé de 5 wt% de SiO₂-IL-TFSI, la valeur de T_g augmente à -55°C [20].

La conductivité ionique expose un maximum prononcé par rapport aux composés LiTFSI, et dans des mélanges contenant 13,4 % en poids de LiTFSI à température ambiante la conductivité ionique est améliorée de plus de trois ordres de grandeur par rapport à chaque constituant du mélange, sans compromettre le nombre de transfert du lithium [20].

La conductivité ionique de l'électrolyte est représentée sur la figure (II.7 (a)) en fonction de la température et du chargement de LiTFSI. Les données expérimentales sont ajustées avec le modèle VFT, par la formule [20]:

$$\sigma = A \exp(-B/(T - T_0)) \quad (\text{Eq. II.1})$$

D'où A est le facteur de l'exponentiel, pour la plage de températures étudiée, B la barrière de l'énergie d'activation effective pour les ions couplés et le mouvement du segment local dans les unités thermiques, T et T₀ sont respectivement les températures de mesure et de référence.

Il faut noter que la dépendance température-conductivité ionique apparaîtrait dans les électrolytes quand le mouvement local des segments, la relaxation de chaîne, et la cristallinité jouent des rôles importants [20].

La figure (II.7 (b)) montre l'effet du LiTFSI sur la conductivité isotherme, on remarque dans cette figure que, la conductivité ionique est améliorée d'une façon significative pour tous les mélanges, tout au long de la température d'examen [20].

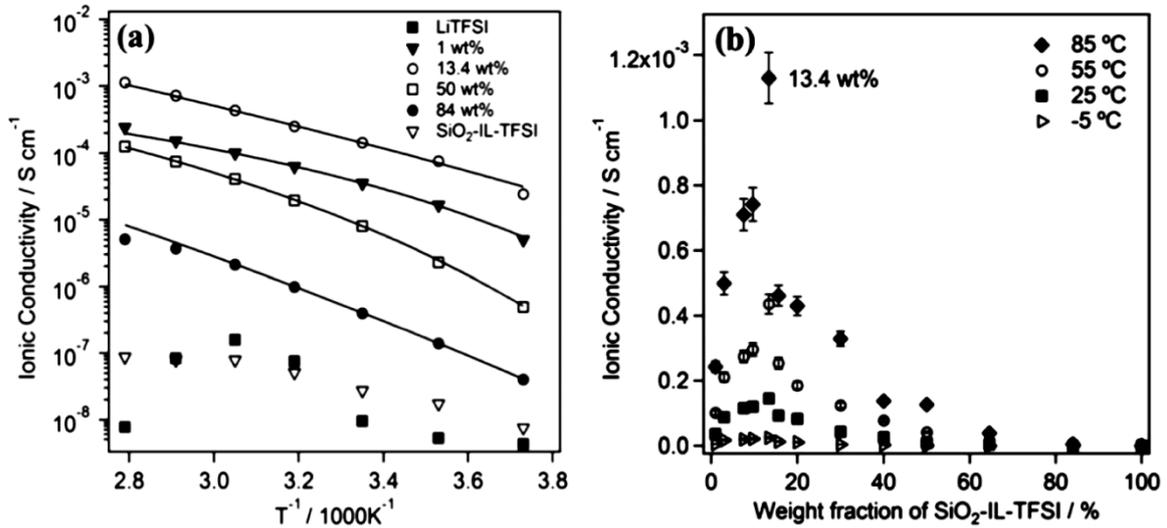


Figure II.7: (a) conductivités ioniques pour des différentes fractions de SiO₂-IL-TFSI dans le SiO₂-IL-TFSI/LiTFSI blends en fonction de la température. Les lignes solides à la figure montrent les fits de la dépendance température- conductivité ionique. (b) Conductivités ioniques isothermal de SiO₂-IL-TFSI/LiTFSI en fonction de la fraction en SiO₂-IL-TFSI [20].

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré que les interactions entre les ions TFSI dans LiTFSI et le IL liée sont fortes et à longue portée. La figure (II.8) rapporte des données de DRX pour le LiTFSI, SiO₂-IL-TFSI et les mélanges avec des compositions qui encadrent celles où le maximum de conductivité est observé. Il ressort de la figure que si LiTFSI est un solide cristallin et SiO₂-IL-TFSI est complètement désordonné aux conditions des mesures, les mélanges présentent des niveaux d'ordre intermédiaires. En particulier, les intensités et les positions des pics de diffraction changent à mesure que la teneur en SiO₂-IL-TFSI dans les mélanges augmente. Par exemple, les maxima de diffraction à des valeurs de 2q autour de 33 degrés augmentent initialement par rapport au LiTFSI de base, mais finalement l'intensité de tous les pics de diffraction est complètement diminuée lorsque la teneur en SiO₂-IL-TFSI augmente de plus de 20 wt% [20].

Cette observation signifie que la présence de SiO₂-IL-TFSI dans les mélanges diminue la cristallisation de LiTFSI et est la source probable de la consistance de type liquide des mélanges aux chargements de nanoparticules intermédiaires. Conformément à la discussion de la section précédente, cela implique également que l'effet des particules sur l'association des ions lithium et TFSI est le plus élevé à une teneur en SiO₂-IL-TFSI proche de 20% en poids. Les auteurs de l'article supposent que ce comportement provient d'interactions entre les cations attachés à la surface et les ions TFSI associés au sel LiTFSI (voir la figure II.6). Cependant, comme illustré sur la figure (II.6), l'effet synergique produit par l'adsorption des ions TFSI sur des sites non

fonctionnalisés exposés sur les noyaux de nanoparticules de SiO₂, cet effet ne peut pas être exclu. Des travaux sont en cours pour évaluer l'effet de la densité de greffage IL-TFSI sur la taille du maximum de conductivité et sur le taux de croissance et la structure des dendrites de lithium générés par le cyclage des cellules de lithium symétriques [20].

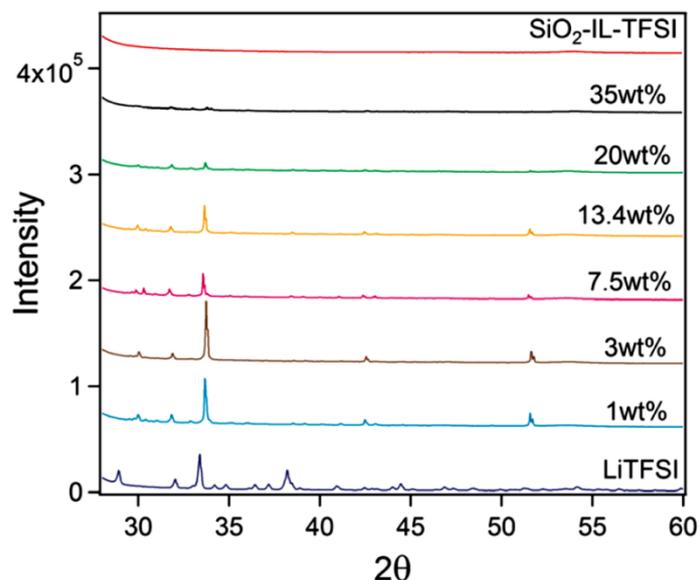


Figure II.8 : Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des électrolytes hybrides SiO₂-IL-TFSI / LiTFSI contenant des fractions massiques variables de SiO₂-IL-TFSI. Les spectres DRX pour le SiO₂-IL-TFSI pur et le LiTFSI sont fournis à titre de référence [20].

En résumé les électrolytes hybrides SiO₂-IL-TFSI/LiTFSI sont thermiquement stables jusqu'à 400°C et exposent des propriétés mécaniques tenables et une attractive stabilité électrochimique (4,25V) en présence de lithium métallique. Les explications de ces observations seront en termes d'accouplement ionique entre l'espèce de contre-ions dans les phases mobiles et immobiles (particules-liés) des électrolytes [20].

II.2.3. Propriétés structurales et Propriétés de surface des nanoparticules métalliques dans un sel d'imidazolium

Jairton Dupont et Jackson D. Scholten, dans leur article intitulé « On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids » [21], nous apportent une étude des propriétés structurales et de surface des nanoparticules métalliques (métaux de transition) dans un liquide ionique et en particulier les liquides ioniques d'imidazolium, qui ont prouvé qu'ils sont les plus appropriés pour la génération et la stabilisation des nanoparticules métalliques [21].

II.2.4. Stabilisation des nanoparticules métalliques dans le liquide ionique

Les liquides ioniques dérivés d'imidazolium peuvent être utilisés pour la génération et la stabilisation des nanoparticules, en particulier les liquides ioniques obtenus de l'association du cation 1-n-butyl-3-méthylimidazolium (BMI) avec des anions, comme tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, et trifluorométhanesulfonate (figure II.9), ces liquides exposent des propriétés physico-chimiques uniques. Ils sont à l'état liquide pour plus d'un grand rang de température (inférieures de -80°C), et possèdent une grande stabilité thermique et chimique, une large fenêtre électrochimique, une grande densité, une viscosité relativement faible, et une pression de vapeur négligeable [21].

Ces liquides ioniques diffèrent des sels classiques, sur un aspect très important : ils ont des structures organisées, qui vient principalement des liaisons hydrogènes, ce qui induit une structure directionnelle (l'effet liquide ionique). Par comparaison les agrégats de sels classiques montrent une structure de charges ordonnées. Les liquides ioniques stabilisent les nanoparticules, mais le plus important qu'ils ont montré est une haute auto-organisation à l'échelle nanomoléculaire. Les liquides ioniques forment un réseau de liaisons hydrogène étendus [21].

Il est clair maintenant que les propriétés des liquides ioniques, et spécialement les sels basés sur l'imidazolium, sont basés sur la formation des agrégats plutôt que leurs cations et anions isolés [21].

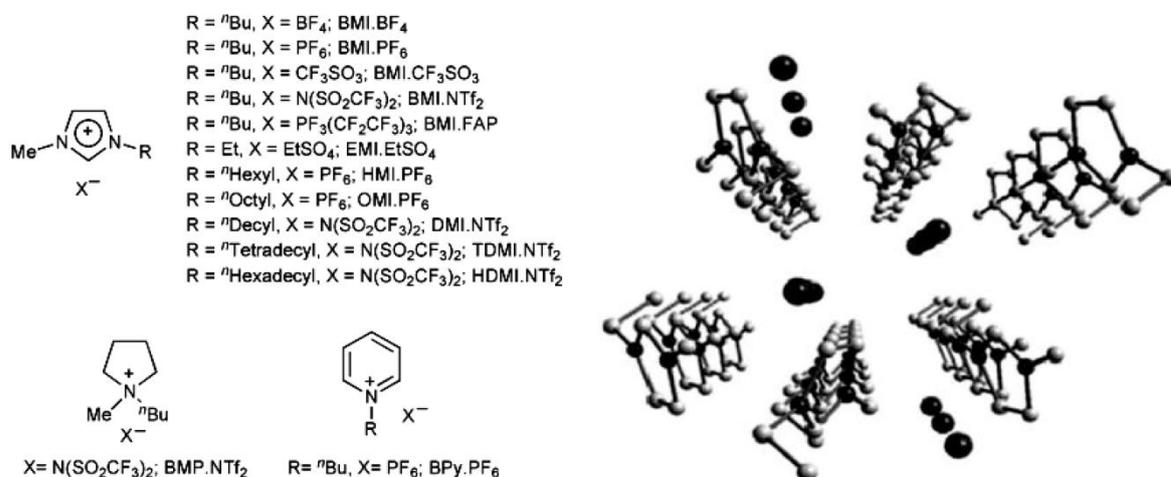


Figure II.9 : Structures organisées des liquides ioniques (structure directionnelle) [21].

II.3. Conclusion

Dans la littérature on trouve un grand nombre d'études visant un nouveau type d'électrolytes, constitué de liquide ionique et de nanoparticules. Certaines études se concentrent sur le liquide ionique lui-même, d'autres études sur les nanoparticules, mais en tout cas ces études montrent, d'une façon ou d'une autre, le rôle de chacun de ces deux composés sur l'autre pour ou bien améliorer ces qualités ou bien d'en réduire ces défauts. Généralement, on peut en tirer de ces études que les électrolytes hybrides à base de liquide ionique et de nanoparticules semblent être des nouveaux matériaux possédants des propriétés uniques, citons par exemples ; les exceptionnelles fenêtres de stabilité redox, la grande stabilité électrochimique, mécanique et thermique, les bons nombres de transferts d'ions, la stabilité interfaciale de long durée et la conductivité ionique raisonnable.

Références du deuxième chapitre

- [1] M. Armand et J.-M. Tarascon, « Building better batteries », *nature*, vol. 451, n° 7179, p. 652, 2008.
- [2] P. G. Bruce, B. Scrosati, et J.-M. Tarascon, « Nanomaterials for rechargeable lithium batteries », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, n° 16, p. 2930–2946, 2008.
- [3] C. A. Vincent, « Polymer electrolytes », *Progress in solid state chemistry*, vol. 17, n° 3, p. 145–261, 1987.
- [4] A. M. Stephan, « Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries », *European polymer journal*, vol. 42, n° 1, p. 21–42, 2006.
- [5] W. H. Meyer, « Polymer electrolytes for lithium-ion batteries », *Advanced materials*, vol. 10, n° 6, p. 439–448, 1998.
- [6] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, et B. Scrosati, « Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries », *Nature*, vol. 394, n° 6692, p. 456, 1998.
- [7] J. L. Nugent, S. S. Moganty, et L. A. Archer, « Nanoscale organic hybrid electrolytes », *Advanced Materials*, vol. 22, n° 33, p. 3677–3680, 2010.
- [8] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, et B. Scrosati, « Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future », in *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011, p. 129–137.
- [9] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, et C. L. Hussey, « Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis », *Inorganic Chemistry*, vol. 21, n° 3, p. 1263–1264, 1982.
- [10] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 1168–1178, 1996.
- [11] R. Giernoth, « Task-specific ionic liquids », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n° 16, p. 2834–2839, 2010.
- [12] S. S. Moganty, R. E. Baltus, et D. Roy, « Electrochemical windows and impedance characteristics of [Bmim+][BF4-] and [Bdmim+][BF4-] ionic liquids at the surfaces of Au, Pt, Ta and glassy carbon electrodes », *Chemical Physics Letters*, vol. 483, n° 1-3, p. 90–94, 2009.
- [13] A. Lewandowski et A. Świdarska-Mocek, « Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—an overview of electrochemical studies », *Journal of Power Sources*, vol. 194, n° 2, p. 601–609, 2009.

- [14] A. S. Pensado et A. A. Pádua, « Solvation and stabilization of metallic nanoparticles in ionic liquids », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, n° 37, p. 8683–8687, 2011.
- [15] A. B. Bourlinos *et al.*, « Surface-functionalized nanoparticles with liquid-like behavior », *Advanced Materials*, vol. 17, n° 2, p. 234–237, 2005.
- [16] D.-P. Liu, G.-D. Li, Y. Su, et J.-S. Chen, « Highly Luminescent ZnO Nanocrystals Stabilized by Ionic-Liquid Components », *Angewandte Chemie*, vol. 118, n° 44, p. 7530–7533, 2006.
- [17] S. S. Moganty, N. Jayaprakash, J. L. Nugent, J. Shen, et L. A. Archer, « Ionic-Liquid-Tethered Nanoparticles: Hybrid Electrolytes », *Angewandte Chemie*, vol. 122, n° 48, p. 9344–9347, 2010.
- [18] P. G. Bruce, J. Evans, et C. A. Vincent, « Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes », *Solid State Ionics*, vol. 28, p. 918–922, 1988.
- [19] K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, et W. S. Price, « Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of [emim][BF₄] and LiBF₄ », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 50, p. 19527–19532, 2004.
- [20] Y. Lu, S. S. Moganty, J. L. Schaefer, et L. A. Archer, « Ionic liquid-nanoparticle hybrid electrolytes », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 9, p. 4066–4072, 2012.
- [21] J. Dupont et J. D. Scholten, « On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids », *Chemical Society Reviews*, vol. 39, n° 5, p. 1780–1804, 2010.

Chapitre III :

Techniques expérimentales

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques et des méthodes expérimentales utilisées en la synthèse et la caractérisation des différents échantillons ; liquides ioniques, nanoparticules de ZnO et électrolyte hybride. Les techniques de la spectroscopie vibrationnelle, l'absorbance UV-vis et la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que les mesures de l'impédance sont tous présentés ici, en détail, dans ce chapitre.

Les propriétés physicochimiques de l'électrolyte hybride, que l'on veut élaborer vont être certainement influencés par les différents paramètres et conditions expérimentaux ; la température, le milieu réactionnel, la nature du liquide ionique et les précurseurs de synthèse. Bien évidemment le contrôle de la taille, de la distribution de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules [1] constituant notre électrolyte, sera d'une grande importance. Dans notre travail, on a fait le choix d'utiliser la méthode de synthèse dite « la sonochimie », ce qui implique que la fréquence et la puissance des radiations ultrasonores seront des paramètres qui vont définir les formes des nanoparticules appartenant à l'électrolyte hybride ainsi que leur distribution de taille, donc, ils vont déterminer telle ou telle propriété physicochimique pour ces nanoparticules [2]. Par la suite ces paramètres vont déterminer la qualité de l'électrolyte lui-même, et par conséquent on se trouve, dans ce chapitre, dans l'obligation de détailler sur la méthode dite « sonochimie » qui représente les processus chimiques et physiques se produisant en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons. Ces effets sont liés au phénomène de cavitation qui correspond à la formation et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides sous l'effet des ultrasons. En s'effondrant, ces microbulles de cavitation libèrent d'importantes quantités d'énergie sous forme d'une intense chaleur locale. En plus de ces processus physiques, pour cette méthode (la sonochimie), on a aussi les processus chimiques, qui sont des réactions d'oxydoréduction donnant naissance aux nanoparticules. Ces réactions, eux aussi, seront détaillées ultérieurement dans ce chapitre.

III.2. Sondes à ultrasons

Une sonde ultrasonore émet un faisceau d'ultrasons grâce aux propriétés piézoélectriques d'un élément en céramique [3]. Un élément piézoélectrique a la propriété de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique, c'est l'effet direct. Réciproquement, il a la possibilité de se déformer si on lui impose un champ électrique, c'est l'effet inverse. Pour exemple courant, le cristal de quartz d'une montre dite "à quartz" est un élément piézoélectrique

qui fonctionne selon le principe décrit: la pile va imposer une DDP au cristal qui va se déformer et ainsi initier le mouvement dans le système d'horlogerie de la montre [4].

La cavitation acoustique décrit l'apparition d'une population de bulles de gaz sous l'influence d'une onde acoustique. Sous certaines conditions, certaines bulles implosent, engendrant des températures et pressions très élevées dans la bulle, des chocs sphériques divergents dans son voisinage proche, et des jets liquides au voisinage des parois solides [5, 7, 8]. Ces conditions extrêmes sont responsables d'un grand nombre d'effets physicochimiques comme ; des réactions chimiques accélérées ou inhabituelles, émulsification, désagglomération, érosion et cristallisation/précipitation [6].

A l'échelle du laboratoire, les effets positifs voire drastiques des ultrasons ont été souvent reportés. Cependant, l'extension des systèmes ultrasonores à l'échelle industrielle reste limitée car une expérience de cavitation met en jeu des milliards de bulles dont la distribution de taille et la concentration varie d'un point à un autre du réacteur. La population de bulles s'auto-organise dans le volume du liquide selon des phénomènes complexes et sa répartition est couplée avec celle de l'onde acoustique, dont la répartition dans le réacteur est elle même inconnue. Les méthodes de mesure tant du champ acoustique que de la taille des bulles restent limitées et par ailleurs, les modèles existants sont souvent semi-empiriques et difficilement extrapolables. De plus la présence d'une grande quantité de bulles ne permet pas d'appréhender les phénomènes microscopiques mis en jeu. Seuls des effets macroscopiques sont observables.

On voit donc deux approches parallèles: développer des outils de prédiction du champ acoustique et de la population de bulles; diminuer la complexité expérimentale pour étudier les phénomènes microscopiques.

III.3. La cavitation acoustique

Si on applique une onde de pression périodique sur un liquide on aura le phénomène de cavitation, c'est-à-dire la création et la croissance puis l'implosion des bulles. Les bulles de cavitation représentent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées. Ces phénomènes permettent de réaliser les réactions chimiques dans des conditions macroscopiques de température et de pression moins difficiles tout en obtenant des rendements importants. Les implosions des bulles de cavitation sur des surfaces forment des micro-jets de liquide très violents et avec des vitesses très grandes. Quand les irradiations ultrasonore seront de puissance la cavitation sera appelé « cavitation acoustique » et dans ce cas l'émission de jet de liquide sera d'une vitesse encore plus grande.

III.4. Prédiction du phénomène de cavitation

Pour prévoir ce phénomène, on introduit le paramètre de cavitation, adimensionnel, noté σ . Il est défini par :

$$\sigma = \frac{P_a - P_{sat}}{\Delta P} \quad (Eq III.1)$$

Avec :

- ΔP une grandeur caractéristique du système,
- P_{sat} la pression de vapeur saturante du liquide,
- P_a la pression en un point de référence.

Deux écoulements de géométries semblables avec le même σ verront la cavitation se produire en des points homologues, s'ils ont le même nombre de Reynolds.

D'une manière similaire, le *NPSH* (Net Positive Suction Head) est le supplément minimal de pression qu'il faut ajouter à la pression de vapeur saturante P_v , au niveau de l'entrée de la pompe, pour que la pression à l'intérieur de celle-ci ne puisse être inférieure à P_v . Le *NPSH* est défini par la relation suivante :

$$NPSH = \frac{P_i}{\gamma} + \frac{V_i^2}{2g} - \frac{P_v}{\gamma} \quad (Eq III.2)$$

III.5. La sonochimie

Dans cette méthode les ultrasons sont considérés comme un catalyseur des réactions chimiques. L'action chimique des ultrasons donne lieu à deux types de réactions sonochimiques purement physiques, le premier type c'est les réactions sonophysiques dans des milieux hétérogènes pour ce type de réactions seuls entrent en jeu les effets purement mécaniques des irradiations ultrasons. Le deuxième type représente les réactions chimiques en systèmes homogènes ou hétérogènes, ces réactions correspondent à la formation de radicaux libres, de radicaux ions ou d'espèces insaturées obtenues par fragmentation du solvant et des réactifs. Mais il reste toujours le manque d'informations concernant les effets de la cavitation sur les milieux réactionnels, pour les effets chimiques que pour les effets mécaniques. Mais en tout cas en utilisant cette méthode de synthèse, les temps des réactions seront plus courts et les produits obtenus plus purs.

III.5.1. Réactions sonophysiques

Les réactions sonophysiques concernent le côté mécanique de la sonochimie comme le cassage, le nettoyage en surface et l'activation en surface par des microjets de liquide, lors de l'implosion ou la fragmentation des bulles. Donc la sonochimie favorise l'absorption des réactifs sur un support catalytique solide. Elle accélère la cinétique en présence ou en absence du catalyseur. Elle rend possible un mélange intime permanent entre deux phases. Notons aussi que on rencontre aussi la sono-électrochimie ou encore l'application des ultrasons en biotechnologies.

III.5.2. Réactions sonochimiques

La décomposition des solutions organiques donne naissance à des radicaux libres intermédiaires. Les radicaux hydroxyles obtenus en milieu aqueux sont utilisés dans des réactions d'oxydation. L'ensemble des phénomènes générés par les ultrasons corrompent les mécanismes réactionnels classiques et augmentent la vitesse de la réaction chimique, et en plus de l'effet cinétique sur la réaction chimique, les produits obtenus seront différents de ceux synthétisés par les méthodes classiques, les produits seront plus purs et avec un meilleur rendement.

III.6. Sonochimie et nanoparticules

La sonochimie offre un processus unique de synthèse des nanoparticules, c'est une réduction des ions métalliques (une réaction radicalaire et/ou réaction thermique) pendant une irradiation ultrason d'un milieu aqueux. La synthèse par voie sonochimie est générée par les températures et les pressions élevées et extrêmes des bulles de cavitation. Des flux d'ondes et des micro-jets liquides au voisinage des parois solides, forts et énergétiques, seront induites par l'irradiation ultrason, c'est une conséquence du phénomène de cavitation. Le milieu aqueux joue lui aussi un rôle colossal, qui est la stabilisation des nanoparticules.

Pendant le processus de réduction du métal on peut utiliser la spectroscopie UV-Vis pour caractériser les propriétés des nanoparticules métalliques, en particulier leur tailles, leur formes et leurs propriétés surfacique (dispersion des surfaces des colloïdes), donc les changements d'absorption du spectre durant l'irradiation ultrason (l'absorption en fonction du temps d'irradiation ultrason) vont permettre de comprendre le mécanisme de réduction sonochimique d'ions métalliques, ce qui ouvre grand la voie vers un contrôle de la structure, la forme, et la

taille des nanoparticules métalliques, donc un contrôle des propriétés physicochimiques des nanoparticules métalliques.

De leurs part, les propriétés optiques, qui sont liées aux formes des nanoparticules offrent des informations sur le mécanisme de réduction sonochimique. Les métaux Cu, Ag, et Au, sous forme nanométrique présentent des propriétés optiques originales dues à la présence d'une bande plasmon. Ce phénomène est lié à la présence d'oscillations collectives des électrons de conduction (les plasmons) et correspond à une bande d'absorption étroite dans le visible. Ainsi, les propriétés optiques d'un matériau diélectrique peuvent être modifiées en y introduisant des nanoparticules métalliques. Contrôler la taille, la morphologie et l'environnement chimique des nanoparticules, permet de modifier par exemple, de façon contrôlée, la bande plasmon et donc les propriétés macroscopiques du milieu hôte.

L'étude expérimentale sera consacrée à l'influence des paramètres liés au procédé et aux propriétés physico-chimiques du liquide ionique et de l'irradiation ultrason sur les réactions de réduction, et par conséquent, sur les propriétés des nanoparticules métalliques : formes, structures, stabilisation, ainsi qu'à leur répartition en taille et en surface.

Les forces de Van Der Waals conduisent à une attraction des nanoparticules en suspension, conduisant à l'agglomération entre les particules, pour pallier ce phénomène, une stabilisation électrostatique des nanoparticules est réalisée grâce au liquide ionique. Les composés ioniques vont s'adsorber à la surface des nanoparticules cela engendre la formation d'une couche électrique protectrice autour des nanoparticules créant un effet coulomb de répulsion entre elles (figure III.1).

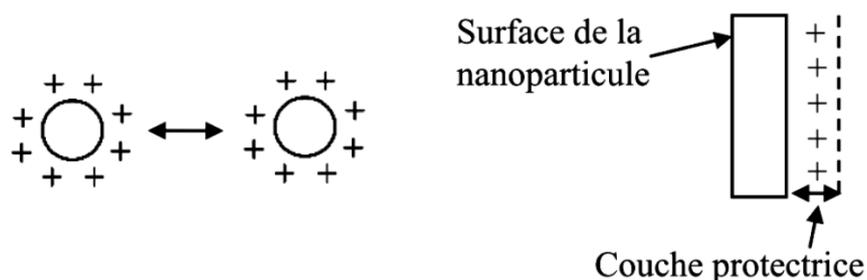
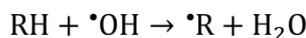
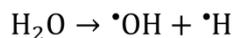


Figure III.1 : Mécanisme de stabilisation électrostatique des nanoparticules.

D'autre part les ultrasons jouent un rôle dans la formation des agents réducteurs ; les radicaux ($\dot{\text{H}}$) formés par la pyrolyse de l'eau, et ($\dot{\text{R}}$) et (H_2) formés par la réaction d'abstraction des additifs organiques (RH) avec ($\dot{\text{O}}\text{H}$) ou ($\dot{\text{H}}$), et des radicaux pyrolyses et des produits instables formés par la pyrolyse de (RH). Des radicaux et produits instables se comportent

comme des agents réducteurs. Dans ce dispositif les additifs organiques (RH) utilisés sont généralement des stabilisateurs organiques tels que les surfactants ou les polymères solubles dans l'eau.



Si on note les ions métalliques et les atomes du métal respectivement par M^{n+} et M^0 . Les atomes M^0 après leurs formations à partir des ions M^{n+} , auront la tendance de former des petits agrégats notés $(\text{M}^0)_n$ se sont des nanoparticules primaires, ensuite ces agglomérés vont adsorber d'autres atomes formés M^0 pour donner $(\text{M}^0)_{n+1}$ et ainsi de suite pour finir par des nanoparticules.

III.7. Modes de caractérisations

III.7.1. La spectroscopie RAMAN

III.7.1.1. Principes physiques

Il s'agit d'une spectroscopie donnant accès, comme la spectroscopie IR, à l'énergie des transitions entre les niveaux vibrationnels de la molécule. La spectroscopie Raman correspond à la diffusion inélastique de lumière par les molécules, c'est-à-dire à la diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière. En effet, l'échantillon qui est soumis à une irradiation monochromatique d'énergie $h\nu_0$, son retour au niveau électronique fondamental s'effectue ensuite soit par diffusion des photons dit Rayleigh, majoritaires, et dont l'énergie $h\nu$ ($\nu = 1/\lambda$) est égale à celle de l'excitation $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$, soit par diffusion inélastiques des photons Raman, beaucoup moins nombreux, et dont l'énergie est modifiée par des transitions vibrationnelles moléculaires : photons Raman Stokes ($h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$) et photons Raman anti-Stokes ($h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$), ν_{vib} correspond aux fréquences des transitions vibrationnelles de la molécule et constitue l'effet Raman.

Etant de plus forte intensité, la composante Raman Stokes est utilisée par défaut en analytique. Le signal Raman est toutefois de faible intensité puisque celle-ci est de 10^{-9} à 10^{-12} fois l'intensité de la lumière incidente. Par la nature du phénomène de diffusion de lumière, la diffusion Raman (RS comme Raman scattering) est observable avec les longueurs d'onde d'excitation (source laser) allant de l'UV au proche IR, en passant par le visible. On parle de la diffusion Raman de résonance (RRS) quand la diffusion est accompagnée de transitions

électroniques moléculaires (la longueur d'onde excitatrice est située dans la bande d'absorption électronique de l'analyte).

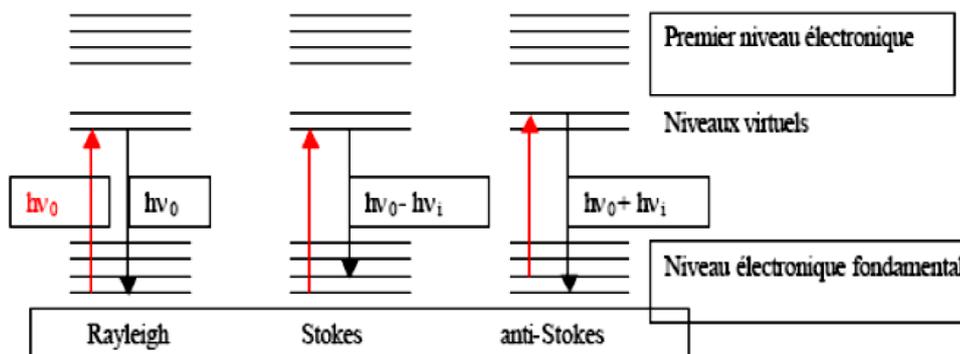


Figure III.2 : Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusion Rayleigh et Raman.

III.7.1.2. Informations accessibles par spectroscopie Raman

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- Identification de phases ou de composés chimiques.
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Étude des systèmes amorphes et cristallins.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

III.7.1.3. Avantages de la spectroscopie Raman

- Cette méthode est non-destructive et non intrusive, l'échantillon analysé n'étant ni dégradé ni modifié.
- Elle est facile à mettre en œuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solide, liquide, ou gazeux n'intervient pas. Elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillon (1 mg).

- Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle est applicable aux solides atomiques.
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 10^{-18} m^3).
- Elle permet de travailler à haute température, ou sous atmosphère contrôlée.
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir à peu près le même type de résultats que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, elle présente toutefois un certain nombre d'avantages :

- L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate.
- Aucune polarisation permanente des molécules n'est nécessaire (méthode efficace sur les molécules diatomiques mononucléaires).
- La présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant).
- L'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible.
- Les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

Ces avantages sont toutefois contrebalancés par la gêne provoquée par quelques phénomènes tels que :

- L'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon).
- La fluorescence (elle est beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant de longueur d'onde).
- Les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...).
- Les réactions multi-photoniques.
- La décomposition des échantillons par échauffement.

De plus, les progrès technologiques tendent à réduire le surcoût de la spectroscopie Raman, et accroissent ses performances. Ainsi, le spectromètre Raman à Transformée de Fourier présente des avantages supplémentaires :

- Le problème de fluorescence ne se pose plus grâce à l'utilisation d'une raie excitatrice peu énergétique (radiation à 1064 nm du laser Nd:YAG dans le proche infrarouge).

- Les substances colorées ne risquent pas de se décomposer pour la même raison.
- L'analyse est plus rapide car tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément.
- La sensibilité est meilleure car une plus grande quantité de photons est détectée dans le même temps.
- Les fréquences sont déterminées avec précision grâce à un laser qui positionne correctement le miroir mobile de l'interféromètre.

III.7.1.4. Dispositif expérimental (FT-RAMAN)

Les mesures de FT-RAMAN ont été réalisées dans le centre de recherche d'Agronomie de WALLONIE en Belgique (CRA-WALLONIE). Les Spectres ont été acquis sur un spectromètre FT-RAMAN Vertex 70-RAM II Bruker. Cet appareil est équipé d'un laser avec un signal de sortie à 1064 nm ($9398,5 \text{ cm}^{-1}$). Le maximum de la puissance du laser est de 1,5 W. L'accessoire de Mesure est pré-aligné, seul l'axe Z de la lumière diffusée est réglé pour définir l'échantillon dans la position appropriée en ce qui concerne le point local. Le spectromètre RAM II est équipé avec un réservoir d'azote liquide pour refroidir le détecteur Ge.

III.7.1.5. Choix de la longueur d'onde du laser incident

Le choix de la longueur d'onde du laser incident n'était pas aléatoire. Dans le cas des liquides ionique, on remarque en utilisant un laser avec une longueur d'onde 532 nm ou 785 nm qu'il existe un phénomène de fluorescence. En se rapprochant vers les 800 nm, cet effet diminue considérablement et on obtient des spectres bien résolus. C'est pour cette raison qu'on a choisi de travailler avec un laser de longueur d'onde 1064 nm.

III.7.2. La spectroscopie Infra Rouge

III.7.2.1. Principes physiques

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement, dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation

monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction, il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (figure III.3).

La spectroscopie infrarouge est basée donc sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

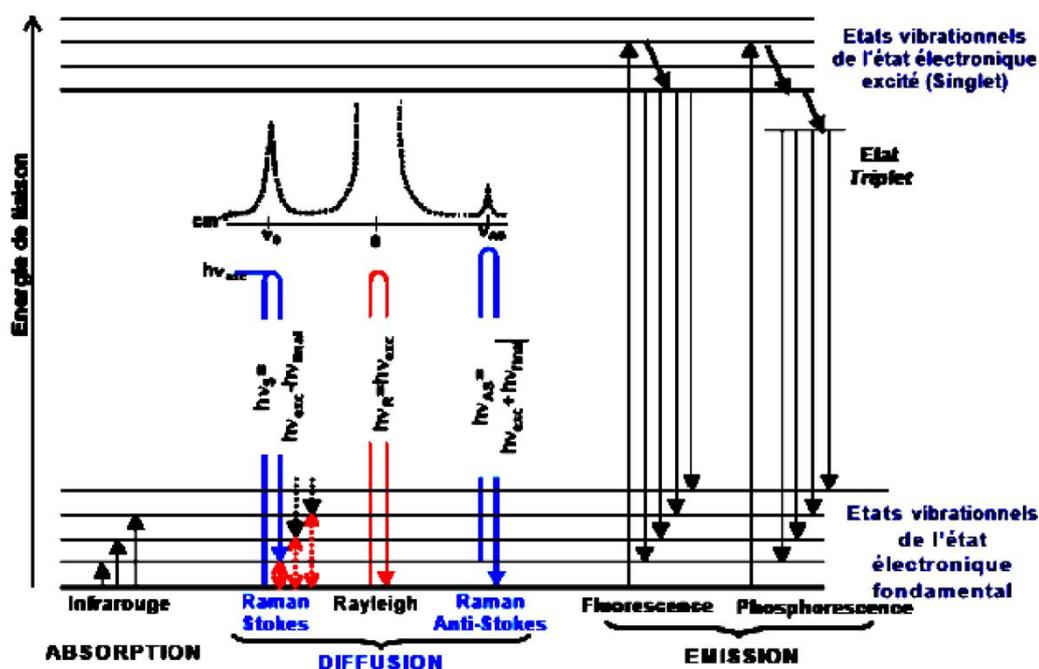


Figure III.3 : Le diagramme de Jablonski.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le rayonnement infrarouge fournit des quanta d'énergie pouvant provoquer la transition des électrons entre les niveaux de rotation et de vibration des liaisons atomiques ($4 \text{ à } 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais ne peut pas provoquer des transitions entre les niveaux électroniques ($400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Généralement, le domaine infrarouge (moyen infrarouge) situé entre $2,5\mu\text{m}$ et $25\mu\text{m}$ (4000cm^{-1} et 400cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer seulement les modes de vibration actifs en

infrarouge. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques (spectre infrarouge) permettant d'identifier et de caractériser le matériau.

III.7.2.2. Cas de l'ATR FTIR

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur la figure (III.4).

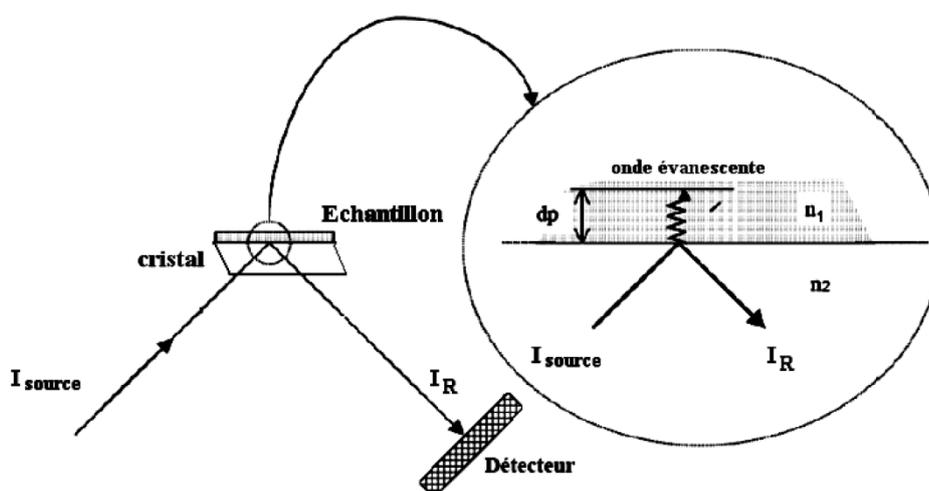


Figure III.4 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon n_1 .

En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se

trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée.

L'intensité de la lumière réfléchi I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchi par un matériau non absorbant pris comme référence. La réflectance R est $R=I_R / I_0$ (% R : Pourcentage de réflexion).

En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (figure III.5).

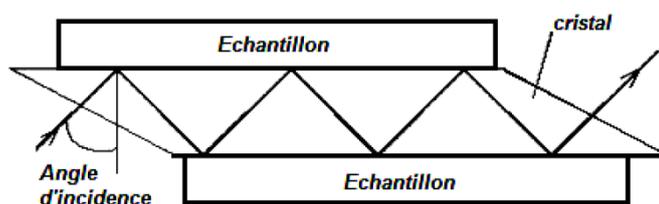


Figure III.5 : Cristal multi-réflexions.

La technique ATR est idéal pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

Les solides pouvant être aisément étudiés sont : les matières plastiques, les peintures, les adhésifs, les solides pâteux.

Les liquides les plus fréquemment étudiés sont : les solutions aqueuses, les liquides visqueux, les liquides très absorbants, les solutions biologiques.

III.7.2.3. Description expérimental

Les spectres de la réflexion totale atténuée à transformée de Fourier dans le moyen infrarouge (ATR / FTIR) ont été acquis sur un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire Golden Gate TM diamant ATR (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Le logiciel OPUS 6.5 pour Windows des instruments Bruker a été utilisé pour la gestion de l'instrument.

III.7.2.4. Les avantages de cette technique

- Préparation de l'échantillon minimale,
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide,

- Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable),
- Technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes,
- Cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...).

Les spectroscopies vibrationnelles incluent plusieurs techniques différentes, les plus importants sont : le moyen infrarouge (IR), le proche infrarouge et la spectroscopie RAMAN. Les deux techniques, moyen infrarouge et la spectroscopie RAMAN fournissent les caractéristiques vibrationnelles fondamentales qui sont employées pour l'élucidation de la structure moléculaire.

III.7.3. Diffraction des rayons X

Elle est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (des matériaux présentant des caractéristiques de l'état cristallin), c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

III.7.3.1. Les rayons X

Ce sont des rayonnements électromagnétiques très pénétrants, de très courte longueur d'onde. Les rayons X peuvent être produits de trois manières très spécifiques :

Par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau.

Par une source radioactive : la désintégration de certains isotopes produit des rayons X. Cela permet d'avoir des sources compactes, mais la production de rayons X est peu stable et n'est pas maîtrisable, ce qui introduit une dispersion dans les mesures.

Par accélération d'électrons, dans une enceinte de verre où règne un vide poussé. Les électrons qui sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique, seront accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 kV) entre le filament, qui sert de cathode, et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode. Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes:

Un freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X provoque un rayonnement continu dit Bremsstrahlung.

La courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particules : c'est le rayonnement dit « synchrotron », qui est un cas particulier de Bremsstrahlung.

Lors de la production de rayons X avec un tube à rayons X, le spectre est composé d'un rayonnement continu (Bremsstrahlung) auquel se superposent des raies spécifiques à l'anode utilisée et qui sont dues au phénomène de fluorescence.

III.7.3.2. Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase. Un diffractogramme peut donc être considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline. Il existe toujours parmi les cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence θ compatible avec la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = p\lambda \quad (\text{Eq III.3})$$

Le lieu des rayons diffractés est un cône de révolution, d'axe k_0 et de demi-angle au sommet $2\theta_{hkl}$.

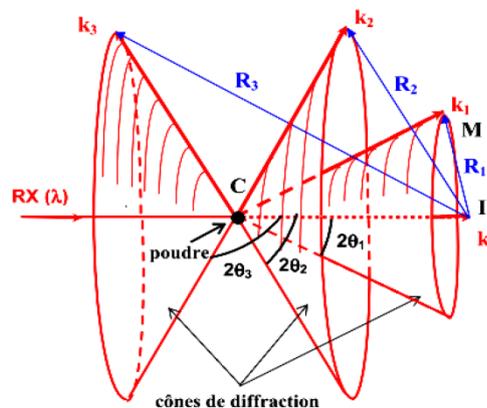


Figure III.6 : Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres.

Le lieu des rayons d'ordres successifs diffractés par la même famille de plans (h k l) est constitué par les cônes de révolution coaxiaux de demi-angles au sommet $2\theta_1, 2\theta_2 \dots 2\theta_p$, pour

les ordres 1,2,...p respectivement (figure III.6). Le même type de jeu de surfaces coniques doit être considéré pour l'ensemble des familles de plans (h k l) possibles.

III.7.3.3. Dispositif expérimental

Avant l'échantillon, on trouve une source de rayonnement X (un synchrotron par exemple), un monochromateur pour sélectionner une énergie et un détecteur pour mesurer le flux incident. Une partie du rayonnement sera absorbé par l'échantillon. Il existe diverses méthodes pour mesurer l'absorption. La méthode directe consiste à mesurer le flux transmis à travers l'échantillon mais elle ne convient que pour les énergies élevées. Pour les énergies plus faibles on pourra mesurer la fluorescence ou le courant des électrons éjectés du matériau.

Dans le travail présent nous avons utilisé le diffractomètre XRD du laboratoire MiniFlex 600 Rigaku, pour analyser nos échantillons, la puissance maximum utiliser est de 600 W, la tension de tube est de 40 kV, le courant de tube est de 15 mA et la plage de balayage de -3° jusqu'à 145° (θ - 2θ).

III.7.4. Spectroscopie d'impédance

III.7.4.1. Principe physique de la spectroscopie d'impédance

Cette technique se déroule en soumettant l'échantillon à un champ électrique, puis mesuré la réponse. Se qui permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Avec une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau.

La polarisation d'un diélectrique apparaît dans les milieux contenant des charges électriques libres et soumissent à un champ électrique. C'est sous l'influence de ce champ électrique que les charges électriques localisées ou libres se déplacent sur de petites distances ou bien elles vibrent, donnant ainsi naissance à la polarisation (la densité de dipôles électriques).

Cette polarisation vient donc de différents effets physiques :

- Polarisation électronique ; toujours présente, due au déplacement et à la déformation de chaque nuage électronique,
- Polarisation atomique ; due aux déplacements des atomes,

- Polarisation d'orientation ; existe lorsque des dipôles déjà présents sont tous alignés entre eux,
- Polarisation macroscopique ; due à des déplacements de charges dans l'ensemble du matériau,

III.7.4.2. Polarisation, susceptibilité et permittivité

À l'exception du vide, aucun matériau ne peut répondre instantanément à une consigne et donc la réponse d'un diélectrique dépend toujours du temps et de la fréquence. En réalité tout matériau soumis à une sollicitation électrique présente une inertie. L'application d'une tension $V(t)$ sur un composant basé sur deux électrodes parallèles espacées d'une distance d entre lesquelles se retrouve un diélectrique, induit une charge aux électrodes dont la densité de charge totale par unité de surface D (déplacement diélectrique) est donnée par :

$$D(t) = \varepsilon_0 E + P(t) \quad (\text{Eq III.4})$$

D'où E est le champ électrique appliqué entre les électrodes, P est la polarisation et ε_0 est la permittivité du vide.

On introduisant la fonction de réponse diélectrique $f(t)$ on peut obtenir la polarisation P .

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^\infty f(t) E(t - \tau) dt \quad (\text{Eq III.5})$$

Et par la suite :

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi^*(\omega) E(\omega) \quad (\text{Eq III.6})$$

Et :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^\infty f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{Eq III.7})$$

Où χ^* est la susceptibilité, χ' est l'amplitude de la polarisation en phase avec le champ électrique $E(\omega)$. χ'' est l'amplitude de la polarisation en quadrature avec $E(\omega)$.

$$\chi'(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cos(\omega t) dt \quad (\text{Eq III.8})$$

$$\chi''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \sin(\omega t) dt \quad (\text{Eq III.9})$$

On trouve donc :

$$D(\omega) = \varepsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)] E(\omega) \quad (\text{Eq III.10})$$

On aura finalement la permittivité :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} \quad (\text{Eq III.11})$$

$$\Rightarrow \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 [1 + \sum_n \chi'_n(\omega) - i \sum_n \chi''_n(\omega)] \quad (\text{Eq III.12})$$

Dans l'équation (Eq III.12) les sommes représentent les différents types de polarisation qui peuvent apparaître dans un diélectrique ; polarisation électronique, polarisation ionique (ou atomique), polarisation dipolaire (ou d'orientation) et polarisation d'électrode (aussi appelée polarisation de charge d'espace ou d'interface). Il est alors tout à fait possible de calculer la permittivité relative :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \frac{\varepsilon^*(\omega)}{\varepsilon_0} = 1 + \sum_n \chi'_n(\omega) - i \sum_n \chi''_n(\omega) \quad (\text{Eq III.13})$$

On obtient ainsi la permittivité réelle (permittivité relative) ε' et les pertes diélectriques ε'' .

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \sum_n \chi'_n(\omega) \quad (\text{Eq III.14})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_n \chi''_n(\omega) \quad (\text{Eq III.15})$$

Nous pouvons introduire l'angle de perte δ (figure III.7).

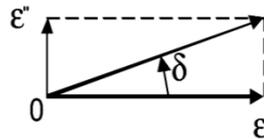


Figure III.7 : Visualisation de l'angle de perte δ en fonction de ε' et ε'' .

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{Eq III.16})$$

Ce terme représente le ratio de l'énergie électrique dissipée par radian dans le diélectrique sur l'énergie accumulée. Il est à noter que ce terme définit la quantité d'énergie dissipée indépendamment de ses dimensions (épaisseur, section).

III.7.4.3. Permittivité et pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Les différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance sont représentés sur la figure (III.8).

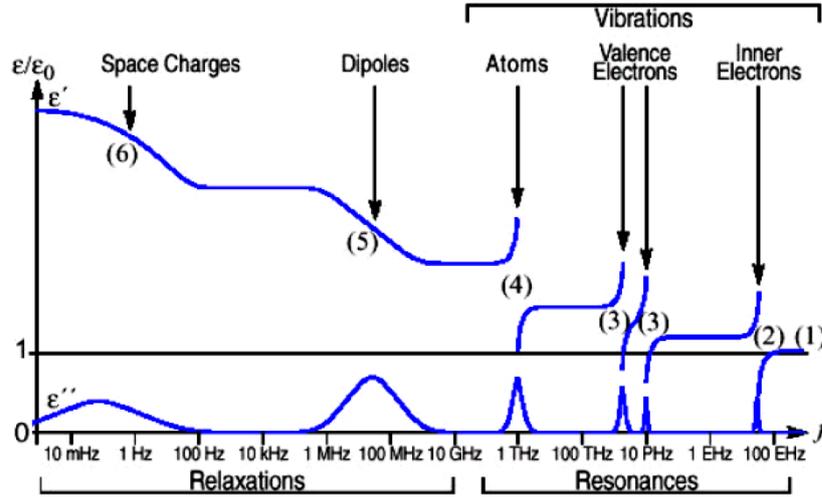


Figure III.8: Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance [9].

Sur la figure (III.8) on observe que la variation de la permittivité réelle induit un pic sur les pertes diélectriques. En suivant les fréquences croissantes, on trouve en premier les polarisations dipolaires et les polarisations de charge d'espace qui sont des phénomènes de relaxation, puis on va passer par les polarisations électroniques et atomiques qui sont des phénomènes de résonance et pour les fréquences supérieures aux fréquences optiques la permittivité est égale à 1 (contribution du vide).

III.7.4.4. Loi de Kramers-Kronig

Selon la figure (III.8), chaque type de polarisation est suivi d'une diminution de la permittivité, qui est représenté par un pic de pertes diélectriques. Ce phénomène est décrit par les relations de Kramers-Kronig [9] (Eq III.17) et (Eq III.18), qui peuvent être déduites à partir des équations (Eq III.8) et (Eq III.9). Les expressions de $\chi'(\omega)$ et de $\chi''(\omega)$ sont dérivées d'une même fonction $f(t)$, en supprimant cette fonction de ces équations on pourra ainsi exprimer la partie réelle de la susceptibilité complexe $\chi'(\omega)$ en fonction de la partie imaginaire de la susceptibilité complexe $\chi''(\omega)$ et vis versa.

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\chi''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{Eq III.17})$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{Eq III.18})$$

A partir de ces relations, il est possible d'obtenir les variations de la permittivité à partir des pertes diélectriques ou inversement.

En appliquant l'équation (Eq III.17) dans le cas d'une fréquence nulle, on obtient une relation reliant la permittivité à la somme des pertes diélectriques tracées en échelle fréquentielle logarithmique:

$$\chi'(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(x)}{x} dx = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \chi''(x) d(\ln x) \quad (\text{Eq III.19})$$

III.7.4.5. Relaxations du type Debye

La permittivité est due à l'orientation des dipôles présents dans le diélectrique, sous l'action d'un champ électrique. Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation τ et n'interagissent pas entre eux [10], la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence suit la loi suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau} \quad (\text{Eq III.20})$$

Avec

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{BF} - \varepsilon_{HF} \quad (\text{Eq III.21})$$

Et ε_{BF} est la permittivité basse fréquence, ε_{HF} est la permittivité haute fréquence, τ est le temps caractéristique de relaxation et ω est la pulsation (en rad/s).

Cette réponse est dite idéale, car tous les dipôles participant au phénomène de relaxation ont le même temps de relaxation τ . Ce comportement a été principalement observé dans des diélectriques liquides tels que l'eau [9]. Et pour les diélectriques solides, en pratique, il est assez rare d'observer une telle relaxation. En effet, généralement les interactions entre les dipôles ne peuvent pas être négligées dans ces matériaux, ce qui induit une dispersion du temps de relaxation τ .

III.7.4.6. Distribution des temps de relaxation

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Ces types de relaxation peuvent être correctement décrits par des modèles empiriques, tous dérivés de l'équation de Debye.

III.7.4.6.1. Relation de Cole-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau)^\alpha} \quad (\text{Eq III.22})$$

Avec : $0 < \alpha \leq 1$

Souvent utilisé dans des diélectriques solides amorphes [11], cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye.

III.7.4.6.2. Relation de Davidson-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+i\omega\tau)^\beta} \quad (\text{Eq III.23})$$

Avec : $0 < \beta \leq 1$

Cette relation empirique est souvent utilisée dans des diélectriques liquides [12], elle permet d'avoir une réponse asymétrique en fréquence, une réponse qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences.

III.7.4.6.3. Relation de Havriliak-Negami

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (\text{Eq III.24})$$

Avec : $0 < \alpha \leq 1$ et $\alpha\beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha=\beta=1$ on retrouve une réponse du type Debye [13].

III.7.4.6.4. Modèle de Fuoss-Kirkwood

Dans ce modèle une méthode est donnée permettant de calculer la distribution des temps de relaxation d'un système polaire à partir de la courbe fréquence-facteur de perte expérimentale, ces derniers peuvent être représentés empiriquement par l'équation approximative [14].

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_m \operatorname{sech} \left[\alpha \left(\ln \frac{\omega}{\omega_p} \right) \right] \quad (\text{Eq III.25})$$

D'où α est le paramètre de distribution.

Citons aussi d'autres modèles empiriques dans le domaine fréquentiel, décrivant les relaxations diélectriques, comme celui de Williams-Watts [15], de Jonscher [16], de Hill [17] et de Dissado-Hill [18]. Ces modèles sont légèrement plus complexes et ils ont la possibilité de paramétrer indépendamment le comportement en haute fréquence de celui en basse fréquence.

III.7.4.7. Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température

Dans les diélectriques, les relaxations sont accélérées lors d'une augmentation de la température. On observe en général deux types de comportement.

III.7.4.7.1. Comportement suivant la loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius est une loi empirique. Elle est d'une grande importance dans le domaine théorique à cause de sa compatibilité avec la théorie des collisions et aussi avec le complexe activé d'Eyring [19]. Le comportement suivant la loi d'Arrhénius présente une dépendance linéaire, dans une échelle semi-logarithmique, du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (diagramme d'Arrhénius) :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left(\frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (\text{Eq III.26})$$

Où τ_0 est un facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation macroscopique.

Ce comportement est caractéristique de l'état vitreux ($T < T_g$) où seules les entités relaxantes localisées peuvent être sollicitées.

III.7.4.7.2. Comportement suivant la loi de Vogel-Fulcher-Tammann

Au voisinage et au-delà de la température de transition vitreuse, la dépendance en température des temps de relaxation n'obéit plus à la loi d'Arrhénius. La loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) permet de décrire le comportement en température du temps de relaxation dans cette région de température :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (\text{Eq III.27})$$

Où B est une constante, T_0 est une température au-dessous de la température de transition vitreuse où la mobilité est figée. La valeur de T_0 peut être estimée par [20]:

$$T_0 = T_g - 51,6 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{Eq III.28})$$

L'équation (III.27A) présente donc un comportement non-linéaire du temps de relaxation dans le diagramme d'Arrhénius.

III.7.4.8. Relaxations multiples dans les diélectriques

Dans un diélectrique, des phénomènes de relaxation multiples se produisent, correspondant à des mouvements moléculaires à des échelles variables, nommés α , β , γ , δ ... par ordre de fréquence d'apparition croissante (à température fixe) ou par ordre de température décroissante (à fréquence fixe) [21] (figure III.9). Les différents processus de relaxation par lesquels les différents types de dipôles sont orientés peuvent être classés en deux catégories.

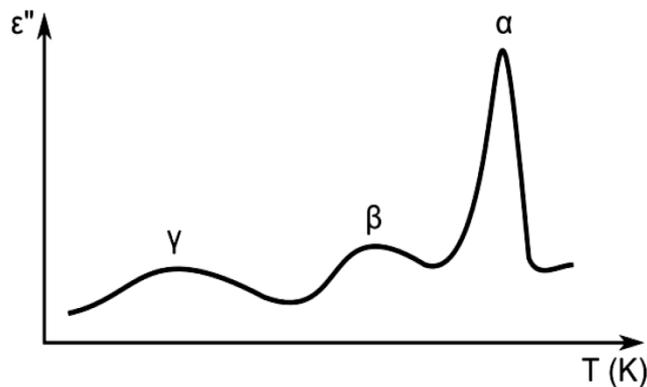


Figure III.9 : Relaxations dans un diélectrique en fonction de la température [21].

III.7.4.8.1. Relaxation primaire

La relaxation primaire nommée α a pour origine les mouvements micro browniens des longs segments de chaînes (liés à la transition vitreuse du matériau). Dans les phases amorphes, la coexistence dans les longues chaînes enchevêtrées de liaisons intramoléculaires fortes et de liaisons intermoléculaires plus faibles, implique la possibilité d'existence d'un très grand nombre de degrés de liberté. L'amplitude de la relaxation α dans un polymère amorphe ou dans les phases amorphes d'un polymère semi-cristallin est donc généralement plus grande que celle dans les phases cristallines. En comparaison avec la relaxation de type Debye, la largeur du pic de relaxation α est plus large mais elle reste encore assez faible par rapport à la largeur des pics de relaxations secondaires. D'autre part, la dépendance en température du temps de relaxation pour la relaxation primaire est en général non-linéaire dans le diagramme d'Arrhénius et suit la loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [22].

III.7.4.8.2 Relaxation secondaire

Les processus de relaxation secondaire nommés β , γ , δ ... sont observés dans l'état vitreux du matériau. Ces relaxations sont dues aux groupements latéraux de la chaîne de polymères tandis que des libérations de mouvements d'unités moléculaires sont de plus en plus petites avec une décroissance de la température [28].

Une relaxation secondaire d'un diélectrique est étudiée, par exemple, par la spectrométrie diélectrique dans le domaine fréquentiel. La caractéristique obtenue montre souvent un pic de relaxation de faible amplitude, symétrique et très large. Dans le domaine fréquentiel, la largeur à mi-hauteur du pic de relaxation secondaire des pertes diélectriques est de 3 à 6 décades [23]. D'autre part, la dépendance en température du temps de relaxation dans le diagramme d'Arrhénius est linéaire et suit la loi d'Arrhénius [24], dont l'énergie d'activation macroscopique est relativement faible [25].

La figure III.10 illustre les comportements d'une relaxation primaire α et d'une relaxation secondaire β d'un matériau diélectrique dans un diagramme d'Arrhénius. Au-delà de la température de transition vitreuse (T_g), les deux processus ont tendance à converger afin de constituer un processus complexe $\alpha\beta$. De façon générale, le processus α ou β peut s'éteindre avant la convergence [28].

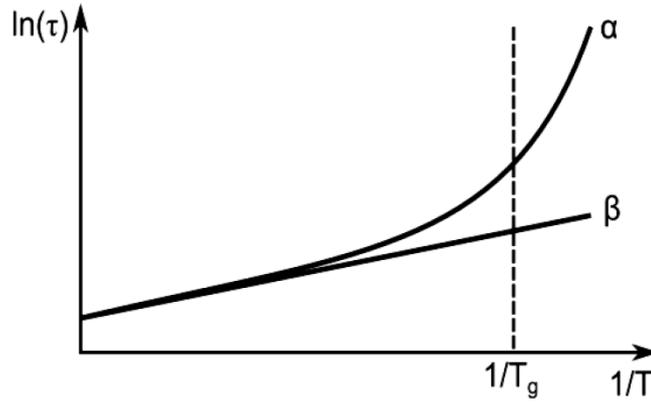


Figure III.10 : Dépendance en température du temps de relaxation pour des relaxations primaire (α) et secondaire (β) [28].

III.7.4.9. Comportement global des caractéristiques diélectriques

D'un point de vue expérimental, les réponses diélectriques des matériaux solides mettent en jeu des phénomènes de relaxations multiples. En se basant sur le modèle d'Havriliak-Negami, le comportement des caractéristiques diélectriques d'un matériau est donc représenté pour un nombre n de relaxations sous la forme [26] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\Delta\varepsilon_i}{[1+(j\omega\tau_i)^{b_i}]^{c_i}} \right] \quad (\text{Eq III.29})$$

A basse fréquence et pour des températures supérieures à celles de l'ambiante, il est souvent nécessaire de prendre en compte l'influence de la conductivité électrique du matériau. On observe que lorsque la température augmente, l'amplitude de la conductivité augmente également et s'étend vers les plus hautes fréquences.

Cela est expliqué par l'effet d'activation thermique des porteurs de charge localisés dans la bande de conduction. Ces porteurs sont excités et peuvent se déplacer plus facilement, le temps d'établissement du régime permanent devient alors plus court, le phénomène de conduction s'observe par conséquent à plus haute fréquence.

Le comportement global de la permittivité complexe d'un matériau diélectrique s'écrit alors [26, 27] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_i}{[1+(j\omega\tau_i)^{b_i}]^{c_i}} + \frac{\kappa}{\varepsilon_0(j\omega)^s} \quad (\text{Eq III.30})$$

Où κ est le terme de conduction dépendant de la fréquence de perturbation ω par une loi de puissance s . Ici, κ et s satisfont les relations : $\kappa > 0$; $0 < s \leq 1$

En pratique, afin d'éviter ce problème complexe, on réalise successivement des ajustements partiels pour la partie imaginaire et la partie réelle lors de l'approximation de la permittivité par le modèle de Havriliak-Negami. Les expressions de ces parties déduites à partir de l'Equation (III.30A) s'écrivent alors [26] :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_i \cos(c_i \varphi_i)}{\left[1 + 2(\omega\tau_i)^{b_i} \sin\frac{\pi(1-b_i)}{2} + (\omega\tau_i)^{2b_i}\right]^{c_i/2}} + \frac{\kappa}{\varepsilon_0 \omega^s} \cos\frac{\pi s}{2} \quad (\text{Eq III.31})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_i \sin(c_i \varphi_i)}{\left[1 + 2(\omega\tau_i)^{b_i} \sin\frac{\pi(1-b_i)}{2} + (\omega\tau_i)^{2b_i}\right]^{c_i/2}} + \frac{\kappa}{\varepsilon_0 \omega^s} \sin\frac{\pi s}{2} \quad (\text{Eq III.32})$$

$$\text{Avec : } \varphi_i = \arctan \left[\frac{(\omega\tau_i)^{b_i} \cos\frac{\pi(1-b_i)}{2}}{1 + (\omega\tau_i)^{b_i} \sin\frac{\pi(1-b_i)}{2}} \right] \quad (\text{Eq III.33})$$

III.7.4.10. Dispositif expérimental

Les mesures diélectriques ont été réalisées avec un dispositif permettant de balayer une large gamme de fréquences (12 Hz à 200 KHz) et de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ électrique ainsi qu'en fonction de la température. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ε_1 (permittivité relative réelle), de ε_2 (permittivité relative imaginaire) qui représentent la permittivité complexe ε^* . A partir de ces mesures, plusieurs modèles vont pouvoir être utilisés pour remonter aux caractéristiques diélectriques du matériau étudié.

Références du troisième chapitre

- [1] A. Andrieux-Ledier, « Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques: contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques », PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, p. 34-53, 2012.
- [2] M. Rossano, « Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les émulsions cosmétiques: impact sur la santé humaine et l'environnement », PhD Thesis, Le Havre, p. 62, 2014.
- [3] A. Kribeche, « Détection et analyse des signaux ultrasonores d'un dispositif Doppler multi-capteurs pour le suivi de l'activité foetale », PhD Thesis, Université François Rabelais, p. 26, 2005.
- [4] F. Giraud, « Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive », *These de doctorat, Université Lille I*, p.4, 2002.
- [5] H. Harzali, « Cristallisation de ZnSO₄, 7H₂O sous ultrasons: Etude expérimentale et étude microscopique », PhD Thesis, p. 9-17, 2011.
- [6] M. HADJADJ-AOUL et M. D. KEBIR, « Etat des lieux de la station de pompage pour alimentation des pipe-lines région HAOUZ BERKAOUI (HASSI MESSAOUD) », PhD Thesis.
- [7] J. L. Reboud et R. F. Patella, « Etude de l'interaction fluide-structure en érosion de cavitation », *La Houille Blanche*, n° 6, p. 34-39, 1997.
- [8] J. M. Michel, « Recherches récentes sur la cavitation à l'Institut de mécanique de Grenoble », *La Houille Blanche*, n° 7-8, p. 517-526, 1988.
- [9] A. K. Jonscher, « Dielectric relaxation in solids », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, n° 14, p. 48 & 50, 1999.
- [10] P. Debye, « Polar Molecules Dover », *Mineola, New York*, 1929.
- [11] K. S. Cole et R. H. Cole, « Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics », *The Journal of chemical physics*, vol. 9, n° 4, p. 341-351, 1941.
- [12] D. W. Davidson et R. H. Cole, « Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, n° 12, p. 1484-1490, 1951.
- [13] S. Havriliak et S. Negami, « A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems », in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1966, vol. 14, p. 99-117.
- [14] R. M. Fuoss et J. G. Kirkwood, « Electrical properties of solids. VIII. Dipole moments in polyvinyl chloride-diphenyl systems », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 63, n° 2, p. 385-394, 1941.

- [15] G. Williams et D. C. Watts, « Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function », *Transactions of the Faraday society*, vol. 66, p. 80–85, 1970.
- [16] A. K. Jonscher, « A new model of dielectric loss in polymers », *Colloid and polymer Science*, vol. 253, n° 3, p. 231–250, 1975.
- [17] R. M. Hill, « Characterisation of dielectric loss in solids and liquids », *Nature*, vol. 275, n° 5676, p. 96, 1978.
- [18] L. A. Dissado et R. M. Hill, « Non-exponential decay in dielectrics and dynamics of correlated systems », *Nature*, vol. 279, n° 5715, p. 685, 1979.
- [19] H. Eyring, « The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. », *Chemical Reviews*, vol. 17, n° 1, p. 65–77, 1935.
- [20] M. L. Williams, R. F. Landel, et J. D. Ferry, « The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids », *Journal of the American Chemical society*, vol. 77, n° 14, p. 3701–3707, 1955.
- [21] G. Teyssedre, *Polymères et composites pour l'électrotechnique*. Ed. Techniques Ingénieur, 2010.
- [22] J. C. Coburn et R. H. Boyd, « Dielectric relaxation in poly (ethylene terephthalate) », *Macromolecules*, vol. 19, n° 8, p. 2238–2245, 1986.
- [23] K. Adachi, « Dielectric relaxation in polymer solutions », *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials—Fundamental and Applications*, p. 261–282, 1997.
- [24] J. Menegotto, P. Demont, A. Bernes, et C. Lacabanne, « Combined dielectric spectroscopy and thermally stimulated currents studies of the secondary relaxation process in amorphous poly (ethylene terephthalate) », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 37, n° 24, p. 3494–3503, 1999.
- [25] W. Kauzmann, « The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. », *Chemical reviews*, vol. 43, n° 2, p. 219–256, 1948.
- [26] T. Raïssi, L. Ibos, N. Ramdani, et Y. Candau, « Analyse de spectres de relaxation diélectrique par inversion ensembliste: une première approche », *Revue Internationale de Génie Electrique. Numéro spécial*, 2005.
- [27] C. GABRIELLI et H. TAKENOUTI, « Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion-Techniques stationnaires », 2010.
- [28] M. Q. Hoang, « Implémentation de la polarisation dans un modèle de transport de charges appliqué au PEN sous contrainte électrique », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, p. 48 & 49 2014.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes empiriques détaillées concernant la synthèse des liquides ioniques: le bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$). Dans ce chapitre on présente aussi les différentes méthodes que nous avons utilisées pour synthétiser des nanoparticules de ZnO. D'autre part l'électrolyte hybride, que l'on veut élaborer, qui est à base de liquide ionique dicationique et de nanoparticules de ZnO, cet électrolyte va posséder des propriétés physicochimiques qui seront certainement influencées par les différents paramètres et conditions expérimentaux comme la température, le milieu réactionnel, la nature du liquide ionique et les précurseurs de synthèse, et comme on a fait le choix dans notre travail d'utiliser la méthode de synthèse dite « la sonochimie », donc la fréquence et la puissance des radiations ultrasonores seront aussi des paramètres d'une grande importance. Tous ces paramètres vont définir les formes des nanoparticules, ainsi que leur distribution de taille, et par conséquent ils vont déterminer telle ou telle propriété physicochimique pour les nanoparticules appartenant à l'électrolyte hybride. Et donc ces paramètres vont déterminer la qualité de l'électrolyte lui-même.

On a vu au premier chapitre (§ I.A.6.) que les liquides ioniques, sont des alternatives intéressantes pour les applications en sonochimie. Donc la réalisation d'un l'électrolyte hybride à base de nanoparticules et de liquide ionique en utilisant la sonochimie doit être très bénéfique. Ce qui justifiait encore une fois la nécessité d'utiliser cette méthode.

Ce chapitre expose aussi, les résultats obtenus à partir de différentes caractérisations effectuées sur deux échantillons de liquide ionique qu'on a synthétisés, l'un est un monocationique (le bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$)) et l'autre un dicationique (le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$)). Dans un premier volet, les résultats des caractérisations faites par spectroscopie RMN sont exposés pour confirmer les structures de nos échantillons, suite aux caractérisations vibrationnelles qui vont être représentées sous forme d'une étude comparative entre les deux liquides ioniques.

Dans un second volet, ce chapitre comporte les résultats obtenus à partir d'une caractérisation, par diffraction des rayons X (DRX), effectuée sur de différents échantillons de NPs de ZnO que nous avons synthétisés, ainsi que sur un complexe (liquide ionique dicationique/nanoparticules de ZnO). Nous entendons par «complexe» l'électrolyte représentant

l'objectif de cette thèse et pour lequel on a obtenu des informations intéressantes concernant sa structure cristalline, sa cristallinité et son énergie de gap. Vu que les propriétés électriques, comme les conductivités ionique et électrique sont des caractéristiques décisives en matière de qualité pour tout électrolyte, on a rapporté aussi dans ce chapitre les résultats des mesures diélectriques effectuées sur nos différents échantillons.

IV.2. Synthèse des liquides ioniques

Dans cette étude on a synthétisé deux liquides ioniques à base d'imidazolium, l'un est un monocationique et l'autre un dicationique, il s'agit respectivement du bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et du bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$). Ces deux liquides ioniques qui ont le même cation et anion, leurs structures ont été identifiées par ^1H , ^{13}C RMN, cela dans le but de faire une étude comparative par spectroscopie FT-Raman et FTIR/ATR de ces deux liquides ioniques. On a voulu voir par cette étude, l'effet du passage d'un liquide ionique monocationique à un autre dicationique sur le comportement vibrationnel.

Les propriétés des liquides ioniques dépendent de la nature de l'anion, du cation et/ou de la chaîne alkyle du cation. La recherche, menée sur la relation entre la structure du cation et de l'anion et les propriétés des liquides ioniques, à comme conséquences l'amélioration des propriétés de ces sels d'un côté, et la progression d'un modèle théorique d'un autre côté.

IV.2.1. Réactifs et matériaux

Les réactifs utilisés dans cette étude sont, le 1,3-dibromopropane (98 en poids.%), Le 1-méthylimidazole (99 en poids.%) (Acros), l'éther diéthylique et le N, N-diméthylformamide, qui ont été achetés auprès de Fluka. Le H_2O déionisée a été obtenu avec un déioniseur de résine échangeur d'ions Millipore.

IV.2.2. Synthèse du liquide ionique ; le bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$)

Le 1-méthylimidazole (6,79ml, 85,26mmol) et le 1-bromopropane (9,87ml, 89,03mmol) ont été combinés avec un rapport 1:1 puis agités à 70°C pendant 6 heures. Ensuite, le ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) obtenu ainsi a été lavé avec de l'acétate d'éthyle pour éliminer tous les réactifs

en excès et aussi les contaminants, ensuite il a été mélangé avec environ 20ml d'acétate d'éthyle dans une ampoule à décanter et secoué ensemble. Après quelques minutes, le mélange se sépare en deux couches distinctes. La couche supérieure représente l'acétate d'éthyle et tous les contaminants et la couche inférieure représente le liquide ionique ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$). On préserve la couche inférieure dans le flacon d'origine et la couche supérieure on l'écart dans un bêcher. On répète la procédure de lavage quatre fois.

Le protocole de la synthèse est résumé par l'équation de la réaction chimique, comme suite :

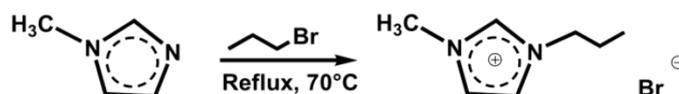


Schéma IV.1 : Equation de la réaction chimique du synthèse du bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$).

IV.2.3. Synthèse du liquide ionique le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$)

Dans un ballon de 100ml on a préparé un mélange de 1-méthyle imidazole (9,07ml, 100mmol) et 1,3-dibromopropane (5,21ml, 49,98mmol), 23 ml de DMF (diméthylformamide). Ce mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures en maintenant la température à 75°C. Le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium a été obtenu sous forme d'un solide légèrement jaune (6,60g, 17,12mmol) avec un rendement de 63%. Le protocole de la synthèse est résumé par l'écriture de l'équation de la réaction chimique, comme suite :



Schéma IV.2 : Equation de la réaction chimique du synthèse du bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$).

IV.2.4. Structures et nomenclature des liquides ioniques synthétisés

Le tableau ci-dessous montre la structure en plus de l'abréviation et la nomenclature de chacun des deux liquides ioniques synthétisés.

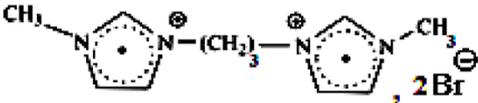
Abréviation	Nomenclature	Structure
[PrMIM ⁺][Br ⁻]	bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium	
[M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]	bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium	

Tableau IV.1 : Structure, nomenclature et abréviation des liquides ioniques synthétisés.

IV.3. Synthèse des nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs) seuls

IV.3.1. Première méthode

A. Esmailzadeh Kandjani, M. Farzalipour Tabriz, B. Pourabbas ont utilisé la méthode dite « sonochimie » pour étudier l'effet de la température et de la puissance du sonication sur la pureté des nanoparticules synthétisés. Le rendement en nanoparticules de ZnO de la méthode de synthèse de ce groupe est très faible, mais du moins cette méthode a réalisé l'objectif de ce groupe [1].

On a ajouté goutte à goutte une solution aqueuse de ZnCl₂ (1M, 100ml) à une solution aqueuse de KOH (2M, 100ml) pendant environ 30 min ([Zn²⁺]/[OH⁻] = 1/2) dans un bêcher placé dans un bain thermostatique. La solution résultante a été maintenue pour 2 h à une température constante (60°C) et une puissance de sortie de sonication (80W). Enfin, les particules précipitées ont été récupérées, filtrées et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et le méthanol, ensuite séchées à 70°C sous vide. Plusieurs échantillons de particules de ZnO ont été préparés par cette procédure simple.

IV.3.2. Deuxième méthode

Nous avons synthétisé des nanoparticules d'oxyde de zinc, avec une méthode décrite dans la littérature [2-8]. On prépare deux solutions, la première on l'obtient en dissolvant 0,2 M

d'acétate de zinc dihydraté dans 50 ml de méthanol, avec une agitation qui dure 30 minutes. La deuxième solution on la prépare en dissolvant l'hydroxyde de sodium (0,1 M) dans 50 ml de méthanol, avec une agitation qui dure 1 heure. On ajoute la deuxième solution à la première solution goutte à goutte sous agitation constante jusqu'à ce que le pH de la solution atteigne la valeur 9, après 2 h. puis on traite la solution résultante avec des irradiations ultrasonores. Ensuite, on filtre le mélange puis on le sèche à température de 50 °C pendant une demi-heure. La poudre obtenue est recuite pendant une demi-heure à 150 °C. Pour obtenir à la fin une poudre d'une couleur blanche.

IV.4. Synthèse de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + liquide ionique]

Avec la même méthode précédente (la deuxième méthode), mais cette fois, pour les composants de la première solution en plus d'acétate de zinc dihydraté, il y aura aussi un équimolaire de liquide ionique dicationique ; le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium $[M(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$. La poudre obtenue cette fois est blanche mais un peu différente de celle obtenue plus haut.

Le choix d'utiliser ici le dicationique au lieu du monocationique, pour cette synthèse de l'électrolyte, est venu des résultats d'une étude vibrationnels (chapitre IV § 3.) des deux liquides ioniques ; le bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[PrMIM^+][Br^-]$) et le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$). Cette étude comparative a montré que le liquide ionique dicationique est le mieux adapté pour jouer le rôle de stabilisateur des nanoparticules que le monocationique.

IV.5. Caractérisation par spectroscopie RMN des deux liquides ioniques ; ([PrMIM⁺][Br⁻]) et ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻])

Des spectres 1H RMN (400 MHz), ^{13}C RMN, ont été obtenus par un spectromètre RMN 400 MHz, pour les deux échantillons de liquides ioniques qu'on a synthétisés (chapitre III. § 2) ; le monocationique ($[PrMIM^+][Br^-]$) et le dicationique ($[M(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$). Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et référencés au signal interne du solvant. Les détails des spectres sont donnés ci-dessous :

^1H -RMN (CDCl_3) δ_{H} (ppm) [PrMIM^+][Br^-]: 10,27 (1H, s, N^+CHN), 7,58 (1H, s, $\text{N}^+\text{CHCHNCH}_3$), 7,49 (1H, s, N^+CHCH), 4,26 (3H, s, NCH_3), 1,95-1,93 (2H, m, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,87-1,85 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,91 (3H, t, $J = 6,8$ Hz, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3) δ_{C} (ppm) [$\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$][2Br^-]: 10,67 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32,62 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36,62 (NCH_3), 51,35 ($\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 122,32 (NCHCHN^+), 123,75 (NCHCHN^+), 137,01 (N^+CHN).

Ces valeurs confirment bien les structures recherchées de nos échantillons.

IV.6. Étude par spectroscopies vibrationnelles FTIR/ATR et RAMAN

IV.6.1. Comparaison entre les spectres FTIR/ATR des deux liquides ioniques ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$)

Le tableau ci-dessous (tableau IV.2) représente les bandes FTIR/ATR observées et leurs assignations dans la zone spectrale de 600cm^{-1} à 3420cm^{-1} pour les deux échantillons de liquides ioniques synthétisés. Les figures IV.1, IV.2 et IV.3 représentent les spectres FTIR/ATR des deux échantillons dans les régions spectrales 1200cm^{-1} à 600cm^{-1} , 1800cm^{-1} à 1200cm^{-1} et 3700cm^{-1} à 2700cm^{-1} respectivement. On compte dans cette zone 30 pics pour le dicationique et 34 pics pour le monocationique.

$[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$	$[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$	Assignations	Ref.
620 (vs)	618 (s)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[13]
639 (m)		$\gamma(\text{N-H})$, $\gamma(\text{C-H})$	[18]
647 (m)	649 (m)	CH_3NCN Str	[10]
660 (m)	660 sh	NH_2 wagging vib/ CH def -vib	[16]
694 (w)	696 (w)	$\text{CH}_2(\text{N})$ Str/ $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[13]/[9]
714 (w)		$\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ str	[11]
756 (m)	752 (m)	$\delta\text{HCCH}/\text{Ring HCCH}$ asym bend/ $\omega(\text{C-H})$	[9]/[6]
	800 (m)	Ring HCCH asym bend/ CH_2 rocking def- vib	[9]/[8]
826+836 (m)	827 (m)	$\text{NC}(\text{H})\text{N}$ bend/ CCH bend/ C-H Bend/ $\omega(\text{CH}_2)$ and $\omega(\text{CH})$	[13]/[12]
	864 (m)	$\omega(\text{C-H})/\text{Out-of-plane}$ def vib (H)	[12]/[16]
	900 (w)	Out-of-plane def vib (H)	[16]
	1010 (w)	$\nu(\text{C-C})/\rho(\text{C-H})$ [ip]/ CH_3 rocking vib	[12]/[16]
1022 (w)	1019 (w)	$\nu(\text{C-C})$, $\rho(\text{C-H})$	[12]
1062 (w)	1049 (w)	CC str, NCH_3 twist	[9]
1097 (m)	1089 (w)	CC Str/ $\rho(\text{N-C})$	[13]/[12]
	1116 (w)	CC Str/ $\delta(\text{C-H})$	[10]/[13]
1165 (vs)	1168 (vs)	$\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str, CC Str	[9]
	1230 (vw)	CH_2 twisting vib	[16]

1253 (vw)		t(CH ₂)/ CH ₂ wagging vib.	[18]/[16]
	1272 (w)	CH ₂ wagging vib/ ρ (C-H)	[16]/[12]
	1297 (w)	CH ₂ twisting vib/ γ (C-H)	[18]
1339 (w)	1336 (w)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str	[9]
	1345 (w)	CH ₂ (N), CH ₃ (N) CN str	[9]
1389 (m)	1385 (w)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str/ ρ (N-H)	[9]/[14]
	1428 (w)	CH ₃ (N) str, CH ₃ (N) HCH sym bend or NC(CH ₃)N HCH bend	[9]
1458 (m)	1458 (m)	δ (CH ₂)/CCH HCH asym bend	[19]/[13]
1562 (s)	1564 (s)	ν (CH ₂ (N))/ ν (CH ₃ (N)CN)	[9]
1574 (s)	1570 (s)	Asym Str CH ₃ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[11]
1655 (s)		ν (C=C)/ ν (C-N)/ δ (N-H)	[18]
2858 (vw)	2859*	ν_s (CH ₂)	[18]
	2876 (w)	ν_{as} (CH ₂)	[19]
2928* sh	2933* sh (m)	ν_s (CH ₃)	[19]
2952 (w)	2964 (m)	ν_{as} (CH ₂ HCH)	[9]/[13]
3030* sh	3014* sh	ν (C-H)	[12]
3085 (m)	3062 (m)	ν (C-H)	[12]
3145 (m)	3140 (w)	ν (C-H)	[9]
3245* sh		Free N-H str	[16]
3362* sh	3385* (w)	Free N-H str	[16]
3430 (s)	3450* (w)	Free N-H str	[16]
3495* sh		Free N-H str	[16]

Tableau IV.2: les bandes FTIR/ATR observées des échantillons [PrMIM⁺][Br⁻] et ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) et leurs assignations : (vw = très faible; w = faible; m = moyen, s = fort; sh = épaulement; ν = str = élongation ou étirement; δ = def = déformation; bend = déformation de flexion; ω = wagging; ρ = rotation plane; γ = flexion hors-plan; t = twist = twisting, s = symétrique, as = antisymétrique, * = valeur ajustée).

IV.6.1.1. La région 1200-600 cm⁻¹

On observe dans cette zone spectrale 15 pics pour le spectre du monocationique et 13 pics pour le dicationique, les spectres de ces deux échantillons sont presque semblables, mais on trouve des pics dans le spectre du mono qui n'existent pas dans le spectre du dicationique, et vice-versa. Pour les modes se trouvant dans les deux spectres, on a quelques pics qui ont subi des déplacements en fréquence de l'ordre de 4 cm⁻¹ : les pics à 620, 694, 756, 1022, 1165 cm⁻¹ pour le dicationique qui correspondent aux pics à 618, 696, 752, 1019, 1168 cm⁻¹ pour le monocationique, ces pics sont assignés aux vibrations d'élongation des liaisons CH₃(N)CN et CH₂(N) [9, 10, 13], et le mode ω (N-H) [12]. On remarque également que dans la zone 675-635 cm⁻¹ le pic à 649 cm⁻¹ avec un épaulement à 660 cm⁻¹ se transforme en un triplet pour le cas du dicationique : 639, 647 et 660 cm⁻¹. Donc le passage d'un à deux cycles imidazolium a une

influence sur le comportement vibrationnel des liaisons du cycle lui-même, on a aussi les assignations : déformation (HCCH), $\omega(\text{C-H})$ [14], élongation (C-C) [12], rotation plane (C-H) [12], donc ce passage a aussi un effet sur les modes vibrationnels des autres liaisons du cation. D'autres pics ont subi des déplacements plus importants en fréquences (de l'ordre de 12 cm^{-1}) : les pics à $1062, 1097\text{ cm}^{-1}$ pour le dicationique qui correspondent aux pics ($1049, 1089\text{ cm}^{-1}$) pour le monocationique, dans la littérature ces pics sont attribués à la vibration d'élongation de la liaison (C-C) [13], la rotation plane de (N-C) [12] et la torsion de NCH_3 [9]. Donc cette zone est très sensible au passage du mono au dicationique.

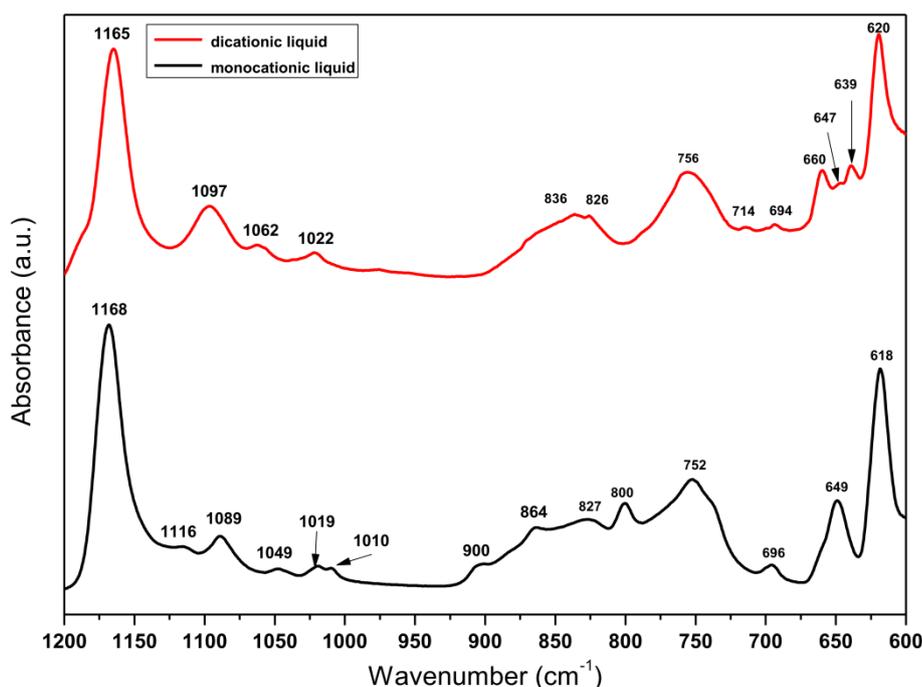


Figure IV.1 : Les spectres FTIR/ATR de : $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ et $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ dans la région $1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

IV.6.1.2. La région $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$

Dans cette zone spectrale on a plus de pics dans le cas du monocationique que dans le cas du dicationique, ce qui peut s'expliquer par un encombrement qui masque certains modes vibrationnels pour le dicationique. Les pics du spectre du monocationique sont un peu plus larges que pour le spectre du dicationique, qui veut dire qu'on a plus d'ordre dans la structure de ce dernier.

Un nouveau pic très intense à 1655 cm^{-1} dans le cas du dicationique, on ne trouve aucun pic qui lui correspond dans le cas du monocationique, dans la littérature ce pic est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons (C=C) et (C-N), et de déformation de la liaison (N-H) [18], son apparition et son intensité peuvent être expliquées par l'élévation du nombre des liaisons ((C=C), (C-N), (N-H)) ce qui présente une signature du passage du mono au dicationique.

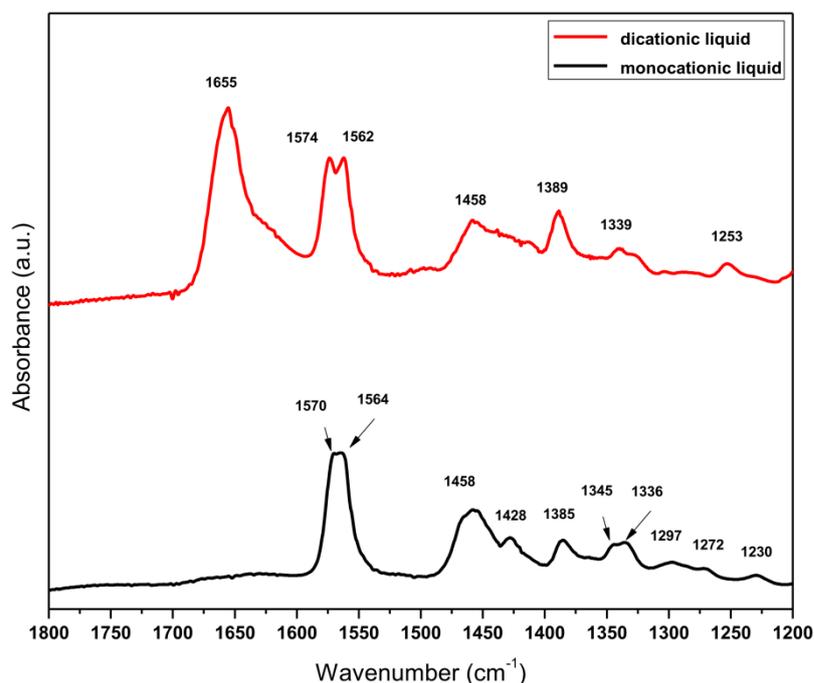


Figure IV.2 : Les spectres FTIR/ATR de $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ et $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ dans la région $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

IV.6.1.3. La région $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$

Dans cette région on observe que le nombre de pics pour chaque échantillon (les deux liquides ioniques ; $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ et $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$) est proche l'un de l'autre ; 9 pics pour le monocationique et 10 pics pour le dicationique. La bande spectrale entre 3500 et 3200 cm^{-1} est beaucoup plus importante en intensité pour le dicationique que pour le monocationique. On observe un réel basculement en intensité dans les zones spectrales $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ et $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ entre le monocationique et le dicationique. Ce phénomène est explicité en calculant différents rapports d'intensité présentés dans le tableau IV.3 en prenant comme référence le pic à 2955 cm^{-1} . L'augmentation en intensité est flagrante surtout sur les modes correspondant aux $\nu(\text{C-H})$ à 3145 cm^{-1} et aux $\nu(\text{N-H})$ à 3430 cm^{-1} . Le nombre de modes vibrationnels dans la zone spectrale $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, assignés à $\nu(\text{N-H})$, augmente également : de

2 modes pour le monocationique à 4 modes pour le dicationique. Toutes ces variations semblent s'expliquer par l'augmentation du nombre de liaisons N-H.

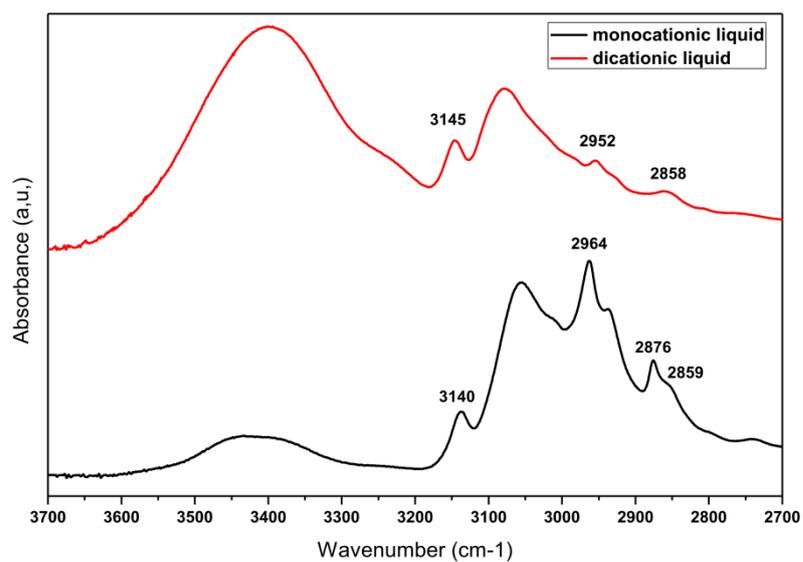


Figure IV.3 : Les spectres FTIR/ATR de : $[PrMIM^+][Br^-]$ et $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-])$ dans la région $3700-2700\text{ cm}^{-1}$.

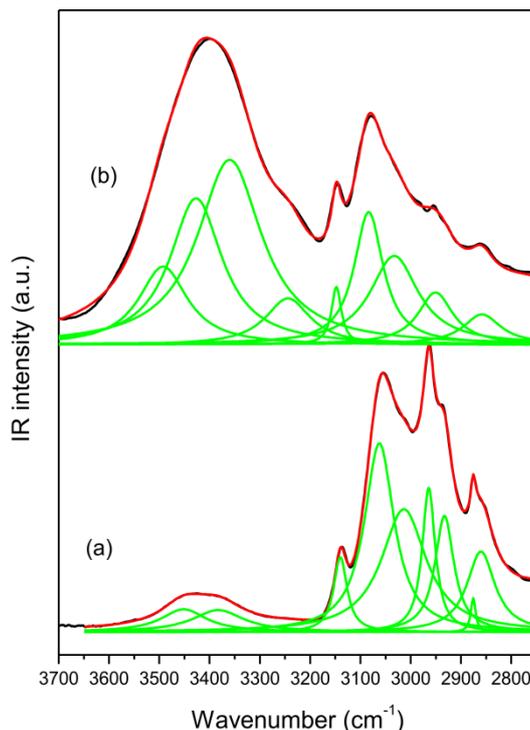


Figure IV.4 : Les résultats de déconvolutions et d'ajustement des spectres FTIR/ATR de : (a) $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ et (b) $[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$ dans la région $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$.

Mono ou dicationique	I_{2850}/I_{2955}	I_{3075}/I_{2955}	I_{3145}/I_{2955}	I_{3430}/I_{2955}
$[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$	$0,48 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$
$[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$	$0,68 \pm 0,02$	$1,68 \pm 0,02$	$1,16 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,02$

Tableau IV.3 : Rapports d'intensité de quelques pics de $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ et de $[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$ dans la région spectral $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

IV.6.2. Comparaison entre les spectres FT-Raman des deux liquides ioniques ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$)

Le tableau ci-dessous (tableau IV.4) représente les bandes FT-RAMAN observées et leurs assignations pour les deux liquides ioniques ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$). Les figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8 représentent les spectres FT-RAMAN des deux échantillons dans les régions spectrales 1000cm^{-1} à 45cm^{-1} , 200cm^{-1} à 45cm^{-1} , 1700cm^{-1} à 1000cm^{-1} et 3200cm^{-1} à 2700cm^{-1} respectivement. On remarque que le spectre FT-RAMAN du dicationique est plus

riche en modes vibrationnels que le spectre du monocationique : 75 pics pour le dicationique et 38 pics pour le monocationique.

$[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$	$[PrMIM^+][Br^-]$	Assignations	Ref.
57 (s)	57 (vs)	Intermolecular vibration	[15]
68 (s)		Intermolecular vibration	[15]
80 (s)		Intermolecular vibration	[15]
86 (vs)		Intermolecular vibration	[15]
100 (s)		Intramolecular vibration	[15]
127 (m)		Intramolecular vibration	[15]
146 (m)		Intermolecular vibration	[15]
189 (m)		Intermolecular vibration / $\tau(N-C)/\rho(CH_2)$	[15]/[12]
	228 (vw)	$\omega(N-C)$	[12]
256 sh+267 (w)		$\rho(N-C)$	[12]
	282 (vw)	CH ₃ torsional vib	[16]
299 (vw)		CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CH bend	[9]
317 (vw)	316 (vw)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CH bend	[9]
	365 (vw)	$\nu(C-C)$	[9]
418 (m)	418 (vw)	CH ₂ (N), CH ₃ (N)CH bend, CH ₃ bend/twist (CH ₂)	[9]/[12]
429 (vw)		out-of-plane CC def vib	[16]
475 (w)	461 (vw)	$\rho(CH_2)$	[12]
595 (vw)	601 (w)	$\omega(N-C)$	[12]
613 (m)		$\omega(N-H)/CH_2$ str, CH ₃ (N)CN Str	[11]/[13]
621sh+624 (w)	621 (w)	$\nu_{ip}(N-CH_3)$	[12]
641 (vw)		$\rho(CH_2)/\rho(CH)$	[12]
663 (m)	661 (vw)	$\rho(CH_2)$	[12]
695 (w)	697 (vw)	$\omega(C-H)$	[12]
718 (vw)		C-H Bend/C-H ₂ Rocking	[12]
	738 (vw)	CH deformation	[16]
781 (w)		$\nu(N-C)/\nu(C-C)/C-H$ deformation	[12]
	803 (vw)	asym CNC str	[16]
829+841 (w)		CH def vib [op]	[16]
865 sh+872+884 (w,m)	868 (w)	NC(H)N bend/CCH bend	[13]
892 (vw)		Out-of-plane def- vib (H)	[16]
	905 (vw)	Out-of-plane def- vib (H)	[16]
976 (w)		CC str, ring ip asym bend	[13]
1010+1018 (s)	1012 sh+1021 (m)	CC str	[12]
1029 (m)		$\nu(CC)$ ip	[18]
1039 (m)	1045 (w)	CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str	[13]
1056 (vw)		$\nu(N-C)$	[12]
1094 (w)	1094 sh (w)	CC str, ring HCCH sym bend	[13]
1107 (m)	1116 (w)	CC str, ring HCCH sym bend, ring ip sym str	[13]
1123 (w)		CC Str	[13]
1163 (vw)	1173 (vw)	$\rho(CH)/\nu(CC)$ ip, $\gamma(CH)$ ip	[13]/[18]
1189 (vw)		$\rho(CH)$	[12]
1207 (vw)		$\gamma(CH)$ op, $\rho(CH_2), \nu(CC)/CH_2$ def vib	[18]/[16]

	1228 (vw)	v(N-C), ρ (N-H)	[12]
1277 (m)	1272 (vw)	ρ (CH), t(CH ₂) ip	[18]
1291 (vw)	1295 (vw)	t(CH ₂) op, γ (CH)	[18]
1307 (w)		t(CH ₂) op, γ (CH)	[18]
1333 (m)	1336 (m)	δ (CCH) ip, t(CH ₂), δ (NCH), v(C-N) ip	[18]
1346 (m)		ρ (CH ₂), ρ (CH)	[12]
1358 (w)		ρ (CH ₂), ρ (CH)/CH ₂ (N) str, CC str, CH ₂ (N)CN str	[12]/[13]
1365 (w)		ρ (CH ₂), ρ (CH)	[12]
1382+1386 (m)	1385 (m)	ρ (CH ₂), ρ (CH), δ (CH) op, ω (CH), ω (NH)	[12]/[18]
1410 sh+1415+1428	1416 (s)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[14]
1439 (m)		δ (CH ₂)	[14]
1443 sh (m)		CH ₃ (N) HCH sym bend/v(N-C) [ip], δ (CH ₂)	[9]/[12]
1460 (m)	1454 (m)	CCH HCC sym bend, CH ₃ (N)HCH sym bend	[13]
1467 (m)	1469 (m)	v(N-C) [ip], δ (CH ₂)	[12]
1557 sh+1565+1575 sh	1564 (w)	v(N-C) [op], ρ (C-H)/CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str	[12]/[9]
2708 (vw)		CH in-plane def-vib	[16]
2755 (vw)	2748 (vw)	sym CH ₃ , str, CH str	[16]
2811 (vw)		sym CH ₃ str, asym CH, str,	[16]
2837 (vw)	2828 (w)	ν_s (CH ₂)	[14]
	2876 (s)	ν_s (CH ₂)/CH ₃ HCH sym str/ ν_{as} (CH ₂)	[18,13,14]
2896 (m)	2898 (m)	sym CH ₃ str/ ν_{as} (CH ₂), ν_s (CH ₂)	[16]/[18]
2928 (m)		Ring CH ₃ HCH sym str	[13]
2948 (s)	2943 (vs)	ν_s (CH ₂)	[18]
	2972 sh (s)	CH ₂ HCH asym str, ethyl HCH asym str	[13]
2982+3000 sh (m)		ν_{as} (CH ₃)/N-H str	[14]
3045 (w)		v(C-H)	[14]
	3063 (w)	v(C-H)	[14]
3087+3098 (w)		v(C-H)	[14]
3136 (vw)	3138 (vw)	ring (H-C-C-H and N-(C-H)-N) C-H str/v(C-H)	[17]/[14]
3156 (vw)		ring (H-C-C-H and N-(C-H)-N) C-H str/v(C-H)/N-H str	[17]/[14]

Tableau IV.4: les bandes FT-RAMAN observées des deux liquides ioniques [PrMIM⁺][Br⁻] et ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) et leurs assignations : (vw = très faible; w = faible; m = moyen, s = fort; sh = épaulement; v = str = élongation ou étirement; δ = def = déformation, ω = wagging, β = flexion dans le plan, ρ = rotation plane, τ = torsion; t= twist = twisting, s = symétrique, as = antisymétrique, ip = dans le plan, op = hors du plan, bend = déformation de flexion).

IV.6.2.1. La région 200-45 cm⁻¹

Dans cette région on remarque une grande différence entre les deux spectres. Le spectre du liquide ionique monocationique montre une bande large avec un seul pic, caractéristique de la phase amorphe, par contre le spectre du dicationique expose plusieurs pics, ce qui veut dire qu'on a une phase plus cristalline dans le cas du dicationique.

Le mouvement de balancement léger du cycle d'imidazolium, un phénomène absent dans les liquides ioniques non aromatiques, doit être exprimé dans les spectres RAMAN des deux liquides ioniques : un pic large à $\approx 57\text{cm}^{-1}$ dans le cas du liquide ionique monocationique, qui devient relativement étroit à 86cm^{-1} dans le cas du dicationique, puisque ici on a la phase cristalline, et d'après les résultats de C. Penna et al. [15] le spectre RAMAN doit présenter d'autres pics attribués au mode lié au mouvement de balancement : 146cm^{-1} et 189cm^{-1} (la fréquence 189cm^{-1} d'après la littérature peut être attribuée aussi à la torsion de la liaison (N-C) ou au balancement (CH_2) [12]). Le nombre et les intensités de ces pics montrent l'influence du passage d'un liquide ionique monocationique à un liquide ionique dicationique. Pour les pics à 100cm^{-1} et à 127cm^{-1} on les attribue au mode normal intramoléculaire de l'anion [15].

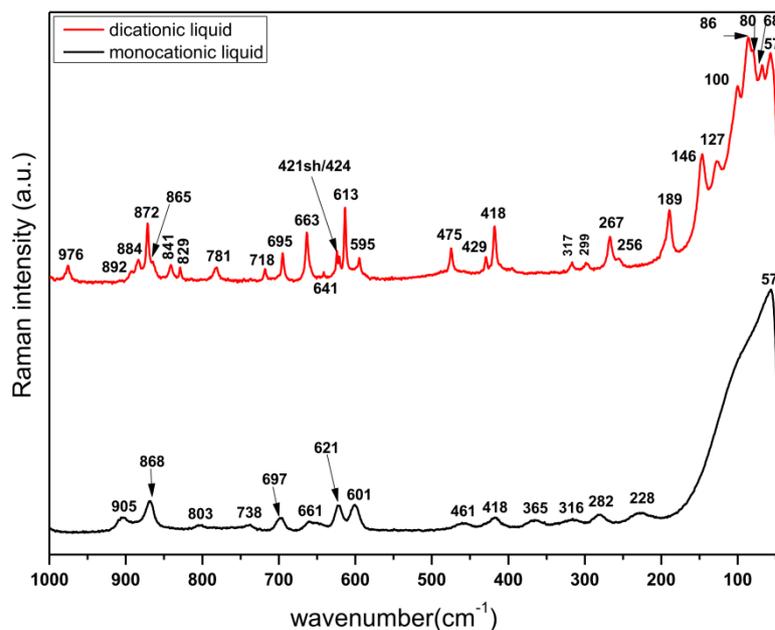


Figure IV.5 : Les spectres FT-RAMAN de : $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ et $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ dans la région $1000\text{-}45\text{ cm}^{-1}$.

Les fréquences à $\approx 57\text{ cm}^{-1} \approx 68\text{ cm}^{-1}$, et $\approx 80\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées au caractère partiel des excitations acoustiques pour un état physique cristallin (modes de vibrations intermoléculaires) [15], ce caractère est compatible avec le fait que l'on retrouve ces modes vibrationnels indépendamment de la structure moléculaire spécifique, donc ces modes sont aussi indépendants de la longueur de la chaîne alkyle du cation, cela soit pour des liquides ioniques aromatiques ou non. Mais d'autre part ces modes dépendent de la force de l'interaction cation-anion. Penna et al. [15] ont étudié deux liquides ioniques monocationiques $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ en phase cristalline, en passant de $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$ au $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ ils ont remarqué dans cette zone de

basses fréquences un déplacement en fréquence avec un ordre de 10 cm^{-1} , ce qui représente l'influence de la nature de l'anion. Mais pour notre liquide ionique dicationique qui représente la phase cristalline et en même temps ses cations sont constitué de deux cycles imidazolium, on remarque aussi un déplacement en fréquence avec un ordre plus grand que le précédant ce qui signifie que le nombre de cycles d'imidazolium dans le cation a aussi une influence sur les modes de vibrations intermoléculaires.

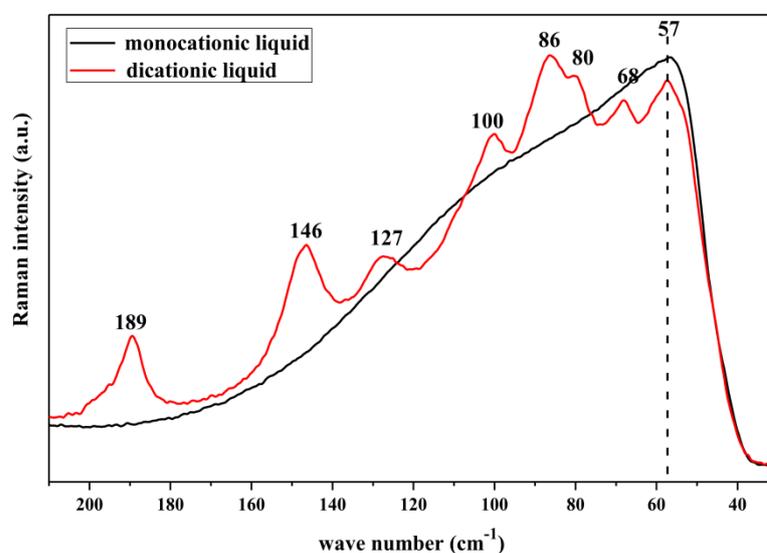


Figure IV.6 : Les spectres FT-RAMAN de $[PrMIM^+][Br^-]$ et $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-])$ dans la région $200-45\text{ cm}^{-1}$.

IV.6.2.2. La région $1000-200\text{ cm}^{-1}$

Dans cette région on compte 14 pics pour le liquide ionique monocationique et 23 pics pour le dicationique, donc le spectre RAMAN de ce dernier est plus riche en modes de vibration. En passant du monocationique au dicationique on observe l'apparition de plusieurs nouveaux pics : à 256 et 267 cm^{-1} , attribués au mode de balancement de la liaison (N-C) [12], et à 299 cm^{-1} attribués aux modes $CH_2(N)$ et $CH_3(N)CH$ bend [9], en plus à d'autres pics plus ou moins intenses à : 429 , 641 , 718 , 781 , 829 , 841 , 892 et 976 cm^{-1} , aussi un pic d'intensité moyenne à 613 cm^{-1} assignés au mode $\omega(N-H)$ et d'élongation (CH_2) ou ($CH_3(N)CN$) [13].

On remarque des déconvolutions de pics : le pic à 621 cm^{-1} dans le cas du monocationique va correspondre à un doublet dans le cas du dicationique à 621 et 624 cm^{-1} , ces pics sont attribués au mode de vibration stretching dans le plan de la liaison (N- CH_3) [12]. Le pic à 868 cm^{-1} dans le

cas du monocationique se transforme en un doublet pour le dicationique : 872 et 884cm^{-1} avec un épaulement à 865cm^{-1} , tous assignés aux vibrations NC(H)N bend et CCH bend [13].

On observe pour les autres pics des déplacements en fréquence peu importants, de l'ordre de 2cm^{-1} (de 316 pour le mono à 317cm^{-1} pour le dicationique, de 661 à 663cm^{-1} et de 697 à 695cm^{-1}), le pic à 418cm^{-1} reste inchangé entre le mono et le dicationique. Mais on trouve deux pics avec des déplacements en fréquence remarquables (de 461 à 475cm^{-1} assigné au mode rotation plane (CH_2) [12] et de 601 à 595cm^{-1} assigné au mode ω (N-C) [12]).

IV.6.2.3. La région $1700\text{-}1000\text{cm}^{-1}$

Dans cette zone on a 32 pics pour le dicationique contre 16 pics pour le monocationique, donc aussi dans cette région le spectre du dicationique est plus riche en modes que le spectre du monocationique. Les nouveaux pics apparus dans le cas du dicationique sont les suivants : deux pics moins intenses à 1056cm^{-1} et 1358cm^{-1} , autres pics un peu plus intenses à 1029 , 1123 , 1189 , 1207 , 1307 , 1346 , 1365 et 1439cm^{-1} , et un épaulement à 1443cm^{-1} , les assignations de ces pics sont dans le tableau IV.4, mais parmi eux le pic le plus remarquable c'est celui à 1346cm^{-1} assigné au vibration de balancement de la liaison C-H : ($\rho(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{CH})$) [12].

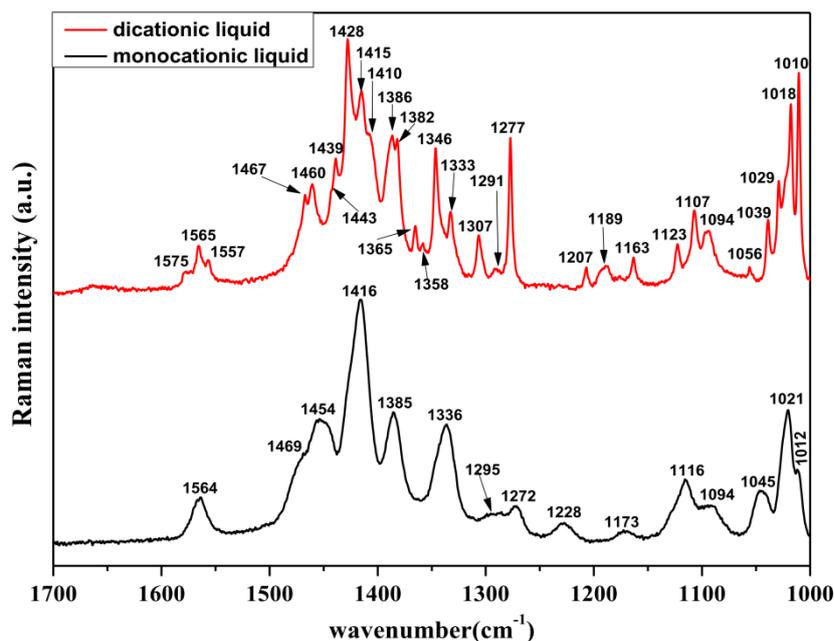


Figure IV.7 : Les spectres FT-RAMAN de $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ (monocationique, courbe noire) et de $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ (dicationique, courbe rouge) dans la région $1700\text{-}1000\text{cm}^{-1}$.

On remarque dans cette région aussi des déconvolutions de pics, le pic à 1385 cm^{-1} pour le mono se transforme en un doublet pour le dicationique : $1382, 1386\text{ cm}^{-1}$ ces pics d'après la littérature sont attribués aux vibrations de la liaison C-H ou la liaison N-H [12, 18]. Le pic 1416 cm^{-1} se transforme en un triplet $1410\text{ cm}^{-1}, 1415\text{ cm}^{-1}, 1428\text{ cm}^{-1}$, ces pics sont attribués au vibration d'élongation de $\text{CH}_2(\text{N})$ et de $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ [14], aussi un pic à 1564 cm^{-1} se transforme en un triplet : $1557\text{ cm}^{-1}, 1565\text{ cm}^{-1}, 1575\text{ cm}^{-1}$ ces fréquences sont aussi attribuées aux vibrations d'élongation de $\text{CH}_2(\text{N})$ et de $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ [9, 12]. Pour le reste des pics on observe des déplacements plus ou moins importants, de l'ordre de 2 cm^{-1} jusqu'à 10 cm^{-1} .

On remarque aussi que les pics du spectre RAMAN du dicationique sont plus étroits que ceux du monocationique, se qui signifie qu'on a plus d'ordre dans la structure du dicationique que dans le monocationique.

IV.6.2.4. La région $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$

Pareils aux régions précédentes, le spectre dans cette région du dicationique est aussi plus riche en modes de vibration que le spectre du monocationique, 14 pics contre 8 pics, les nouveaux pics sont: 2708 cm^{-1} (assigné à CH in-plane def-vib), 2811 cm^{-1} (assigné à sym CH_3 str, asym CH, str), 2928 cm^{-1} (assigné à Ring CH_3HCH sym str), 2982 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} (assigné à $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 3045 cm^{-1} , 3087 cm^{-1} et 3098 cm^{-1} (assigné à $\nu(\text{C-H})$), 3156 cm^{-1} (assigné aux ring (HCCH et $\text{N}(\text{CH})\text{NCH}$ str/ $\nu(\text{CH})$), aussi dans littérature les fréquences 2928 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} et 3156 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison NH. Pour les modes se trouvant dans les deux spectres on a un déplacement en fréquence de 2 cm^{-1} jusqu'à 9 cm^{-1} .

Donc toutes les zones spectrales FT-Raman qu'on a vu en haut montrent une sensibilité face au passage du mono au di-cationique ce qui est exprimé par un nombre de pics supérieur pour le dicationique que pour le monocationique et aussi par des déplacements en fréquence.

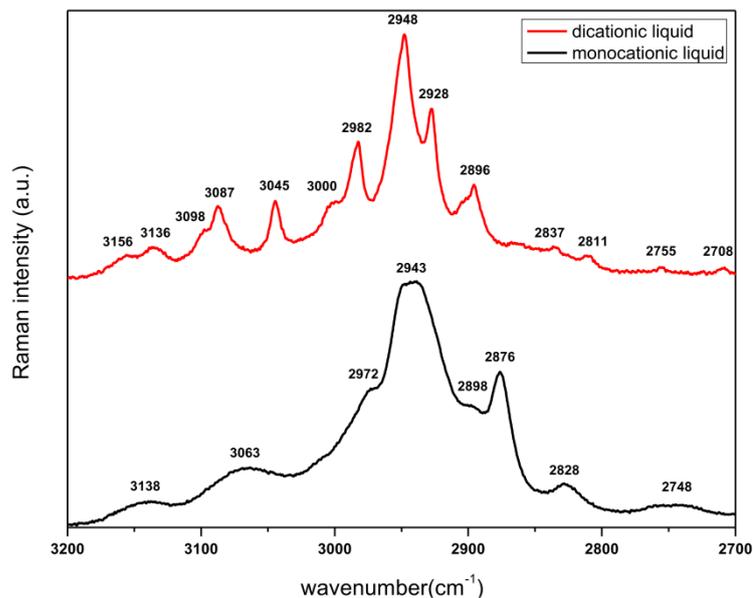


Figure IV.8 : Les spectres FT-RAMAN de $[PrMIM^+][Br^-]$ (monocationique, courbe noire) et de $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-])$ (dicationique, courbe rouge) dans la région $3200-2700\text{ cm}^{-1}$.

IV.7. Récapitulatif de l'étude vibrationnelle des deux liquides ioniques; le mono et le di-cationique

En passant d'un liquide ionique monocationique à base d'imidazolium (où le cation est composé d'un seul cycle imidazolium) à un liquide ionique dicationique (où le cation est composé de deux cycles imidazolium) il y aura un changement d'environnement et d'encombrement pour l'anion et le cation, donc plus ou moins de liberté de mouvement. Ce phénomène s'exprime sur le spectre FT-Raman, et dans une large zone spectrale, par l'apparition des nouveaux modes vibrationnels, des déconvolutions et des déplacements en fréquence. Tous ces effets peuvent être utilisés comme une signature de différenciation entre le mono et le dicationique. Dans la région $200-45\text{ cm}^{-1}$ le spectre FT-Raman du liquide ionique monocationique présente une bande large avec un seul pic, caractéristique d'une phase amorphe, par contre le spectre FT-Raman du liquide ionique dicationique présente plusieurs pics, qui est caractéristique d'une phase plus cristalline, notons aussi qu'on a dans cette région un déplacement en fréquence, ce qui signifie que le changement du nombre de cycles d'imidazolium dans le cation influence aussi les modes de vibrations intermoléculaires.

Pour la spectroscopie FTIR/ATR l'augmentation de l'intensité des pics dans le cas du dicationique (comme, par exemple, le pic à 1655 cm^{-1}) et le basculement en intensité entre les

zones spectrales $3200-2800\text{ cm}^{-1}$ et $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, entre le monocationique et le dicationique, montrent la sensibilité des modes vibrationnels face au changement de l'environnement des ions. D'autre part les pics du spectre FTIR/ATR du monocationique sont un peu plus larges que ceux du dicationique, ce qui veut dire que la structure de ce dernier est plus cristalline que le monocationique.

IV.8. Le liquide ionique (triméthylène bis-méthyle imidazolium) pour une synthèse d'un électrolyte hybride

L'étude vibrationnelle comparative, de la section précédente, impose l'obligation de poser deux questions à propos des deux liquides ioniques, le mono et le di-cationique (le bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et le triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$); la première question « que différencie le dicationique du monocationique ? » et la deuxième question « lequel de ces deux sels peut jouer, le mieux, le rôle de stabilisateurs des nanoparticules de ZnO ? ».

Généralement, les liquides ioniques (à base d'imidazolium ou autres) exposent, malgré leur diversité, des propriétés communes. En effet la nature ionique et la structure organique des cations constituant ces liquide ioniques, leur confère une large gamme d'interactions, telles que les forces électrostatiques, les liaisons hydrogène ou les interactions π , ce qui se traduit par une conductivité ionique élevée, une haute solubilité etc.

Les cations des liquides ioniques à base d'imidazolium engendrent, en plus de l'interaction coulombienne, d'autres interactions supplémentaires. En effet chacun de ces cations possède un noyau aromatique d'où la charge est positive et délocalisée et les hydrogènes sont légèrement acides dont l'un d'eux est plus acide [38] et qui peut être déprotoné pour former un carbène [39]. Dans le cas où cet hydrogène est substitué, les autres hydrogènes peuvent être déprotonés [40]. Ces hydrogènes sont capables de faire des liaisons hydrogène avec des atomes accepteurs de ponts hydrogène. Par conséquent, pour les liquide ioniques qui sont à base d'imidazolium on aura les interactions cation-anion, anion- π et des liaisons hydrogène. Aussi, des interactions de type van der Waals peuvent avoir lieu si des chaînes alkyles sont présentes sur les atomes d'azote.

La stabilité thermique des liquides ioniques dicationiques est bien meilleure que celle des monocationiques [33], en plus, la présence de deux unités ioniques (deux cycles imidazolium), dans la structure du dicationique, apporte de nouvelles propriétés ; des activités catalytiques ou

des organisations supramoléculaires distinctes, qui ne sont pas présentes dans le monocationique [34, 35]. Pour n'importe quel liquide ionique dicationique à base d'imidazolium, soit à l'état solide soit à l'état liquide, la nature de l'espaceur entre les deux cycles imidazolium va déterminer l'organisation cristalline du dicationique. Si de plus le dicationique est symétrique, c'est-à-dire qu'il possède deux cations identiques séparés par un espaceur, chacun portant une chaîne latérale identique, ce qui est le cas de notre liquide ionique ; le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[(M(CH_2)_3IM^{2+})][2Br^-]$), pour ce genre de liquide ioniques Loïc Leclerc a observé que l'augmentation de la flexibilité de l'espaceur entre les deux cations conduit à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène plus complexe [34]. Par exemple, dans le cas des liquide ioniques dicationiques à base de cation imidazolium et d'anion de bromure, si l'espaceur est le $(CH_2)_3$, la structure cristalline du liquide ionique peut être décrite par une organisation classique, similaire à un liquide ionique d'imidazolium monocationique, d'où on a une organisation qui est gouvernée par l'interaction coulombienne, l'empilement π ou l'empilement T (figure IV.8), l'interaction entre un hydrogène partiellement chargé positivement d'un cycle aromatique et une autre unité aromatique, la formation de liaisons hydrogène et la force de dispersion [36, 37]. Toutes ces interactions jouent un rôle important dans la formation des structures cristallines et affectent la forme des cristaux obtenus et la conformation des molécules dans les cristaux.

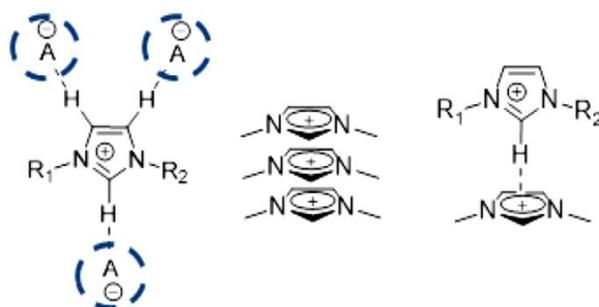


Figure IV.9 : Interactions de type pont hydrogène (gauche), l'empilement π (milieu) et l'empilement T (droite) [41].

Dans le cas où le liquide ionique est à l'état solide, chaque cation imidazolium sera entouré, généralement de trois anions qui forment des liaisons hydrogène avec les trois protons possibles [36, 37], et pareillement chaque anion sera entouré de trois cations imidazolium. Les cations et les anions forment, ainsi ensemble, un réseau plan semblable à une structure polymérique. Ce qui est à l'opposé total des composés ioniques classiques. Il existe aussi un arrangement tridimensionnel dû à un empilement π possible entre les unités imidazolium menant à la formation d'une chaîne d'anions et de tunnels de cations imidazolium [41].

Pour l'état liquide, quoique dans ce cas nous ayons plus de désordre, il reste que l'organisation des liquides ioniques d'imidazolium à l'état cristallin est partiellement retenue. Il existe aussi une troisième phase que les liquides ioniques peuvent prendre, c'est la phase liquide cristalline (cristaux liquides ioniques). Grâce à leur caractère ionique les cristaux liquides ioniques possèdent des propriétés différentes de celles des cristaux liquides traditionnels. Ils sont des matériaux qui combinent, à la fois, les caractéristiques des cristaux liquides (la structure organisée) et certaines propriétés des liquides ioniques (tel que la conductivité). Cette structure est fortement liée à la longueur de la chaîne alkyle qui, à son tour, dépend de la nature de l'anion [41].

Revenant aux observations de Loïc Leclerc ; dans le cas où l'espaceur entre les deux cations imidazolium est le $(\text{CH}_2)_2$, là, la structure du liquide ionique révèle la formation d'une structure de type tunnel où les bromures sont piégés dans le réseau formé par les cations imidazolium. Autre cas d'ou les deux motifs imidazolium, constituant le dicationique, sont séparé par un espaceur alkylène $((\text{CH}_2)_3)$, ce qui est le cas de notre dicationique qui est en plus symétrique, là, Loïc Leclerc prévoit une autre organisation, formée par l'empilement π complémentaire entre les cations imidazolium, ainsi que par l'inclusion des molécules d'eau dans le réseau cristallin.

En résumé, et d'après les observations et les résultats obtenues jusqu'ici, on peut dire, concernant notre liquide ionique dicationique (triméthylène bis-méthyle imidazolium), que la présence de deux cycles imidazolium dans sa structure lui apporte de nouvelles propriétés ; une stabilité thermique bien meilleure [33], plus d'ordre dans sa structure et puisqu'il est à base d'imidazolium il y'aura lieu à des interactions cation-anion, anion- π et des liaisons hydrogène. Comme les atomes d'azote, constituant les cations de ce liquide ionique, contiennent des chaînes alkyles les interactions de type van der Waals peuvent avoir lieu aussi. Sachant que les cations de notre dicationique sont symétrique et que l'espaceur entre les deux cycles imidazolium de chaque cation est le $((\text{CH}_2)_3)$ il y aura donc lieu à une organisation, formée par un empilement π complémentaire entre les cations imidazolium.

Notons aussi que le dicationique est caractérisé par un état physique solide dans la plage de température de $25,5^\circ\text{C}$ à 117°C , se qui est représenté sur le thermogramme DSC du liquide ionique dicationique, le triméthylène bis-méthyle imidazolium $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ (figure IV.10). Dans cette figure on observe dans la phase du deuxième chauffage un pic endothermique

à un onset 117°C qui correspond à la fusion du dicationique et un autre pic à un onset 18,4°C qui correspond à un processus de cristallisation du dicationique.

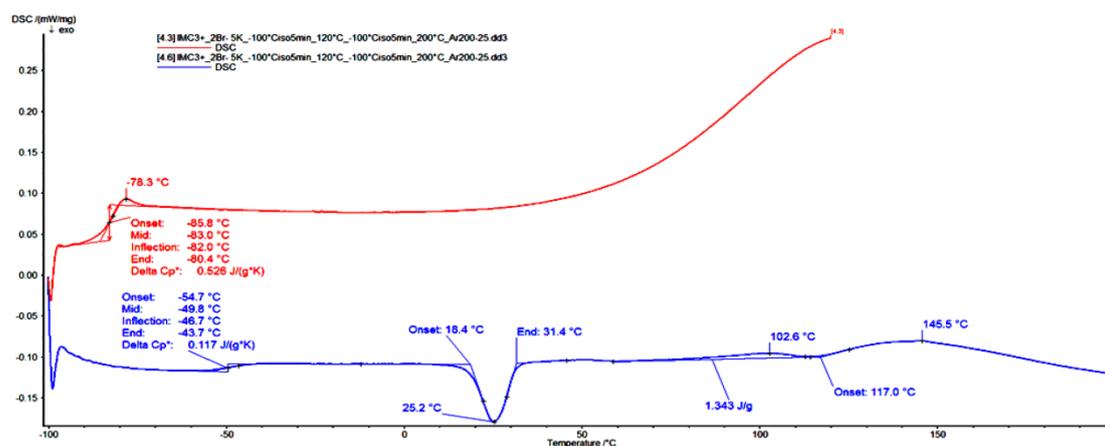


Figure IV.10 : Le thermogramme DSC du liquide ionique dicationique, le triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$). La courbe rouge correspond à la mesure du ΔH pour la première chauffe de -100°C à 120°C (pente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$). La courbe en bleu représente la seconde chauffe de -100°C à 200°C (pente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

D'après tous ce qui a été dit jusqu'à maintenant nous pourrions dire que le dicationique est le mieux adapté pour réaliser l'objectif de cette thèse, qui est l'obtention d'un électrolyte hybride possédant de bonnes propriétés physicochimiques. En faite, nous avons synthétisé un électrolyte (un complexe de nanoparticules de ZnO associé au dicationique ; triméthylène bis-méthyle imidazolium) (chapitre III. § 4), puis on l'a caractérisé dans le but, d'une part, de tester l'efficacité du liquide ionique concernant la stabilisation des nanoparticules et d'autre part de conserver les qualités des deux ; les nanoparticules et le liquide ionique. Dans ce qui suit, on va présenter les résultats obtenus à partir des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie UV-Vis, effectués sur les NPs synthétisés, et aussi des résultats des mesures diélectriques, effectués sur les nanoparticules de ZnO ainsi que sur l'électrolyte hybride.

IV.9. Optimisation des paramètres de synthèse de l'électrolyte hybride (nanoparticules ZnO + liquide ionique)

Le mode opératoire et les paramètres expérimentaux, sont des opérateurs décisifs pour l'obtention d'un électrolyte possédant des propriétés améliorées. L'optimisation de ces opérateurs est donc justifiée. Une partie de cette optimisation a été faite, on parle de l'étude comparative

entre les deux liquides ioniques ; le mono et le di-cationique. C'est à la suite de cette étude comparative et d'une recherche dans la littérature concernant les études faites sur le sujet « comparaison entre les propriétés du monocationique et du dicationique », que nous avons choisi le dicationique (le triméthylène bis-méthyle imidazolium) pour en synthétiser l'électrolyte désiré. Il reste maintenant à prévoir les effets des autres paramètres, sur les propriétés physicochimiques de l'électrolyte et les nanoparticules (propriétés électriques, propriétés optiques...). Il est essentiel aussi de voir les effets de ces paramètres sur la distribution de tailles des nanoparticules. On sait que les paramètres expérimentaux sont multiples, mais du moins on va essayer de comprendre les effets des paramètres de fortes influences, comme les précurseurs chimiques, la température et la puissance de l'irradiation ultrasonore. Concernant la méthode dite «sonochimie », on va essayer, dans ce qui suit (chapitre IV. § 6.1) de prouver l'efficacité de l'utilisation de cette méthode dans la synthèse des nanoparticules de ZnO. Pour cela on a commencé par une caractérisation de l'échantillon de (ZnO/NPs) qui a été synthétisé en utilisant l'irradiation ultrasonore et en excluant, temporairement, l'utilisation du liquide ionique (ce qui nous mène loin de notre objectif principal, mais du moins cela nous permettra de voir l'effet de la sonication). Plus loin, dans les sections qui suivent, on essaye de se rapprocher de notre objectif en se concentrant sur les caractérisations des échantillons de nanoparticules de ZnO synthétisés dans un milieu de liquide ionique (le dicationique), et puisque ces nanoparticules représentent l'un des deux principaux constituants de l'électrolyte, les résultats obtenus de ces caractérisations vont nous mieux éclairer sur les propriétés de ce dernier.

IV.9.1. Effet de la sonication sur la formation des nanoparticules de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) ne possède qu'une seule structure cristallographique stable, il est synthétisable en une seule étape et ses propriétés et ses applications ont été largement étudiées. Dans cette étude, nous avons synthétisé le ZnO, pas sous forme d'un matériau massif, mais plutôt des nanoparticules de ZnO, et cela avec deux méthodes différentes (chapitre III) ; dans une première méthode, qui est simple, on a utilisé les ultrasons (chapitre III. § 3.1), la deuxième méthode est réalisée avec d'autres réactifs, mais cette fois-ci sans avoir eu recours à l'irradiation ultrasonore (chapitre III. § 3.2). Dans le chapitre III on a présenté, aussi, une méthode de synthèse d'un électrolyte [(ZnO/NPs) + liquide ionique], ici aussi la synthèse se déroule sans la sonication et avec les mêmes réactifs que la deuxième méthode de synthèse de nanoparticules de

ZnO, en utilisant un liquide ionique comme milieu réactionnel, et c'est le dicationique ; le triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$) (chapitre III. § 4).

Pour voir l'effet de la sonication sur le rendement d'élaboration des nanoparticules, on a choisi de caractériser l'échantillon synthétisé avec la première méthode (avec sonication et sans avoir eu recours à la calcination des nanoparticules). Kandjani, A.E., Tabriz, M.F., Pourabbas ont montré que toute augmentation de la puissance de sonication et/ou de la température de la réaction, accroît la pureté du ZnO [1]. D'après la littérature cette même méthode, mais sans sonication, est moins efficace et son rendement de nanoparticules est très faible.

Dans notre travail, on n'a utilisé qu'une seule puissance de sonication qui est de 80 W, avec un bain ultrason (45 kHz. VWR international bvba/sprt), et pour une température d'environ 35°C. La caractérisation par des rayons X de l'échantillon obtenu a donné le diffractogramme DRX de la figure IV.11. Les pics de diffraction attribués au ZnO sont indiqués sur cette figure, les autres pics de diffraction sont attribués aux impuretés, principalement à une structure complexe connue sous le nom de simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui est considéré comme étant un complexe de 1 mole de ZnCl_2 et 4 moles de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [1].

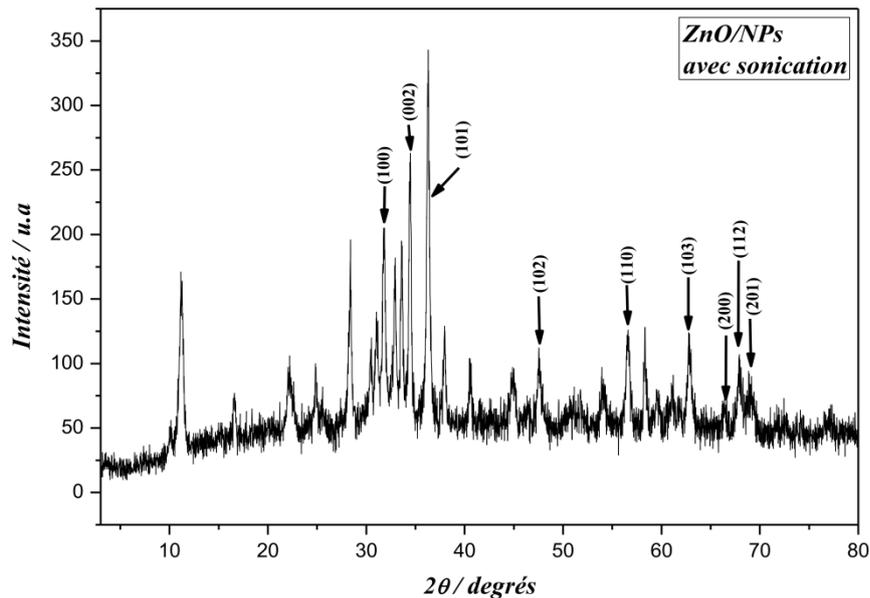


Figure IV.11 : Le diffractogramme DRX de l'échantillon préparé avec la première méthode (avec sonication).

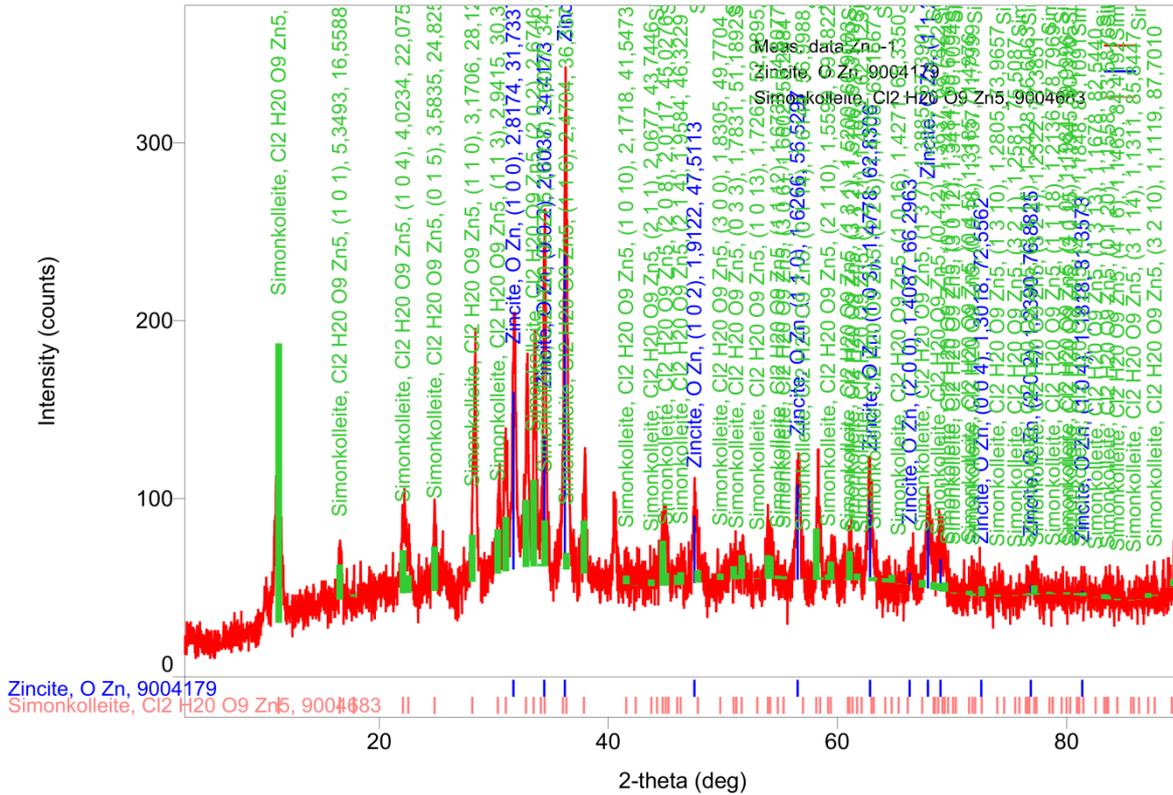


Figure IV.11-bis : les diffractogrammes DRX de l'échantillon préparé (comparaison avec ZnO pur et le simonkolleite pur).

Si on compare le diffractogramme DRX de notre échantillon préparé avec la première méthode (avec sonication) (figure IV.11) et les diffractogrammes DRX du ZnO pur ainsi de simonkolleite pur (figure IV.11-bis) on obtiendra de cette comparaison que l'échantillon que l'on a préparé est constitué de nanoparticules de ZnO bien pur. Cela peut être expliqué par la destruction du sous-produit simonkolleite pendant la formation de ZnO ou la prévention de la formation de simonkolleite sous des puissances ultrasonores.

L'utilisation de cette méthode de synthèse (avec les réactifs mentionnés en haut, mais sans sonication) d'après la littérature, conduit à un rendement faible de nanoparticules de ZnO. Mais avec la sonication (même sans la calcination des NPs obtenues) on réalise un rendement bien meilleur. Donc l'irradiation ultrasonore a prouvé son rôle important dans l'amélioration du rendement en nanoparticules de ZnO, en termes de pureté et de cristallinité.

Si on utilise d'autres méthodes de synthèse bien différentes, comme par exemple la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2), et si on associe à cette méthode la sonication, en plus du

liquide ionique comme milieu réactionnel, cela peut se révéler très intéressant pour obtenir des nanoparticules de ZnO d'une bonne pureté. On va se contenter de la seule puissance de sortie de sonication, qui paraît suffisante, et le liquide ionique qu'on va utiliser est le dicationique (triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$)).

IV.9.2. Effet du milieu et des précurseurs utilisés sur la formation et la stabilisation des nanoparticules de ZnO

La figure IV.12 représente les diffractogrammes DRX des échantillons de nanoparticules de ZnO préparés sans sonication : le premier diffractogramme correspond à l'échantillon de nanoparticules de ZnO seuls préparé avec la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2) [(diffractogramme (a))] et le deuxième diffractogramme correspond à l'échantillon de nanoparticules de ZnO préparés dans un milieu de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$) [(diffractogramme (b))]. Les pics communs des deux diffractogrammes peuvent être bien affectés à la structure wurtzite de ZnO (tableau IV.5) (International Center for Diffraction Data, JCPDS 36-1451).

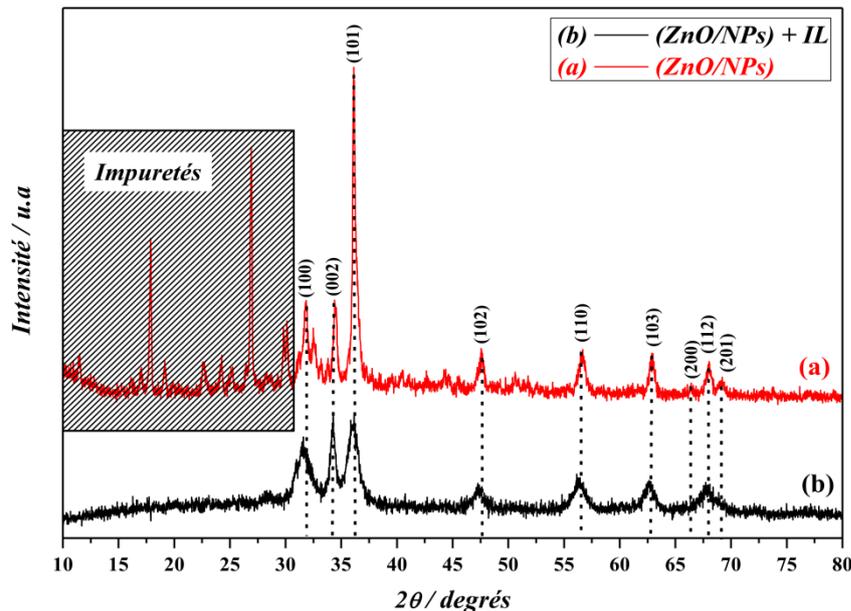


Figure IV.12 : Les diffractogrammes DRX de nanoparticules de ZnO : (a) préparées avec la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2) et (b) préparés dans un milieu de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$) (les deux échantillons sont préparés sans sonication).

Dans la figure IV.12 et pour le diffractogramme (a), d'après la littérature, les pics, à $2\theta = 19,9^\circ$, $2\theta = 17,9^\circ$, $2\theta = 19,16^\circ$, $2\theta = 22,6^\circ$, $2\theta = 24,3^\circ$, $2\theta = 25,2^\circ$, $2\theta = 26,9^\circ$ et à $2\theta = 29,9^\circ$ ne peuvent pas être attribués aux nanoparticules de ZnO, mais ils représentent des impuretés (autres complexes formés durant la réaction). Les quatre premiers pics sont intenses et le plus intense de tous est le pic à $2\theta = 28,9^\circ$. Qui veut dire que le taux de ces impuretés, dans l'échantillon de (ZnO/NPs) seuls, est élevé.

2θ Cristal idéale	2θ NPs de ZnO préparées sans IL	2θ NPs de ZnO préparées avec IL	$h k l$
31,76	31,82	31,60	1 0 0
34,42	34,41	34,28	0 0 2
36,25	36,13	36,14	1 0 1
47,53	47,57	47,25	1 0 2
56,60	56,62	56,28	1 1 0
62,86	62,87	62,64	1 0 3
66,37	66,42	/	2 0 0
67,96	68,00	67,72	1 1 2
68,09	69,21	/	2 0 1

Tableau IV.5 : Indexation des nanoparticules de ZnO : (a) préparées avec la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2) et (b) préparés dans un milieu de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_3IM^+][2Br^-]$) (les deux échantillons sont préparés sans sonication).

D'autre part, sur le diffractogramme (b) on remarque qu'aucun pic correspondant, ni aux impuretés ni à une autre phase de ZnO, n'est observé, ce qui implique que le ZnO obtenu dans ce cas est d'une bonne pureté. Comme le liquide ionique dicationique forme une phase cristalline, donc il peut piéger les réactifs dans la structure organisée de cette phase, ce qui empêche l'interaction entre deux molécules des réactifs, se qui va limiter la formation des autres complexes (impuretés) [41].

En plus du rôle joué par le liquide ionique dans la formation des NPs de ZnO pour en obtenir des NPs pur, on a aussi un autre rôle essentiel, qui est la stabilisation de ces NPs.

IV.9.2.1. Réseau cristallin et tailles des nanoparticules de ZnO

Les résultats obtenus, à partir de la caractérisation DRX, fournissent des informations intéressantes, concernant la structure de nanoparticules de ZnO. Nous pouvons, donc, calculer

les valeurs des paramètres de mailles a, b et c du ZnO pour nos échantillons ainsi que le rapport c/a (pour la diffraction du premier ordre n=1). Depuis les formules suivantes:

$$\begin{cases} 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda & (Eq. IV.1) \\ \frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} & (Eq. IV.2) \end{cases}$$

On peut en tirer les paramètres de maille a, b et c:

$$a = b = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (Eq. IV.3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (Eq. IV.4)$$

D'où λ est la longueur d'onde et ($\theta_{(100)}$ et $\theta_{(002)}$) les angles de diffractions dans les directions ((100) et (002)). Pour l'échantillon du (ZnO/NPs) préparé avec la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2) [(diffractogramme (a))] le calcul a donné ; a=b=0,3251nm, c=0,5207nm et pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO préparés dans un milieu de triméthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) [(diffractogramme (b))] les paramètres de maille sont a=b=0,3268nm, c=0,5229nm. Ces paramètres sont assez semblables à ceux de Suresh et Sandhu [21], ces chercheurs ont rapporté des constantes de réseau ; a=b=0,32 nm, c=0,52nm pour la géométrie de Wurtzite de ZnO et ils ont rapporté aussi que le rapport c/a est 1,633 pour une structure hexagonale fermée idéale. Notre résultat du rapport c/a est très proche de la valeur idéale (1,633) de la cellule hexagonale. Donc tous les pics observés correspondent très bien aux données de la littérature pour la structure wurtzite de ZnO [20, 22].

La formule de Debye-Sherrer permet d'estimer la taille moyenne des particules, cette formule s'écrit :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (Eq. IV.5)$$

Où D est le diamètre de la cristallite, λ est la longueur d'onde monochromatique des rayons X, elle a la valeur $\lambda = 0,15406$ nm, β est la largeur du pic à mi-hauteur, θ est l'angle de diffraction de Bragg et K est la constante de Sherrer (un facteur de forme) qui vaut 0,89. En calculant avec la

formule (Eq. IV.5) le diamètre D pour les différents pics des spectres DRX des deux échantillons on obtient ainsi le tableau IV.6.

$h k l$	<i>NPs de ZnO préparées sans IL</i>			<i>NPs de ZnO préparées avec IL</i>		
	2θ (degré)	β (rad)	D (nm)	2θ (degré)	β (rad)	D (nm)
1 0 0	31,82	0,0069	20,739	31,60	0,0244	5,8471
0 0 2	34,41	0,0061	23,706	34,28	0,0010	14,349
1 0 1	36,13	0,0048	30,199	36,14	0,0166	8,6756
1 0 2	47,57	0,0104	14,436	47,25	0,0186	8,0612
1 1 0	56,62	0,0128	12,138	56,28	0,0226	6,8925
1 0 3	62,87	0,0097	16,587	62,64	0,0212	7,5543
2 0 0	66,42	0,0090	18,183	/	/	/
1 1 2	68,00	0,0094	17,507	67,72	0,0221	7,4807
2 0 1	69,21	0,0111	14,968	/	/	/

Tableau IV.6 : Les tailles des nanoparticules de ZnO.

Depuis le tableau (IV.6) on peut déduire la taille moyenne D des nanoparticules, elle est de l'ordre de 18,72 nm pour les NPs de l'échantillon de [(ZnO/NPs) et sans Sonication], et de l'ordre de 8,41 nm pour celles préparés dans un milieu de triméthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]). Donc la taille moyenne des nanoparticules de ZnO préparés avec le liquide ionique est très petite devant celle des nanoparticules de ZnO préparés sans liquide ionique, ce qui montre que le liquide ionique stabilise les nanoparticules, c'est-à-dire il les empêche à s'agglomérer, pour enfin en garder des tailles très petites. Il reste à vérifier si cette stabilisation est électrostatique ou stérique ou les deux ?

On a vu en haut que l'irradiation ultrasonore favorise la formation de nanoparticules de ZnO et que le liquide ionique aide à obtenir du ZnO d'une bonne pureté. Et ici, on a montré que le liquide ionique stabilise les NPs. Ce qui fait que l'utilisation de l'irradiation ultrasonore associée au liquide ionique comme milieu réactif pour la synthèse de nanoparticules de ZnO, pourra donner de bons résultats. Il reste à vérifier l'effet des nanoparticules de ZnO sur la cristallinité de l'électrolyte.

IV.9.2.2. Estimation du gap optique des nanoparticules de ZnO à partir des résultats des diffractions DRX

Il est bien établi que les tailles nanométriques conduisent à un effet de confinement quantique des électrons, qui entraîne un accroissement du gap optique [43a], dans ce cas le rayon de bohr de l'exciton est plus grand que la particule et le déplacement des électrons- trous est limité par les dimensions du matériau. La formule reliant le gap optique des nanocristaux E_g , le gap optique du matériau massif E_{go} et le diamètre des cristallites D , est la suivante [42] :

$$E_g \approx E_{go} + \frac{\hbar^2}{2 \mu D^2} - \frac{1,8 e^2}{\epsilon_o \epsilon_r D} \quad (Eq. IV.6)$$

D'où ϵ_o est la permittivité diélectrique du vide qui vaut $8,854187.10^{-17}$ f/m, ϵ_r est la permittivité diélectrique relative et $E_{go}=3,37$ eV à la température de 2K, finalement on aura donc la relation simple [42] :

$$E_g \approx E_{go} + 75,888 D^{-2} - 1,902 D^{-1} \quad (Eq. IV.7)$$

Dans cette formule le diamètre D des cristallites doit être en nanomètre. On connaissant ce diamètre, on peut calculer le gap optique de nos échantillons. Si on prend les valeurs des diamètres D calculés en haut, des nanoparticules, on pourra calculer les gaps optiques et on aura la valeur $E_g=3,48$ eV pour l'échantillon des nanoparticules de ZnO [(ZnO/NPs) seuls, sans sonication], et pour les nanoparticules de ZnO préparés dans un milieu de triméthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) le gap optique aura la valeur de $E_g=4,03$ eV.

IV.9.3. Caractérisation de l'électrolyte par spectroscopie UV-Vis

IV.9.3.1. Propriétés électroniques et optiques de nanoparticules de ZnO

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semiconducteur à large bande interdite directe (à température ambiante $E_g=3,37$ eV), ce qui correspond à une transition dans le proche ultra-violet, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. D'après certains chercheurs, il est possible de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n vers le type p [23,24]. Les propriétés électroniques du ZnO sous forme de nanoparticules, sont fortement modifiées et dépendent de la taille, de la forme, de l'état de surface et de la cristallinité des nanostructures. Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de

synthèse employée. Puisque, ses propriétés sont associées à des défauts de surface. L'étude des propriétés d'émission de nanoparticules et nanobatonnets cristallins de ZnO préparés par voie organométallique a montré une forte influence de la forme des particules et du ligand utilisés sur les propriétés de luminescence dans le domaine du visible. Deux émissions différentes ont été observées à 580 et 440 nm associées à la présence de défauts de surface des nanoparticules. La première émission située à 580 nm correspond à l'émission jaune ayant une durée de vie de 1850ns pour des particules de 4,0 nm. La seconde à 440 nm est observée uniquement lorsque des ligands amine sont présents [25].

Lorsque la taille des particules de ZnO diminue, il y a fortement un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies, ce décalage est appelé (bleu shift), c'est ce qui peut expliquer l'observation d'une émission soit jaune, bleue ou encore blanche, cette dernière correspond à la superposition des deux premières.

Les tailles des nanoparticules de ZnO de nos échantillons (le [(ZnO/NPs) seuls, sans sonication] et le [(ZnO/NPs) + IL et sans sonication]) calculés plus haut depuis les diffractogrammes DRX sont bien proches d'une taille critique, supposée dans la littérature égale à une dizaine de nanomètres. Une taille pour laquelle lorsque les tailles caractéristiques des nanostructures sont plus petites qu'elle, les propriétés optiques et électroniques seront gouvernées par les effets de confinement quantiques. Et donc, d'après les diamètres des NPs de ZnO calculés de nos échantillons, on peut dire que nos NPs de ZnO appartiennent, à cette catégorie de nanostructures.

IV.9.3.2. Gap optique de l'électrolyte déterminé par UV-Vis

La figure IV.13 montre la transmittance d'une suspension de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + IL et sans sonication] dans l'eau. Ici et comparativement au ZnO massif, les NPs de ZnO ont un spectre qui est déplacé vers l'ultra-violet (longueur d'onde inférieure), donc une valeur du gap bien plus grande que celle de ZnO massif ($E_{g,bulk}=3,37\text{eV}$). Ce phénomène est dû à la réduction de taille des particules de ZnO ; c'est un effet quantique de taille sur l'absorption UV visible des NPs. Ainsi et comme on peut le voir sur cette figure une présence d'une région de forte transparence située entre 350 nm et 800 nm dues à la transition électronique inter bande, et on peut aussi voir sur cette figure une absorption typique d'excitons à 324 nm.

Le gap optique, qui est dans ce cas un gap direct, pourrait être déterminé en utilisant l'équation de Tauc dans laquelle le coefficient d'absorption (α) s'exprime en fonction du gap (E_g) comme suit :

$$(\alpha hv) = A[hv - E_g]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. IV.8})$$

Où hv est l'énergie des photons incidents et A une constante.

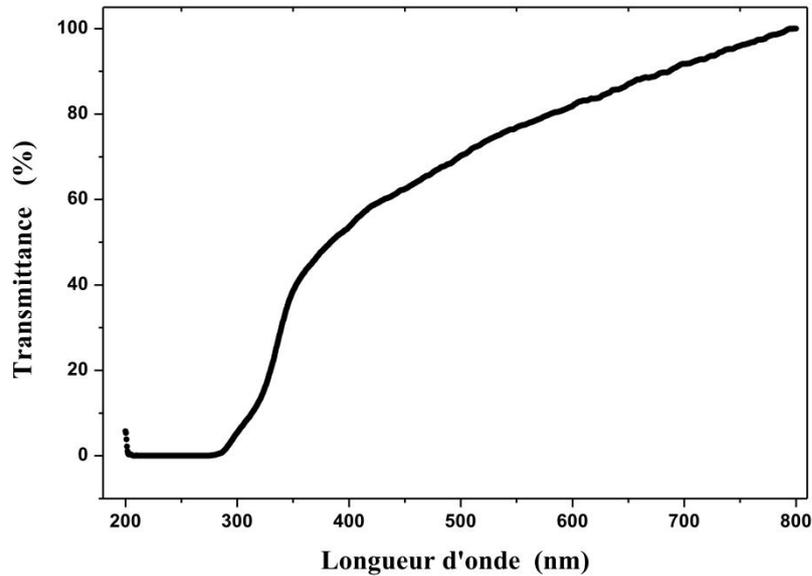


Figure IV.13 : Transmittance d'une suspension dans l'eau de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + liquide ionique].

Ainsi, si l'on trace $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = hv$ on peut déterminer le gap optique E_g par extrapolation de la courbe $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ à la valeur $(\alpha hv)^2 = 0$. Dans la figure IV.14 on a représenté ce tracé $((\alpha hv)^2$ en fonction de hv) d'une suspension de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + IL et sans sonication] dans l'eau. On obtient ainsi la largeur de la bande interdite E_g , qui vaut 4,16 eV.

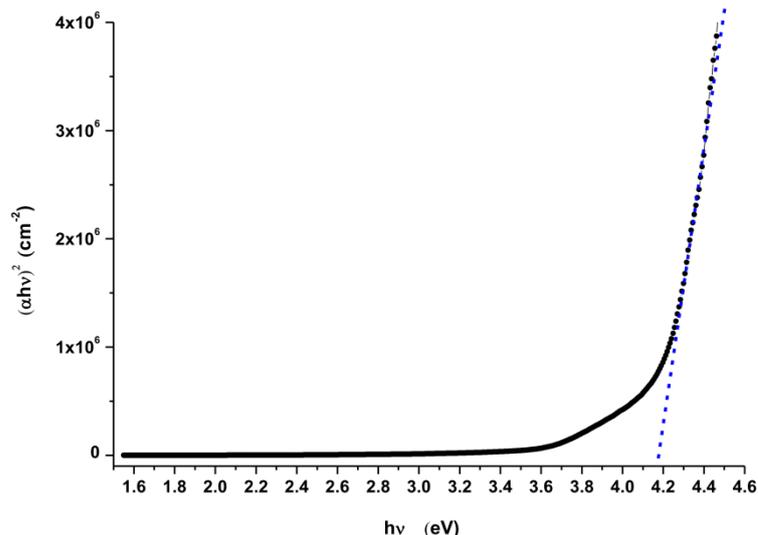


Figure IV.14 : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, pour une suspension de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + liquide ionique] dans l'eau.

D'une autre part, et par définition, il est connu que le gap optique correspond au maximum d'absorption. Ce qui fait qu'on a une autre méthode pour déterminer ce gap, pour ce faire il faut calculer la valeur minimale de la courbe du seconde dérivée de l'absorption de [(ZnO/NPs) + liquide ionique]. La figure IV.15 représente cette courbe, de laquelle on peut tirer le gap optique de [(ZnO/NPs) + liquide ionique], qui vaut $E_{g_0} = 4,53 \text{ eV}$.

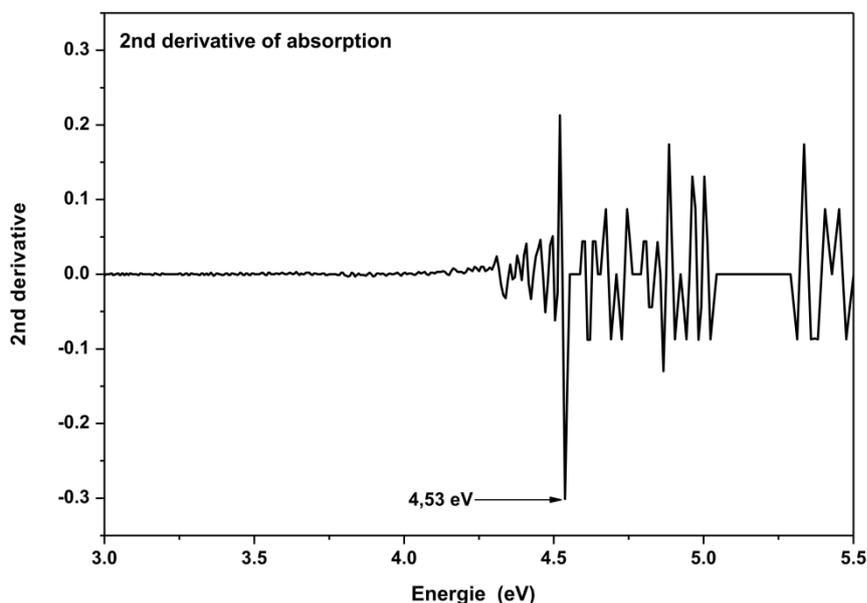


Figure IV.15 : La dérivée seconde de l'absorption de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + liquide ionique].

Le tableau IV.7 rassemble tout les résultats obtenus jusqu'ici concernant les valeurs de l'énergie gap des nanoparticules de ZnO calculées avec de différentes méthodes. Puisque la valeur de l'énergie gap calculée avec l'équation (Eq. IV.7) s'appuie sur la valeur du diamètre D obtenu depuis les mesures DRX qui ne représente qu'une moyenne, donc cette valeur de l'énergie gap peut être considérée moins exacte que celles obtenues depuis l'équation de Tauc et la méthode de la dérivée seconde de l'absorption. De toute façon l'énergie gap des NPs de ZnO, obtenues en utilisant le liquide ionique comme milieu réactionnel, prend des valeurs supérieures à celle du ZnO massif ($E_g=3,37$ eV). Ce qui montre que les effets du confinement quantiques sont très présents ici.

Méthode de calcul	Energie gap (eV)
La formule utilisant le diamètre moyen des nanoparticules [42]	4,03
L'équation de Tauc	4,16
La courbe de la dérivée seconde de l'absorption.	4,53

Tableau IV.7 : *gap optique des NPs de [(ZnO/NPs) + IL et sans sonication] par différentes méthodes de calcul.*

IV.9.4. Étude par spectroscopie d'impédance complexe

Dans ce qui suit, on va s'intéresser au phénomène de relaxation apparaissant dans un matériau lorsqu'il est exposé à un champ électrique alternatif. Ce phénomène représente le déplacement de charges mobiles induites par le champ électrique, on est ici dans le domaine de la polarisation d'électrode (aussi appelée polarisation de charge d'espace ou d'interface). Avec un LCR-meter (INSTEK LCR-821) nous avons réalisé des mesures diélectriques, sur nos échantillons, en appliquant une tension purement sinusoïdale de fréquence ajustable et en mesurant simultanément le courant. La première série de mesures a été effectuée en changeant la fréquence appliquée pour une température fixe $T = 310$ K et la deuxième série est réalisée en balayant la température dans une gamme de 300 K à 440 K et avec un pas de 10 K, cela pour cinq différentes fréquences.

IV.9.4.1. Réponse des nanoparticules de ZnO et de l'électrolyte hybride sous l'effet d'un champ électrique alternatif

On a vu au paragraphe (§ IV.6.2) que si on utilise le liquide ionique, comme milieu réactionnel pour la synthèse des NPs, il va certainement réduire leurs tailles, et on obtiendra, donc, des NPs avec des tailles critiques dispersées dans ce liquide ionique (l'électrolyte hybride). Dans ce paragraphe on va essayer de comparer les réponses de deux échantillons sous l'effet d'un champ électrique alternatif ; l'échantillon de nanoparticules de ZnO seuls (synthétisé sans liquide ionique avec la méthode motionnée au chapitre III (§ 3.2)) et l'échantillon de l'électrolyte hybride, constitué du liquide ionique le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$) et de NPs de ZnO. Pour effectuer cette étude comparative on va commencer par la première série de mesures réalisées en changeant la fréquence appliquée pour une température fixe $T=310K$, les résultats des mesures sont représentés par les figures (IV.16 a, b, c, d, e et f), où on a rapporté les parties réelles (ϵ_1) et imaginaires (ϵ_2) de la constante diélectrique, les conductivités (σ_1) et aussi les pertes diélectriques ($\tan(\delta)$) des deux échantillons. Les fréquences du champ électrique alternatif appliqué ici sont dans la gamme fréquentielle de 12 Hz jusqu'à 200 kHz. D'après ces figures, nos deux échantillons présentent une forte variation de la permittivité (ϵ_1) sur une gamme de fréquences plus large que lors d'une réponse du type Debye pure.

Dans les zones de hautes fréquences c'est le mouvement des ions qui prend le rôle principal par ailleurs et dans les basses fréquences se sont les effets de polarisation aux électrodes qui prennent ce rôle [28-30]. En effet, lors d'une perturbation basse fréquence, les ions s'accumulent à la surface des électrodes bloquantes, ce qui conduit à une zone de déplétion de charges positives à l'interface de l'électrode opposée. Et par la suite on aura, automatiquement, une chute drastique de la conductivité ionique. Dans la zone des fréquences moyennes, la conductivité est constante, et les courbes de permittivité suivent une pente stable jusqu'à atteindre une valeur-limite où la permittivité augmente de façon importante. Ce seuil de rupture correspond à la constante diélectrique, ou permittivité relative de l'échantillon. Enfin, aux hautes fréquences, la conductivité augmente très rapidement avec la fréquence alors que la permittivité diélectrique atteint une valeur-limite stable correspondant à un système relaxé sans champ électrique. Ici, les ions se déplacent d'une manière déterminée en entraînant leurs proches voisins, à la façon d'un matériau gélifié.

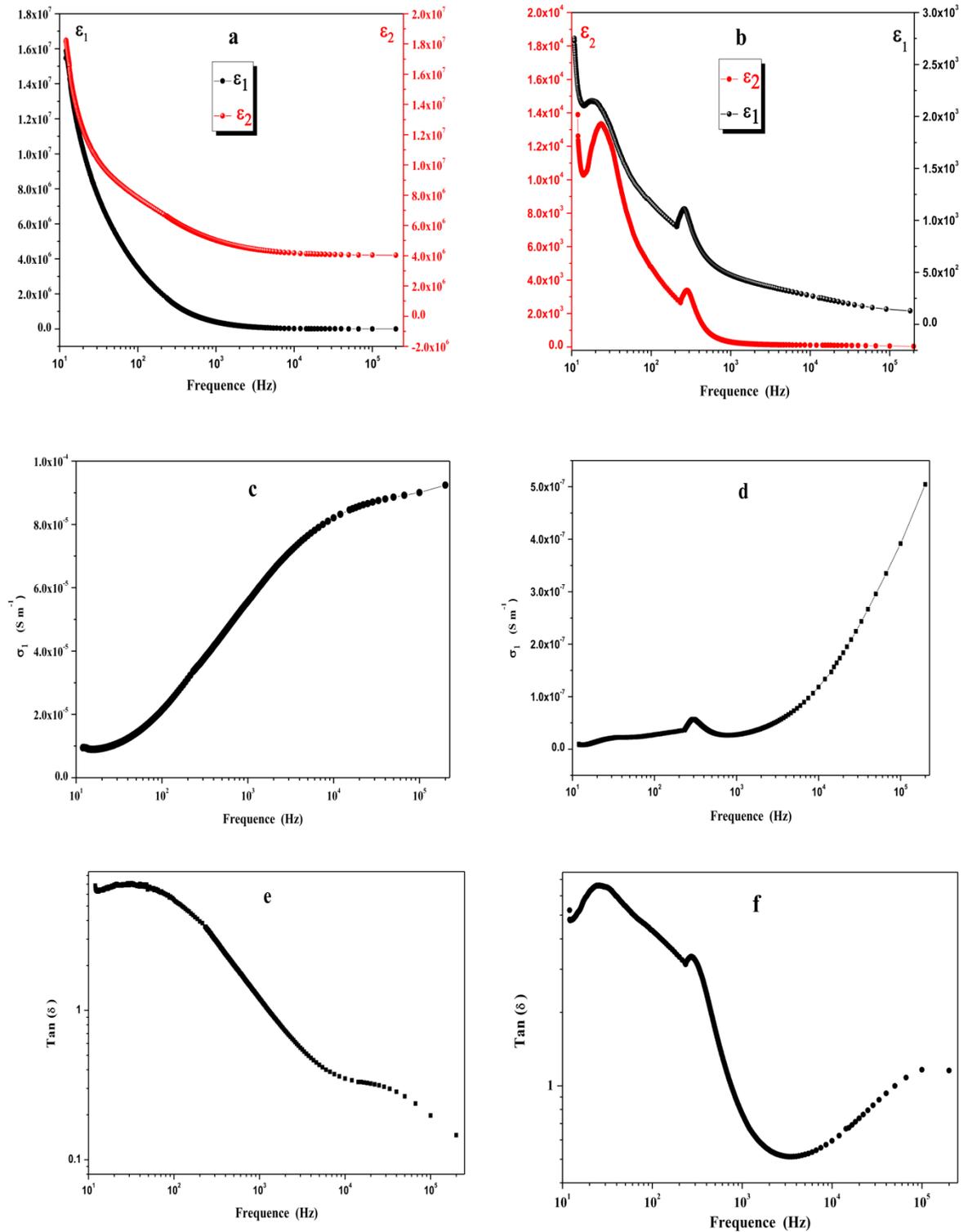


Figure IV.16 : Les permittivités diélectriques réelles et imaginaires en fonction de la fréquence de : a) (ZnO/NPs) et b) l'électrolyte hybride [(ZnO/NPs) + IL], les conductivités en fonction de la fréquence de : c) (ZnO/NPs) et d) l'électrolyte hybride [(ZnO/NPs) + IL] et les pertes diélectriques de : e) (ZnO/NPs) et f) l'électrolyte hybride [(ZnO/NPs) + IL].

En analysant les spectres de nos deux échantillons (figures IV.16 a, b, c et d) on observe, pour l'échantillon de (ZnO/NPs) (figures IV.16 a et c) que, d'une part, sa permittivité diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence, jusqu'à atteindre une valeur-limite stable dans les hautes fréquences, d'une autre part et aux moyennes fréquences sa conductivité ionique prend une valeur stable et en allant vers les basses fréquences elle présente une chute.

D'après les figures (IV.16 b et d), on constate que l'échantillon de l'électrolyte hybride représente un système plus complexe, puisque ici la permittivité présente deux pics aux basses fréquences, donc elle croît puis décroît plusieurs fois, pour finir, en allant vers les hautes fréquences, à en prendre une valeur-limite. À ce temps-là, la conductivité expose un pic dans les moyennes fréquences, puis elle augmente, toujours en allant vers les fréquences hausses.

Sur les figures (IV.16 a et b) les pics des pertes diélectriques, caractérisant le phénomène de relaxation diélectrique, se montrent très clairs pour l'échantillon de l'électrolyte hybride que pour les NPs de ZnO seuls. Et pour les représentations de la tangente de l'angle des pertes diélectriques des deux échantillons qui sont illustré aux figures (IV.16 e, f), là, on observe un seul pic de pertes pour l'échantillon de NPs de ZnO seuls, ce pic est bruité, moins bien identifié et son intensité est très faible, tandis que, pour l'électrolyte hybride deux pics de pertes se manifestent très clairement. Donc on constate que pour les deux échantillons ; de l'électrolyte hybride et des NPs de ZnO seuls, on a la caractéristique d'un matériau cristallin. Le pic de pertes pour l'échantillon de NPs de ZnO seuls est moins bien identifié à cette température d'analyse (310K). Mais vu de l'ensemble des courbes représentés sur les figures (IV.16 a, b, e et f), leurs allures et surtout les intensités de leurs pics, pour l'électrolyte hybride la grande amplitude de l'un des deux pics de pertes implique l'existence d'une ou des phases amorphes. Donc, on peut dire, finalement, que l'échantillon de NPs de ZnO seuls est plus cristallin [48a].

Comme interprétation des résultats obtenus, jusqu'ici, à partir des mesures diélectriques effectuées sur les deux échantillons (en fonction de la fréquence) ; on peut dire que les phénomènes de relaxation observés peuvent être attribués à la polarisation interfaciale (ou Maxwell-Wagner). Cette polarisation est due à l'accumulation de charges aux interfaces entre les différentes phases, son temps de relaxation est beaucoup plus important que celui de la polarisation d'orientation, cette dernière, d'après nos spectres, elle est aussi présente dans le cas des deux échantillons. Pour les fréquences supérieures à 1 kHz, là, les permittivités tendent vers des valeurs-limites stables et aucune réponse n'est visible. Pour mieux voir les réponses de nos échantillons, vis-à-vis à l'application d'un champ électrique, on a représenté sur la figure IV.17 la

courbe de variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence de l'échantillon de l'électrolyte ainsi que celle de l'échantillon de NPs de ZnO superposée l'une sur l'autre. On remarque, pour les deux échantillons qu'en allant vers les hautes fréquences on aura un fonctionnement du type « flat loss » (pertes diélectriques plates) pour les deux échantillons.

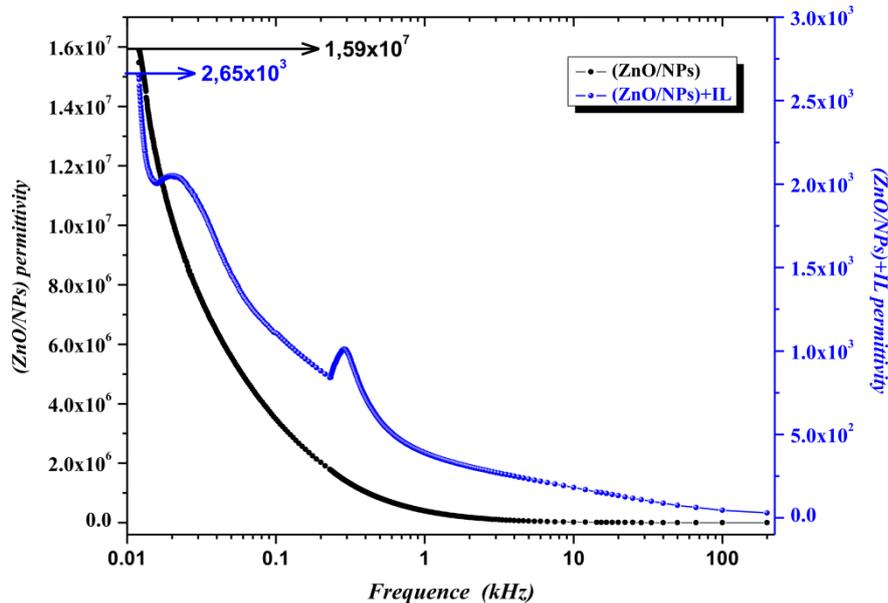


Figure IV.17 : Comportement fréquentiel de la permittivité réelle, pour les deux échantillons: les nanoparticules de ZnO seuls préparées avec la deuxième méthode (chapitre III. § 3.2) et l'électrolyte hybride.

Le phénomène de « flat loss » signifie que les variations de la permittivité réelle et les pertes diélectriques avec la fréquence sont très faibles. Ce cas intervient uniquement dans les diélectriques de très bonne qualité présentant peu de défauts. En conclusion, même si l'interprétation du phénomène des « flat loss » est difficile, l'analyse de ce phénomène peut se révéler très intéressante. Elle peut livrer beaucoup d'informations quant à la qualité du diélectrique. Notons seulement, que Gevers et Garton ont attribué ce phénomène aux défauts situés ou bien aux interfaces métal/diélectrique ou bien dans le diélectrique lui même [26, 27].

Jusqu'à maintenant nous n'avons parlé que des points communs des deux courbes de la figure IV.17, mais en réalité, et d'après cette figure, il est clair que pour les basses fréquences, l'échantillon de l'électrolyte hybride, à la température $T=310$ K, possédera une permittivité diélectrique inférieure à celle de l'échantillon de NPs de ZnO seuls. Mais la chute de la courbe de l'électrolyte hybride est plus drastique que celle de (ZnO/NPs), ce qui indique que le phénomène

de relaxation est très présent pour l'électrolyte hybride, donc la conductivité ionique de ce dernier, à la température $T=310K$, est supérieure à celle des (ZnO/NPs). En plus, deux pics, qui apparaissent sur la courbe de l'échantillon de l'électrolyte hybride (évoqués plus haut), signifiant que ce dernier représente un système complexe, c'est-à-dire, ou bien il est constitué d'au moins de deux phases, ou bien il ne représente pas les mêmes propriétés en chaque point (la non homogénéité), ou bien il est constitué de plusieurs entités chimiques, ou bien tous cela à la fois.

IV.9.4.2. Relaxations diélectriques primaire et secondaire

On a mentionné en haut la remarque suivante : deux pics apparaissent sur la courbe de la permittivité réelle de l'échantillon de l'électrolyte hybride, signifiant que l'électrolyte représente un système complexe. Analysons cette remarque avec un autre angle de vue, précisément celle de Johari [31]. La structure de notre électrolyte est bien sur une structure cristalline, mais pas totalement, c'est-à-dire il existe des domaines dans l'électrolyte où la cristallinité est perdue. Johari [31] a travaillé sur des matériaux comportant des zones amorphes, ce chercheur a fait des mesures diélectriques sur de divers systèmes vitreux, d'où il a observé deux phénomènes de relaxation : le premier phénomène dit relaxation α correspondant à la mise en mouvement de la quasi-totalité des atomes et molécules, il représente le processus de relaxation vers le domaine de transition vitreuse. Son comportement obéit à la loi de Vogel-Fulcher-Tammann:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{A}{T-T_0}\right) \quad (\text{Eq. IV.9})$$

L'autre phénomène dit relaxation β résulte seulement de la mobilité de certains atomes ou molécules, il représente les processus de relaxation plus ou moins bien différenciés à plus basse température, et il obéit à la loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{Eq. IV.10})$$

Dans son article, Johari a adopté l'hypothèse des agrégats amorphes [32] dans laquelle la mobilité des molécules diffère suivant qu'elles se trouvent dans l'agrégat ou entre les agrégats. Quand les molécules se trouvent entre les agrégats, c'est-à-dire dans un domaine de plus faible densité en aura une relaxation β et quand elles se trouvent dans l'agrégat, c'est-à-dire dans un domaine de forte densité on aura une relaxation α .

Reprenant maintenant les résultats obtenus depuis les mesures de la permittivité diélectrique réelle et de la permittivité diélectrique imaginaire en fonction de la fréquence effectuées sur l'échantillon de l'électrolyte hybride. Ses résultats sont représentés, bien sur, dans la figure (IV.16 b), d'où on remarque, pour le spectre de la permittivité imaginaire, deux pics. Si on adopte le point de vue de Johari, même si la température de mesure est de 310 K, nous pourrions attribuer le premier pic qui est à 23,42 Hz au phénomène de relaxation primaire α , le temps de relaxation correspondant est $\tau = 6,8\text{ms}$, le deuxième pic à 277,95 Hz, nous pourrions l'attribuer au phénomène de relaxation secondaire β , le temps de relaxation correspondant à ce pic est $\tau = 0,6\text{ms}$. Le pic de la relaxation α est plus large que celui d'une relaxation de type Debye mais elle reste encore assez faible par rapport à la largeur du pic de la relaxation secondaire β .

D'après les résultats évoqués plus haut, on peut aussi, considérer l'électrolyte hybride comme un solide cristallin renfermant des défauts, c'est-à-dire que chaque atome, lui appartenant, conserve son environnement caractéristique de l'état cristallin, plus ou moins distordu, tandis que l'arrangement des seconds voisins est très perturbé par rapport à celui du cristal.

IV.9.4.3. Effet de la température sur la permittivité diélectrique des nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs)

Pour la deuxième série de mesures diélectriques effectuées en fonction de la température et pour une fréquence fixe, on a présenté sur les figures ci-dessous (figures IV.18 et IV.19) les résultats obtenus pour cinq fréquences (100Hz, 500Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz). Ces figures représentent, respectivement, la variation de la constante diélectrique réelle (ϵ_1) et les pertes diélectriques (ϵ_2) en fonction de la température, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs). Si on se rappelle des mesures prises en fonction de la fréquence et puisque la gamme des fréquences utilisées ici est de 100 Hz jusqu'à 100 KHz, nous sommes alors, dans le domaine des phénomènes de relaxation ; le domaine de polarisation de charge d'espace (100Hz et 500Hz) et le domaine de polarisation d'orientation (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz). On remarque, pour la fréquence 100 Hz du champ appliqué, qu'au-dessous d'une certaine température la permittivité va chuter de plusieurs ordres de grandeur. Cet effet se produit aussi pour les autres fréquences du champ appliqué, mais avec un ordre de grandeur qui décroît avec la croissance de la fréquence, ce qui nous rappelle la première série de mesures pour une température fixe.

On remarque sur les figures IV.18 et IV.19, pour les basses fréquences (100Hz, 500Hz, 1kHz) une augmentation prononcée de la permittivité réelle et des pertes diélectriques en fonction de la température pour atteindre un maximum aux températures de mesure hautes. Cette augmentation de la permittivité avec la température est évidente pour ces fréquences basses.

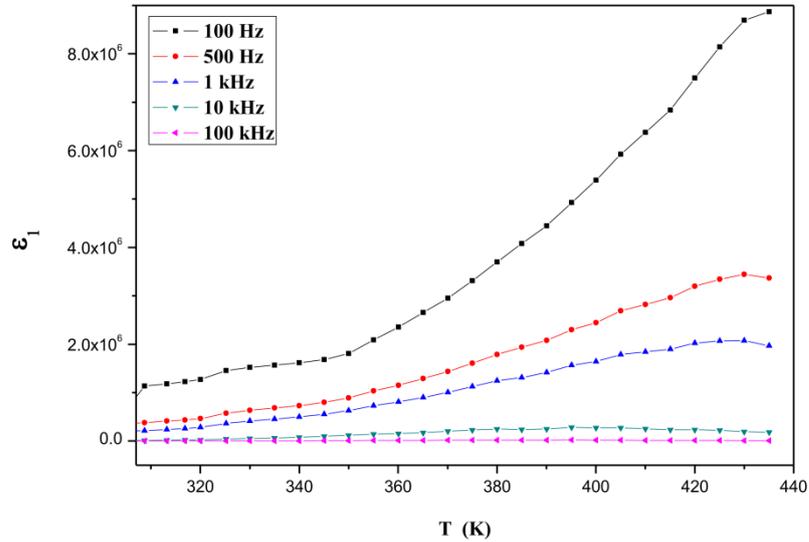


Figure IV.18 : Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs).

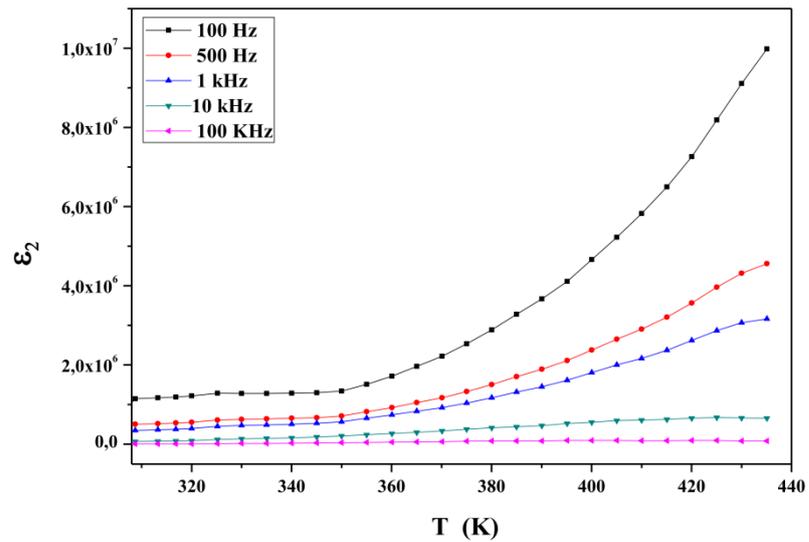


Figure IV.19 : Variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO (ZnO/NPs).

IV.9.4.4. Effet de la température sur la conductivité des nanoparticules de ZnO préparés sans liquide ionique (ZnO/NPs)

La figure IV.20 représente la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO préparés sans liquide ionique (ZnO/NPs), et cela pour cinq différentes fréquences (100Hz, 500Hz, 1kHz et 10kHz). On remarque ici que la conductivité ionique diminue avec la diminution de la fréquence. On remarque aussi, que pour chacune des trois fréquences (100Hz, 500Hz et 1kHz) dans la plage de températures (435K à 350K) le tracé de $(\ln(\sigma))$ en fonction de $(1000/T)$ est linéaire. En dehors de cette plage, pour (350K à 325K), (325K à 320K) et (320K à 300K), les trois tracés ne sont pas complètement linéaires. En allant vers les fréquences élevées (1kHz et 10kHz) cette linéarité va totalement disparaître dans tout l'intervalle de température. Comme description primaire des résultats expérimentaux, concernant les basses fréquences, on écrit la relation empirique suivante:

$$\ln \sigma = 1000 \cdot k_1(f) \cdot T^{-1} + k_2(f) \quad (\text{Eq. IV.11})$$

Où $k_1(f)$ représente la pente et $k_2(f)$ est l'intersection de la droite avec l'abscisse. Bien sur les valeurs de $k_1(f)$ et $k_2(f)$ dépendent de la fréquence et varient aussi d'une plage de températures à une autre. Par exemple $k_1(f)$ prend une certaine valeur pour un intervalle de température et brusquement elle prend une autre valeur pour l'intervalle qui suit. Il faut noter que la dépendance de $k_1(f)$ de la fréquence est faible devant sa dépendance de la température.

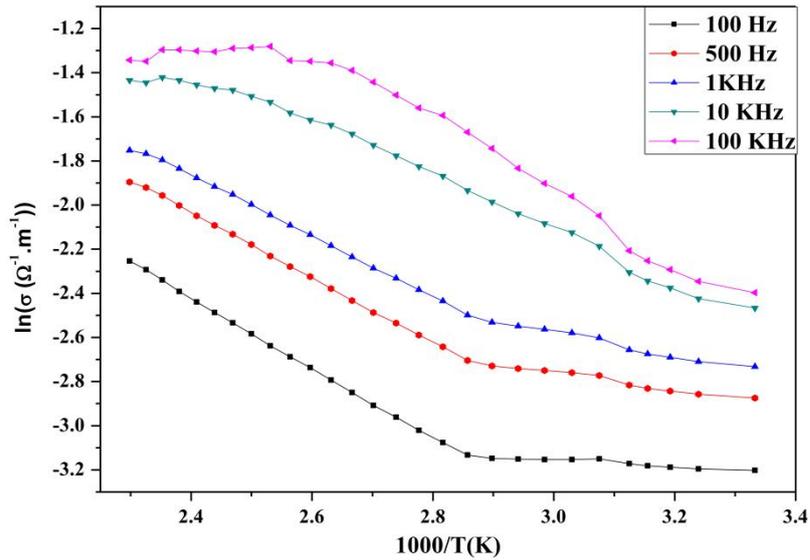


Figure IV.20 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO.

Généralement, et d'après la figure IV.20, la linéarité de chaque courbe n'est pas totalement établie, mais cela n'empêche de dire que le comportement de l'échantillon de nanoparticules de ZnO suit la loi présentant une dépendance linéaire, pour des intervalles de températures séparés et dans une échelle semi-logarithmique, de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, c'est-à-dire que dans l'équation IV.11 on va considérer que $k_1(f)$ et $k_2(f)$ ne dépendent que de la fréquence pour chaque intervalle de température (donc indépendantes de la température). Ce comportement est caractéristique de l'état vitreux ($T < T_g$) où seules les entités relaxantes localisées peuvent être sollicitées. Cette loi est connue sous le nom de la loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{Eq. IV.12})$$

Où σ_0 est un facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation macroscopique (à chaque courbe qui correspond à l'une des cinq fréquences on a une énergie d'activation macroscopique correspondante).

La figure IV.20, présente la variation de la conductivité en fonction de la température. Puisque l'énergie d'activation macroscopique est proportionnelle à la pente de la courbe, elle donc théoriquement indépendante de la température selon la loi d'Arrhénius, mais en réalité dans le cas présent l'énergie d'activation macroscopique varie avec la température, mais cette variation

peu être négliger en raison des facteurs expérimentaux toujours présents dans les mesures diélectriques. Le calcul de l'énergie d'activation macroscopique E_a pour chaque fréquence a donné les valeurs suivantes (tableau IV.8) :

Fréquence (kHz)	Énergie d'activation (eV/mol.K)
0,1	$86,60.10^{-3}$
0,5	$89,80.10^{-3}$
1	$90,54.10^{-3}$
10	$97,04.10^{-3}$
100	$12,61.10^{-3}$

Tableau IV.8 : Énergie d'activation macroscopique pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO.

Donc, l'énergie d'activation macroscopique augmente avec la fréquence. Si on calcule la moyenne de ces énergies, on obtiendra l'énergie d'activation macroscopique qui correspond à tout l'intervalle de température, et donc, elle vaut $93,32.10^{-3}$ eV/mol.K.

IV.9.4.5. Effet de la température sur la permittivité diélectrique de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + IL]

Les figures IV.21 et IV.22 représentent, respectivement, la variation de la constante diélectrique réelle (ϵ_1) et les pertes diélectriques (ϵ_2) de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + IL] en fonction de la température, pour de différentes fréquences. On remarque sur ces figures que la permittivité augmente avec la diminution de la fréquence. Selon l'évolution de la température, la permittivité va atteindre une valeur maximale ϵ_{max} . Pour chaque fréquence du champ appliqué on a une valeur maximale ϵ_{max} atteinte pour une certaine température correspondante $T(\epsilon_{max})$, les différentes valeurs de $T(\epsilon_{max})$ appartient à un certain intervalle de température (380K à 396K). En allant de la fréquence 100kHz vers la fréquence 10kHz, la valeur de la température $T(\epsilon_{max})$ augmente légèrement et en allant de la fréquence 10kHz vers la fréquence 100Hz, cette valeur va augmenter d'une façon exponentielle. Donc dans la région des hautes fréquences, la relation entre la température et le phénomène de relaxation paraît très étroite, c'est-à-dire que pour une simple et infinitésimale augmentation de la température la permittivité va atteindre une valeur maximale.

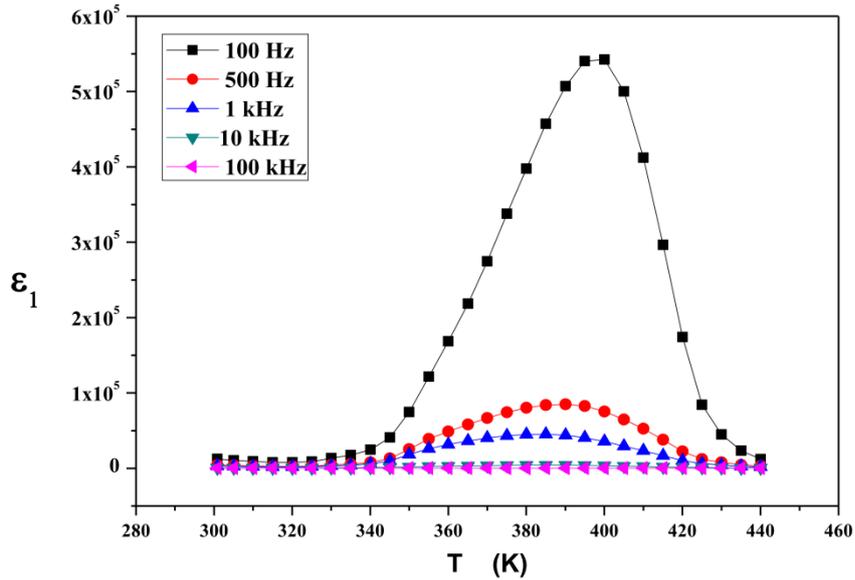


Figure IV.21 : Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de l'électrolyte (liquide ionique avec les nanoparticules de ZnO).

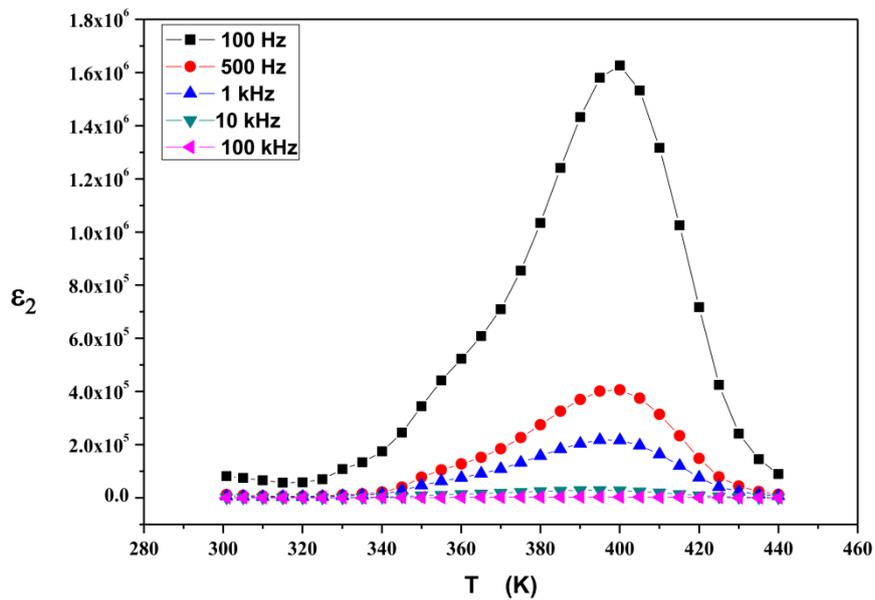


Figure IV.22 : Variation du constant diélectrique imaginaire (ϵ_2) en fonction de la température pour de différentes fréquences, pour l'échantillon de l'électrolyte (liquide ionique avec les nanoparticules de ZnO).

Si on se rappelle la valeur de la température de fusion de notre liquide ionique dicationique $T_{fus}=117^\circ\text{C}=390\text{K}$ (§.IV.5 figure IV.10), on constate que cette température T_{fus} appartient au même intervalle de température qu'appartient $T(\epsilon_{max})$ (380K à 396K), impliquant ainsi que cet intervalle pourrait renfermer la température de fusion de notre électrolyte. De ce fait, on peut en

déduire concernant le comportement de la permittivité de notre l'électrolyte, qu'elle va augmenter avec la température jusqu'à la température de fusion, puis aux températures supérieures à la température de fusion, pour lesquelles l'électrolyte sera dans un état physique liquide, la permittivité va diminuer.

IV.9.4.6. Effet de la température sur la conductivité de l'électrolyte [(ZnO/NPs) + IL]

Dans un métal, lorsque la température augmente, la densité des électrons de conduction reste constante, mais l'agitation thermique accroît la fréquence des collisions, ce qui conduit à une diminution du temps de relaxation τ , en conséquence, la conductivité d'un métal diminue lorsque la température augmente. Mais dans un semiconducteur intrinsèque lorsque la température augmente, des électrons de valence passent dans la bande de conduction, et donc la densité d'électrons de conduction n augmente. Ce phénomène est beaucoup plus important que la variation du temps de relaxation τ , donc la conductivité d'un semiconducteur intrinsèque augmente avec la température.

La figure IV.23 expose la variation de la conductivité de l'électrolyte en fonction de la température ($1000/T$). Les parties descendantes des courbes, dans l'intervalle ($1000/T$) de $3,12K^{-1}$ à $2,53K^{-1}$), montrent une proportionnalité directe de la conductivité en fonction de la température T (de 320K à 395K) qui est caractéristique d'un isolant ou d'un semiconducteur. Cette proportionnalité est associée au comportement d'Arrhenius et elle pouvait être donnée mathématiquement par l'équation d'Arrhenius. En dehors de la gamme de températures mentionnée précédemment, la conductivité est inversement proportionnelle à la température T ; pour l'intervalle de températures T de 300K à 320K ($1000/T$ de $3,33K^{-1}$ à $3,12K^{-1}$) la conductivité diminue légèrement avec la température, et dans la gamme de températures de 395K à 440K ($1000/T$) de $2,53K^{-1}$ à $2,27K^{-1}$) elle diminue aussi mais cette fois d'une façon drastique, ce qui est caractéristique d'un comportement métallique.

Donc, dans l'intervalle de T (de 320K à 395K), notre électrolyte hybride montre un comportement d'un diélectrique. Le calcul de l'énergie d'activation macroscopique E_a , dans cet intervalle, pour chaque fréquence a donné les valeurs suivantes (tableau IV.9) :

Fréquence (kHz)	Énergie d'activation (eV/mol.K)
0,1	$320,62 \cdot 10^{-3}$
0,5	$274,93 \cdot 10^{-3}$
1	$200,43 \cdot 10^{-3}$
10	$322,16 \cdot 10^{-3}$
100	$328,16 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.9 : Énergie d'activation macroscopique de l'échantillon de l'électrolyte hybride (liquide ionique avec les nanoparticules de ZnO), pour de différentes fréquences et dans l'intervalle de T (de 320K à 395K).

Si on calcule la moyenne de ces énergies, on obtiendra $289,26 \cdot 10^{-3}$ eV/mol.K qui représente l'énergie d'activation macroscopique dans l'intervalle de température T (de 320K à 395K).

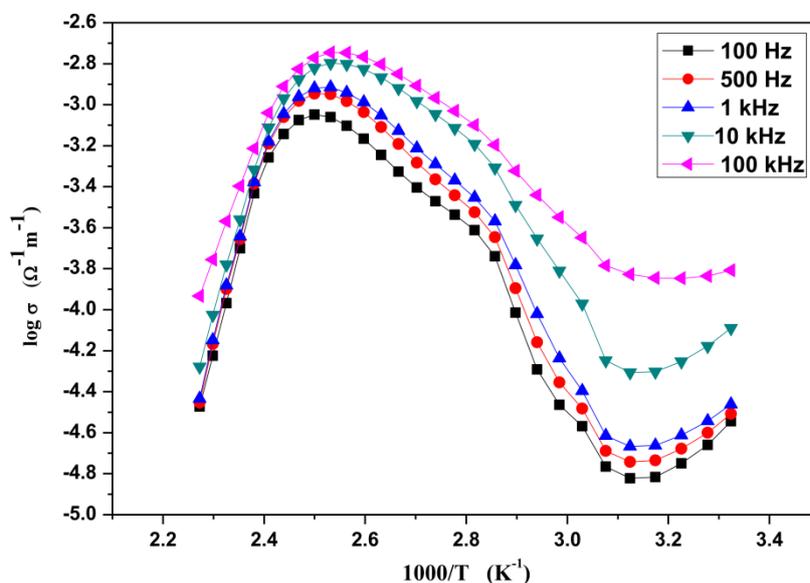


Figure IV.23 : Variation de la conductivité de l'électrolyte hybride (liquide ionique avec les NPs de ZnO) en fonction de la température pour de différentes fréquences.

Bien que notre électrolyte hybride soit constitué d'un liquide ionique et des NPs de ZnO, donc, c'est un matériau hétérogène composé d'au moins de deux phases, ce qui explique sa réponse diélectrique. Donc on peut le considérer ou bien comme un composite composé d'une phase de NPs de ZnO dispersés dans une matrice de liquide ionique ou bien comme un semiconducteur (les NPs de ZnO) extrinsèque (en renfermant le liquide ionique), par conséquent

ce semiconducteur possède une énergie d'activation. Pour les deux considérations, l'interprétation du comportement de l'électrolyte hybride doit être la même, en effet, pour le premier angle de vue on peut dire qu'aux hautes températures, supérieures à la température de fusion de l'électrolyte, le IL va être dans un état physique liquide, impliquant ainsi que dans ce cas le IL va faire que la fréquence des collisions, induite par l'agitation thermique, l'emporte sur le phénomène de l'élévation de la densité d'électrons de conduction n des NPs de ZnO, et dans ce cas, l'électrolyte hybride se comporte comme un bon conducteur. Pour les températures basses, inférieures à la température de fusion de l'électrolyte, le IL sera, dans ce cas, dans un état physique solide, là, la contribution des NPs de ZnO en la conductibilité prend le dessus et l'électrolyte hybride se comporte comme un semiconducteur. Pour le deuxième angle de vue, concernant les parties ascendantes des courbes avec la température, c'est-à-dire pour les températures inférieures à la température de fusion, on peut dire, ici, que l'élévation de la température entraîne une diminution de la viscosité et par conséquent la mobilité des porteurs de charges va augmenter. À propos des parties descendantes des courbes avec la température, c'est-à-dire pour les températures supérieures à la température de fusion, ici, on peut dire que les allures de ces courbes peuvent s'expliquer par la coexistence de différentes contributions à la conductibilité, comme par exemple, dans le cas de notre électrolyte, on a la contribution venant du fait que ce semiconducteur contient le liquide ionique. On a aussi la contribution du réseau cristallin dans laquelle la bande de conduction ne se déforme pas et la contribution parvenant de la déformation de la bande de conduction.

IV.10. Conclusion

À partir d'une étude vibrationnelle comparative entre deux liquides ioniques on a bien montré que le changement du nombre de cycles imidazolium, constituant le cation, a un effet sur les modes vibrationnels du liquide ionique. En plus, les informations retirées de cette étude nous ont été très utiles en l'optimisation d'un paramètre expérimental très important qui influence beaucoup la qualité de l'électrolyte hybride, qui est le milieu réactionnel. En effet on a démontré que le liquide ionique dicationique possède une phase plus cristalline que celle du monocationique, en plus il est caractérisé par un état physique solide dans la plage de température de 25,2°C à 117°C. Donc, à la suite de cette étude nous avons choisi d'utiliser le dicationique comme milieu réactionnel pour en élaborer un électrolyte hybride à base de liquide ionique et de nanoparticules de ZnO.

La méthode dite « la sonochimie » représente un autre paramètre que nous avons testé son importance en comparant trois diffractogrammes DRX ; l'un est celui de l'échantillon de nanoparticules ZnO synthétisé par cette méthode et les deux autres ce sont ceux du ZnO pur et de Simonkolleite pur, nous avons démontré ainsi que la sonication a un effet considérable sur la formation des nanoparticules de ZnO.

Une fois l'électrolyte synthétisé, nous avons comparé les résultats d'une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) de cet électrolyte avec celle d'un échantillon de nanoparticules de ZnO synthétisé sans liquide ionique. Cette comparaison nous a permis d'explorer le rôle important du liquide ionique en la synthèse d'un électrolyte hybride contenant des particules stables de ZnO. Donc, on peut considérer l'électrolyte hybride obtenu comme un composite constitué de nanoparticules de ZnO dispersées dans une matrice de liquide ionique. Cette caractérisation (diffraction des rayons X (DRX)) nous a permis aussi de déduire la structure cristalline de ces nanoparticules de ZnO qui est une structure wurtzite.

En utilisant les résultats des mesures UV-Vis effectués sur nos échantillons (les cristallites de ZnO seuls et l'électrolyte), nous avons, aussi, démontré que les NPs de ZnO appartiennent à une catégorie de nanostructures possédant des tailles critiques pour lesquelles les propriétés optiques et électroniques sont gouvernées par les effets de confinement quantiques. En effet, depuis ces mesures, on a remarqué un accroissement du gap optique et un décalage de l'absorption et de l'émission vers les hautes énergies.

Puisque la conductivité est la propriété la plus essentielle pour tout électrolyte, nous avons effectué des mesures diélectriques en fonction de la fréquence, sur notre électrolyte hybride et aussi sur les nanoparticules de ZnO seuls. Depuis ces mesures et pour les fréquences basses, nous avons montré que les phénomènes de relaxation attribués aux effets d'interface et à la polarisation d'orientation sont très présents, tout les deux, pour nos deux échantillons (l'électrolyte et les NPs de ZnO seuls), cela implique que les molécules constituant ces deux échantillons ont des structures asymétriques, donc ils possèdent des moments dipolaires permanents. Autre résultats obtenus de ces mesures ; est que l'électrolyte hybride possède une permittivité diélectrique inférieure à celle de (ZnO/NPs), par contre, et puisque le phénomène de la polarisation interfaciale est très présent dans le cas de l'échantillon de l'électrolyte que dans le cas de (ZnO/NPs), on peu dire que sa conductivité ionique de cet électrolyte est bien meilleur.

Généralement, l'électrolyte hybride représente un système complexe, puisqu'on a remarqué, dans ce cas, deux pics l'un attribué au phénomène de relaxation primaire α et l'autre attribué au phénomène de relaxation secondaire β , et puisque l'état physique de l'électrolyte hybride est solide, on peut considérer le comme un solide cristallin seulement à petites distances. Finalement, en allant vers les hautes fréquences on a remarqué un fonctionnement du type « flat loss » (pertes diélectriques plates).

Pour les mesures diélectriques en fonction de la température, on a remarqué que l'électrolyte hybride, se comporte, aux hautes températures, comme un bon conducteur et pour les températures basses il se comporte comme un semiconducteur. Autrement dit, le comportement de l'électrolyte hybride est analogue à celui d'un semiconducteur extrinsèque, d'où on trouve une coexistence de différentes contributions en la conductibilité, comme par exemple, la contribution venant du fait que ce semiconducteur contient le liquide ionique, la contribution du réseau cristallin dans laquelle la bande de conduction ne se déforme pas et la contribution parvenant de la déformation de la bande de conduction.

Références du quatrième chapitre

- [1] A. E. Kandjani, M. F. Tabriz, et B. Pourabbas, « Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: The effect of temperature and sonication power », *Materials Research Bulletin*, vol. 43, n° 3, p. 645–654, 2008.
- [2] A. Z. Noah, M. A. El Smary, A. M. Youssef, et M. A. El-Safty, « Enhancement of yield point at high pressure high temperature wells by using polymer nanocomposites based on ZnO & CaCO₃ nanoparticles », *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, n° 1, p. 33–40, 2017.
- [3] A. Al-Kahlout, « Thermal treatment optimization of ZnO nanoparticles-photoelectrodes for high photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells », *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 17, n° 1, p. 66–72, 2015.
- [4] M. R. Parra et F. Z. Haque, « Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 3, n° 4, p. 363–369, 2014.
- [5] S. Sabir, M. Arshad, et S. K. Chaudhari, « Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: synthesis and applications », *The Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014.
- [6] M. Shaban, S. Abdallah, et A. A. Khalek, « Characterization and photocatalytic properties of cotton fibers modified with ZnO nanoparticles using sol–gel spin coating technique », *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 5, n° 3, p. 277–283, 2016.
- [7] K. Harun, N. Mansor, Z. A. Ahmad, et A. A. Mohamad, « Electronic properties of ZnO nanoparticles synthesized by Sol-gel method: a LDA+ U calculation and experimental study », *Procedia Chemistry*, vol. 19, p. 125–132, 2016.
- [8] A. Askarinejad, M. A. Alavi, et A. Morsali, « Sonochemically assisted synthesis of ZnO nanoparticles: a novel direct method », *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, vol. 30, n° 3, p. 75–81, 2011.
- [9] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, et A. Leipertz, « The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 42, p. 14153–14161, 2010.
- [10] A. M. Moschovi, S. Ntais, V. Dracopoulos, et V. Nikolakis, « Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 63, p. 350–359, 2012.
- [11] T. Moumene *et al.*, « Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between

- monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1065, p. 86–92, 2014.
- [12] K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, et L. M. Proniewicz, « FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts », *Chemical physics*, vol. 327, n° 2-3, p. 439–451, 2006.
- [13] J. Kiefer, J. Fries, et A. Leipertz, « Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate », *Applied spectroscopy*, vol. 61, n° 12, p. 1306–1311, 2007.
- [14] T. Moumene *et al.*, « Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1083, p. 179–186, 2015.
- [15] T. C. Penna, L. F. Faria, J. R. Matos, et M. C. Ribeiro, « Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids », *The Journal of chemical physics*, vol. 138, n° 10, p. 104503, 2013.
- [16] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, p. 1-340, 2004.
- [17] M. Koel, *Ionic liquids in chemical analysis*. CRC press, p. 330, 2008.
- [18] K. Malek, E. Podstawka, J. Milecki, G. Schroeder, et L. M. Proniewicz, « Structural features of the adenosine conjugate in means of vibrational spectroscopy and DFT », *Biophysical chemistry*, vol. 142, n° 1-3, p. 17–26, 2009.
- [19] S. Bresson, D. Rousseau, S. Ghosh, M. E. Marssi, et V. Faivre, « Raman spectroscopy of the polymorphic forms and liquid state of cocoa butter », *European journal of lipid science and technology*, vol. 113, n° 8, p. 992–1004, 2011.
- [20] O. Dulub, L. A. Boatner, et U. Diebold, « STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0 0 0 1)-Zn,(0 0 0 Γ)-O,(1 0 Γ 0), and (1 1 Σ 0) surfaces », *Surface Science*, vol. 519, n° 3, p. 201–217, 2002.
- [21] J. S. Sandhu, « ZnO nanobelts: an efficient catalyst for synthesis of 5-arylidine-2, 4-thiazolidinediones and 5-arylidine-Rhodanines », *International Journal of Organic Chemistry*, vol. 2, n° 03, p. 305, 2012.
- [22] S. Boruah, S. Mustafiza, D. Saikia, H. J. Saikia, P. P. Saikia, et M. K. Baruah, « Synthesis of ZnO nanoparticles from zinc formate and their optical properties », *American Chem. Sci. J.*, vol. 11, p. 1–10, 2016.

- [23] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, et J. G. Lu, « ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property », *Applied Physics Letters*, vol. 85, n° 24, p. 5923–5925, 2004.
- [24] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, et L. Luo, « Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor », *Applied Surface Science*, vol. 242, n° 1-2, p. 212–217, 2005.
- [25] B. Ouahiba, « Capteur de gaz à nanostructure », PhD Thesis, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran, 2012.
- [26] C. G. Garton, « The distribution of relaxation times in dielectrics », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 42, p. A056–A060, 1946.
- [27] M. Gevers et F. K. Du Pré, « Power factor and temperature coefficient of solid (amorphous) dielectrics », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 42, p. A047–A055, 1946.
- [28] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, et D. L. Sidebottom, « Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids », *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, n° 4, p. 046501, 2009.
- [29] C. R. Mariappan et G. Govindaraj, « Conductivity and ion dynamic studies in the $\text{Na}_4.7+x\text{Ti}_{1.3-x}(\text{PO}_4)_{3.3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) NASICON material », *Solid state ionics*, vol. 176, n° 13-14, p. 1311–1318, 2005.
- [30] J. R. Dygas, « Dielectric function of ionic conductors studied by impedance spectroscopy », *Solid State Ionics*, vol. 176, n° 25-28, p. 2065–2078, 2005.
- [31] G. P. Johari, « Intrinsic mobility of molecular glasses », *The Journal of chemical physics*, vol. 58, n° 4, p. 1766–1770, 1973.
- [32] D. Turnbull et D. E. Polk, « Structure of amorphous semiconductors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 8, p. 19–35, 1972.
- [33] J. L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, et D. W. Armstrong, « Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 2, p. 593–604, 2005.
- [34] L. Leclercq et A. R. Schmitzer, « Influence of the flexibility of the diimidazolium cations on their organization into crystalline materials », *Crystal Growth & Design*, vol. 11, n° 9, p. 3828–3836, 2011.
- [35] R. A. Patil, M. Talebi, C. Xu, S. S. Bhawal, et D. W. Armstrong, « Synthesis of thermally stable geminal dicationic ionic liquids and related ionic compounds: an examination of physicochemical properties by structural modification », *Chemistry of Materials*, vol. 28, n° 12, p. 4315–4323, 2016.

- [36] J. Dupont, « On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids », *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 15, n° 3, p. 341–350, 2004.
- [37] N. Noujeim, L. Leclercq, et A. R Schmitzer, « Imidazolium cations in organic chemistry: from chemzymes to supramolecular building blocs », *Current Organic Chemistry*, vol. 14, n° 14, p. 1500–1516, 2010.
- [38] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, et Y.-H. Chu, « On the chemical stabilities of ionic liquids », *Molecules*, vol. 14, n° 9, p. 3780–3813, 2009.
- [39] C. M. Crudden et D. P. Allen, « Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes », *Coordination chemistry reviews*, vol. 248, n° 21-24, p. 2247–2273, 2004.
- [40] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, et M. Albrecht, « Palladation of diimidazolium salts at the C4 position: access to remarkably electron-rich palladium (II) centers », *Dalton Transactions*, n° 44, p. 6242–6249, 2008.
- [41] T. D. Do, « Développement de nouveaux sels d'imidazolium: application du milieu cristal liquide ionique pour la réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à la préparation des nanoparticules d'Or Anisotropes », 2017.
- [42] X. Zi-qiang, D. Hong, L. Yan, et C. Hang, « Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO: Al thin films », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, n° 1-3, p. 132–135, 2006.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons réalisé des travaux expérimentaux dans le but d'élaborer un électrolyte hybride constitué d'un liquide ionique et de nanoparticules de ZnO et qui doit posséder des propriétés améliorées par rapport aux électrolytes classiques. Il est indiscutable que pour atteindre ce but il a fallu optimiser l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la qualité de l'électrolyte, et donc, bien évidemment, et à partir de ces optimisations nous avons pu choisir la bonne méthode expérimentale, les bons précurseurs réactionnels et les bonnes valeurs de températures, etc. Nous avons eu recours à de différentes méthodes de synthèse, d'où nous avons ciblé par chaque méthode l'effet de l'un des paramètres expérimentaux, sur la structure et aussi les caractéristiques physico-chimiques de notre électrolyte.

Le milieu réactionnel est l'un des paramètres expérimentaux principaux influençant les propriétés de l'électrolyte. Dans cette étude on vise à élaborer un électrolyte à base de liquide ionique. On a commencé par une synthèse de deux liquides ioniques à base d'imidazolium, l'un est un monocationique et l'autre un dicationique, il s'agit, respectivement, du bromure de 1-Propyl-3-méthylimidazolium ($[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$) et du bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$). Notons que ces deux liquides ioniques sont constitués d'ions de même nature. Les structures de ces deux liquides ioniques ont été identifiées par ^1H , ^{13}C RMN. Nous avons mené une étude comparative par spectroscopie FT-Raman et FTIR/ATR, d'où nous avons démontré que de différents modes vibrationnels sont fortement influencés en passant du mono au di-cationique, donc la différence entre ces deux liquides ioniques est incontournable. Le dicationique possède, donc, une phase plus cristalline, et si on ajoute à cela le fait que ses cations sont plus volumineux que ceux du monocationique et qu'il est caractérisé par une densité de porteurs de charges élevée, tout cela implique que le dicationique possède les caractéristiques suivantes ; une bonne conductivité ionique et la propriété d'être un bon stabilisateur des nanoparticules de ZnO (des nanoparticules stables c'est-à-dire des particules qui gardent des tailles nanométriques). Ce qui rend le dicationique mieux adapté pour jouer le rôle d'un milieu réactionnel.

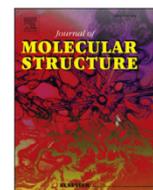
Puisque nous avons utilisé la méthode de synthèse dite « sonochimie », donc, il y aura d'autres paramètres importants qui doivent être pris en considération, ce sont la fréquence ainsi que la puissance des irradiations ultrasonores. Concernant ce sujet, Nous avons prouvé

l'efficacité de la sonochimie en synthétisant des nanoparticules de ZnO avec une méthode très simple mais nous avons ajouté à cette méthode les irradiations ultrasonores. Selon la littérature, cette méthode, sans sonication, n'aboutira pas à des particules de ZnO bien pures et avec des tailles nanométriques, comme nous les avons réellement synthétisées. La taille moyenne des nanoparticules synthétisées est de l'ordre de 10 nm, donc elles appartiennent à la catégorie des particules qui possèdent des tailles critiques pour lesquelles les propriétés optiques et électroniques sont gouvernées par les effets de confinement quantiques. En effet, par une caractérisation à l'UV-Vis, on a remarqué un accroissement du gap optique et un décalage de l'absorption et de l'émission vers les hautes énergies.

Une fois que nous avons choisi le milieu réactionnel, le liquide ionique dicationique (le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[(M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-])$) et les paramètres de l'onde ultrasonore qu'il faudrait utiliser il ne reste qu'à synthétiser cet électrolyte hybride. Mais au lieu d'utiliser la méthode simple, mentionnée plus haut, nous avons eu recours à une autre méthode, qui est plus efficace pour l'obtention de ZnO pur. Cette synthèse doit être suivie bien sûr d'une caractérisation pour explorer les propriétés physiques de l'électrolyte obtenu. En effet nous avons effectués des caractérisations par l'UV-Vis, la DRX et aussi des mesures diélectriques. A partir de ces caractérisations nous avons estimé que les nanoparticules de ZnO ont la structure wurtzite. Donc l'électrolyte hybride représente un composite constitué de nanoparticules de ZnO dispersées dans une matrice de liquide ionique. D'après les mesures diélectriques, en fonction de la fréquence, on a attribué les phénomènes de relaxation aux effets d'interface, ce qui implique que les molécules constituant nos échantillons ont des structures non-symétriques et elles possèdent des moments dipolaires permanents. Pour les mesures diélectriques, en fonction de la température, l'électrolyte se comporte, aux hautes températures, comme un bon conducteur et pour les températures basses il se comporte comme un semiconducteur. Ce qui nous rappelle les comportements des semiconducteurs extrinsèques.

On estime avoir synthétisé un électrolyte hybride à base de liquide ionique et de nanoparticules en utilisant les irradiations ultrasonores et d'avoir amélioré ses propriétés physico-chimiques. Les paramètres ici sont multiples ; les précurseurs chimiques, la température, la fréquence et la puissance des irradiations ultrasonores. En effet, les deux derniers paramètres ; la fréquence et la puissance des irradiations ultrasonores, peuvent être décisifs concernant les tailles des nanoparticules. Et ces derniers (tailles de nanoparticules) influence à leurs tours et sans aucun doute les propriétés de l'électrolyte, en particulier la propriété la plus importante pour tout électrolyte qui est la conductivité ionique. La révision de la fréquence et de la puissance des

irradiations ultrasonores par d'autres études expérimentales doit donc être réalisée. En plus, l'effet des ultrasons sur le liquide ionique doit être lui aussi étudié plus minutieusement.



Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies

Mohamed Kadari ^a, El Habib Belarbi ^a, Taqiyeddine Moumene ^{a,*}, Serge Bresson ^c, Boumediene Haddad ^a, Ouissam Abbas ^b, Brahim Khelifa ^c

^a Laboratoire de Synthèse et Catalyse Tiaret LSCT, Univ Tiaret, BP 78 RP, 14000, Tiaret, Algeria

^b Centre Wallon de Recherche Agronomique, CRA-W, Bâtiment Maurice Henseval, chaussée de Namur, 24, 50030, Gembloux, Belgium

^c Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes, Université Picardie Jules Verne, 33 rue S^e Leu, 80039, Amiens cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 November 2016

Received in revised form

15 April 2017

Accepted 17 April 2017

Available online 21 April 2017

Keywords:

Monocationic and dicationic ionic liquids

Imidazolium

Raman spectroscopy

FTIR/ATR spectroscopy

ABSTRACT

In this study, we synthesized two ionic liquids based on imidazolium: one is a monocationic and the other is a dicationic. They are respectively 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide ([PrMIM⁺][Br⁻]) and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]). The structures of these two ionic liquids which are composed of ions with atoms of the same nature were first identified by ¹H, ¹³C NMR, and then compared in a study by FT-RAMAN and FTIR/ATR spectroscopies.

FT-RAMAN spectras of the dicationic ionic liquid are richer in modes in the different spectral regions. Hence this richness seems to be a consequence of the passage from one to two rings in the imidazolium cation. In particular, the vibrational modes in the spectral ranges 700–600 cm⁻¹, 1700–1500 cm⁻¹ and 3200–2700 cm⁻¹ by FTIR/ATR seem to be sensitive to the change from mono to dicationic than in FT-RAMAN. The spectral range in which the intermolecular interactions are present (200–50 cm⁻¹) is a marker of differentiation between the mono and the dicationic. The spectral ranges on 1700–1200 cm⁻¹ and 3200–2700 cm⁻¹ also show signs of upheaval between our two samples. We can also notice that there are much more active modes in FT-RAMAN spectroscopy than in FTIR/ATR spectroscopy.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids are liquids that consist almost exclusively of ions (an organic cation associated with an organic or inorganic anion). They are a class of salts with melting point temperature below a hundred degrees. J. M. Crosthwaite et al. noticed that the ionic liquids based on pyridinium become liquid around the 80 °C [1]. J. D. Holbrey and K. R. Seddon obtained the same results for ionic liquids based on imidazole [2]. In addition to their low melting points, ionic liquids are characterized by exceptional thermal stability, enabling their use for applications at high temperatures. They have a good ionic conductivity, generally of the order of 10⁻¹.S.m⁻¹ [3]. Their electrochemical window is wide as they can provide tension between 5 and 6 V [4], which has been exploited in the field of fuel cells [5,6]. The Ionic liquids have also remarkable solvation

capacities of organic and inorganic products comparable to polar solvents. Notwithstanding the fact that they are used as solvents in the biocatalytic reactions [7], it is most interesting to note that their physicochemical properties are adjustable by changing the nature of the anion and/or the cation (alkyl chain).

The applications of ionic liquids are dependent on their properties, while the latter dependent on the nature of the cation and anion combination and the length of the alkyl chains incorporated on the cation. The possible combinations of cations/anions are very numerous and continuously evolving, such that in general the properties of ionic liquids are governed by Coulomb forces, hydrogen bonding and Van der Waals interactions. In this paper, we will study two imidazolium-based ionic liquids.

In our study of both ionic liquids: a monocationic and dicationic which are respectively 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide ([PrMIM⁺][Br⁻]) and trimethylene bis-methyl imidazolium bromide ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]), the nature of atoms constituting the anions and cations of both (ILs) are similar. However the difference is that the cation of the monocationic (IL) is constituted of a single

* Corresponding author.

E-mail address: taki407@yahoo.com (T. Moumene).

imidazolium ring while the cation of the dicationic consists of two imidazolium rings. So two singly charged cations linked by an alkyl chain and paired with two singly charged anions. In this study, we wanted to compare the vibrational behavior of these two ILs. Research conducted on the properties of ionic liquids and which is based on the understanding of the relationship between the structure of the cation and that of the anion aims at obtaining (ILs) with better properties whilst improving the theoretical model.

The study of the vibrational behavior of a material can be achieved by means of the following characterization techniques: FTIR spectroscopy, and RAMAN spectroscopy. These two non-destructive techniques are complementary and represent the best performing and most widely used tools. For monocationic ILs many studies have been carried out using these techniques [8,9]. This is not the case for dicationic ILs.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

The reagents used in this study are 1-methylimidazole (98 wt%), 1-bromopropane (99.5 wt%). They were purchased from Fluka and used as received.

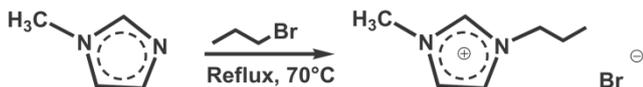
2.2. NMR spectroscopy analysis

^1H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR, spectra were recorded on a NMR 400 MHz spectrometer. The chemical shifts (δ) are given in ppm and referenced to the internal solvent signal, TMS (Tetramethylsilane) and CFCl_3 , respectively.

2.3. Synthesis and characterization of ionic liquids

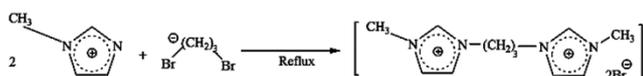
2.3.1. Synthesis of ([PrMIM⁺][Br⁻])

The synthesis was prepared according to procedures describe in the literature. Briefly, 1-methylimidazole (6.79 ml, 85.26 mmol), and 1-bromopropane (9.87 ml, 89.03 mmol) were combined at a 1:1 ratio before being stirred at 70 °C for 6 h. The [PrMIM⁺][Br⁻] was then washed with ethyl acetate to remove any excess reactants or contaminants. Subsequently, about 20 ml of ethyl acetate was added to the [PrMIM⁺][Br⁻] and the mix shaken together in a separatory funnel. After a few minutes, the mixture separated into two distinct layers; the top layer being ethyl acetate and all of the contaminants and the bottom layer was [PrMIM⁺][Br⁻]. The top layer, which was discarded later, was poured into a clean beaker. The bottom layer was saved in the original flask. This washing procedure was repeated four times.



2.3.2. Synthesis of ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻])

In a flask of 100 ml, we prepared a mixture of 1-methyl imidazole (9.07 ml, 100 mmol) and 1,3-dibromopropane (5.21 ml, 49.98 mmol) and 23 ml of DMF. This reaction mixture is heated under reflux with magnetic stirring for 4 h while maintaining the temperature at 75 °C. Bromide trimethylene bis-methyl imidazolium was obtained as a slightly yellow solid (6.60 g, 17.12 mmol) with a yield of 63%.



2.4. NMR results

The spectra details are given below,

^1H NMR (CDCl_3) δ_{H} (ppm) [PrMIM⁺][Br⁻]: 10.27 (1H, s, N⁺CHN), 7.58 (1H, s, N⁺CHCHNCH₃), 7.49 (1H, s, N⁺CHCH), 4.26 (3H, s, NCH₃), 1.95–1.93 (2H, m, N⁺CH₂CH₂), 1.87–1.85 (2H, m, CH₂CH₂CH₃), 0.91 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, N⁺(CH₂)₂CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ_{C} (ppm) [M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]: 10.67 (CH₂CH₂CH₃), 32.62 (CH₂CH₂CH₃), 36.62 (NCH₃), 51.35 (N⁺CH₂CH₂), 122.32 (NCHCHN⁺), 123.75 (NCHCHN⁺), 137.01 (N⁺CHN).

2.5. FTIR/ATR and FT-RAMAN measurements

The measurements were realised in the Walloon Agricultural Research Center (CRA-W) Belgium.

2.5.1. FTIR/ATR measurements

All attenuated total reflectance Fourier transform mid-infrared (ATR/FTIR) spectra were obtained on a Vertex 70-RAM II Bruker spectrometer (Bruker Analytical, Madison, WI) operating with a Golden Gate TM diamond ATR accessory (Specac Ltd, Slough, UK).

FTIR/ATR spectra [4000–600 cm^{-1}] were collected with a resolution of 1 cm^{-1} by co-adding 64 scans for each spectrum. The OPUS 6.0 software for windows of Bruker Instruments was used for instrument management.

2.5.2. FT-RAMAN measurements

FT-RAMAN spectra were obtained on a Vertex 70-RAM II Bruker FT-RAMAN spectrometer. This instrument is equipped with a Nd:YAG laser (yttrium aluminium garnet crystal doped with triply ionized neodymium) with a wavelength for incident laser at 1064 nm (9398.5 cm^{-1}). The maximum laser power was 1.5 W. The measurement accessory was pre-aligned, only the Z-axis of the scattered light was adjusted to set the sample in the appropriate position relation to the local point. The RAM II spectrometer is equipped with a liquid-nitrogen cooled Ge detector. FT-RAMAN spectra [4000–45 cm^{-1}] were collected with a resolution of 1 cm^{-1} by co-adding 256 scans for each spectrum. The OPUS 6.0 software was used for the spectral acquisition, manipulation and transformation.

3. Results and discussion

3.1. Comparison between the FTIR/ATR spectra of ionic liquids: ([PrMIM⁺][Br⁻]) and ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻])

Table 1 below shows the observed FTIR/ATR bands and their assignments in the spectral region of 600 cm^{-1} to 3420 cm^{-1} of two ionic liquids mono and di-cationic [PrMIM⁺][Br⁻] and ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]). Figs. 1–3 show the infrared spectra of the two samples in the spectral regions 1200 cm^{-1} to 600 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} and 3700 cm^{-1} to 2700 cm^{-1} respectively. There are 30 peaks in this zone for the dicationic and 34 peaks for the monocationic.

3.1.1. The region 1200–600 cm^{-1}

Almost the same number of peaks were observed for the two samples in this spectral zone: 15 peaks for the monocationic and 13 peaks for the dicationic. Although the spectra of these two samples are similar, there are peaks in the spectrum of the mono that do not exist in the spectrum of dicationic, and vice versa. With regard to the modes present in the two spectra, some peaks which have undergone wavenumber shifts of the order of 4 cm^{-1} were observed. The Peaks at 620, 694, 756, 1022 and 1165 cm^{-1} for the dicationic corresponded respectively to the peaks at 618, 696, 752,

Table 1

Observed FTIR/ATR bands of ([PrMIM⁺][Br⁻]) and ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) and their assignments (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = str = stretching; δ = def = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; γ = bending out-of-plane; t = twist = twisting, s = symmetric; as = antisymmetric, * = fitted value).

[M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]	[PrMIM ⁺][Br ⁻]	Vibrational assignment	Refs.
620 (vs)	618 (s)	CH ₃ (N)CN str	[12]
639 (m)		γ(N–H)	[17]
647 (m)	649 (m)	CH ₃ NCN str	[9]
660 (m)	660 sh	CH def–vib, NH ₂ wagging vib	[15]
694 (w)	696 (w)	Out-of-plane C–H def vib	[15]
714 (w)		CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN str	[10]
756 (m)	752 (m)	δHCCH/Ring HCCH asym bend/ω(C–H)	[8]/[13]
	800 (m)	Ring HCCH asym bend/CH ₂ rocking def- vib	[8]/[15]
826 + 836 (m)	827 (m)	NC(H)N bend/CCH bend/ω(CH ₂) and ω(CH)	[12]/[11]
	864 (m)	ω(C–H)/CH ₂ out-of-plane def vib	[11]/[15]
	900 (w)	C–H out-of-plane vib/CH ₂ rocking vib	[15]
	1010 (w)	ν(C–C)/ρ(C–H) [ip]/CH ₃ rocking vib	[11]/[15]
1022 (w)	1019 (w)	ρ(CH ₂), t(CH ₂)/CH ₃ rocking vib and CN str	[11]/[15]
1062 (w)	1049 (w)	CC str, NCH ₃ twist/CH ₃ rocking vib	[8]/[15]
1097 (m)	1089 (w)	CC str/ρ(N–C)	[12]/[11]
	1116 (w)	ρ(C–H)	[11]
1165 (vs)	1168 (vs)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN str, CC str	[8]
	1230 (vw)	CH ₂ twisting vib/ν(CC)	[15]/[17]
1253 (vw)		t(CH ₂)/CH ₂ wagging vib.	[17]/[15]
	1272 (w)	CH ₂ wagging vib/ρ(C–H)	[15]/[11]
	1297 (w)	CH ₂ twisting vib/γ(C–H)	[17]
1339 (w)	1336 (w)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str	[8]
	1345 (w)	CH ₂ (N), CH ₃ (N) CN str	[8]
1389 (m)	1385 (w)	CH ₂ (N) CN bend, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str/ρ(N–H)	[8]/[13]
	1428 (w)	CH ₃ (N) str, CH ₃ (N) HCH sym bend or NC(CH ₃)N HCH bend	[8]
1458 (m)	1458 (m)	δ(CH ₂)/CCH HCH asym bend, CH ₃ (N)HCH sym bend, CH ₃ (N) str	[18]/[12]
1562 (s)	1564 (s)	ν(N=C)/ρ(C–H)	[11]
1574 (s)	1570 (s)	ring ip sym/asym str, CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) CN str	[12]
1655 (s)		ν(C=C), ν(C–N), δ(N–H)	[17]
2858 (vw)	2859*	ν _s (CH ₂)	[17]
	2876 (w)	ν _{as} (CH ₂)	[18]
2928* sh	2933* sh (m)	ν _s (CH ₃)	[18]
2952 (w)	2964 (m)	ν _{as} (CH ₂ HCH)	[8]/[12]
3030* sh	3014* sh	ν(C–H)	[11]
3085 (m)	3062 (m)	ν(C–H)	[11]
3145 (m)	3140 (w)	ν(C–H)	[8]
3245* sh		Free N–H str	[15]
3362* sh	3385* (w)	Free N–H str	[15]
3430 (s)	3450* (w)	Free N–H str	[15]
3495* sh		Free N–H str	[15]

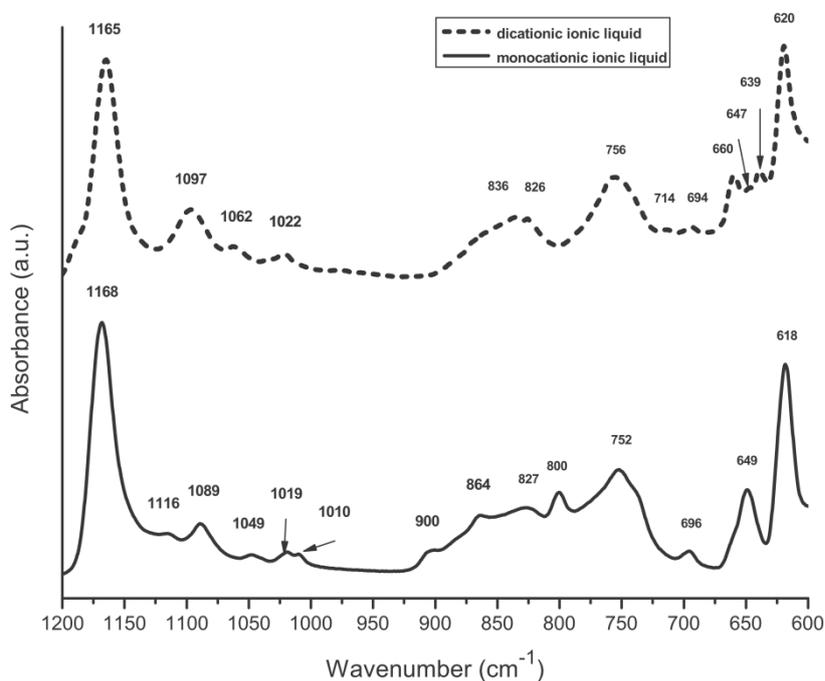


Fig. 1. FTIR/ATR spectra of: [PrMIM⁺][Br⁻] and ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) in the region 1200–600 cm⁻¹.

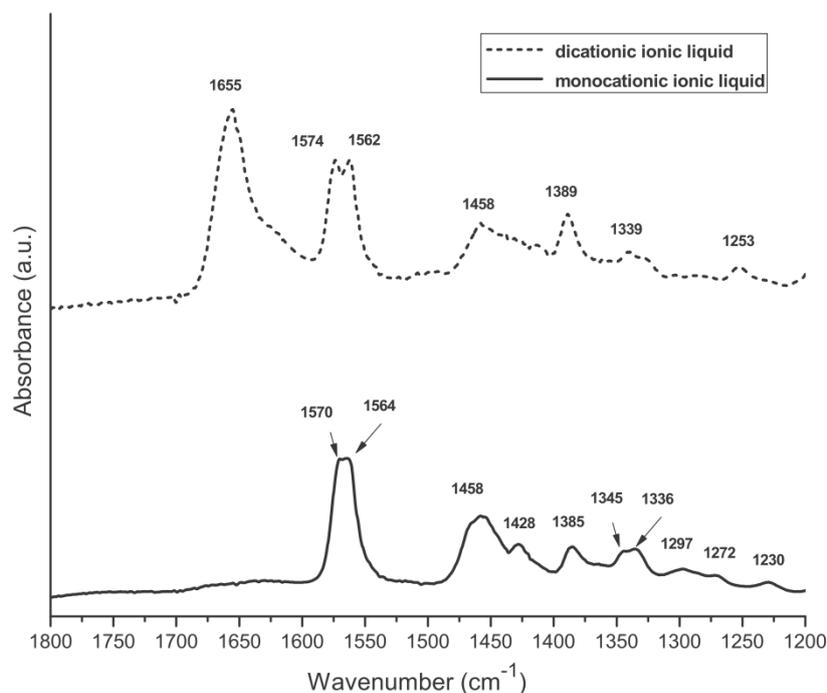


Fig. 2. FTIR/ATR spectra of: ([PrMIM⁺][Br⁻]) and ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) in the region from 1800 to 1200 cm⁻¹.

1019 and 1168 cm⁻¹ for the monocationic. These peaks are assigned to the stretching vibration of CH₃(N)CN and CH₂(N) bonds [8,9,12] and C–N stretching [15]. It is also noted that in the region 675–635 cm⁻¹ the peak at 649 cm⁻¹ with a shoulder at 660 cm⁻¹ became a triplet for the case of dicationic ionic liquid: 639, 647 and 660 cm⁻¹. Therefore the passage from one to two rings imidazolium has an influence on the vibrational behavior of ring bonds. Furthermore the following observations were made: deformation (HCCH) and wagging (C–H) for 752 cm⁻¹ [13], stretching (C–C) for 1168 cm⁻¹ [11], rocking (CH₂ and CH₃) and twisting (CH₂) for 1019 cm⁻¹ [11] and out-of-plane C–H def-vib for 696 cm⁻¹ [15]. Therefore, this passage also has an effect on the vibrational modes of other bonds of the cation. Other peaks underwent more

important wavenumber shifts of the order of 12 cm⁻¹, for example the peaks at 1062 and 1097 cm⁻¹ for the dicationic corresponded to the ones at 1049 and 1089 cm⁻¹ for the monocationic. In the literature, these peaks are attributed to the stretching vibration of the (C–C) bond [8,12], the rocking of the (N–C) [11] and the twisting of NCH₃ [8] indicating that this zone is very sensitive to the passage of the mono to dicationic ionic liquid.

3.1.2. The region 1800–1200 cm⁻¹

In this spectral region, there were more peaks in the case of monocationic than in the case of dicationic, which can be explained by a congestion masking certain vibrational modes for the dicationic. The monocationic spectrum peaks are a little broader than the dicationic ones, suggesting more order in the dicationic structure. We observed a very intense new peak at 1655 cm⁻¹ in the case of dicationic. In the literature, this peak is attributed to stretching vibration of (C=C) and (C–N) bonds, and deformation of (N–H) bond [17]. Its appearance and its intensity can be explained by the increase in the number of these bonds ((C=C), (C–N), (N–H)) that represent a signature of the passage of the mono to dicationic ionic liquid.

3.1.3. The region 3700–2700 cm⁻¹

In this region, almost the same number of peaks for both samples was seen, 9 peaks for the monocationic and 10 peaks for the dicationic. The spectral band between 3500 and 3200 cm⁻¹ was much higher in intensity for the dicationic compared to the monocationic. An actual rollover was observed in intensity in the spectral regions 3200–2800 cm⁻¹ and 3500–3200 cm⁻¹ between the monocationic and dicationic. This phenomenon was explained by computing different intensity ratios shown in Table 2 by referring to the peak at 2955 cm⁻¹. The increase in intensity is obvious, especially on the modes corresponding to ν (CH) at 3145 cm⁻¹ [8] and ν (NH) at 3430 cm⁻¹. The number of vibrational modes in the spectral region 3500–3200 cm⁻¹ also increased, 2 modes for monocationic, 4 modes for dicationic assigned to ν (NH). All these

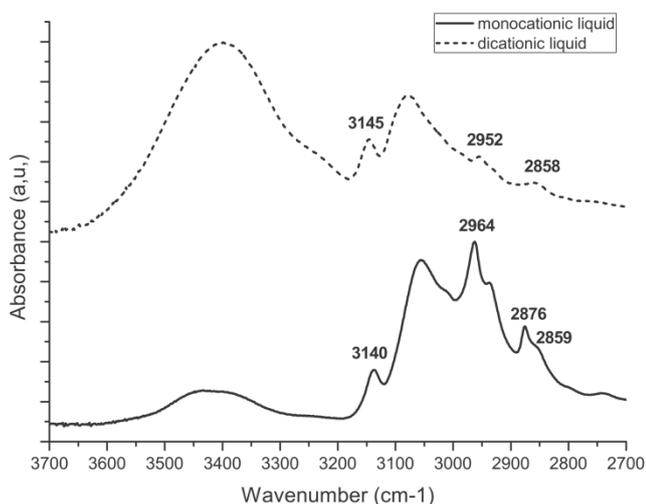


Fig. 3. FTIR/ATR spectra of: ([PrMIM⁺][Br⁻]) and ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) in the region 3700–2700 cm⁻¹.

Table 2Reports of intensity of many peaks of [PrMIM⁺][Br⁻] and [M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻] in the spectral range 3500–2800 cm⁻¹.

Mono or dicationic ionic liquid	I ₂₈₅₀ /I ₂₉₅₅	I ₃₀₇₅ /I ₂₉₅₅	I ₃₁₄₅ /I ₂₉₅₅	I ₃₄₃₀ /I ₂₉₅₅
[PrMIM ⁺][Br ⁻]	0.48 ± 0.02	0.92 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.20 ± 0.02
[M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]	0.68 ± 0.02	1.68 ± 0.02	1.16 ± 0.02	2.27 ± 0.02

variations seem to be explained by the increased number of N–H bonds (see Fig. 4).

3.2. Comparison between FT-RAMAN spectra of ionic liquids ([PrMIM⁺][Br⁻]) and ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻])

Table 3 below represents the observed FT-RAMAN bands and their assignments for both ionic liquids ([PrMIM⁺][Br⁻]) and ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]). Figs. 5–8 show the FT-RAMAN spectra of the two samples in the spectral regions 1000 cm⁻¹ to 45 cm⁻¹, 200 cm⁻¹ to 45 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹ to 1000 cm⁻¹ and 3200 cm⁻¹ to 2700 cm⁻¹ respectively. We noticed that the FT-RAMAN spectrum of dicationic was richer in vibrational modes than that of monocationic: 75 peaks for the dicationic and 38 picks for the monocationic.

3.2.1. The region 200–45 cm⁻¹

In this region an important difference between the two spectra was observed. The spectrum of the monocationic ionic liquid had a wideband with a single peak that characterizes the amorphous phase, while the spectrum of dicationic ionic liquid showed several peaks, indicating in this case the presence of a crystalline phase.

The slight swinging motion of the imidazolium ring, an absent phenomenon in the non-aromatic ionic liquids must be expressed in the RAMAN spectra of both ionic liquids: a broad peak at

≈ 57 cm⁻¹ in the case of monocationic ionic liquid, which becomes relatively narrow at 86 cm⁻¹ in the case of dicationic, due here to the presence of the crystalline phase. Furthermore the results of C. Penna et al. [14] indicate that the RAMAN spectrum must present other peaks attributed to the mode linked to the rocking motion: 146 cm⁻¹ and 189 cm⁻¹ (the wavenumber 189 cm⁻¹ from the literature can also be attributed to twisting of the bond (N–C) or to rocking (CH₂) [11]). The number and intensities of the peaks show the influence of the passage of a monocationic ionic liquid to a dicationic ionic liquid. The peaks at 100 cm⁻¹ and 127 cm⁻¹ are attributed to intramolecular interactions [14].

The frequencies ≈ 57 cm⁻¹, ≈ 68 cm⁻¹ and ≈ 80 cm⁻¹ are attributed to partial character of acoustic excitations for a crystalline physical state (intermolecular vibrational modes) [14]. This character is compatible with the fact that we found these vibrational modes regardless of the specific molecular structure. Therefore, these modes are also independent of the alkyl chain length of the cation, either be it an aromatic or a non-aromatic ionic liquid. On the other hand, these modes depend on the strength of the cation-anion interactions. Penna et al. [14] studied two monocationic ionic liquids [C₆C₁im][Tf₂N] and [C₆C₁im]Br in crystalline phase. When passing from [C₆C₁im][Tf₂N] to [C₆C₁im]Br, they noticed in this zone of low frequencies a wavenumber shift of about 10 cm⁻¹, which shows the influence of the nature of the anion. Moreover, for our dicationic ionic liquid which represents the crystalline phase and at the same time their cations, they contain two imidazolium rings. We also registered a wavenumber shift with a higher order than the previous, which indicates that the number of cycles in the imidazolium cation also has an influence on the modes of intermolecular vibrations.

3.2.2. The region 1000–200 cm⁻¹

In this region, there were 14 peaks for the monocationic ionic liquid and 23 peaks for the dicationic, indicating, for the latter, a richer RAMAN spectrum in vibration modes.

While passing from the monocationic ionic liquid to the dicationic ionic liquid, we observed the appearance of several new peaks: at 256 and 267 cm⁻¹, attributed to rocking mode of the (N–C) bond [11], and at 299 cm⁻¹ attributed to modes CH₂(N) and CH₃(N)CH bend [8]. In addition several other more or less intense peaks: 429, 641, 718, 781, 829, 841, 892 and 976 cm⁻¹ were observed. At 613 cm⁻¹ a peak was present with medium intensity assigned to ω(NH) mode, the stretching of (CH₂) or (CH₃(N)CN) [12].

We also noticed deconvolutions of peaks: 621 cm⁻¹ in the case of the monocationic which corresponded to a doublet 621 and 624 cm⁻¹ in the case of dicationic, is attributed to the vibration mode in the plane (stretching of the (N–CH₃) bond) [11]. The peak at 868 cm⁻¹ in the case of monocationic became a doublet for the dicationic: 872 and 884 cm⁻¹ with a shoulder at 865 cm⁻¹, all assigned to vibrations NC(H)N bend and CCH bend [13].

We observed for the other peaks minor wavenumber shifts of the order of 2 cm⁻¹ (from 316 cm⁻¹ for the mono to 317 cm⁻¹ for the dicationic, from 661 cm⁻¹ to 663 cm⁻¹ and 697 to 695 cm⁻¹), the peak at 418 cm⁻¹ remained unchanged for mono and dicationic. Still there were two peaks with remarkable wavenumber shifts (from 461 cm⁻¹ to 475 cm⁻¹ assigned to (C–H) stretching [15] and

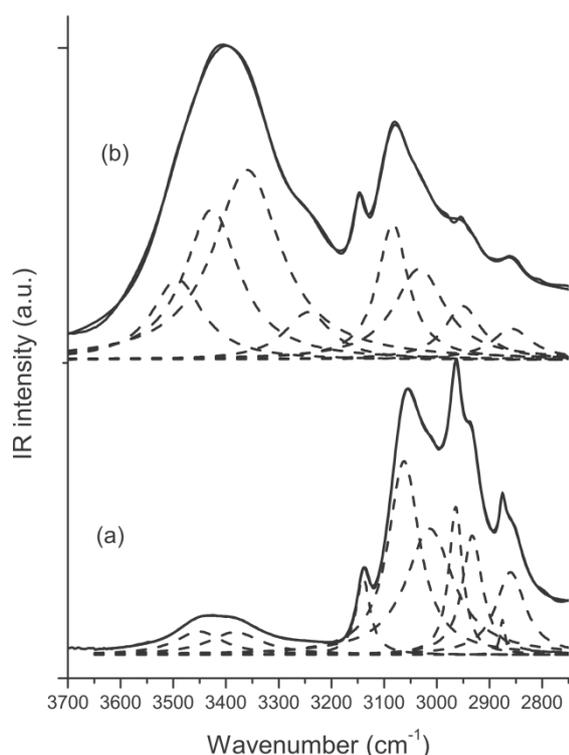


Fig. 4. The Results of Lorentzian curve fitting of FTIR/ATR spectra for: (a) ([PrMIM⁺][Br⁻]) and (b) ([M(CH₂)₃IM²⁺][2Br⁻]) in the region 3700–2700 cm⁻¹.

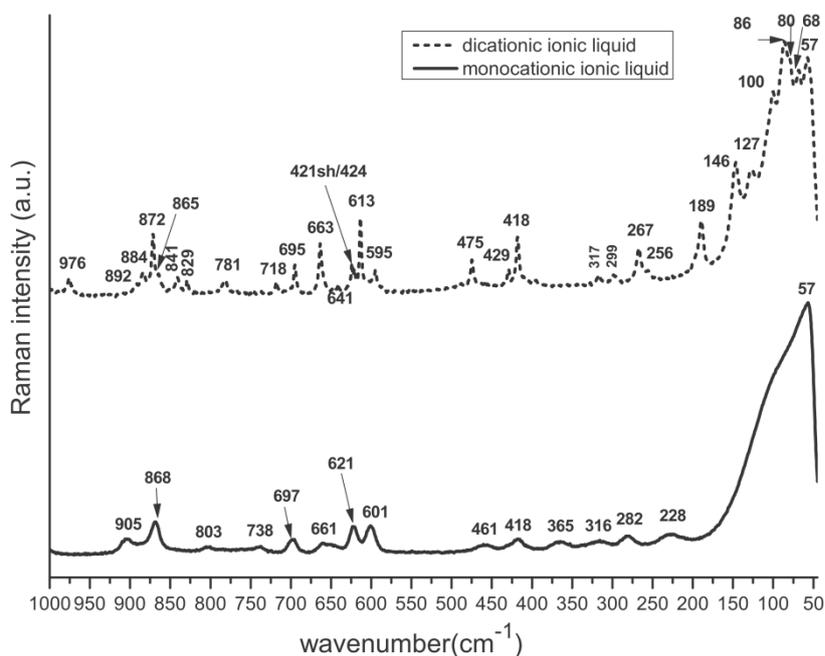
Table 3

Observed FT-RAMAN bands and their assignments (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = str = stretching; δ = def = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging, ρ = rocking, τ = torsion; t = twist = twisting; β = bending in-plane, s = symmetric; as = antisymmetric, [ip] = in plane, [op] = out of plane).

[M(CH ₂) ₃ IM ²⁺][2Br ⁻]	[PrMIM ⁺][Br ⁻]	Vibrational assignment	Refs.
57 (s)	57 (vs)	Intermolecular vibration	[14]
68 (s)		Intermolecular vibration	[14]
80 (s)		Intermolecular vibration	[14]
86 (vs)		Intermolecular vibration	[14]
100 (s)		Intramolecular vibration	[14]
127 (m)		Intramolecular vibration	[14]
146 (m)		Intermolecular vibration	[14]
189 (m)		Intermolecular vibration/ τ (N–C)/ ρ (CH ₂)	[14]/[11]
		1	
		as	
		δ R6 β ,	
		β (CCC)	[11]
256 sh + 267 (w)	228 (vw)	ρ (N–C)	[11]
	282 (vw)	CH ₃ torsional vib	[15]
299 (vw)		CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CH bend	[8]
317 (vw)	316 (vw)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CH bend	[8]
	365 (vw)	ν (C–C)	[11]
418 (m)	418 (vw)	t(CH ₂)	[11]
429 (vw)		CC def vib [op]	[15]
475 (w)	461 (vw)	ν (C–H)	[15]
595 (vw)	601 (w)	ω (N–C)	[11]
613 (m)		ω (N–H)/CH ₂ str, CH ₃ (N)CN str	[10]/[12]
621sh + 624 (w)	621 (w)	ν (N–CH ₃) [ip]	[11]
641 (vw)		ρ (CH ₂), ρ (CH)	[11]
663 (m)	661 (vw)	ρ (CH ₂)	[11]
695 (w)	697 (vw)	ω (C–H)	[11]
718 (vw)		CH ₂ rocking	[15]
	738 (vw)	CH def-vib	[15]
781 (w)		ν_s (CC), ring HCCH sym bend, NC(H)N sym [op] bend	[8]
	803 (vw)	Ring HCCH sym bend, NC(H)N bending [op]	[8]
829 + 841 (w)		CH def vib [op]	[15]
865 sh + 872+884 (w,m)	868 (w)	NC(H)N bend/CCH bend	[13]
892 (vw)		CH def vib [op]/CH ₃ rocking vib	[15]
	905 (vw)	CH def vib [op]	[15]
976 (w)		ν (CC), ring asym bend [ip]	[12]
1010 + 1018 (s)	1012 sh + 1021 (m)	ν (C–C)/ ρ (C–H)	[11]
1029 (m)		CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str/ ρ (C–H)	[12]/[11]
1039 (m)	1045 (w)	CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str/ ν (N–C)	[12]/[11]
1056 (vw)		ν (N–C)/ ν (CC), ring CN asym ip str [ip]	[11]/[8]
1094 (w)	1094 sh (w)	ν (CC), ring HCCH sym bend, ring sym bend [ip]	[12]
1107 (m)	1116 (w)	ν (CC), ring HCCH sym bend, ring sym str [ip]	[12]
1123 (w)		ν (CC)	[13]
1163 (vw)	1173 (vw)	ρ (CH)	[11]
1189 (vw)		ρ (CH)	[11]
1207 (vw)		γ (CH) [op], ρ (CH ₂), ν (CC) [ip]	[17]
	1228 (vw)	ν (C–N), ρ (N–H)	[11]
1277 (m)	1272 (vw)	ρ (C–H) [ip], t(CH ₂) [ip]	[17]
1291 (vw)	1295 (vw)	t(CH ₂) [op], γ (CH)	[17]
1307 (w)		t(CH ₂) [op], γ (CH)	[17]
		ring	
1333 (m)	1336 (m)	Ring sym str [ip], CC str, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str	[8]
1346 (m)		CH 3 (N) CN str	[8]
		Ring sym str [ip], CC str, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str	[8]
		CH 3 (N) CN str	[8]
1358 (w)		ρ (CH ₂), ρ (CH)/CH ₂ (N) str, ν (CC), CH ₂ (N)CN str	[11]/[12]
1365 (w)		ρ (CH ₂), ρ (CH)	[11]
1382 + 1386 (m)	1385 (m)	ρ (CH ₂), ρ (CH)/ δ (CH ₂) [op], ω (CH), ω (NH)	[11]/[17]
1410 sh + 1415+1428 (m,s,vs)	1416 (s)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN str	[13]
1439 (m)		δ (CH ₂)	[13]
1443 sh (m)		CH ₃ (N) HCH sym bend/ δ (CH)	[8]/[11]
1460 (m)	1454 (m)	CCH HCC sym bend, CH ₃ (N)HCH sym bend	[12]
1467 (m)	1469 (m)	ν (N–C), δ (CH ₂)	[11]
1557 sh + 1565+1575 sh (vw,w,vw)	1564 (w)	ν (N–C)/CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str	[11]/[8]
2708 (vw)		CH def-vib [ip]	[15]
2755 (vw)	2748 (vw)	ν_s (CH ₃)	[15]
2811 (vw)		ν_s (CH ₃)/ ν_{as} (CH ₃)	[15]
2837 (vw)	2828 (w)	ν_s (CH ₂)/ ν_s (CH ₃)	[13]/[15]
	2876 (s)	ν_s (CH ₂)/CH ₃ HCH sym str/ ν_{as} (CH ₂)	[17]/[12]/[13]
2896 (m)	2898 (m)	ν_s (CH ₃)/ ν_{as} (CH ₂), ν_s (CH ₂)	[15]/[17]
2928 (m)		Ring CH ₃ HCH sym str	[12]
2948 (s)	2943 (vs)	ν_{as} (CH ₂), ν (CH)	[17]

Table 3 (continued)

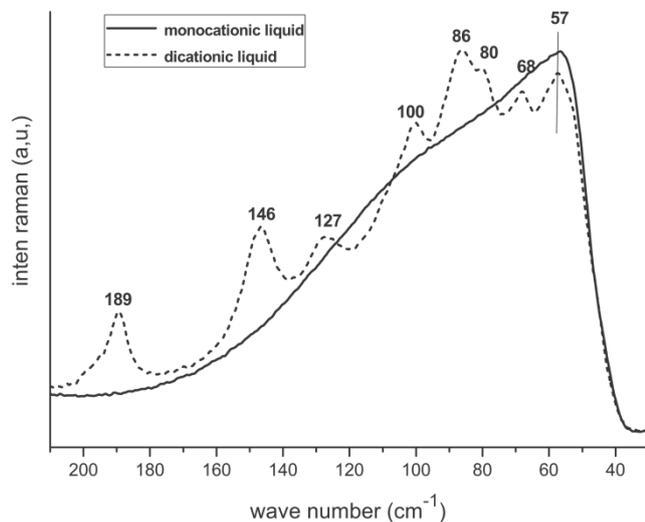
$[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-]$	$[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$	Vibrational assignment	Refs.
2982 + 3000 sh (m)	2972 sh (s)	$\text{CH}_2\text{HCH asym str}$, ethyl HCH asym str	[12]
3045 (w)		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{N-H str}$	[13]/[15]
	3063 (w)	$\nu(\text{C-H})$	[13]
3087 + 3098 (w)		$\nu(\text{C-H})/\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH asym Str}$	[11]/[13]
3136 (vw)	3138 (vw)	ring (HCCH and N-(C-H)-N) $\text{C-H str}/\nu(\text{C-H})$	[16]/[13]
3156 (vw)		ring (HCCH and N-(C-H)-N) $\text{C-H str}/\nu(\text{C-H})/\nu(\text{N-H})$	[16]/[13]/[15]

**Fig. 5.** The FT-RAMAN spectra of: $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ and $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ in the region $1000\text{--}1045\text{ cm}^{-1}$.

from 601 cm^{-1} to 595 cm^{-1} assigned to $\omega(\text{N-C})$ [11].

3.2.3. The region $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$

In this region, we observed 30 peaks for the dicationic versus 15

**Fig. 6.** The FT-RAMAN spectra of $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ and $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{Br}^-])$ in the region $200\text{--}45\text{ cm}^{-1}$.

peaks for the monocationic. So also in this region, the spectrum of dicationic is richer in modes than the spectrum of monocationic. New peaks appeared in the case of dicationic: two less intense peaks at 1056 cm^{-1} and 1358 cm^{-1} , other peaks slightly more intense at 1029 , 1123 , 1189 , 1207 , 1307 , 1346 , 1365 , 1439 cm^{-1} and a shoulder at 1443 cm^{-1} , the assignments of these peaks are in Table 3. Among these peaks the most remarkable one is at 1346 cm^{-1} assigned to Ring *sym str* [ip], CC str, $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})$ CN str [8].

Deconvolutions of the peaks was also observed in this region. The peak at 1385 cm^{-1} for mono became a doublet for the dicationic: 1382 and 1386 cm^{-1} . These peaks are attributed in the literature to the CH bond vibration or the NH bond [8,17]. The peak at 1416 cm^{-1} changed into a triplet: 1410 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} and 1428 cm^{-1} . These peaks are assigned to the stretching vibration of $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})$ CN [13]. Also a peak at 1564 cm^{-1} changed into a triplet: 1557 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} and 1575 cm^{-1} . These frequencies are also attributed to stretching vibration of $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})$ CN [8] and $\nu(\text{N-C})$ [11]. For the rest of the peaks, we observed more or less significant shifts of the order of 2 cm^{-1} to 10 cm^{-1} .

It is also envisaged that the peaks of the RAMAN spectrum of the dicationic are narrower than for the monocationic, which means that it has more order in the dicationic structure than the monocationic.

3.2.4. The region $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$

As in previous regions, in region $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, the dicationic

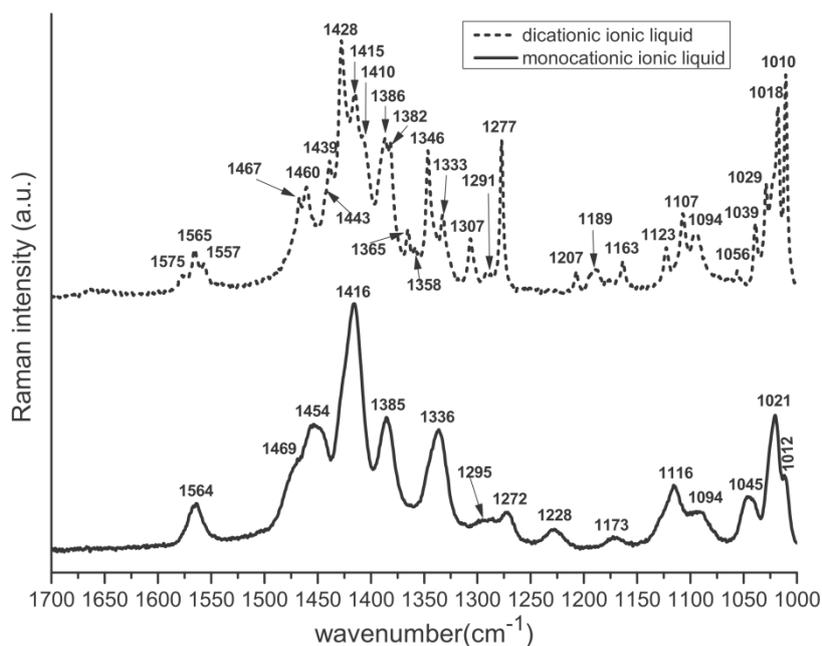


Fig. 7. FT-RAMAN spectra of: $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ and $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}]_2[\text{2Br}^-])$ in the region $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

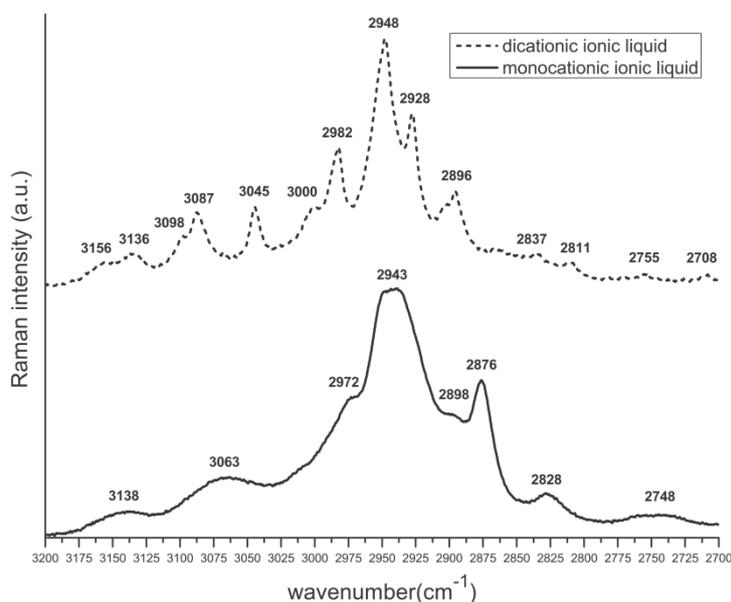


Fig. 8. The FT-RAMAN spectra of: $[\text{PrMIM}^+][\text{Br}^-]$ (monocationic) and $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}]_2[\text{2Br}^-])$ (dicationic), in the region $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$.

spectrum was richer in vibration modes than the monocationic one, with 14 peaks versus 8 peaks observed. New peaks were present at 2708 cm^{-1} (assigned to CH in-plane def-vib), 2811 cm^{-1} (assigned to *sym* CH_3 str, *asym* CH_3 str), 2928 cm^{-1} (assigned to ring CH_2HCH *sym* str), 2982 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} (assigned to $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 3045 cm^{-1} , 3087 cm^{-1} and 3098 cm^{-1} (assigned to $\nu(\text{CH})$), and 3156 cm^{-1} (assigned to the ring (HCCH and $\text{N}(\text{CH})\text{N}(\text{CH})\text{CH}$ str/ $\nu(\text{CH})$). In the literature 2982 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} and 3156 cm^{-1} are attributed to the stretching vibration of NH bond. For modes present in both spectra, we had a frequency shift of the order of 2 cm^{-1} to 9 cm^{-1} .

Therefore, all spectral regions of the FT-RAMAN spectrum that

we saw above show sensitivity towards the passage of mono to dicationic by more peaks in the case of dicationic and wavenumber shifts.

4. Conclusion

This study showed that in passing of an imidazolium-based monocationic (IL) where the cation is composed of a one imidazolium ring to a dicationic (IL) where the cation is composed of a two imidazolium rings, there is a change of environment for ions, hence more or less freedom of movement. This was expressed on the FT-RAMAN spectrum in a wide spectral region by the

appearance of new vibrational modes (37 new peaks), deconvolutions and wavenumber shifts, which can serve as a signing of differentiation between these (ILs).

This change in the number of imidazolium rings in the cation also influences the intermolecular (anion-cation interaction) and intramolecular vibration modes. Indeed in the spectral zone 200–45 cm^{-1} , representative of these modes, we could see: a broadband with only a single peak for the monocationic, characteristic of an amorphous phase, versus several peaks for the dicationic, characteristic of a crystalline phase. So the self-organization known to ionic liquids was manifested in the case of dicationic. Therefore, this spectral zone is a signature of the physical state of the (IL), than the change of the number of imidazolium rings in the cation.

We note that for the FTIR/ATR spectroscopy the clutter of ions masked certain vibration modes for the dicationic. Yet, we had more or less important wavenumber shifts, peaks with pronounced intensities in the case of dicationic such as the new peak at 1655 cm^{-1} , and a failover in intensity from the monocationic and dicationic between the spectral regions 3200–2800 cm^{-1} and 3500–3200 cm^{-1} . The number of vibrational modes in the spectral region 3500–3200 cm^{-1} also increased, which can be explained by an increase in the number of N–H bonds. Therefore, these spectral regions are sensitive to the change of the number of imidazolium rings.

Such as the FT-RAMAN spectroscopy, we also have for FTIR/ATR spectroscopy an indicator of the existence of the order for the dicationic. This indicator is represented by the peaks in the spectrum of the dicationic being slightly narrower than the peaks in the spectrum of the monocationic.

Acknowledgment

The authors thank the ATRST-DGRSDT for the financial support. We would like to thank Quentin Arnould, technician of Walloon Agricultural Research Center (CRA-W), who participated to FT-RAMAN and FTIR/ATR measurements.

References

[1] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke, Phase

- transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (6) (2005) 559–568.
- [2] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (13) (1999) 2133–2140.
- [3] R. Hagiwara, Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions, *J. Fluor. Chem.* 105 (2) (2000) 221–227.
- [4] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (29) (2003) 3428–3430.
- [5] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, 2011.
- [6] M. Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquids*, Royal Society of chemistry, 2010.
- [7] A.J. Walker, N.C. Bruce, Cofactor-dependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents, *Chem. Commun.* (22) (2004) 2570–2571.
- [8] K. Noack, P.S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (42) (2010) 14153–14161.
- [9] A.M. Moschovi, S. Ntais, V. Dracopoulos, V. Nikolakis, Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, *Vib. Spectrosc.* 63 (2012) 350–359.
- [10] T. Moumene, E.H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids, *J. Mol. Struct.* 1065 (2014) 86–92.
- [11] K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V.I. Rybachenko, L.M. Proniewicz, FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts, *Chem. Phys.* 327 (2) (2006) 439–451.
- [12] J. Kiefer, J. Fries, A. Leipertz, Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, *Appl. Spectrosc.* 61 (12) (2007) 1306–1311.
- [13] T. Moumene, E.H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: the effect of the nature of the anion, *J. Mol. Struct.* 1083 (2015) 179–186.
- [14] T.C. Penna, L.F. Faria, J.R. Matos, M.C. Ribeiro, Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids, *J. Chem. Phys.* 138 (10) (2013) 104503.
- [15] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, 2004.
- [16] M. Koel, *Ionic Liquids in Chemical Analysis*, CRC Press, 2008.
- [17] K. Malek, E. Podstawka, J. Milecki, G. Schroeder, L.M. Proniewicz, Structural features of the adenosine conjugate in means of vibrational spectroscopy and DFT, *Biophys. Chem.* 142 (1) (2009) 17–26.
- [18] S. Bresson, D. Rousseau, S. Ghosh, M.E. Marssi, V. Faivre, Raman spectroscopy of the polymorphic forms and liquid state of cocoa butter, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113 (8) (2011) 992–1004.

ملخص

للحصول على كهـرل يـخصائص محسنة يجب البحث عن حل وسط بين الخصائص المختلفة، وذلك مع عدم التأثير في الخصائص الجيدة الموجودة وفي نفس الوقت تحسين الخصائص الأخرى. الهدف من هذه الأطروحة هو، أولاً، تحضير كهـرل هجين ثم بعد ذلك دراسة خصائصه. لإجراء عمليات تركيب الجسيمات النانوية، تم تبني طريقة تسمى " كيمياء الإشعاع الصوتي " « sonochimie »، كما تم استخدام السائل الأيوني تريـمـثـيـلـين بـيـس-مـيـثـيـلـيـمـيـدازوليوم بروميد ($[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$) كعامل تثبيت لهذه الجسيمات النانوية.

لتوصيف الكهـرل المتحصل عليه، استخدمنا تقنيات تجريبية مختلفة مثل الـ NMR للتأكد من البنية و حيود الأشعة السينية لتقدير الطور البلوري و أيضاً دراسات اهتزازية بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و الـ RAMAN في درجة حرارة الغرفة لتمييز كل من الترتيب الهيكلي ونوع الروابط الكيميائية الموجودة في الكهـرل. . وأخيراً قياسات العزل كهربائي لمعرفة الخصائص الكهربائية لهذا الكهـرل.

Résumé

L'obtention d'un électrolyte avec des propriétés améliorées passe par une recherche de compromis entre les différentes propriétés conduisant à ne pas dégrader les propriétés existantes tout en améliorant d'autres. L'objectif de cette thèse consiste, en premier lieu, à synthétiser un électrolyte hybride. En second lieu, l'étude des caractéristiques de cet électrolyte. Pour les procédés de synthèse des nanoparticules, une méthode dite « sonochimie » a été adoptée, et comme agent stabilisant pour ces nanoparticules on a utilisé le liquide ionique dicationique, le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$).

Pour caractériser l'électrolyte obtenu, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales, la RMN pour s'assurer de la structure, la diffraction des rayons X pour évaluer la phase cristalline. Des études vibrationnelles par spectroscopies Infrarouge et Raman à la température ambiante pour caractériser aussi bien l'ordre structural, ainsi que le type de liaisons chimiques présentes dans notre électrolyte. Et enfin des mesures diélectriques pour voir les propriétés électriques de cet électrolyte.

Summary

Obtaining an electrolyte with improved properties requires a search for a compromise between the different properties, leading to not degrading the existing properties while improving others. The objective of this thesis is, first of all, to synthesize a hybrid electrolyte. Second, the study of the characteristics of this electrolyte. For nanoparticle synthesis processes, a method called "sonochemistry" was adopted, and as stabilizing agent for these nanoparticles was used the ionic dicationic liquid, trimethylene bis-methylimidazolium bromide ($[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$).

To characterize the electrolyte obtained, we used various NMR experimental techniques NMR to ensure structure, the X-ray diffraction to evaluate the crystalline phase. Vibrational studies by Infrared and Raman spectroscopy at room temperature to characterize both the structural order and the type of chemical bonds present in our electrolyte. And finally dielectric measurements to see the electrical properties of this electrolyte.
