



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun -Tiaret-

-Annexe de sougueur-

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

- *ABDI KHADIDJA*
- *ESSAID HADJER*

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité : chimie organique

Thème

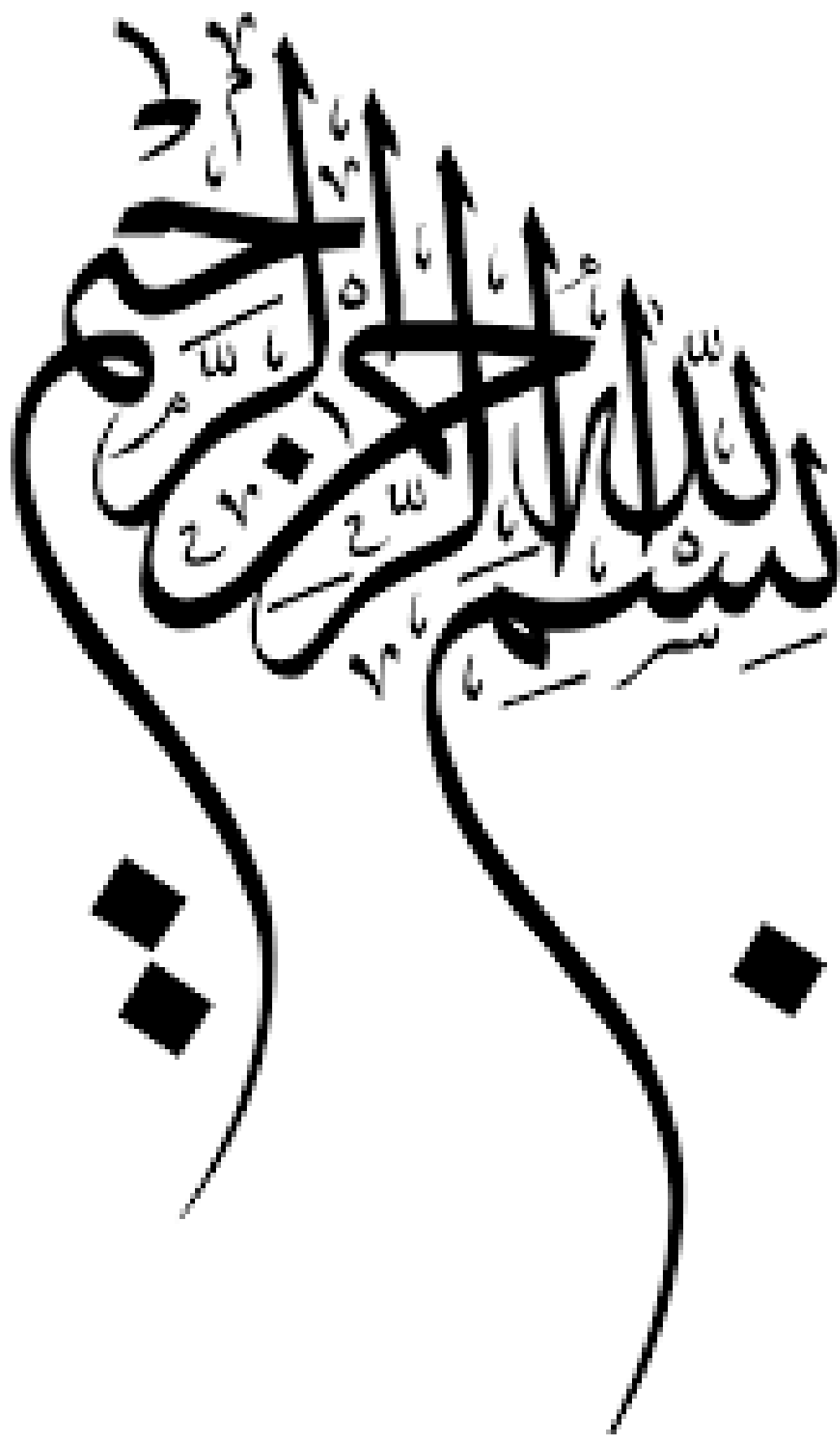
Synthèse et caractérisation des nano composites à base d'oxydes métalliques en présence des liquides ioniques

Soutenu le : 23/09/2020

Devant le jury :

<i>KADARI Ahmed</i>	<i>Président</i>	<i>Pr : Univ-Tiaret</i>
<i>CHOUGUI Abdelkader</i>	<i>Examineur</i>	<i>MCA : Univ-Tiaret</i>
<i>BADAoui Mohamed</i>	<i>Examineur</i>	<i>MCB : Univ-Tiaret</i>
<i>BENABDELLAH Abdelkader</i>	<i>Promoteur</i>	<i>MCA : Univ-Tiaret</i>

Année universitaire 2019/2020



Sommaire

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I : Rappel sur les nanoparticules à base d'oxydes métalliques

I.1. Introduction 7

I.2. Les nanoparticules ‘des nanomatériaux’ 7

I.2.1. Définition 7

I.2.2. historique 8

I.2.3. Propriétés caractéristiques des nanoparticules 9

I.2.4. Classifications 10

I.3. Domaines d'utilisation de nanoparticules 14

I.4. Synthèses de nanoparticules d'oxydes métalliques 16

I.5. Méthode de synthèses de nanoparticules d'oxydes métalliques 17

I-5-1 Méthodes physiques aérosol 17

I-5-1-a. Les méthodes de condensation de vapeur 17

I-5-1-b. Evaporation thermique 17

I-5-1-c. La méthode sputtering 17

I-5-1-d. Les méthodes laser 18

Sommaire

<i>I-5-2. La méthode de pyrolyse par jet.....</i>	18
<i>I-5-3 Décomposition thermochimique ou par flamme de précurseurs organométallique.....</i>	18
<i>I-5-4 Méthodes chimiques.....</i>	18
<i>I-5-4-a. La méthode sol-gel.....</i>	18
<i>I-5-4-b. Les méthodes de synthèses en solution : la précipitation à partir de Solutions.....</i>	19
<i>I-5-4-c La méthode de microémulsion</i>	19
<i>I-5-4-d La mécano synthèse</i>	19
<i>I.6. Conclusion.....</i>	21
<i>I.7.Références bibliographiques</i>	22
 Chapitre II : Rappel sur les nano composites et la sono chimie	
<i>II.1. Introduction.....</i>	26
<i>II.2. Description des nano composites.....</i>	26
<i>II.2.1. Définition des nano composites</i>	26
<i>II.2.2. Historique.....</i>	27
<i>II.2.3. Les nano composites naturels</i>	27
<i>II.2.4. Les nano composites synthétiques.....</i>	28
<i>II.3. Les différents types des nano composites.....</i>	28
<i>II.4. Classifications des nano composites.....</i>	31
<i>II.4.1. Classification suivant la matrice.....</i>	31
<i>II.4.1.a. Les composites à matrice polymère.....</i>	32
<i>II.4.1.b. Les composites à matrice métallique.....</i>	33

Sommaire

II.4.1.c. Les composites à matrice céramique	33
II.4.2. Classification suivant les différents types de renfort ou charge	33
II.4.2.a. Les nanoparticules.....	33
II.4.2.b. Les nanotubes et nano fibres	33
II.4.2.c. Plaques / lamelles/ feuillets	33
II.5 Préparation des Nano composites	34
II.5.1 La polymérisation in-situ	34
II.5.2. L'intercalation en solution.....	36
II.5.3 La préparation en phase fondue	37
II.6. Propriétés des nano composites.....	38
II.6.1. Propriétés thermiques	38
II.6.2. Propriétés barrière.....	38
II.7. Les applications des nano composites	39
II.8 La procédé ultrason	39
II.8.1. Historique.....	40
II.8.2. Utilisation des ultrasons en chimie, la sono chimie.....	40
II.9. Applications de la sono chimie	42
II.9.1. Le nettoyage	42
II.9.2. Le dégazage.....	42
II.9.3. L'émulsification	43
II.9.4. La dispersion.....	43
II.9.5. Les réactions chimiques	43
II.10. Conclusion	43

Sommaire

Références bibliographiques	44
Chapitre III : Techniques expérimentales & Résultats et discussions	
III.1. Introduction	51
III.2. Produits et réactifs.....	51
III.2.1. Acide sulfurique H_2SO_4	51
III.2.2. Permanganate de potassium ($KMnO_4$).....	52
III.2.3. Produits introduits dans la préparation de liquide ionique 1- (hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate ($[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$).....	52
III.3. Matériels de caractérisations	52
III.3.1. Diffraction DRX.....	52
III.3.2. Spectromètre Infrarouge FTIR / ATR.....	53
III.3.3. Spectroscopie d'impédance.....	53
III.4. Mode opératoire	54
III.4.1. Préparation de $KMnO_4$	54
III.4.2. Synthèse des MnO_2/NPs en milieu acide (H_2SO_4)	55
III.4.3. Synthèse de liquide ionique.....	55
III.4.4. Synthèse des MnO_2/NPs en milieu Liquide ionique ($[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$).....	55
III.5. Résultats et discussions	56
III.5.1. Caractérisation structurale par DRX des nanoparticules de MnO_2 Synthétisées en milieu acide (H_2SO_4)	56
III.5.2. Caractérisation structurale par DRX nano composite ($MnO_2 +$ $[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$).....	58
III.5.3. Spectres FTIR / ATR de liquides ioniques: de 1- (hydroxyéthyl) -3-	

Sommaire

<i>Methylimidazolium sulfate [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻]</i>	59
<i>III.5.3.a.Spectres FTIR / ATR des nanoparticules de MnO₂(NPs)</i>	60
<i>III.5.3.b.Spectres FTIR / ATR de MnO₂+ [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻]nanocomposite</i>	61
<i>III.6. Etude des Propriétés diélectriques du nano composite MnO₂+ [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻]</i>	62
<i>III.6.1.Préparation des pastilles</i>	63
<i>III.6.2. Mesure de la permittivité relative (ϵ_r) et de l'angle de perte ($\text{tg}(\delta)$)</i>	63
<i>III.7.Mesure des grandeurs diélectriques nano composite MnO₂ + [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻]</i>	63
<i>III.7.1.Variation de la partie réelle du constant diélectrique (ϵ') avec la fréquence</i>	64
<i>III.7.2.Variation de la conductivité avec la fréquence</i>	65
<i>III.7.3.Variation de la perte diélectrique avec la fréquence</i>	67
<i>III.7.4.Effet de la température sur les permittivités diélectriques de nano composite MnO₂ + [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻]</i>	68
<i>III.7.5.Effet de la température sur les pertes diélectriques de nano composite MnO₂ + [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻]</i>	69
<i>III.8.conclusion</i>	70
<i>Références bibliographiques</i>	72
<i>Conclusion générale</i>	76

Résumé

Résumé

Dans ce présent travail, des nanoparticules de dioxyde de manganèse (MnO_2) ont été synthétisés par réduction de permanganate de potassium de ($KMnO_4$) en milieu acide sulfurique à température ambiante pendant 2h par la méthode sonochimie. Avec la même méthode, une synthèse de nanocomposite à base MnO_2 en présence 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate ($[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$) comme liquide ionique a été réalisée. En effet nous avons effectués des caractérisations par DRX, FTIR / ATR et aussi des mesures diélectriques pour explorer les propriétés physiques de nanocomposite obtenu. Les caractérisations, par diffraction des rayons X, indiquent que les nanoparticules de MnO_2 ont la structure wurtzite et le FTIR a confirmé la contribution du ligand organique dans la passivation de surface. Les mesures diélectriques, en fonction de la fréquence, attribué les phénomènes de relaxation aux effets d'interface et fonction de la température comporte que notre nanocomposite comme un bon conducteur aux hautes températures et pour les températures basses il se comporte comme un semi-conducteur.

ملخص :

في هذا العمل الحالي ، تم تصنيع الجسيمات النانوية لثنائي أكسيد المنغنيز (MnO_2) عن طريق اختزال برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) في وسط حامض الكبريتيك عند درجة حرارة الغرفة لمدة ساعتين باستخدام طريقة سونوكيمياء. بنفس الطريقة ، تم إجراء تركيب مركب نانوي على أساس MnO_2 في وجود 1- (هيدروكسي إيثيل) -3-ميثيلimidazolium كبريتات ($[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$) كسائل أيوني. لقد أجرينا بالفعل توصيفات بواسطة DRX و FTIR / ATR وكذلك قياسات عازلة لاستكشاف الخصائص الفيزيائية للمركب النانوي الذي تم الحصول عليه. تشير التوصيفات ، بواسطة حيود الأشعة السينية ، إلى أن جزيئات MnO_2 النانوية لها بنية wurtzite وأكدت FTIR مساهمة الترابط العضوي في تخميل السطح. نسبت القياسات العازلة ، كدالة للتردد ، ظواهر الاسترخاء إلى تأثيرات الواجهة ووظيفة درجة الحرارة ، وأن مركبات النانو لدينا تتصرف كموصل جيد في درجات الحرارة المرتفعة وفي درجات الحرارة المنخفضة يتصرف مثل أشباه الموصلات.

Abstract

In this present work, nanoparticles of manganese dioxide (MnO_2) were synthesized by reduction of potassium permanganate (KMnO_4) in an acidic medium sulfuric acid at room temperature for 2 hours by the sonochemical method. With the same method, a synthesis of nanocomposite based MnO_2 in the presence 1- (hydroxyethyl) -3-methylimidazolium sulfate ($[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$) as liquid ionic was performed. Indeed we carried out characterizations by DRX, FTIR / ATR and also dielectric measurements to explore the physical properties of nanocomposite obtained. The characterizations, by X-ray diffraction, indicate that MnO_2 nanoparticles have the wurtzite structure and the FTIR has confirmed the contribution of organic ligand in surface passivation. Measures dielectrics, as a function of frequency, attributed the relaxation phenomena to interface effects and temperature function that our nanocomposite has as a good conductor at high temperatures and for low temperatures it is behaves like a semiconductor.

Remerciements

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier ALLAH de nous avoir ouvert les portes du savoir et pour nous avoir donné le courage et la volonté pour mener à bien ce modeste modeste travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de synthèse et catalyse.

Nous tenons tout d'abord à remercier vivement, le Professeur El-Habib BELARBI de nous avoir ouvert les portes de son laboratoire et d'avoir mis à notre disposition tous les produits et matériels nécessaire.

Aussi, nous tenons surtout à adresser nos plus vifs remerciements à notre promoteur monsieur. Abdelkader BENABDELLAH, qui nous a permis de réaliser ce travail sous sa direction, sa disponibilité, son assistance, ses conseils judicieux. Et ses encouragements durant la préparation de ce mémoire.

Nous tiendrons à remercier sincèrement les membres de jury qui ont bien voulu juger notre travail :

- *KADARI Ahmed*
- *CHOUGUI Abdelkader*
- *BADAOUI Mohamed*

Nos remerciements vont à l'égard de tous les enseignants de faculté des sciences de la matière, université IBN KHALDOUN Tiaret pour leur aide et sympathie.

Aussi, à tous nos amis et à toute personne chère.

A tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin . . .

Et surtout nous exprimons notre profonde gratitude et affection à nos chers parents qui ont sacrifié pour notre bonheur et réussite et à nos chers frères et sœurs, sans exception à toute la famille ESSAID et ABDI.

Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma chère mère, pour sa présence et son amour inconditionnel.

Mon père, pour l'aide qu'il m'a apportée.

Mes chères sœurs : Sabah, Nadia et Naima.

Mes frères : Brahim et Laimouri.

A mon ami dans ma carrière universitaire,

A tous mes ami(e)s pour tous les moments partagés et l'amitié à toute épreuve

A Toute personne m'ayant soutenue de près ou de loin

Toute la promotion 2019/2020.

ESSAID Hadjer

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma chère mère, pour sa présence et son amour inconditionnel.

Mon père, pour l'aide qu'il m'a apportée.

Mes chères sœurs : Sarah et Soumia

Mes frères : Ilyes et Abdelmalek

A tous Mes ami(e)s pour tous les moments

Partagés et l'amitié à toute épreuve.

A Toute personne m'ayant soutenue de près ou de loin

Toute la promotion 2019/2020

ABDI Khadidja

*Liste des
Tableaux*

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Applications des nanoparticules et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité	14
Tableau III.1 : Valeurs des paramètres du constant diélectrique (ϵ') pour le nano composite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ à différentes températures	65
Tableau III.2 : Valeurs des paramètres de la conductivité pour le nano composite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ à différentes températures	67
Tableau III.3 : Valeurs des paramètres de la perte diélectriques ($\tan \delta$) pour le nano composite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ à différentes températures	68

*Liste des
Figures*

Liste des figures

Figure I.1 : Échelle nanométrique	8
Figure I.2 : Diagramme schématique du traitement sol-gel. Représentation schématique du fullerène C60	11
Figure I.3 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques	17
Figure I.4 : Diagramme schématique du traitement sol-gel	19
Figure I.5 : Schéma général de la microémulsion inverse	20
Figure II.1 : Structure d'un nano composite	27
Figure II.2 : Micro composite(1) nano composite intercalé(2) nano composite(3)	29
Figure II.3 : structure d'un micro composite	30
Figure II.4 : Structure d'un nano composite intercalé	31
Figure II.5 : Structure d'un nano composite exfolié	31
Figure II.6 : Géométrie des différents types de renforts	34
Figure II.7 : Nano composite produit par polymérisation d'un monomère in-situ	35
Figure II.8 : Schéma de l'élaboration de nano composites par mélange en solution	37
Figure II.9 : Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nano composite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz	39
Figure II.10 : domaines ultrasonores et ses applications	42
Figure III.1 : Le diffractogramme DRX de nanoparticules MnO ₂ (NPs) préparées par sono Chimie	57
Figure III.2 : Le diffractogramme DRX MnO ₂ + [EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] nano composite Préparé par sono chimie	58
Figure III.3 : Spectres FTIR / ATR de [EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] dans la gamme spectrale 3500 – 600 cm ⁻¹	60
Figure III.4 : Spectres FTIR / ATR de nanoparticules de MnO ₂ préparées par sono chimie dans la gamme spectrale 3500 - 600 cm ⁻¹	61
Figure III.5 : Spectres FTIR / ATR de [EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻] + MnO ₂ nano composite préparées par sono chimie dans la gamme spectrale 3500 - 600 c	62
Figure III.6 : Variation de la partie réelle de la constante diélectrique (ε') avec la fréquence du nano composite MnO ₂ + [EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻]	64
Figure III.7 : Variation de la conductivité avec la fréquence nano composite MnO ₂ + [EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻]	66
Figure III.8 : Variation de la perte diélectrique avec la fréquence du nano composite MnO ₂ +	66

Liste des figures

[EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻]	67
Figure III.9 : Effet de la température sur la permittivité diélectrique de nano composite MnO ₂ + [EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻]	69
Figure III.10 : Effet de la température sur les pertes diélectriques de nano composite MnO ₂ + [EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻]	70

*Liste des
Abréviations*

Liste des abréviations

([EtOHMIM ⁺] [HSO ₄ ⁻]) :	1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate
(KMnO ₄) :	permanganate de potassium
(MnO ₂) :	dioxyde de manganèse
(MnO ₃) :	trioxydes de manganèse
(MnO ₄) :	tétra oxydes de manganèse
(H ₂ SO ₄) :	acide sulfurique
NaOH :	Hydroxyde de sodium
MnO ₂ /NPs :	nano particules des dioxydes de manganèse
KBr :	bromure de potassium
KOH :	Hydroxyde de potassium
C :	carbone
O :	oxygène
H :	hydrogène
Mn :	magnésium
OH :	Hydroxyde
SiO ₂ :	dioxyde de silicium
TiO ₂ :	dioxyde de Titane
ZnO :	dioxyde de Zinc
NaCl :	chlorure de sodium
NH ₄ Cl :	le chlorure d'ammonium
H ₂ O :	l'eau
K :	potassium
FTIR :	spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier
ATR :	réflexion totale atténuée
DRX :	diffraction du rayon X
NP :	nanoparticule
NPs :	nanoparticules
NTC :	nano tubes de carbone
ATG :	analyse thermo gravimétrique
PVA :	poly acétate de vinyle
SEG :	Sciences économiques et gestion

Liste des abréviations

IR :	infrarouge
LI :	liquide ionique
VWR :	verpleegkundig wetenschappelijke raad
LCR :	liquide céphalo-rachidien
Bvba :	besloten aansprakelijkheid met beperkte aansprakelijkheid
Sprl :	société privée à responsabilité limitée
SONARS :	Sound navigation ranging
MM Cs :	métal-matrix composites
V :	volume
C :	la concentration
M :	La masse molaire
m :	la masse
D :	la taille moyenne des particules (nm)
β :	la largeur du pic à mi-hauteur (pic FWHM)
λ :	la longueur d'onde des rayons X
Θ :	l'angle au maximum du pic
C :	Le constant diélectrique
e :	épaisseur de la pastille
δ :	l'angle de perte
S :	air de l'armature du condensateur correspondant à la pastille
ϵ :	la constante diélectrique
ϵ_r :	La permittivité relative
Hz :	hertz
C°:	degré Celsius
K :	degré kelvin
τ :	temps de relaxation
T :	température
n :	la densité d'électrons de conduction
nm:	nanomètre
W :	watt

Liste des abréviations

KV :	kilovolt
mA :	milliampère
atm :	atmosphère
Cm :	centimètre
g/mol :	gramme par mole
J/mol :	joule par mole
g/cm ³ :	gramme par centimètre occupe
µm :	Micromètre
(hkl) :	coordonnées
Rmp :	référence management procédure mesurèrent

Introduction

Générale

Durant la dernière décennie, la synthèse de nanomatériaux méso poreux à base d'oxydes métalliques de transition stables dotés d'une grande activité a stimulé considérablement l'attention des chercheurs afin d'améliorer les procédés de dépollution de l'environnement et dans l'industrie. Parmi ces nanomatériaux, le dioxyde de manganèse (MnO_2) qu'est d'un grand intérêt pour les chercheurs en matériaux et de ses applications potentielles de en raison leurs propriétés d'échange d'ions dans l'absorption moléculaire, catalytiques, électrochimiques et magnétiques [1,2]. De plus, le MnO_2 attire une attention considérable vers le MnO_2 à l'échelle nanométrique, en raison de ses propriétés optiques, électroniques et électromagnétiques uniques par rapport au matériau brute [3,4]. Par ailleurs, plusieurs méthodes classiques de synthèse du MnO_2 sont utilisées, dont le procédé sol-gel, le procédé hydro (solvo) thermal, la décomposition thermique, la Co-précipitation et la déposition électrochimique [5-7]. La plupart de ces méthodes présentent cependant des inconvénients notables, dont la durée de synthèse souvent très longue (allant de 10 heures à plusieurs jours) et/ou des températures élevées (250-8000°C) [8,9]. D'autres méthodes, telles que l'hydrothermale et la co-précipitation s'opèrent dans certains cas en présence de surfactant organique (sodium dodécyl sulfate, polyvinylpyrrolidone, polyéthylène), induisant ainsi une pollution organique [10, 11].

Les liquides ioniques (IL) à base d'imidazolium possèdent des structures pré-organisées qui peuvent s'adapter ou sont adaptables à de nombreuses espèces et peuvent donc être utilisés comme facteurs entropiques («effet IL») [12–15]. Ces types des liquides peuvent fournir des régions hydrophobes ou hydrophiles (régions polaires et non polaires) à haute directivité [16]. En tant solution émergent et en tant que modèles liquides alternatifs, sont utilisés pour la génération d'une pléthore de nanostructures à taille et à forme contrôlées telles que les silicates [17-22], les matériaux et nanoparticules (NPs) nanoporeux inorganiques et hybrides [23-26]. En particulier, la taille des (NPs) métalliques est apparemment liée directement à l'auto-organisation des Ils et peut être en principe réglée en modulant la longueur des chaînes latérales N-alkylimidazolium [27,28], température de réaction [29], volume d'anion [30, 31] et enfin la capacité de coordination anionique [32,33]. Par conséquent l'association des liquides ioniques avec les nanomatériaux en plus de l'utilisation des ultrasons pour l'obtention d'un nanocomposite, 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

Introduction générale

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'objectif de ce mémoire consiste, en premier lieu, à synthétiser des nanoparticules (NPs) de MnO_2 par la méthode dite « sonochimie », cette a été adopté, et comme agent stabilisant de ces nanoparticules on a utilisé 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate ($[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$) comme un liquide ionique. Le nanocomposite constitué d'un liquide ionique associé aux nanoparticules de MnO_2 et en second lieu, l'étude des caractéristiques de ce nanocomposite, nous nous sommes concentrés sur les propriétés structurelles par DRX, études diélectriques dépendantes de la fréquence et de la température de ce nanocomposite MnO_2 (NPs) + LI.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique sur les nanoparticules à base d'oxydes métalliques, ses propriétés, ses procédés de synthèse et domaines d'application. Le deuxième chapitre est consacré aux rappels sur les nanocomposites et la sonochimie. Le troisième chapitre est composé de deux parties, la première est consacrée à la technique de la synthèse sonochimie de la poudre de MnO_2 synthétisé, ainsi que la synthèse de nanocomposite de MnO_2 (NPs) + LI. La deuxième est attribuée à la discussion des différents résultats obtenus. Enfin, une conclusion résumera l'ensemble des résultats importants obtenus de cette étude.

- [1] R. Reddy, R.G. Reddy, « Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material »; *J Power Sources*, 132 (1–2) (2004) 315–320.
- [2] Y. Chen, C. Liu, F. Li, H. Cheng, « Preparation of single-crystal α -MnO₂ nanorods and nanoneedles from aqueous solution »; *J Alloys Compd*, 397 (1–2) (2005) 282–285.
- [3] W. Huynh, « Hybrid nanorod-polymer solar cells »; *Science*, 295 (5564) (2002) 2425–2427.
- [4] J. Wang, Q. Chen, B. Hou, Z. Peng, « Synthesis and magnetic properties of single-crystals of MnFe₂O₄ nanorods, Eur »; *J. Inorg. Chem*, 2004 (6) (2004) 1165–1168.
- [5] X. Wang, X. Wang, W. Huang, P.J. Sebastian, S. Gomboa, « Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays, »; *J Power Sources*, 140 (2005) 211–215.
- [6] A.A. Hlaing, P.P. Win, « The synthesis of α -MnO₂ nanorods using hydrothermal homogeneous precipitation, *Advances in Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology* »; *nanosciences et nanotechnologies*, 2 (2012) 025001.
- [7] M. Panahi-Kalamuei, K. Motevalli, M. Aliabadi, « Rice-like MnO₂ nanoparticles: simple and novel thermal decomposition synthesis, characterization and photocatalytic activity using new precursor, »; *J Material of Science Materials in Electronics*, 27 (2016) 4631-4635.
- [8] J.N. Broughton, M.J. Brett, « Variations in MnO₂ electrodeposition capacitors, *Electrochimica Acta* »; *Variations de MnO₂ électrodéposition pour condensateurs électrochimiques*, 50 (2005) 4814-4819.
- [9] M.I. Dominguez, P. Navarro, F. Romero-Sarria, D. Frias, S.A. Cruz, J.J. Delgado, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, « Fibrous MnO₂ nanoparticles with (2x2) tunnel structures. Catalytic activity in the total oxidation of volatile organic compounds, »; *J Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (2008)1-6.
- [10] X.C. Song, Y.F. Zheng, « Synthesis of MnO₂ nanostructures with sea urchin shapes by a sodium dodecyl sulfate-assisted hydrothermal process, *Crystal Growth &*

Design »; Synthèse de nanostructures de MnO₂ avec des formes d'oursin par un procédé hydrothermal assisté au dodécyl sulfate de sodium ,7:1 (2007) 159-162.

[11] Y. Sun, H. Dang, B. Huang, D. Wang, C. Liang, « Effects of surfactants on the preparation of MnO₂ and its capacitive performance »; *J Applied Biomaterials and Functional Materials* , 15(2017)S7-S12.

[12] P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza and J. Dupont, «Synthèse et propriétés physico-chimiques de liquides ioniques à base de cation 1-n-butyl-3-méthylimidazolium»; *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol*, 95 (1998) 1626–1639.

[13] C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, W. Loh, L. H. M. da Silva and J. Dupont « Identification des agrégats supramoléculaires de sel de 1,3-dialkylimidazolium en solution »; *J. Phys. Chem. B*, 109(2005) 4341–4349.

[14] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, « Diffusion ionique accélérée induite par l'eau: études voltammétriques dans des liquides ioniques de 1-méthyl-3- [2,6- (S) - diméthyl-octène-2-yl] imidazolium, de tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium et d'hexafluorophosphate, »; *New J. Chem* ,24(2000) 1009–1015.

[15] J. Dupont, « Sur l'organisation structurale solide, liquide et en solution des liquides ioniques d'imidazolium »; *J. Braz. Chem. Soc* ,15(2004) 1678-4790.

[16] J. Lopes and A. A. H. Padua, « Organisation nanostructurale dans les liquides ioniques »; *J. Phys. Chem. B*, 110(2006) 3330–3335.

[17] M. Antonietti, D. B. Kuang, B. Smarsly and Z. Yong, « Liquides ioniques pour la synthèse pratique de nanoparticules fonctionnelles et d'autres nanostructures inorganiques»; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43(2004) 4988–4992.

[18] P. Migowski and J. Dupont, «Applications catalytiques des nanoparticules métalliques dans les liquides ioniques d'imidazolium»; *Chem. –EUR. J* ,13 (2007), 32–39.

[19] A. Taubert and Z. Li, « Matériaux inorganiques issus de liquides ioniques»; *J Dalton Trans* ,7(2007) 723–727.

Références bibliographiques

- [20] Y. Wang and H. Yang, « Synthèse des nanorods CoPt dans les liquides ioniques »; *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 5316–5317.
- [21] D. B. Zhao, Z. F. Fei, W. H. Ang and P., « Une stratégie pour la synthèse des nanoparticules métalliques de transition et leur transfert entre les phases liquides»; *J. Dyson, Small*, 2 (2006) 879–883.
- [22] B. G. Trewyn, C. M. Whitman and V. S. Y. Lin, « Contrôle morphologique des nanoparticules de silice mésoporeuses de type liquide ionique à température ambiante pour la libération contrôlée d'agents antibactériens»; *Nano Lett*, 4 (2004) 2139–2143.
- [23] F. Endres and S. Z. El Abedin, « Electrodeposition à l'échelle nanométrique de germanium sur Au (111) à partir d'un liquide ionique: une étude STM in situ de la formation de phase»; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, (2002) 1649–1657.
- [24] L. Wang, L. X. Chang, B. Zhao, Z. Y. Yuan, G. S. Shao and W. J. Zheng, « Enquête systématique sur les morphologies, le mécanisme de formation, les propriétés photocatalytiques et photoluminescentes des nanostructures de ZnO construites dans des liquides ioniques»; *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 1443–1452.
- [25] Y. Wang and H. Yang, « L'acide oléique comme agent de coiffage dans la synthèse de nanoparticules de métaux nobles dans les liquides ioniques à base d'imidazolium »; *Chem. Commun*, 24 (2006) 2545–2547.
- [26] P. Dash and R. W. J. Scott, « Stabilisation au 1-méthylimidazole des nanoparticules d'or dans les liquides ioniques imidazolium»; *Chem. Commun.*, 7(2009) 812–814.
- [27] M. A. Gelesky, A. P. Umpierre, G. Machado, R. R. B. Correia, W. C. Magno, J. Morais, G. Ebeling and J. Dupont, « Fragmentation induite par laser des nanoparticules métalliques de transition dans les liquides ioniques»; *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 4588–4589.
- [28] P. Migowski, G. Machado, S. R. Teixeira, M. C. M. Alves, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules de nickel dispersées dans des liquides ioniques imidazolium»; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(2007) 4814–4821

Références bibliographiques

- [29] T. Gutel, C. C. Santini, K. Philippot, A. Padua, K. Pelzer, B. Chaudret, Y. Chauvin and J. M. Basset, « Des liquides ioniques d'alkylimidazolium 3D organisés pourraient être utilisés pour contrôler la taille des nanoparticules de ruthénium générées in situ »; *J. Mater. Chem.*, 19(2009) 3624–3631.
- [30] T. Gutel, J. Garcia-Anton, K. Pelzer, K. Philippot, C. C. Santini, Y. Chauvin, B. Chaudret and J. M. Basset, «Influence de l'auto-organisation des liquides ioniques sur la taille des nanoparticules de ruthénium: effet de la température et de l'agitation»; *J Mater. Chem.*, 17(2007) 3290–3292.
- [31] E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, « Première corrélation de la formation dépendant de la taille des nanoparticules avec le volume moléculaire de l'anion liquide ionique»; *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 14–16.
- [32] E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, « Première corrélation de la formation dépendant de la taille des nanoparticules avec le volume moléculaire de l'anion liquide ionique»; *Chem. Commun.*, 47.1(2008) 1789–1791.
- [33] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. DeSouza and J. Dupont, «L'utilisation de nouveaux liquides ioniques dans une réaction d'hydrogénation catalytique biphasique par des complexes de rhodium»; *Polyhedron*, 15 (1996) 1217–1219.

Chapitre I

*Rappel sur les
nanoparticules à
base d'oxydes
métalliques*

I.1. Introduction :

La nanotechnologie se développe à plusieurs niveaux : matériaux, dispositifs et systèmes. Le niveau des nanomatériaux est actuellement le plus avancé, tant dans les connaissances scientifiques que dans les applications commerciales [1-3]. Les nanoparticules sont inférieures à quelques centaines de 100 nm. Cette réduction de taille entraîne des modifications importantes de leurs propriétés physiques par rapport à celles observées dans les matériaux en vrac. Ils peuvent être métalliques, minéraux, à base de polymères ou une combinaison de matériaux [4-6]. La plupart de ces changements sont liés à l'apparition d'effets quantiques lorsque la taille diminue et sont à l'origine de phénomènes tels que le super paramagnétisme, le blocage de Coulomb, la résonance plasmonique de surface, etc. [7-9]. L'augmentation du rapport surface / volume est également une conséquence de la réduction de la taille. Il conduit à l'apparition d'effets de surface liés au nombre élevé d'atomes de surface, ainsi qu'à une zone spécifique élevée, qui sont importants du point de vue pratique [10].

I.2. Les nanoparticules « des nanomatériaux » :

I.2.1. définition :

Les nanoparticules désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique (fig. I.1): nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc. [12].

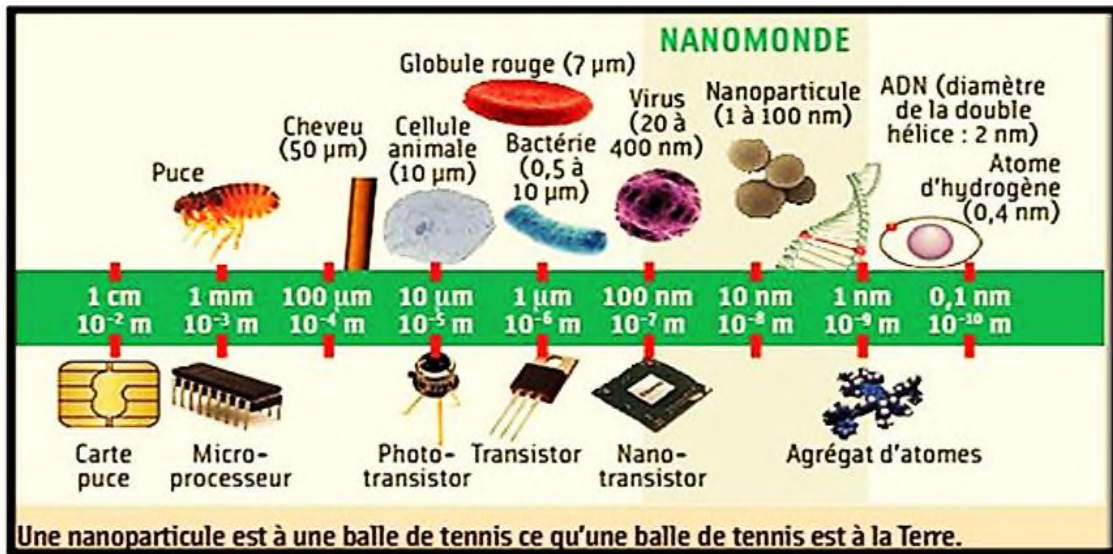


Fig. I.1. Échelle nanométrique [13].

1.2.2. Historique :

L'histoire de nanotechnologie a commencé depuis le début des années 2000 et le mot même date des années 1970. On peut la faire remonter à 2000 ans avec les philosophes grecs Leucipe et Démocrite qui voyaient la matière comme composé de particules indivisibles qui préfigurent en quelque sorte les atomes. Au 19^{ème} siècle, on travaille aussi déjà sur de la matière à l'échelle nanométrique, ultra divisée c'est ce qu'on appelle à l'époque les colloïdes. Ces colloïdes étaient composés soit de particules organiques issues du vivant soit de métaux. La découverte de l'électron par Thomson en 1897 amène assez vite à proposer un modèle d'atomes en forme de pudding donc avec une gelée positive farcie d'électron négatifs de telle sorte que l'ensemble est neutre. Dans les années 1930 on a une bonne vision de ce qu'est un atome, de ce qu'est une molécule, également des forces qui s'exercent entre les molécules. Loschmidt montre que l'atome si il existe mesure à peu près 1 nanomètre ce qui n'est pas si loin que ça de la réalité. Ça fait très longtemps qu'on peut observer cette matière à l'échelle nanométrique. Déjà au début du 20^e siècle on voyait indirectement les atomes alignés dans un cristal grâce à la diffraction de rayons x. l'invention du microscope électronique en 1930, dispositif qui a permis de voir directement la matière à cette échelle, à l'époque environ dix nanomètres, et de nos

jours ces appareils atteignent une résolution qui est inférieure à l'atome. La découverte du microscope à effet tunnel puis du microscope à force atomique, inventions qui ont permis de voir, je dirais à moindre coût, la matière à l'échelle atomique et c'est l'appareil se sont diffusés dans de très nombreux laboratoires. Les années 2009 et 2010 peuvent être considérées comme très importantes pour ce qui concerne la définition du champ des nanomatériaux et /ou des nanoparticules. Elles sont en effet répercutées par différentes instances nationales (ministère de la santé au Canada, La Commission européenne) introduit une définition provisoire des nanomatériaux [14-16].

1.2.3. Propriétés caractéristiques des nanoparticules :

Les particules solides commencent à démontrer des propriétés inhabituelles une fois que la taille des particules est réduite en dessous de 100 nm. Les nanoparticules présentent diverses caractéristiques uniques telles que les propriétés optiques, structurelles, thermiques, mécaniques et électromagnétiques décrites ci-dessous :

1.2.3.a. Propriétés optiques :

Selon le type de nanoparticules métalliques et la taille des particules, elles absorbent la lumière avec une longueur d'onde spécifique et grâce à la résonance plasmonique de surface, l'interaction du rayonnement électromagnétique et des électrons dans la conduction (bande autour des nanoparticules), elles transmettent des couleurs différentes [17].

1.2.3.b. Propriétés structurelles :

La grande surface spécifique des nanoparticules est une propriété importante liée à la réactivité, la solubilité, la performance de frittage, etc. et est également liée au transfert de masse et de chaleur entre les particules et leur environnement. En outre, la structure cristalline des particules peut changer avec la taille des particules dans la gamme nanométrique dans de nombreux cas. Ceci est attribué à la force de compression exercée sur les particules en raison de la tension superficielle de la particule elle-même. La taille critique des particules de la structure cristalline et l'effet de la taille diffèrent avec les matériaux [18].

I.2.3.c. Propriétés thermiques :

Comme les atomes et les molécules situés à la surface de la particule deviennent significatifs dans l'ordre nanométrique, le point de fusion du matériau diminue de celui du matériau en vrac, car ils ont tendance à se déplacer plus facilement à la température inférieure. La réduction du point de fusion des particules ultrafines est considérée comme l'une des caractéristiques uniques des nanoparticules liées à l'agrégation et la croissance des grains des nanoparticules ou amélioration de la performance de frittage des matériaux céramiques. Par conséquent, le point de fusion des nanomatériaux diffère de leurs matériaux en vrac correspondants en tant que résultat final de leur surface libre et de leur taille. Plusieurs exemples ont pu être trouvés pour illustrer la dépression du point de fusion en fonction de la taille des particules [19].

I.2.3.d. Propriétés mécaniques :

La dureté des matériaux cristallins augmente avec la taille cristalline décroissante, et la résistance mécanique des matériaux augmente considérablement en micronisant la structure du métal et du matériau céramique ou en les composant dans la gamme nanométrique [20].

I.2.3.e. Propriétés électromagnétiques :

Les propriétés électromagnétiques jouent un grand rôle pour l'amélioration de la performance du produit. Les forces électromagnétiques deviennent prédominantes dans les nanoparticules des matériaux réduits à la taille nanométrique. La taille minimale des particules pour conserver la propriété ferroélectrique diffère selon le type et la composition des matériaux. En ce qui concerne la propriété magnétique, les fines particules ferromagnétiques ont une seule structure de domaine magnétique car elles deviennent très petites, de l'ordre de moins de 1 μm environ, et présentent une propriété super-paramagnétique lorsqu'elles sont plus fines [21].

I.2.4. Classifications des nanoparticules :

Compte tenu de l'objectif de notre rapport et du fait que la production de nouveaux nanomatériaux constitue un champ de recherche en pleine expansion, seuls les produits les plus courants sont brièvement décrits.

I.2.4.1. Nanoparticules à base de carbone :

I.2.4.1. a. Les fullerènes :

Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 (Fig.I.2). La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Koto et coll., est sphérique et contient 60 atomes de carbone, le C_{60} , bien qu'on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre. On a également rapporté la formation de fullerènes multicouches dont les dimensions peuvent s'étendre de 4 à 36 nm (Sano et coll., 2002).

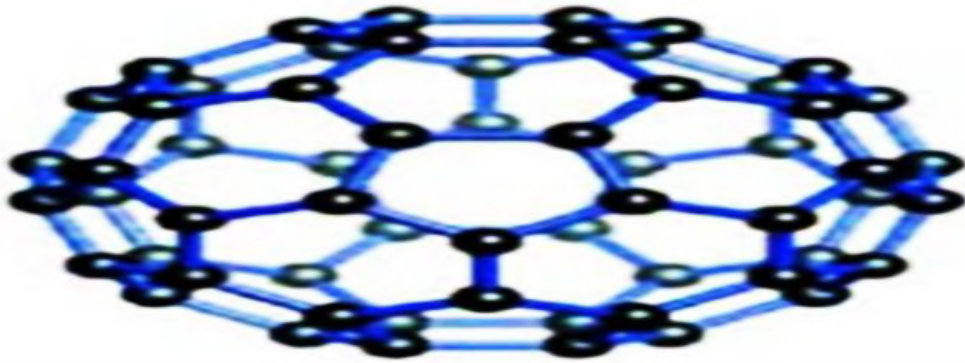


Figure.I.2:Diagramme schématisé du traitement sol-gel. Représentation schématisée du fullerène C_{60} [22].

I.2.4.1.b. Les nanofeuillets de graphène :

Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillettes de graphène [23].

I.2.4.1.c. Les nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone constituant une nanofeuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits

que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur (Hett, 2004a) [23].

1.2.4.1.d. Les nanofibres de carbone :

les nanofibres de carbone sont constituées de feuillets de graphène. Mais, contrairement aux nanotubes, ils ne s'enroulent pas en cylindre régulier. Ils forment plutôt une structure en forme de cône ou de tasse. Compte tenu de ces particularités, les propriétés mécaniques et électriques des nanofibres seront différentes de celles des NTC [23].

1.2.4.1.e. Le noir de carbone :

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. Ces particules, majoritairement sphériques, sont liées en agrégats qui interagissent fortement entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre 500 nm [23].

1.2.4.1.f. Les nanomousses de carbone :

Les nanomousses de carbone constituent un cinquième allotropie connu du carbone, après le graphite, le diamant, les NTC et les fullerènes. Dans la nanomousse de carbone, des îlots d'atomes de carbone, typiquement de 6 à 9 nm, sont interreliés au hasard pour former une structure solide tridimensionnelle légère et spongieuse pouvant agir comme semi-conducteur [23].

1.2.4.2. Nanoparticules inorganiques :

1.2.4.2. a .Les métaux :

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi ceux-ci, les NP d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des NP [23]. L'argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes [23](ICON 2008; Hansen 2009). Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal

dopant et le cuivre en électronique.

1.2.4.2. b. Les oxydes métalliques :

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc [23]. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO₂), des crèmes solaires (TiO₂, ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO₂)[23]. Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc [23]. D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nano-argiles (ICON 2008) [23].

1.2.4.3. Nanoparticules organiques :

1.2.4.3.a. Les polymères organiques :

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques, par exemple : Le chlorure de polyvinyle ou le latex [23]. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nanofils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment [23]. De nouvelles structures ont également été synthétisées comme les dendrimères qui représentent une nouvelle classe de polymères à structure contrôlée et de dimensions nanométriques. Ces dendrimères sont des macromolécules tridimensionnelles synthétiques élaborées à partir d'un monomère, déployant et multipliant de nouvelles branches par paliers successifs, jusqu'à constitution d'une structure symétrique synthétisée (ICON, 2008) [23].

1.2.4.3. b. Les nanoparticules d'inspiration biologique :

Les NP d'inspiration biologique sont très diversifiées mais regroupent normalement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface. Y sont notamment observés les lipides, les peptides et les polysaccharides utilisés comme vecteurs pour le transport ciblé de

médicaments, récepteurs, agents chimiques en imagerie médicale ou encore acides nucléiques. S'y retrouvent par exemple des liposomes, des micelles ou des polyplexes dont certains peuvent provenir de matériaux naturels alors que d'autres sont synthétisés [23].

I.3. Domaine d'applications des nanoparticules :

Les nanoparticules se retrouvent dans l'industrie, l'électronique, l'informatique, le domaine de la santé... Passage en revue de quelques produits [25].

Les nanoparticules ont des applications larges champs indifférents comme le montre dans le tableau I.1 [24].

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans

	plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollution, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de

	batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

Tableau I.1. Applications des nanoparticules et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [24].

I.4. Synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique :

Les voies de production de ces nanomatériaux sont extrêmement variées. Les nanoparticules sont synthétisées selon différentes approches : essentiellement par la méthode ascendante, (traduction littérale de l'anglais « Botton-up »), ou la méthode descendante (traduction littérale de l'anglais « top-down ») [26].

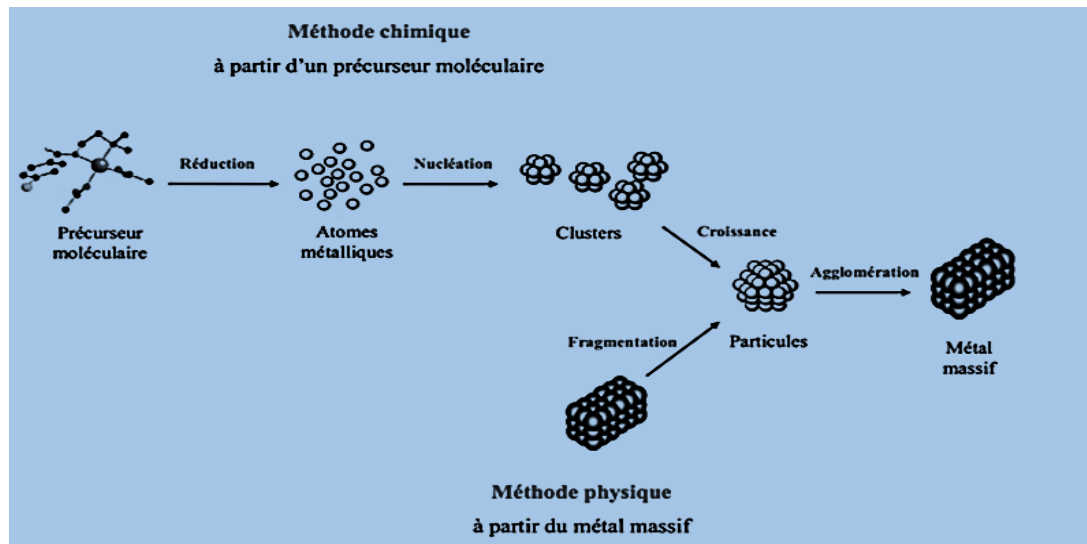


Figure I.3 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques [27].

1.5.Méthodes de synthèses de nanoparticules d'oxydes métalliques :

1.5.1.Méthodes physiques aérosol :

1.5.1.a.Méthode de condensation de vapeur :

Dans un premier temps, une poudre métallique est condensée sous gaz inerte après qu'une sursaturation d'une vapeur en métal concerné soit obtenue au sein de la chambre de préparation. Ensuite, dans un second temps, la poudre est oxydée en introduisant de l'oxygène à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Il s'agit d'une réaction fortement exothermique qui peut atteindre environ 1000°C. Une étape conséquente de recuit à plus haute température est souvent nécessaire pour achever l'oxydation [28].

1.5.1.b.l'évaporation thermique :

Cette méthode peut utiliser différents types de sources de chauffage pour permettre l'obtention de la vapeur sursaturée. L'introduction de l'oxygène dans la vapeur métallique permet l'obtention de l'oxyde métallique [29].

1.5.1.c.La méthode sputtering :

Cette méthode est la plus aisée en ce qui concerne l'évaporation. Ainsi, les

conditions sont très stables et contrôlables par le courant [30].

1.5.1.d. Les méthodes laser :

L'évaporation par laser est obtenue par la mise au point (focus) d'un laser pulsé à haute énergie sur un barreau du métal souhaité. La température au point de focus peut excéder 10000K et peut vaporiser toute substance. Des atomes métalliques chauds sont alors obtenus et peuvent réagir avec l'oxygène pour former une phase vapeur d'oxyde métallique. [31].

1.5.2. La méthode de pyrolyse par jet :

Cette méthode est également appelée méthode par thermolyse de solution en aérosol, décomposition par évaporation de solution, vaporisation plasma de solution ou encore décomposition d'aérosol. Les matériaux de départ sont des précurseurs chimiques, généralement des sels, en solution, en sol ou en suspension. Le procédé nécessite de générer un aérosol constitué de gouttes par « atomisation » de la solution de départ, du sol ou de la suspension. Les gouttes subissent une évaporation suivie d'une condensation, d'un séchage, d'une thermolyse des particules précipitées à haute température pour former des particules microporeuses, et finalement, une étape de recuit est nécessaire pour obtenir les particules denses [32].

1.5.3. décomposition thermochimique ou par flamme de précurseurs organométallique :

Cette méthode est un autre type de technique de condensation de gaz avec comme matériau de départ un précurseur chimique liquide. Les précurseurs chimiques sont vaporisés et ensuite oxydés dans un procédé de combustion utilisant un mélange oxydant. La flamme produit généralement de hautes températures (1200-3000K) ce qui promeut de rapides réactions chimiques en phase gazeuse. Cette méthode présente un coût de production inférieur aux autres méthodes présentées ici. [33].

1.5.4. Méthodes chimiques :

1.5.4.a. La méthode sol-gel :

Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres

techniques de synthèse de nano poudre d'oxyde métallique, elle nécessite plusieurs étapes dans son procédé de fabrication pour obtenir les poudres finales (solution, condensation, gélification, séchage, recuit). Notons, qu'il est également possible d'obtenir des NP de ZnO par méthode sol-gel à température ambiante, sans étape de recuit [34].

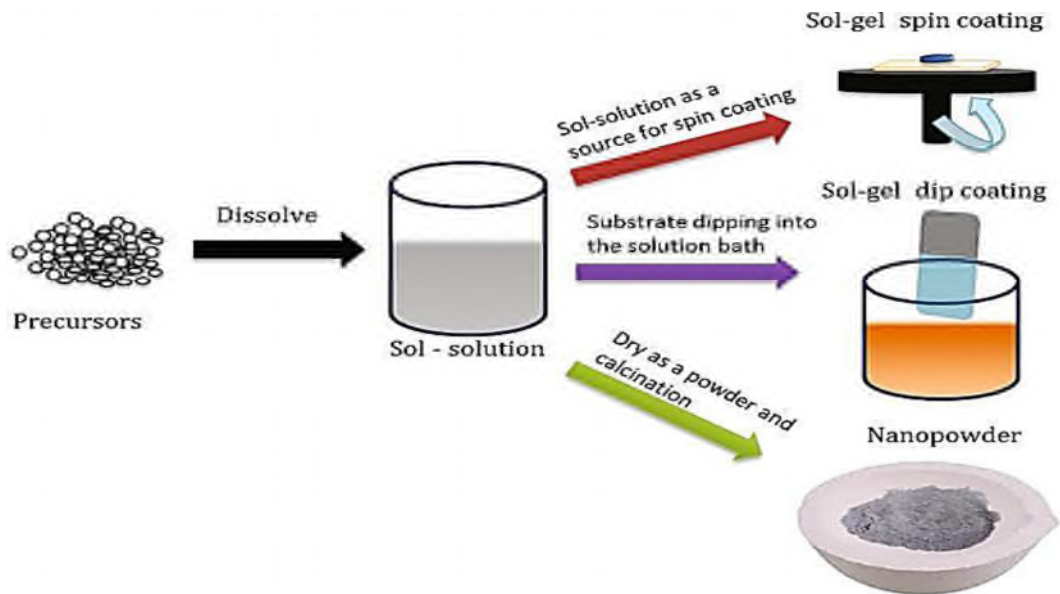


Figure.1.4 : Diagramme schématisé du traitement sol-gel [39].

1.5.4.b. Les méthodes de synthèses chimiques en solution

La précipitation à partir de solutions :

Il s'agit d'une des méthodes les plus conventionnelles pour la préparation de Nanoparticules d'oxydes métalliques. Celle-ci met en jeu des sels précurseurs dissous (généralement des chlorures, oxychlorure ou des nitrates). Les oxydes métalliques se forment et précipitent en général dans l'eau par ajout d'une solution basique comme une solution d'hydroxyde de sodium ou un hydroxyde d'ammonium. Les sels chlorés résultant (Na Cl ou NH_4Cl) sont ensuite lavés et éliminés et l'hydroxyde métallique est calciné après filtration et lavage pour

obtenir la poudre finale. Cette méthode est utile pour la préparation de céramiques composite de différents oxydes par Co précipitation des hydroxydes Correspondants dans la même solution. [35].

I.5.4.c. La méthode de microémulsion :

Cette approche est considérée comme l'une des routes les plus prometteuses pour les nanomatériaux. Le surfactant est dissout dans un solvant organique pour former les agrégats sphériques appelés micelles inverses. En présence d'eau, les groupes polaires des molécules de surfactant s'organisent autour de petites gouttes d'eau entraînant la dispersion de la phase aqueuse dans une phase continue d'huile. Ainsi, les précurseurs en solution dans l'eau peuvent être convertis en nanoparticules insolubles. L'élimination du solvant et des calcinations ultérieures permettent l'obtention du produit final [36].

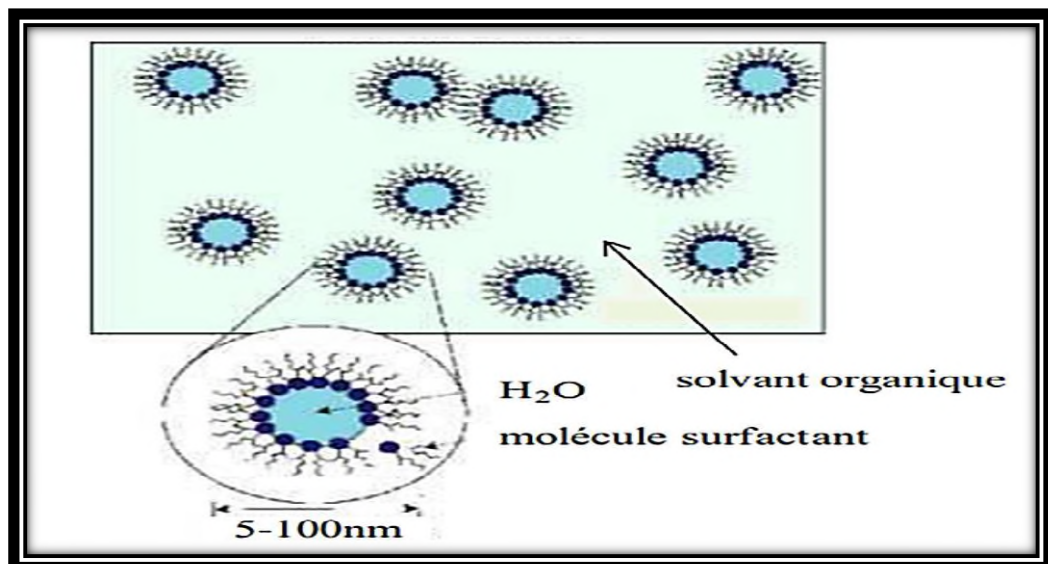


Figure I.5. Schéma général de la microémulsion inverse [40].

I.5.4.d. La mécano synthèse :

Cette méthode met en jeu l'activation mécanique de solide. Il s'agit donc de réaction à l'état solide nécessitant le broyage des précurseurs utilisés sous forme de poudre (généralement de sels ou des oxydes métalliques). La

formation de composites à l'échelle nanométrique peut être obtenue. Ainsi que le met en évidence l'état de l'art sur la préparation d'oxydes métalliques nano particulaires, et plus particulièrement dans le cas de ZnO, les méthodes employées restent souvent sophistiquées et nécessitent des étapes à haute température. En outre, il n'existe que peu d'approches de synthèse par voie chimique. De plus, un semi-conducteur nécessite d'avoir des particules sous forme cristalline sinon les particules sont résistives [37].

I.6.Conclusion :

Les nanoparticules sont un domaine d'activité prometteur et en pleine Croissance. Cette situation relève principalement du fait que les nanoparticules démontrent des Propriétés chimiques et physiques différentes du même matériel à plus grande dimension. Les Développements technologiques actuels dans ce domaine visent justement à tirer avantage de ces nouvelles propriétés, souvent uniques. Les nanoparticules, même si elles ont la même composition Chimique que leur homologue plus volumineux, peuvent souvent être considérées comme de nouvelles substances [38].

Références bibliographique :

- [1] O. Salata, « applications de nanoparticules en biologie et en médecine » ; *J Nanobiotechnology*, 3 (2004) 1-6.
- [2] M. Tchangna, « les nanotechnologies et les risques de santé » ; *Nature*, 28 (2008) 1-42.
- [3] G. De and D. E. L, « enjeux et défis de l'industrie des nanoparticules » ; *J international de bioéthique et d'éthique des sciences*, 30 (2010) 133-154.
- [4] J.L.Gardea-torresdey. J.Parsons .E. Gomez .J. Peralta-Videa .H. Troiani. Santiago P. Yacaman M, « formation et croissance des nanoparticules au sein des plantes vivantes luzerne » ; *nano Lett*, 2 (2002) 401.
- [5] M. Rai, A.Yadav, « les plantes comme synthétiseur potentiel de nanoparticules de métaux précieux: progrès et perspectives » ; *LET Nanobiotechnol*, 7 n° 13(2013) 117-124.
- [6] A.R.Vilchis-Nestor, V.Sánchez-Mendieta, M.A.Camacho-López, R.M.GómezEspinosa, J.A.Arenas-Alatorre, « synthèse sans solvant et propriétés optiques de nanoparticules d'argent à l'aide de l'extrait de camellia sinensis » ; *Mater. Lett*, 62 (2008) 3103-3105.
- [7] S.Shiv Shankar, A.Ahmad, M.Sastry, « biosynthèse assistée par feuilles de géranium des nanoparticules d'argent » ; *Biotechnol. Prog*, 19 (2003) 1627-1631.
- [8] S.Shiv Shankar, A.Rai, A.Ahmad, M.Sastry, « synthèse rapide de nanoparticules d'argent et de bimétalliques d'argent au moyen d'un bouillon de feuilles de neem azadirachta indica » ; *J Colloid. Interface*, 175 (2004) 496-502.
- [9] R.Haverkamp, A. Marshall, « le mécanisme de formation des nanoparticules métalliques chez les plantes limitées d'accumulation » ; *J nanoparticle. Res*, 11 n° 16 (2009) 1453-1464.
- [10] E. Roduner, « la taille compte pourquoi les nanomatériaux sont différents » ; *Chem. Soc. Rev*, 35 (2006) 583-592.
- [11]. G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster, « Airborne nanostructured particles and occupational health » ; *Environ. Health Perspect*, 113 (7) (July

2005) 823–839.

[12] http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=44278.

[13] http://www.hc-sc.gc.ca/sr-sr/consult/_2010/nanomater/draft-ebauche-eng.php

[14] S.F. Hansen, B.H. Larsen, S.I. Olsen, A. Baun, « Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials » ; *Nanotoxicology*, 1 (8) (2007)243-250.

[15]. X. Yang, J. Liu, H. He, L. Zhou, C. Gong, X. Wang, L. Yang, J. Yuan, H. Huang, L. He, B. Zhang, Z. Zhuang, « SiO₂ nanoparticles induce cytotoxicity and protein expression alteration in HaCaT cells » ; *Particle and Fibre Toxicology*, 7 (1) (2010) 42.

[16]. B. Trouiller, R. Reliene, A. Westbrook, P. Solaimani, R.H. Schiestl, « Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice » ; *Cancer Res*, 69 (22) (2009) 8784–8789.

[17] P. Mulvaney, «spectroscopie plasmonique de surface des particules métalliques nanométriques» ; *Article citations*, 1(1996) 12-788.

[18] XU, X. ; M.B.CORTIE, «shape change and color gamut in gold nanorods dumbbells and dog-bones » ; *Advanced Functional Materials*, 16(2006) 2170-2176.

[19] P. Srivastava, «roles des protienes de choc thermique dans l'immunité innée et adaptative» ; *Nature Reviews Immunologies*, 2 (2002) 185-194.

[20] K. Niihara, «nouveau concept de design de nanocomposite structuraux ceramiques-ceramiques» ; *J.Ceram Soc*, 99(1991) 974- 982.

[21] I. Matsui, «nanoparticules pour les applications de dispositifs électroniques» ; *A Brief Review*, 38 n° 18(2005) 535-546.

[22] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, B.Soucy, « Les nanoparticules de synthèse: Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST » ; *Livre : IRSST 2 ème édition*, 646 (2010) 159-180.

[23] *Canadiennes C des académies*. Petit et différent: perspective scientifique sur les défis réglementaires du monde nanométrique, *Bulletin* 6 (2008) 151.

[24] G. Bhabra, A. Sood, B. Fisher, L. Cartwright, M. Saunders, W.H. Evans,

A. Surprenant, G. Lopez-Castejon, S. Mann, S.A. Davis, L.A. Hails, E. Ingham, P. Verkade, J. Lane, K. Heesom, R. Newson, C.P. Case, « Nanoparticles can cause DNA damage across a cellular barrier » ; Nature Nanotechnology, 4 (2009) 876–883.

[25] <http://www.news-medical.net/life-sciences/What-areNanoparticles.aspx>.

[26] Afsset, « Les nanomatériaux: Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement » ; Afsset ,7 (2006) 221.

[27] 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 (2008)12-15-19-21-133-140.

[28] J.Q.Hu, Q. Li, N.B. Wong, C.S Lee, S.T.Lee, Chem.Mater B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, « Nanosphériques et nanobundles de ZnO: synthèse et caractérisation » ; Appl. Phys. Lett, 14, 81 (2002) 757–759, 1216-1219.

[29] S.H. Bae, S.Y. Lee, B.J. Jin, S. Im, « Dépôt laser pulsé de couches minces de ZnO pour les applications d'émission lumineuse » ; Appl. Surf. SCI, 154–155 (2000) 458-461.

[30] X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Laing, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, J, « Préparation et caractérisation de nanopoudre de γ -Fe monophasé à partir de cw CO₂ pyrolyse induite par laser du fer pentacarbonyle » ; Mater. Lett. , 21 (1994) 285.

[31] M.H, Huang, S.Mao, H.Feick, H.Yan, YWu, Y., Kind, H, « Nanolasers à nanofils ultraviolets à température ambiante » ;Science, 292 (2001)1897-1899.

[32] P.H. Hess, P.H. Parker, « Nanolasers à nanofils ultraviolets à température ambiante » ; J Appl. Sci, 10(1966) 1915-1927.

[33] N. V. Kaneva, G. G. Yordanov, C. D. Dushkin, « Préparation et caractérisation de nanopoudre de γ -Fe monophasé à partir de la pyrolyse induite par laser cw CO₂ du fer pentacarbonyle» ; React. Kinet.Catal.Lett ,98 (2009) 259-263.

[34] Z. Khaled Mémoire de fin d'étude « Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel », Mémoire de fin d'étude univ- MOKHTAR BADJI d'Annaba, (2018) 18-24.

- [35] Z. S. Hu, K.J.Stebe, P.C.Searson, « Extinction de la croissance des nanoparticules de ZnO par adsorption d'octanethiol » ; J Phys. Chem. B,106 (2002) 6985-6990.
- [36] L. Guo, Y.L.Ji, H.Xu, P. Simon, Z. Wu, « Intégration de l'effet piézoélectrique dans un photocatalyseur Au / ZnO pour une séparation de charge efficace » ; J AM.Chem.Soc ,14864(2002)44-124.
- [37] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, « Ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante dans des couches minces massives et transparentes de ZnO dopé au Mn » ;Nature Materials, 2 (2003) 673–677.
- [38] F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D.C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau, «Synthesis and Magnetic Characterization of Zinc Ferrite Nanoparticles with Different Environments: Powder, Colloidal Solution, and Zinc Ferrite–Silica Core–Shell Nanoparticles » , J.ASC;18 (2002) 8209–8216.
- [40] Guo, Z.; Wei, S.; Shedd, B.; Scaffaro, R.; Pereira, T.; Hahn, H.T, « Effet de l'ingénierie de la surface des particules sur les propriétés mécaniques, optiques et photoluminescentes des nanocomposites de résine ZnO / vinyl-ester » ; J Mater. Chem. , 17(2007) 806-813.

Chapitre II

*Rappel sur les
nanocomposites et la
sonochemie*

II.1.Introduction :

Cette partie de manuscrit consiste à rapporter des connaissances approfondis sur les nano composites ainsi que sur la sono chimie.

Ces dernières années, Les polymères conducteurs ont fait l'objet de nombreuses études congruentes, pour de nombreux domaines et applications, en raison de leurs propriétés électriques et mécaniques. Car ces matériaux possèdent une stabilité et une conductivité électrique utiles. De plus, un intérêt particulier est porté sur la synthèse et l'étude des nano composites. Ces matériaux peuvent servaient à la conception de super condensateurs [1,2], d'adsorbants sélectifs d'hydrocarbures poly aromatiques et d'autres polluants [3], capteurs de gaz [4]etc.

II.2.Description des nano composites :

II.2.1.Définition des nano composites :

Un nano composite est un assemblage d'au moins deux matériaux, généralement un mélange d'une phase organique et d'une phase inorganique, dans lequel au moins une des phases est de dimension nanométrique. Les propriétés mécaniques, électriques, thermiques, optiques, électrochimiques ou catalytiques du nano composite sont différentes de celles des matériaux le constituant. Les nano composites diffèrent des matériaux composites conventionnels en ce que la surface développée de la phase nanométrique est extraordinairement élevée, ce qui leur confère des propriétés « augmentées ». La phase nanométrique peut être sous la forme de feuillets (par exemple des empilements d'argile exfoliée), de fibres, fils ou tubes (par exemple des nanotubes de carbone) ou de particules (principalement minérales) [5].

Le terme de nano composite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère [6].

Le rôle du renfort est soit d'améliorer la ténacité du matériau, soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice). Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les matériaux composites à matrice polymère (figure 1) [7-8].

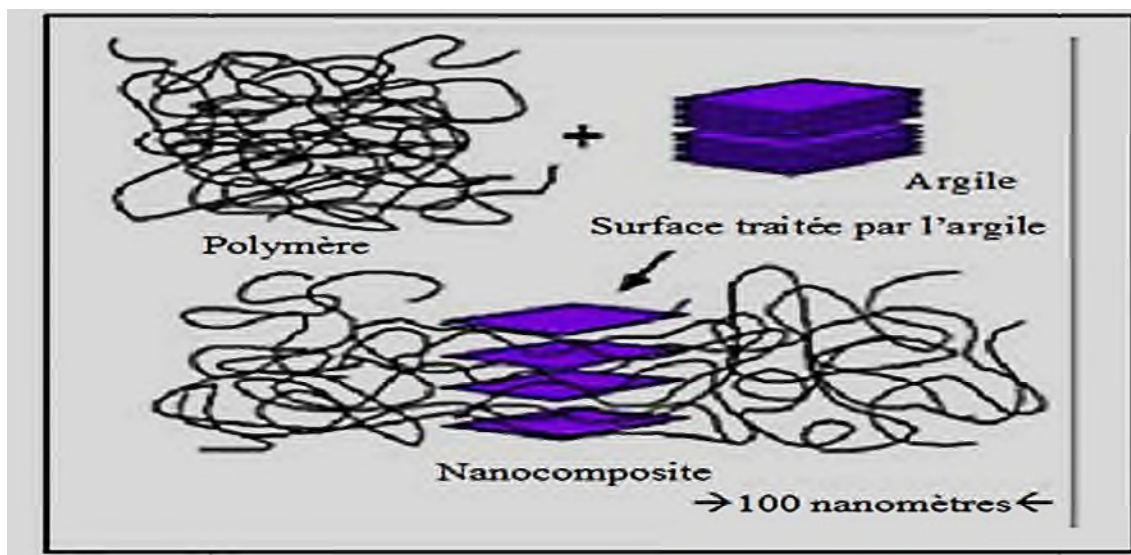


Figure.II.1 : Structure d'un nano composite [7-8].

II.2.2.Historique :

Le terme « nano composites » est de récent mais le concept n'est pas nouveau pour deux raisons principales.

II.2.3.Les nano composites naturels :

Une large variété de nanostructures et nano composites existe déjà dans la nature comme les os, Les toiles d'araignée ; Les nano bio composites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique et mortier constituée de protéines organiques et particules de carbonate de calcium.

Ces structures naturelles sont constituées de blocs élémentaires nanométriques de nature différente et entrent, de ce fait, dans la classification de nano composites.

La plupart des nano composites organiques/inorganiques naturels s'auto-assemble suivant deux types de mécanismes :

- formation préalable de la structure organique puis nucléation et croissance de la phase minérale. Ce mécanisme s'applique à la plupart des composites biologiques. La matrice organique peut cependant se restructurer et se réorganiser pendant la formation de la phase minérale, se rapprochant ainsi du second mécanisme. [9]

- assemblage simultané des matériaux organiques et inorganiques.

Certains matériaux entièrement organiques ou inorganiques (comme les dents) peuvent faire intervenir, lors de leur synthèse, divers types de matériaux qui ne se retrouvent pas dans leur structure finale. Les exemples les plus simples de nano

composites naturels sont des composants biologiques qui fabriquent des nanoparticules au sein même de leur structure cellulaire.

II.2.4. Les nano composites synthétiques :

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. [9]

Les nano composites à matrice polymère et à renforts d'argile font figures de leaders au niveau des premières applications : Les processus de mise en forme des polymères sont largement maîtrisés et peu coûteux ; les argiles naturelles sont faciles à extraire et sont des candidates idéales pour des nano-renforts.

On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nano composites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. Par exemple certaines colorations de peintures mayas [9] sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe, ou bien encore le lustre de certaines poteries de la renaissance italienne [10] est imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, boyaux, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques.

II.3. Les différents types des nano composites :

Trois types de nano composites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés, y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile.

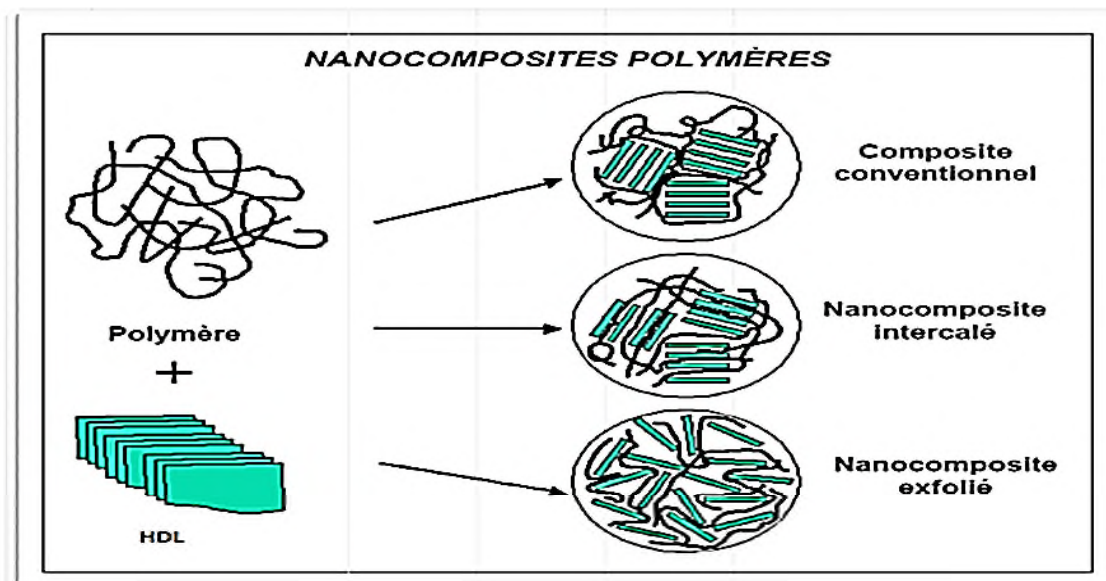


Figure.II.2 : Micro composite(1) nano composite intercalé(2) nano composite(3)

II.3.1.micro composite :

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des micros composites.

Les nano composites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Les nano composites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques [12].

-une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contrainte.

- augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des

longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant en partie les propriétés singulières des nano composites. [12]

A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques. On obtient ainsi :

- à performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts),
- une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires,
- une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée [12].



Figure II.3 : structure d'un micro composite [13]

II.3.2.nano composite intercalé :

Une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalé entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganique.



Figure II.4 : Structure d'un nano composite intercalé [13]

II.3.3.nano composite exfolié :

Ce sont des structures dé laminées ou les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques.



Figure.II.5 : Structure d'un nano composite exfolié [13]

II.4.Classifications des nano composites :

II.4.1.Classifications suivant la matrice :

Classiquement les nano composites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation.

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [14], alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Pour ces premiers, les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et

de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire) intervenant dans les polymères nano et plus particulièrement ceux utilisant des charges de type argile seront discutés plus dans le détail dans la prochaine partie.

Les procédés de fabrication des composites à matrice métallique s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les composites à matrice métallique encore appelés MM Cs pour métal-matrix composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

II.4.1.a. Composites à matrice polymère :

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (cout et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C.

Au cours des 20 dernières années, une attention très particulière a été portée sur la synthèse de Nano composites à matrice polymère. [15-16]

Ils constituent une classe de matériaux émergente aux propriétés prometteuses [17] notamment en termes de propriétés mécaniques, [18] propriétés barrières, [19] stabilité thermique, [20] retardateurs de flamme, [21] matériaux à module d'élasticité élevé. [22] Ceci est dû essentiellement à la très grande surface d'interaction entre la matrice polymère et le nano renfort et à la morphologie de l'ensemble.

Parmi les différents nano renforts décrits, une attention particulière a été portée aux argiles pour l'élaboration de nano composites. Les argiles (phyllo silicates) se trouvent être l'un des renforts idéals pour les polymères et ce, essentiellement grâce à la surface de contact très élevée des argiles dispersées. [23] Les nano composites lamellaires sont aussi des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans les domaines de l'aérospatial, l'automobile, la biotechnologie, l'électronique, l'énergie, la médecine et l'industrie optique. [24] Il a été établi que des améliorations considérables des propriétés physiques telles que la résistance et le module de traction, la température de distorsion thermique et la perméabilité aux gaz peuvent être obtenues par addition d'une faible fraction d'argile à la matrice polymère et ce, sans nuire à l'homogénéité optique du matériau. [25]

II.4.1.b.Composites à matrice métallique :

Un domaine de température allant, jusqu'à 600 degrés dont certains procédés de fabrication, s'inspire de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, carbures, nitrures.

Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour métal-matrix composite se sont développés grâce à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible cout [26].

II.4.1.c.Composites à matrice céramique :

Pour des applications à plus haute température (1000 degrés) comme les oxydes, Les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques [26].

II.4.2.Classification suivant les différents types de renfort ou charge :

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classé en fonction de leur géométrie [26].

II.4.2.a.Les nanoparticules :

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie et des propriétés de surface [26].

II.4.2.b.Les nanotubes et nano fibres :

Ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène ...).La dispersion des nanotubes dans le polymère [26].

II.4.2.c.Plques/ Lamelles/feuilletts :

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ce

type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années [26].

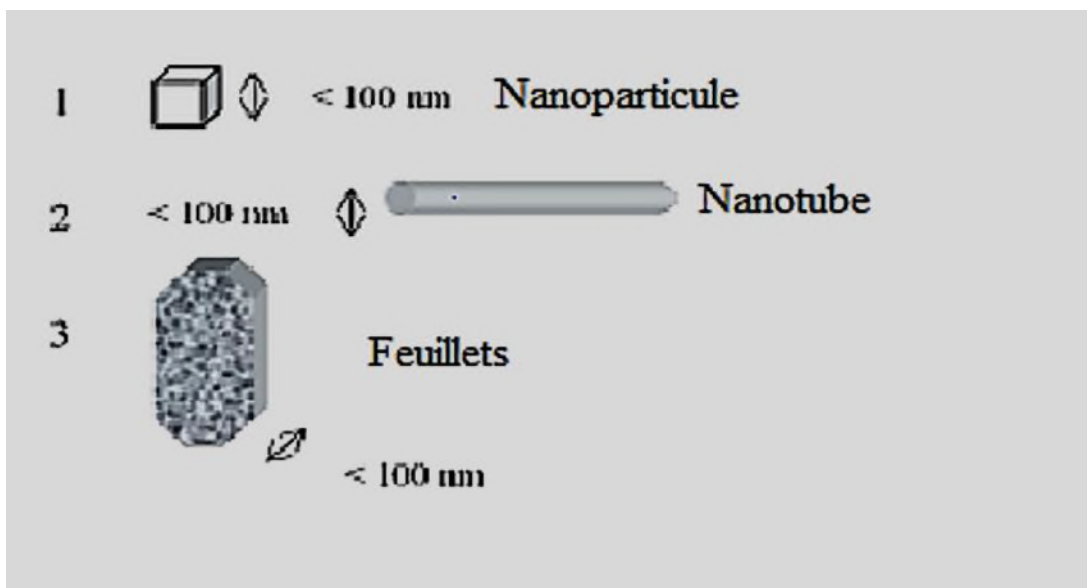


Figure. II.6 : Géométrie des différents types de renforts. [27]

II.5.Préparation des nano composites :

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nano composites à base de polymère-argile, Principalement, la polymérisation in-situ, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu [27].

L'inconvénient des deux premières méthodes est la Co-intercalation du solvant dans le cas où La réaction est en solution ce qui ralentit le transport dans l'espace intercalaire. [28]. Ces Techniques peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison.

II.5.1.Polymérisation in-situ :

La polymérisation in-situ est la première méthode utilisée pour la synthèse de nano composites à base de polyamide 6. Elle est largement utilisée pour la préparation de nano composites Polymères. Le procédé se fait comme suit : l'argile est gonflée par le monomère ce qui permet L'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries d'argile puis la polymérisation est amorcée à L'intérieur des galeries de l'argile. La polymérisation se fait soit par chauffage, par Irradiation ou par diffusion

d'un amorceur fixé sur l'argile, via une réaction d'échange Cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère [29].

Cette méthode est considérée Comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de Choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une Meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère. Le choix du tensioactif est Primordial puisque plusieurs facteurs doivent être pris en considération. Il doit être réactif de Manière à pouvoir réagir avec le monomère et se fixer correctement sur le polymère. Il doit Également contenir certains groupes encombrants comme les longues chaines alkyles ou des Structures tétraédriques qui permettent d'accroître l'intercalation et l'espacement. [29].

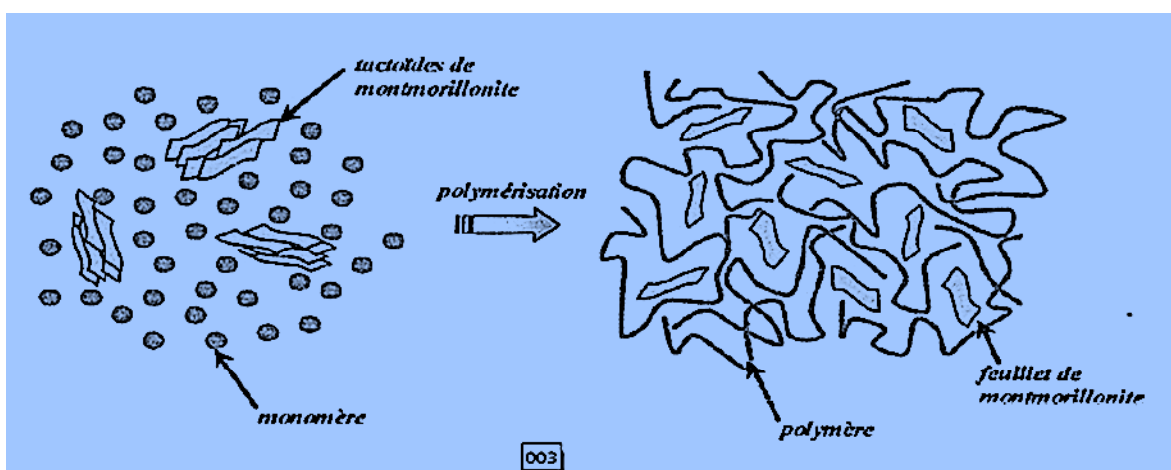


Figure. II.7 : Nano composite produit par polymérisation d'un monomère in-situ. [30].

II.5.2.La préparation en phase fondue :

C'est la méthode de préparation des nano composites polymères préférée par le monde industriel. Elle repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Si la compatibilité entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, les chaînes de polymère peuvent pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nano composite intercalé ou exfolié. Le grand intérêt de cette méthode est le non Utilisation de solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères [31].

Les paramètres thermodynamiques (entropiques et enthalpies) sont très importants. Le premier paramètre a peu d'impact sur le phénomène d'intercalation. En effet, même si l'entropie des chaînes macromoléculaires diminue du fait de leur confinement entre les feuillets d'argile, celle-ci sera compensée par le gain en énergie due à la liberté conformationnelle des molécules de surfactants lors de l'éloignement des feuillets d'argile [31].

L'augmentation de l'espace des galeries n'ayant pas de grande influence sur le changement d'entropie totale, l'intercalation sera plus gouvernée par le changement total d'enthalpie.

L'enthalpie du mélange peut être divisée en deux composantes : les interactions apolaires entre le polymère et les tensioactifs aliphatiques et les interactions polaires qui génèrent du caractère acide /base de Lewis des couches de silicates polaires interagissant avec les chaînes de polymères. L'énergie du mélange peut être rendue favorable en augmentant le nombre et l'ampleur des interactions favorables polymère-surface de l'argile et en minimisant le nombre et l'ampleur des interactions dispersives défavorables entre le polymère et les chaînes aliphatiques du tensioactif. L'optimisation des interactions polymère-surface peut être assurée en greffant une fonction interagissant favorablement avec la surface du feuillet. Quant aux interactions surfactant-polymère, elles sont contrôlées par l'utilisation de certains additifs organiques. [31].

La température du mélange et la masse moléculaire du polymère jouent un rôle sur l'intercalation à l'état fondu. Les études cinétiques d'intercalation faites par Vaia et colle, [32]. Dans le cas d'une matrice de polystyrène, ont montré l'effet positif de l'augmentation de la Température ou la diminution de la masse moléculaire de la matrice polymère sur la cinétique d'intercalation. [31].

II.5.3.L'intercalation en solution :

Les feuillets de l'argile sont exfoliés en monocouches en utilisant un solvant dans lequel le polymère (ou le pré polymère dans le cas de polymères insolubles comme le polyamide) est soluble. Ceci est possible du fait que les forces d'empilement des feuillets silicatés sont faibles. Le polymère s'adsorbe par la suite sur les couches dé laminées et lorsque le solvant est évaporé ou le mélange précipité, les couches

s'assemblent en prenant en «sandwich » le polymère afin de former, dans le meilleur cas, une structure multicouche ordonnée. Ce procédé permet aussi d'accéder aux nano composites préparés par polymérisation en émulsion où l'argile est dispersée dans l'eau. Cette méthode a été très largement utilisée pour la préparation de nano composites intercalés dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly (alcool vinylique), [33-34]. Le poly (oxyde d'éthylène), [35-38]. La poly (vinylpyrrolidone) [39]. Et l'acide polyacrylique. [38]. L'intérêt dans les cas cités, est que la dispersion de la Na-montmorillonite est directement possible sans avoir recours à la modification de l'argile. [31]. Les applications industrielles restent toutefois limitées.

L'intercalation de polymère par la technique exfoliation-adsorption peut aussi être conduite dans les solvants organiques. Le poly (oxyde d'éthylène) a été ainsi intercalé avec succès dans une montmorillonite sodée et une hectorite sodée par dispersion dans l'acétonitrile [40]. Conduisant à une incorporation stœchiométriques d'un ou de deux chaînes de polymères entre les couches silicatés.

Une augmentation de l'espacement inter couche de 0,98 à 1,36 et 1,71 nm est obtenue respectivement.

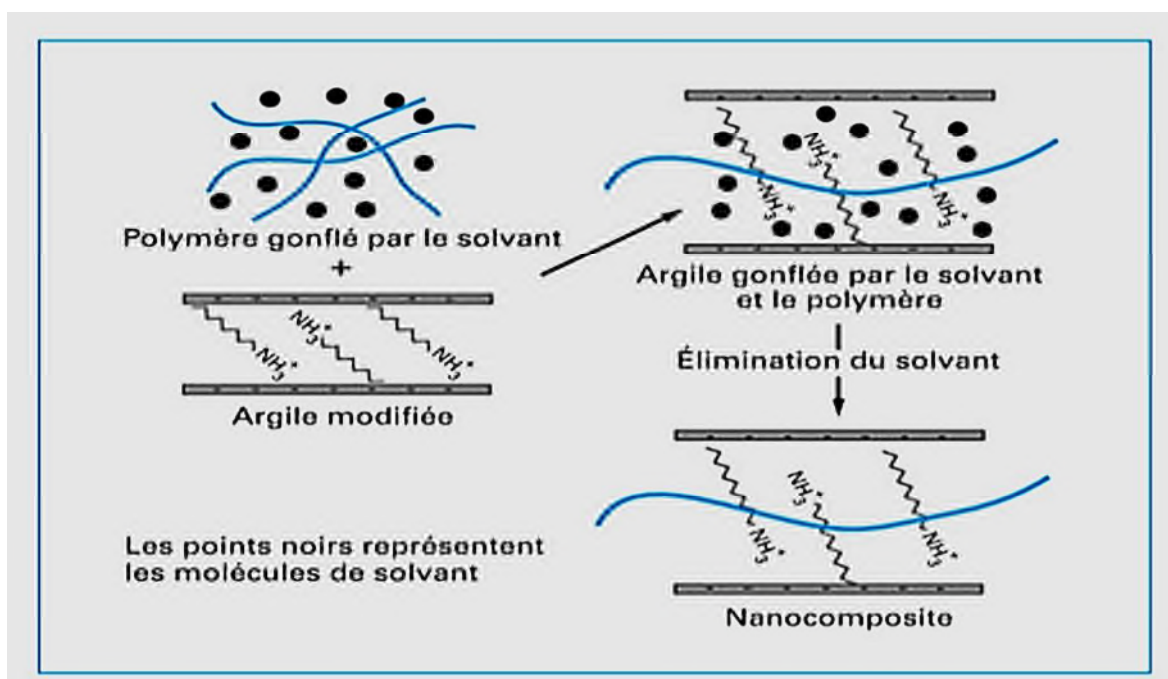


Figure.II.8 : Schéma de l'élaboration de nano composites par mélange en solution [41].

II.6. propriétés des nano composites :

II.6.1. propriétés thermiques :

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

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermo gravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée [42-44], ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

II.6.2. Propriétés barrière :

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides.

Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nano composites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par Yano et al. [45-46].

L'introduction de quelque pourcent en poids de nano charges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau.

En général, les polymères nano composites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage.

L'ajout de taux de charges faibles en argile à des polymères allant des résines époxydes, des Mastiques (comme les siloxanes), des polymères semi-perméables (par exemple polyuréés) aux polymères très hydrophiles (par exemple PVA) permet une amélioration jusqu'à un ordre de grandeur par rapport aux polymères vierges. [47]

L'amélioration spectaculaire des propriétés barrière peut être expliquée par le concept de chemins tortueux. Autrement dit, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules qui imprègnent sont forcées à se tortiller autour d'une voie sinueuse comme représenté sur la figure9. [48-52]

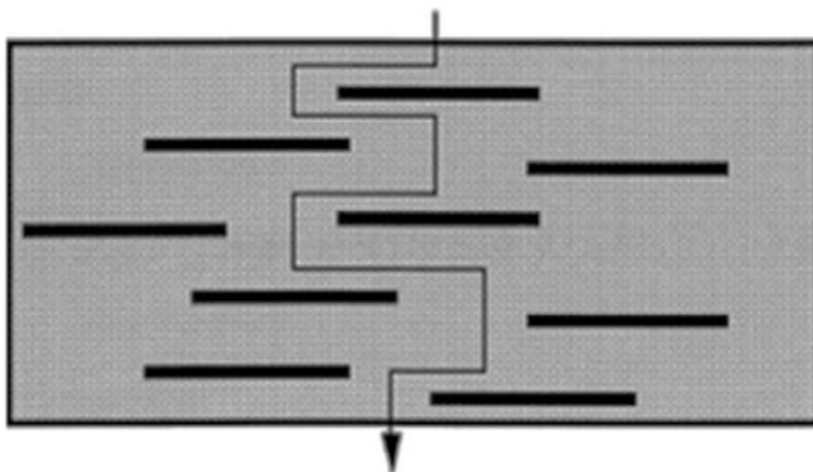


Figure. II.9 : Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nano composite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz [53].

II.7. Les applications des nano composites :

Même si les nano composites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [54]. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés).

II.8. la procédé ultrason :

De nos jours, l'utilisation des ultrasons est surtout associée à la médecine avec les échographies pour le développement embryonnaire, au test mécanique non destructif des matériaux et à la technologie des SONARS dans le domaine maritime. Les ultrasons sont des ondes acoustiques sinusoïdales dont la plage de fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz. L'unité de mesure des ultrasons se nomme Hertz (Hz). L'utilisation des ultrasons en chimie n'était qu'une simple curiosité il y a quelques années. Le concept de la cavitation acoustique était peu connu dans le domaine de la chimie appliquée. Avec le prix élevé des réactifs en chimie organique et leur grande toxicité, l'utilisation des ultrasons est devenue une avenue intéressante pour le chimiste pour diminuer l'utilisation de réactifs et les temps de réaction. Depuis les 20 dernières années, plusieurs recherches ont été effectuées sur l'utilisation des ultrasons lors de réaction chimique, la

sono chimie est née [55].

Les avantages de la sono chimie sont multiples; l'utilisation d'un milieu réactionnel organique ou aqueux, la production de radicaux lors de la cavitation et la production de zones de haute vélocité lors de l'éclatement de la bulle de cavitation. L'utilisation des ultrasons est aussi associé au domaine de la chimie verte, car il diminue la consommation d'énergie pour certaines réactions chimiques et diminue l'utilisation de divers réactifs toxiques pour l'environnement. Lors de la présente étude, seulement le milieu aqueux a été étudié [55].

II.8.1.Historique :

L'établissement des ultrasons a été effectué lors de la découverte des effets piézoélectriques par les Curie en 1880. L'effet ultrasonique est obtenu par un convertisseur d'énergie qui est composé de matériaux piézoélectriques. Ces matériaux répondent à une induction d'un courant électrique sur des faces opposées avec des changements sur la dimension des matériaux.

Avec l'application d'un champ électrique de haute fréquence, les matériaux convertissent l'énergie électrique en énergie de vibration mécanique. Ce potentiel électrique à haute alternance génère des ultrasons [55]. Durant les années 1900, plusieurs types de matériaux ont été utilisés pour développer des convertisseurs ultrasoniques de plus en plus performants.

La majeure partie des découvertes ont été effectuées durant la seconde guerre mondiale avec le développement des SONARS par les Britanniques pour la détection des sous-marins allemands dans l'océan atlantique. Depuis 1945, la compréhension du phénomène de cavitation acoustique s'est accentuée par les recherches appliquées de divers physiciens.

Le développement de nouveaux matériaux piézoélectrique et le développement de nouveaux circuits électroniques a permis l'utilisation des ultrasons dans plusieurs domaines autres que militaire; médical, analyse des matériaux, en chimie, etc.

II.8.2.Utilisation des ultrasons en chimie, la sono chimie :

Dans un premier temps, l'utilisation de la puissance des ultrasons par les chimistes est une nouvelle avenue pour l'application d'une énergie d'activation différente de ce qu'il est présentement utilisé soit, le chauffage, la lumière et la pression. Le premier chimiste qui étudié l'effet des ultrasons au travers un liquide est Alfred L. L'omis en 1927, la sono chimie est née [56].

Les avantages des ultrasons viennent de la cavitation acoustique qui se traduit par la génération de bulles de cavitation. La formation de ces bulles se produisent lors des cycles de raréfaction des vagues ultrasoniques qui crée des zones de vides dans le milieu. Ces zone de vide engendre un secteur à haute pression ($> 1\ 00\ atm$) et de hautes températures ($>5000\ K$) [57]. La bulle de cavitation engendre la formation de radicaux pouvant être utiles pour diverses réactions. L'éclatement de la bulle engendre une zone de haute vélocité qui produit une augmentation de la vitesse des molécules dans cette région. Ces différents effets seront plus détaillés dans les sections suivantes.

L'un des paramètres important d'une réaction chimique est bel et bien la présence ou non d'un catalyseur (contrairement à un inhibiteur). En effet, du constat que certaines réactions chimique ont besoin d'un apport d'énergie thermique pour activer une réaction (réaction endothermique) ou bien des réactions chimique qui ont besoin d'un flux lumineux pour que la réaction s'active (réaction chimique se produisant dans l'atmosphère) d'ailleurs le domaine qui s'occupe de ce types de réaction s'appelle « la photochimie ». L'énergie acoustique, elle aussi joue ce rôle de catalyseur dont les lois qui régissent ces réactions sont étudiées par la sono chimie.

La sono chimie est une branche de la chimie qui permet de réaliser, grâce à l'énergie acoustique des ultrasons, des transformations physiques et chimiques [58].

Pour quoi les ultrasons: les fréquences concernées sont 20k à 100KHz, ils ne sont pas absorbés par la matière contrairement aux ondes électromagnétique par exemple.

Ils mettent en jeu les phénomènes dits de cavitation et d'écoulement acoustique.

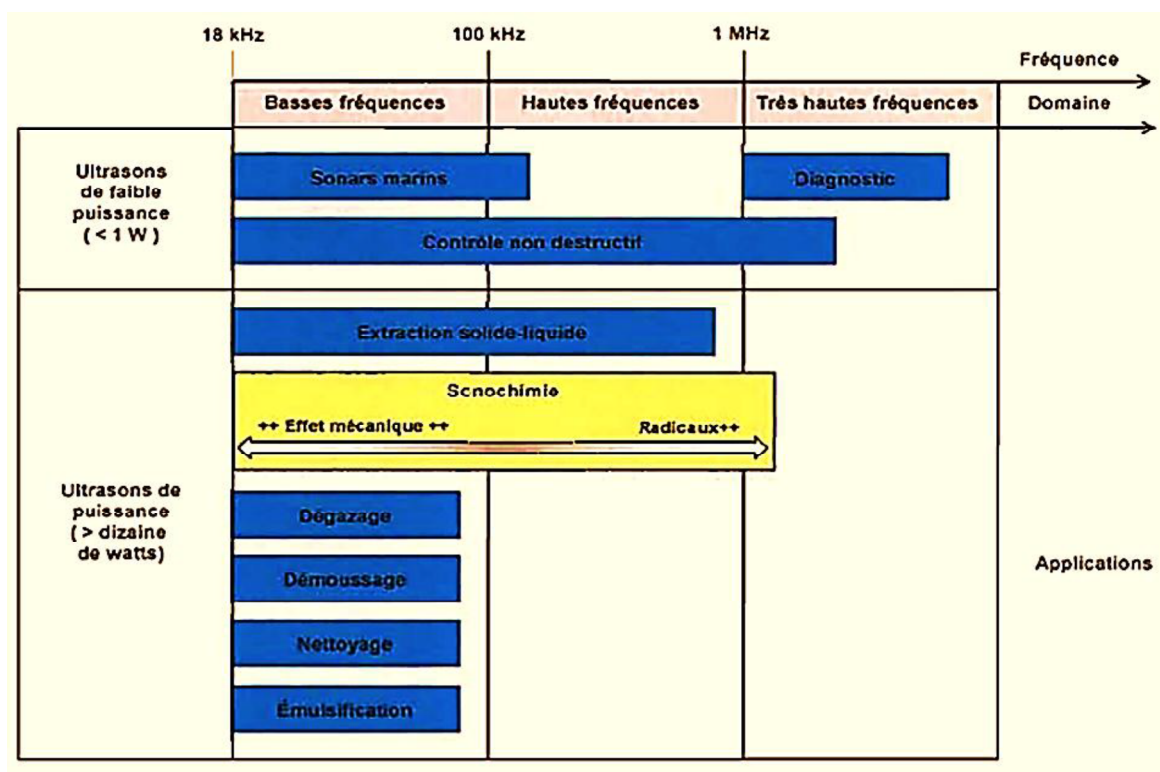


Figure.II.10 : domaines ultrasonores et ses applications [59-60].

II.9.Applications de la sono chimie :

II.9.1.Le nettoyage :

Le nettoyage sous ultrason est un procédé fortement utilisé dans l'industrie de la métallurgie pour le nettoyage des pièces. En effet, lors de l'implosion de la bulle de cavitation, les fortes zones de turbulence aident à déloger les huiles de coupe ou de polissage [55]. Les surfactants ajoutés au bain aident par la suite à la solubilisation de ces huiles. La fréquence influence la grosseur des bulles de cavitations, plus la fréquence est élevée plus les bulles sont de petites dimension. Les zones de haute engendrent aussi un effet Mécanique plus faible lors de l'implosion de la bulle de cavitation. Les hautes fréquences sont par conséquent utilisées pour un nettoyage des pièces plus fragile. L'utilisation des fréquences plus basse « 100 kHz), peut engendrer une érosion de la surface métallique.

II.9.2.Le dégazage :

Le dégazage ultrasonique utilise la cavitation stable comme expliquée à la section 2.2.8. Les systèmes de dégazage en ligne des éluent en chromatographie liquide utilisent souvent ce principe [61].

II.9.3.L'émulsification :

L'effet des hautes zones de turbulence lors de l'implosion de la bulle de cavitation est aussi utilisé pour effectuer diverses émulsions. Dans le domaine des cosmétiques, les ultrasons sont souvent utilisés pour l'émulsification des crèmes pour la peau [61].

II.9.4.La dispersion :

L'industrie des cosmétiques utilisent aussi les ultrasons pour obtenir une homogénéisation des ingrédients dans les crèmes. Les ultrasons sont aussi utilisés actuellement dans le cadre de la fabrication de nanoparticule [61].

II.9.5.Les réactions chimiques :

La cavitation acoustique engendre la présence de plusieurs radicaux. Ces radicaux peuvent être utilisés lors de réaction dans un système organique radicalaire [62-65].

II.10.Conclusion :

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté certains nombre de définitions, propriétés, préparations et ainsi des applications des matériaux nano composites et de la sono chimie. Dans cet ordre d'idées, ces données peuvent être utiles pour la compréhension approfondie de notre thématique.

Références bibliographiques :

- [1] K. Jurewicz, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, « Supercondensateurs à partir de composites nanotubes / polypyrrole » ; Chem. Phys. Lett, 347 (2001) 36–40.
- [2] X. Li, I. Zhitomirsky, « Electrodéposition de composites polypyrrole – nanotubes de carbone pour supercondensateurs électrochimiques » ; J. Power Sources ,221 (2013) 49–56.
- [3] E. Sahmetlioglu, E. Yilmaz, E. Aktas, M. Soylak, Polypyrrole / composite de nanotubes de carbone à parois multiples pour l'extraction en phase solide du plomb (II) dans des échantillons d'eau » ; Talanta ,119 (2014) 447–451.
- [4] S.J. Park, O.S. Kwon, « Propriétés de synthèse et de luminescence de structures conjuguées à quatre bras contenant des fragments 1, 3,4-oxadiazole » ; J. Jang, Chem. Commune, 49 (2013)4673–4675.
- [5] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, and S. H. Chan, « Polymer Nano composites based on functionalized carbon nanotubes » ; Progress in Polymer Science, 35(2010) 837-867.
- [6] J-M. Gloaguen, J-M, «Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay Nanocomposites» J. Polymère, 13 (2001) 5841-5847.
- [7] F. Dalmas, « Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés Mécaniques et électriques. » ; Thèse univ- Layon I,(2005) 24-32.
- [8] A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui ,« Nanocomposites d'argile époxy - Traitement, propriétés et applications: un examen » ; Composites: Part B, 45 (2013) 308–320.
- [9] JOSE-YACAMAN ET AL, « Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material » ; Science ,273(1996) 223-225.
- [10] PADOVANI S., ET AL. « Copper in glazes of Renaissance luster pottery: nanoparticles, ions, and local environment » ; J of Applied Physics ,93(2003)10058-10063.

- [11] BOURGIGOT, S., VANDERHART, D.L., GILMAN, J.W, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL) » ; *J of polymer science: part B: polymer physics*, 41 N24 (15 December 2003) 3188-3213 .
- [12] BERTHELOT, J.M., « Matériaux composites » ; *Comportement mécanique et analyse des structures*, 104(1996)640.
- [13] J.M.Berthelot, « Matériaux composite » ; *comportement mécanique et analyse des structures*, 104(1996)640.
- [14] J.M.Berthelot, « Matériaux composite » ; *comportement mécanique et analyse des structures*, 104(1996)640.
- [15] G. Wu, Y. Xie, E. Ou, L. Zhang, Y. Xiong, W. Xu, « Préparation, caractérisation et propriétés de l'argile / poly (styrène-butadiène-styrène) montmorillonite sodique contenant des cations ammonium quaternaire et des nanocomposites photoinitiateurs par exposition aux ultraviolets » ; *J of Applied Polymer Science*, 118(2010) 1675–1682.
- [16] D. Wang, J. Zhu, Q. Yao, C. A. Wilkie, « Une comparaison de diverses méthodes de préparation de polystyrène et de nanocomposites d'argile poly (méthacrylate de méthyle) » ; *J of Materials Chemistry*, 14 (9) (2002) 3837–3843.
- [17] R. Waché, M-H. Klopffer, E. Vinciguerra, S. Gonzalez, « formulation et Caractérisation de nanocomposites a matrice polyéthylène » ; *J.Matériaux* ,12 (2002) 1-4.
- [18] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, « Nanocomposites de silicate à couches de polymère: un aperçu » ; *J of Applied Clay Science*, 15 (1999) 11-29.
- [19] R. K. Bharadwaj, « Modélisation des propriétés de barrière des nanocomposites de silicate en couches de polymère » ; *Macromolecules*, 34 (2001) 9189–9192.
- [20] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, « Nanocomposites de silicate en couches de polymère » ; *Macromolecular Materials and Engineering*, 279(2000) 1-9.

- [21] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, « Structure et propriétés thermiques du polyol contenant du phosphore synthétisé à partir du cardanol » ; *Materials Science and Engineering*, R 163 (2009) 100–125.
- [22] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, « Un examen des nanocomposites de silicate en couches de polymère » ; *Progress in Polymer Science*, 33 (2008) 1119–1198.
- [23] A. A. Azee, K. Y. Rhé, S. J. Park, D. Hui, « Nanocomposites d'argile époxy - Traitement, propriétés et applications: un examen » ; *Composites: Part B*, 45 (2013) 308–320.
- [24] A. Illaik, « Synthesis and characterization of polymeric nanocomposites / layered Double hydroxydes (LDH) » ; Thèse de CNR. (2008) 18-34.
- [25] J. W. Cho, D. R. Paul, « Nanocomposites de nylon 6 par mélange en fusion » ; *Polymer*, 42(2001) 1083–1094.
- [26] Grim, R. E.; *Clay Mineralogy*, Mc Graw Hill, « Boron Fixation by Illites » ; *springer link* ,16(1968) 249–256.
- [27] A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui, « Nanocomposites d'argile époxy - Traitement, propriétés et applications: un examen » ; *Composites Part B* ,45 (2013) 308–320.
- [28] Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu, « Synthèse de nanocomposites polymère-montmorillonite par polymérisation intercalative in situ » ; *Nanotechnology* ,13 (2002) 549–553.
- [29] A. Panwar, V. Chouchary, D. K, « Sharma Revue les nanocomposites polystyrène / argile » ; *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30 (2011) 446–459.
- [30] A. Harrane, « SYNTHÈSE, ÉTUDE STRUCTURALE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ASSOCIÉES DE QUELQUES COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES » ; Thèse univ- d'oran, (2005) 25-28.
- [31] J-M. Gloaguen, J-M, «Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay Nanocomposites» *J. Polymer*, 13 (2001) 5841-5847.

- [32] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, « Cinétique de l'intercalation du polymère fondu » ; *Macromolécule*, 28 (1995) 8080-8085.
- [33] B.K.G. Theng, « Sensorimotor Rehabilitation: At the Crossroads of Basic and Clinical Sciences »; Elsevier Amsterdam, 218 (1979) 133-136.
- [34] D.J. Greenland, « Adsorption des alcools polyvinyliques par la montmorillonite » ; *J of Colloid Science*, 18 (1963) 647-664.
- [35] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, « Mélanges d'argile poly (alcool vinylique) et d'argile poly (oxyde d'éthylène) préparés en utilisant l'eau comme solvant » ; *J of Applied Polymer Science*, 66 (1997) 573-581.
- [36] X. Zaho, K. Urano, S. Ogasawara, « Adsorption de polyéthylène glycol à partir d'une solution aqueuse sur des argiles montmorillonites » ; *J of Colloid Polymer Science*, 267 (1989) 899-906.
- [37] J. Billingham, C. Breen, « Adsorption de la polyamine, de l'acide polyacrylique et du polyéthylène glycol sur la montmorillonite: une étude in situ avec ATR-FTIR » ; *J Yarwood. Vibration Spectroscopy*, 14 (1997) 19-34.
- [38] J. Billingham, C. Breen, « Adsorption de la polyamine, de l'acide polyacrylique et du polyéthylène glycol sur la montmorillonite: une étude in situ avec ATR-FTIR » ; *J Yarwood. Vibration Spectroscopy*, 14 (1997) 19-34.
- [39] R. Levy, C. W. Francis, « Adsorption intercouche de polyvinylpyrrolidone sur montmorillonite » ; *J of Colloid Interface Science*, 50 (1975) 442-450.
- [40] J. Wu, M. M. Lerner, « Caractérisation structurale, thermique et électrique des nanocomposites stratifiés dérivés de la montmorillonite de sodium et des polyéthers » ; *Chemical Materials*, 5 (1993) 835-838.
- [41] J-M. Gloaguen, J-M, « Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay Nanocomposites » *J. Polymer*, 13 (2001) 5841-5847.
- [42] Zhu, Z.K.; Yong, Y.; Yin, J.; Wang X.Y.; Ke, Y.C.; Qi, Z.N, « preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials » ; *J Appl. Polym. Sci*, 73(1999)2063-2068.

[43] Wang, S.; Long, C.; Wang, X.; Li, Q.; Z, « synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid Nano composites »; J. Appl. Polym. Sci, 69 (1998)1557-1561.

[44] Yong, Y.; Zhu, Z.K.; Yin, J.; Wang, X.Y.; Qi, Z.E, « preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods » ; polymer , 40 (1999)4407-4414.

[45] Yano, K.; Usuki, A.; Karauchi, T.; kamigaito, O, « synthesis and properties of polyimide –clay hybrid »; J. polym. Sci. Part A: Pol. Chem, 31 (1993)2493-2498.

[46] Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. « Synthesis and properties of polyimide –clay hybrid Films » ; J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem, 35 (1997)2289-2294.

[47] E. Manias, « Dynamique segmentaire des polymères dans des confinements nanoscopiques, sondée par des simulations de nanocomposites polymère / silicate en couches », Journal European Physical, 12 (2003) 159-165.

[48] S. S. Ray, M. Okamoto, « Nanocomposites polymère / silicate en couches: un examen de la préparation au traitement » ; Progress in Polymer Science, 28 (2003) 1539–1641.

[49] S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda, « Nouveaux nanocomposites polylactide / silicate en couches. 3. Matériaux biodégradables haute performance » ; Chemistry of Materials, 15 (2003) 1456–1465.

[50] G. H. Fredrickson, J. Bicerano, « Propriétés de barrière des composites de disques orientés » ; J of Chemical Physics ,110 (1999) 2181–2188.

[51] S. D. Burnside, E. P. Giannelis, « Synthèse et propriétés de nouveaux nanocomposites de poly (diméthylsiloxane) » ; Chemistry Materials ,7 (1995) 1597–1600

[52] J. Lange, Y. Wyser, « Innovations récentes dans les technologies de barrière pour les emballages en plastique - un examen » ; Revue Package Technology Science ,16 (2003) 149–158.

[53] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, « Synthèse et propriétés de l'hybride polyimide-argile » ; Journal of Polymer Science Chemistry, 31 (1993) 2493–2498.

[54] Hay, J.N and Shaw, S.J, J,” Nanocomposites: synthesis, structure, properties and New application opportunities Materials Research, 12(2009)1439-1516.

[55] Timothy J. Mason, John P. Larimer, «Applied son chemistry, the uses of Power ultrasound in chernistry and processing»; Wiley-VCH, ISBN, 30205(2002)3-527.

[56] K.S. Suslick, «The chemicals effects of ultrasound», J.Scientifia American, 260 (1989) 80-86.

[57] A. Henglein, D. Herburger, M. Gutierrez ,«Sonochemistry: some factors That determine the ability of a liquid ta cavitate in an ultrasonic field» ; J. Phys. Chem, 96(1992) 1126-1130.

[58] K.S. Suslick, «The chemicals effects of ultrasound», J.Scientifia American, 260 (1989) 80-86.

[59] K.S. Suslick, «The chemicals effects of ultrasound», J.Scientifia American, 260 (1989) 80-86.

[60] A. Henglein, D. Herburger, M. Gutierrez, «Sonochemistry: some factors that determine the ability of a liquid ta cavitate in an ultrasonic field»; J. Phys. Chem, 96(1992) 1126-1130.

[61] N. Kar dos, J. L. Luche, «Sonochemistry of carbohydrate compound»; Carbohydrate Research, 332(2001) 115-131.

[62] J. Einhom, C. Einhom, J.L. Luche, «Ultrasound in organic synthesis 18. Selective Oxymercuration via sonochemically in situ generated mercury salts»; J. Org. Chem, 54(19) (1989) 4479-4481.

[63] M. M. Mojtahedi, M. S. Abaee, M. Samianifard, A. Shamloo, M. Padyab, A. W. Mesbah, K. Harms, «Ultrasound mediation for efficient synthesis of monoarylidene

derivatives of homo- and heterocyclic ketones» ; Ultrasonic sonochemistry, 20 (3) (2013) 924-930.

[64] J. Noei, A. R. Khosropour, «Ultrasound-promoted a green proto col for the synthesis of 2, 4-diarylthiazoles under ambient temperature in [bmim] BF₄»; Ultrasonic sonochemistry, 16 (6) (2009) 711-717.

[65] J.-T. Li, W.-Z. Xu, G.-F. Chen, T.-S. Li, «Synthesis of 1, I-disubstituted-2, 6-diarylcyclohexane-4-ones catalyzed by KFlbasic Al₂O₃ under ultrasound»; ultrasonic sonochemistry, 12 (6) (2005) 473-476.

Chapitre III

*Techniques
expérimentales*

&

*Résultats et
discussions*

III.1. Introduction :

Depuis la première synthèse de permanganate de potassium (KMnO_4) à l'aide de pyrolusites minérales et de carbonate de potassium, la synthèse expérimentale de nanostructures de dioxyde de manganèse (MnO_2) et leur application à plusieurs disciplines scientifiques ont été largement entreprises [1]. Des plusieurs recherches ont montrés que les matières premières de KMnO_4 se sont avérées plus efficaces et polyvalentes que d'autres matières d'addition; par conséquent, ils ont été largement utilisés pour synthétiser une variété de nanomatériaux d'oxyde de manganèse, y compris les dioxydes de manganèse (MnO_2), les trioxydes (MnO_3), les tétraoxydes (MnO_4) et les nanomatériaux d'oxydes incorporés en métal [2-5].

Dans ce chapitre, des nanoparticules dioxyde de manganèse (MnO_2) ont été synthétisées par réduction sonochimique de KMnO_4 en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4) et un liquide ionique c'est 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate ($[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$) comme agent réducteur ainsi que comme agent directeur de structure sous température ambiante en peu de temps pour la préparation d'un nanocomposite, les produits obtenus ont été caractérisées par une diffraction des rayons X sur poudre (XRD). Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Après les caractérisations, les différents résultats mettant l'accent sur des expériences critiques pour déterminer les paramètres chimiques et physiques et les morphologies à l'échelle nanométrique.

III.2.Produits et réactifs :

Plusieurs réactifs et solvants chimiques sont utilisés en tous le long de notre travail, ils sont classent et organisés comme suit :

III.2.1. Acide sulfurique H_2SO_4 :

<i>Produit</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Masse molaire</i>	<i>Masse volumique</i>	<i>Producteur</i>
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,079 g/mol	1,83 g/cm ³	Sigma Aldrich

III.2.2. Permanganate de potassium ($KMnO_4$) :

<i>Produit</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Masse molaire</i>	<i>Masse volumique</i>	<i>Producteur</i>
Permanganate de potassium	$KMnO_4$	158,034 g/mol	171.7 J/mol	Sigma Aldrich

III.2.3. Produits introduits dans la préparation de liquide ionique 1-(hydroxyethyl)-3-Methylimidazolium sulfat ($[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$) :

Les réactifs utilisés dans cette étude sont: 1-méthylimidazol, 2-chloroéthanol, acétonitrile, Éther diéthylique (99 en poids.%, Acros) utilisé sans toute autre purification, H₂O déionisée

a été obtenu avec un déioniseur de résine échangeur d'ions Millipore.

III.3. Matériels de caractérisations :

Les matériels utilisés dans les caractérisations de notre produit synthétisé sont décrit comme suit :

III.3.1. Diffraction DRX :

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. 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. Dans le travail présent nous avons utilisé le diffractomètre DRX du laboratoire Mini Flex 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° ($\theta-2\theta$).

III.3.2. Spectromètre Infrarouge FTIR / ATR :

La spectroscopie FTIR convient très bien à l'analyse d'éléments organiques et de certains éléments inorganiques, car elle donne de l'information sur les liens chimiques et les structures moléculaires. En effet, chaque molécule absorbe la lumière infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques de ses modes vibrationnels. Une mesure du spectre infrarouge permet ensuite d'identifier la composition moléculaire pour différents types d'échantillons solides ou liquides. Le spectromètre (FT/IR-4600) est muni d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) type Pro One, pour faciliter l'analyse surtout pour les matériaux fortement absorbants et ne nécessite pas de préparation au préalable pour les échantillons. Ses caractéristiques sont:

- Analyse de toute sorte d'échantillons.
- Mesure directe sans dilution dans KBr.
- Petite masse pour l'analyse
- Reproductibilité de mesures
- Gamme spectrale 4000-400 cm^{-1}

III.3.3. Spectroscopie d'impédance

Cette technique se déroule en soumettant l'échantillon à un champ électrique, puis mesuré la réponse. Ce 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).

Les mesures diélectriques dans notre travail ont été réalisées avec un dispositif permettant de balayé une large gamme de fréquences (1KHz à 10 MHz) 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.

III.4. Mode opératoire :

Dans cette étude, nous avons synthétisé le MnO_2 , pas sous forme d'un matériau massif, mais plutôt des nanoparticules de MnO_2 . Dans d'autre part, on a présenté aussi une méthode de synthèse d'un nanocomposite de $[(MnO_2/NPs) + \text{liquide ionique}]$, ici aussi la synthèse se déroule avec la sonication et avec les mêmes réactifs de synthèse de nanoparticules de MnO_2 , en utilisant un liquide ionique comme une matrice, et c'est 1-(hydroxyethyl)-3- methylimidazolium sulfate ($[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$). 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.

III.4.1. Préparation de $KMnO_4$:

Le permanganate de potassium ($KMnO_4$) est un oxydant particulièrement puissant. Il se présente sous la forme de cristaux violets composés d'ions potassium, K^+ , et d'ions permanganate MnO_4^- , Il est inodore et son goût est amer. Le permanganate de potassium ($KMnO_4$) concentré utilisé de notre travail été préparé en laboratoire synthèse et catalyse université de Tiaret. La solution de permanganate de potassium est préparée à partir d'un solide dont :

La masse molaire est $M_{KMnO_4}=158 \text{ g.mol}^{-1}$.

Un volume 200ml.

Une concentration de 2M.

Pour cela, la masse $KMnO_4$ pesée, est calculé par la formule (1) :

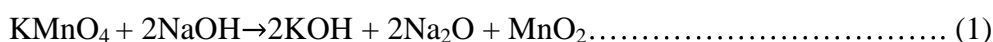
$$m_{KMnO_4} = C \times V \times M \dots \dots \dots (1)$$

$$m_{KMnO_4} = 2 \times 200 \times 10^{-3} \times 158 = 63.2g$$

C-à-dire : dans une fiole jaugée de 500 ml, on dissoudre une masse de 63.2g de KMnO_4 Solide dans un volume de 200ml d'eau distillée.

III.4.2. Synthèse des MnO_2 /NPs en milieu acide (H_2SO_4) :

Pour la synthèse de MnO_2 nanoparticules (MnO_2 /NPs) on utilise la méthode dite « sono chimie». Cette méthode a été utilisée et développée la 1ère fois par B.Gnana & S. Raja [6]. Nous avons synthétisé des nanoparticules dioxyde de manganèse (MnO_2), avec une méthode décrite dans la littérature [7-13]. Un volume de 50 ml d'une solution d'hydroxyde sodium (NaOH ; 1M) versé goutte à goutte sous agitation constante (100 rpm) sur un volume (200ml; 1M) de permanganate de potassium (KMnO_4) jusqu'à ce que le pH de la solution atteigne la valeur 9, après 2 h (réaction 1).



Puis on ajoute un volume de 20ml d'une solution acide sulfurique (H_2SO_4) à la première solution ($\text{NaOH} + \text{KMnO}_4$) à température ambiante avec ultrasonication qui dure 30 minutes. Au bout de 20 minutes, un précipité de couleur brune s'est formé. Ensuite, le précipité a été filtré, lavé dans de l'eau distillé à plusieurs reprises plusieurs fois, suivi par un lavage à l'éthanol trois fois et séché dans l'étuve pendant 24 h à 70 ° C.

III.4.3. Synthèse de liquide ionique :

Toutefois, malgré le fait que les liquides ioniques soient disponibles commercialement, ils ont été tout de même synthétisés, puisque cela comportait des coûts moins élevés que l'achat du produit. Dans cette étude, le liquide ionique synthétisé à base d'imidazolium c'est 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate ($[\text{EtOHMIM}^+] [\text{HSO}_4^-]$), cette synthèse a tout d'abord été proposées par Dr. monsieur CHAKEUR Yacine dans le laboratoire synthèse et catalyse (université de Tiaret) mais elle a été améliorée et modifiée dans le laboratoire du Professeur Villemin D. à l'ENSCM Caen [14].

III.4.4. Synthèse des MnO_2 /NPs en milieu Liquide ionique ($[\text{EtOHMIM}^+] [\text{HSO}_4^-]$) :

Avec la même méthode précédente (Synthèse des MnO_2 /NPs en milieu acide (H_2SO_4 l), mais cette fois, Un volume 5ml de 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate ($[\text{EtOHMIM}^+] [\text{HSO}_4^-]$) a été ajouté à un volume 20ml de KMnO_4 (2M) sous

agitation constante (100 rpm) pendant 20min pour assurer l'homogénéité du mélange (KMnO_4 + liquide ionique). Puis le mélange a été traité avec ultrason cation à température ambiante qui dure 2h jusqu'à la couleur du mélange transformé en couleur brun foncé. Après une nuit de report, le précipité brun de MnO_2 a été filtré sous vide et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée et ensuite, 2-3 fois avec de l'éthanol et de l'acétone.

III.5. Résultats et discussions :

Les poudres de dioxyde de manganèse (MnO_2) étudié ont été synthétisées par la sono chimie dans deux milieux réactifs, un milieu acide (H_2SO_4) et dans un liquide ionique ($[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$). Par la suite, on a étudié l'influence de ces deux milieux sur la formation, taille et sur la réactivité des nanoparticules de MnO_2 .

III.5.1. Caractérisation structurale par DRX des nanoparticules de MnO_2 synthétisées en Milieu acide (H_2SO_4):

Pour découvrir la cristallinité du produit MnO_2 préparé en milieu acide sulfurique (H_2SO_4), une analyse XRD a été entreprise, et le modèle XRD résultant est montré sur la figure III.1. D'après les diffractogrammes, le modèle DRX du MnO_2 préparé montre des positions de pics larges à des valeurs situés à $2\theta \approx 12.6^\circ$, $40,6^\circ$ et 74° ont été confirmés comme étant MnO_2 [6]. Toutes les réflexions ci-dessus peuvent être indexées sur les plans cristallins correspondants ((hkl) (001), (111) et (005)) [15,16]. Les signaux de pic faibles observés dans le diagramme XRD suggèrent que l'échantillon est dans un état peu cristallin avec seulement une forme cristalline à courte portée [17]. La structure cristalline de cet oxyde dans le cas de la synthèse par voie sono chimie dans le milieu acide sulfurique, semble être la même quelles que soit la température, la durée de synthèse et la concentration initiale de l'acide. Le faible degré de cristallinité de l'échantillon de MnO_2 peut être attribué à la réaction redox rapide permanganate pendant l'irradiation par ultrasons.

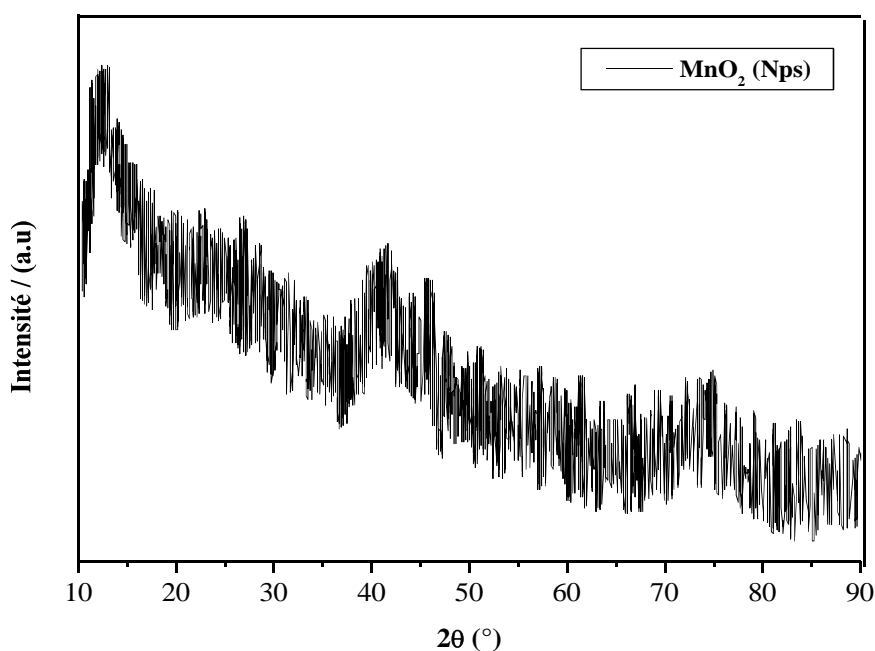


Fig.III.1. Le diffractogramme DRX de nanoparticules MnO₂ (NPs) préparées par sonochimie

Comme la vitesse de réaction était élevée, provoquant la formation d'un grand nombre de noyaux en très peu de temps et laissant les cristaux croître de manière inadéquate, le produit obtenu était donc peu cristallin [18]. On peut voir que les deux pics de diffraction élargis (14-34 et 45-72 comptes de surface) sont une forte indication des nanocristaux dans le MnO₂ [19,20] et la taille moyenne des particules peut être estimée en utilisant l'équation de Scherer, exprimée par l'équation (2) comme suit:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \times \cos \theta} \dots \dots \dots (2)$$

Où :

D : est la taille moyenne des particules (nm).

L : est la longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm)

θ: est l'angle au maximum du pic.

β: est la largeur du pic à mi-hauteur (pic FWHM).

Les tailles moyennes calculées en fonction des pics de diffraction de (111) et (005) se sont avérées être de 2,8 et 4,4 nm, respectivement.

III.5.2. Caractérisation structurale par DRX nanocomposite ($MnO_2 + [EtOHMIM^+][HSO_4^-]$):

La figure III.2 représente les diffractogrammes DRX MnO_2 (NPs) + $[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$ liquide ionique nanocomposite préparés avec sonication. Dans la figure III.2 et pour les diffractogrammes (a), d'après la littérature, les pics, à $2\theta = 15.8^\circ, 17.9^\circ, 29.4^\circ, 32.6^\circ, 34.2^\circ, 37.2^\circ, 45.3^\circ, 52.6^\circ, 59.7^\circ, 61.6^\circ, 67.2^\circ, 74.1^\circ$ ne peuvent pas être attribués aux nanoparticules de MnO_2 , mais ils représentent des impuretés (autres complexes formés durant la réaction).

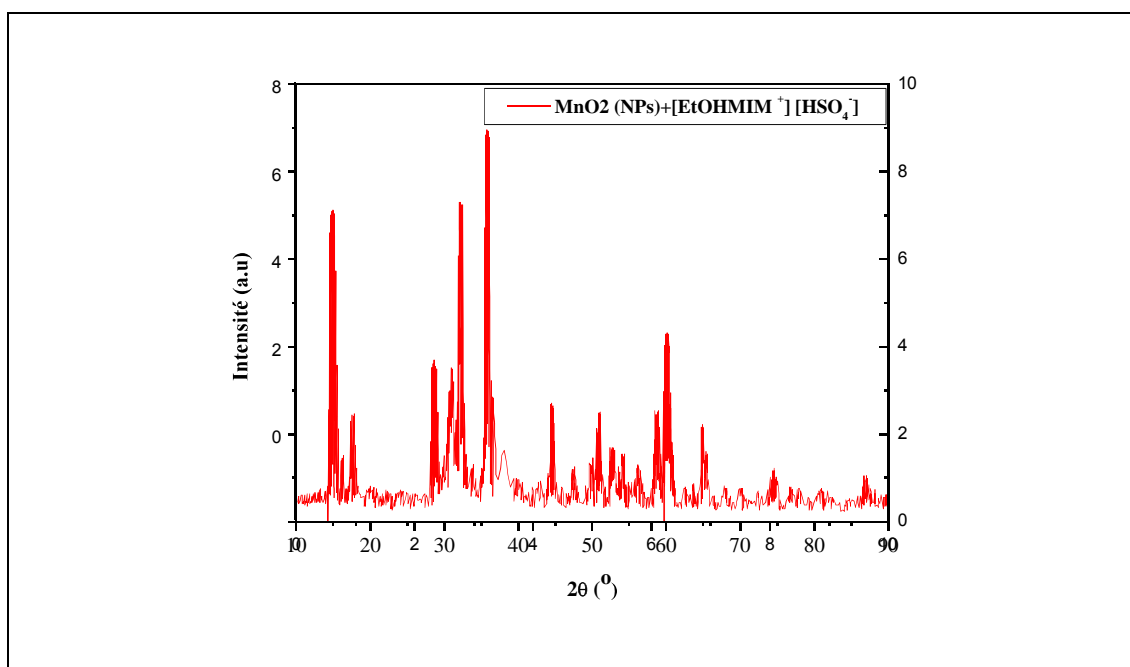


Fig.III.2. Le diffractogramme DRX $MnO_2 + [EtOHMIM^+][HSO_4^-]$ nanocomposite préparées par sonochimie.

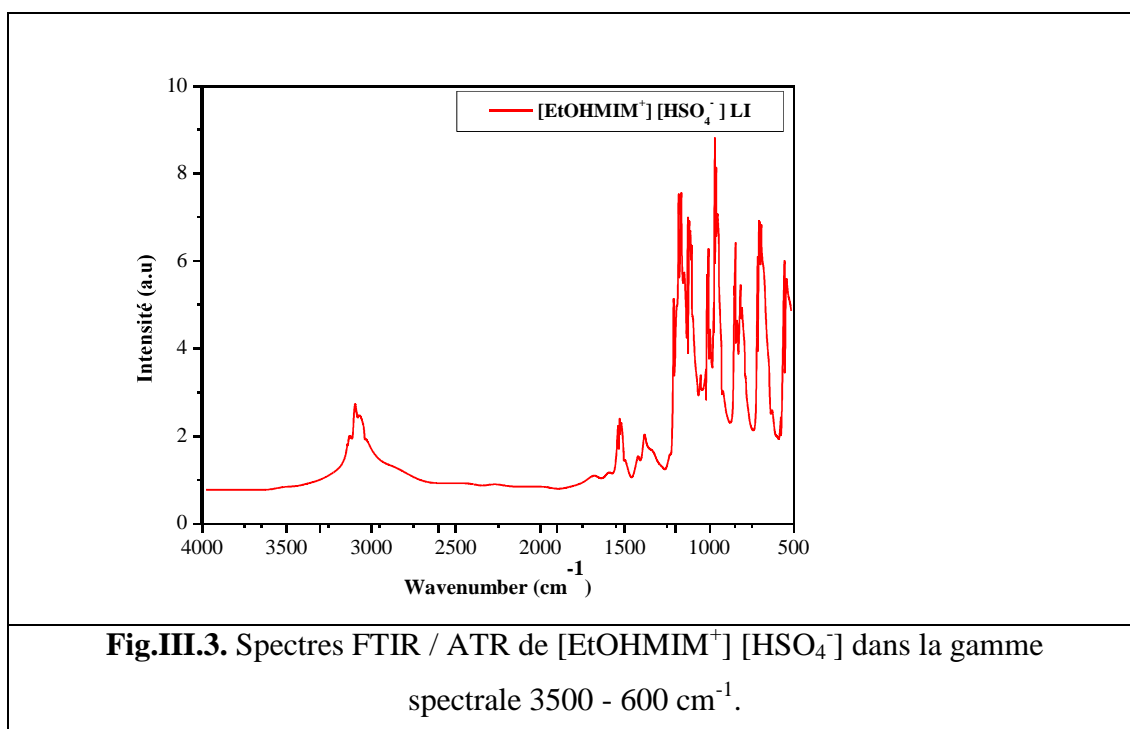
Donc la taille moyenne des nanoparticules de MnO_2 préparés avec le liquide ionique est très petite devant celle des nanoparticules de MnO_2 préparés sans liquide ionique, ce qui montre que le liquide ionique stabilise les nanoparticules, c'est-à-dire il les empêche à s'agglomérer, pour enfin en garder 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 MnO_2 et que le liquide ionique aide à obtenir du MnO_2 d'une bonne pureté. Et ici, on a montré que le

liquide ionique stabilise les nanoparticules. Ce qui fait que l'utilisation de l'irradiation ultrasonore associée au liquide ionique comme milieu réactif pour la synthèse de nanoparticules de MnO_2 , pourra donner de bons résultats.

Les trois premiers pics sont intenses et le plus intense de tous est le pic à $2\theta = 37.2^\circ$. Qui veut dire que le taux de ces impuretés, dans l'échantillon de (MnO_2/NPs) seuls, est élevé.

III.5.3. Spectres FTIR / ATR de liquides ioniques: de 1- (hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium sulfate [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻]:

Les spectres FTIR / ATR [4000-600 cm^{-1}] de 1- (hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium sulfate [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻] sont illustrés sur la figure III.3. Les spectres ont été normalisés sur le mode à 620 cm^{-1} . Les attributions des modes observés dans cette région spectrale ont été discutées dans les littératures [14]. Toutes les valeurs de pic rapportées étaient basées sur la hauteur de pic maximale des spectres non ajustés. L'ajustement de courbe et les valeurs de fréquence ajustées étiquetées ont été effectués selon Bresson et al. [21]. alors que pour [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻] les modes semblent plus intenses dans la gamme spectrale 1300-600 cm^{-1} . Les spectres normalisés sur le mode à 1175 cm^{-1} , on observe de nombreuses différences de comportement vibrationnel selon le choix de l'anion.



III.5.3.a. Spectres FTIR / ATR des nanoparticules de MnO₂(NPs) :

Les spectres FT-IR des nanoparticules de MnO₂ sont illustrés à la figure III.3. Les oxydes et hydroxydes de nanoparticules métalliques donnent généralement un pic d'absorption dans la région d'empreinte digitale, c'est-à-dire en dessous de la longueur d'onde de 1000 nm résultant de vibrations inter-atomiques. Ici, la bande à 527 cm⁻¹ pourrait être attribuée au mode de vibrations d'étirement Mn – O dans l'octaédrique MnO₆ [22]. D'après les résultats ci-dessus, il a été conclu que le nanomatériau synthétisé était de l'oxyde de manganèse. La bande à 3428 cm⁻¹ doit être attribuée à la vibration d'étirement –OH dans la pastille KBr, et la bande à 1630 cm⁻¹ est généralement liée à l'interaction de –OH avec les atomes de Mn.

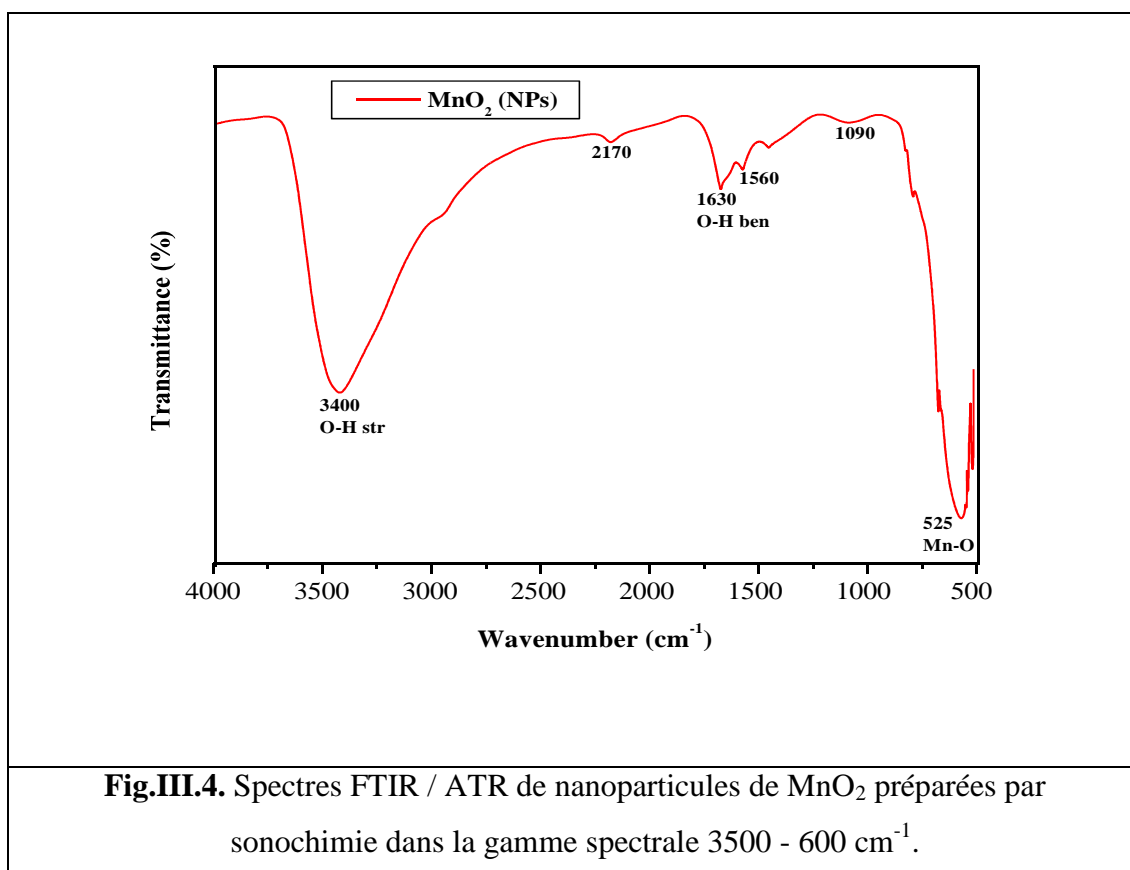
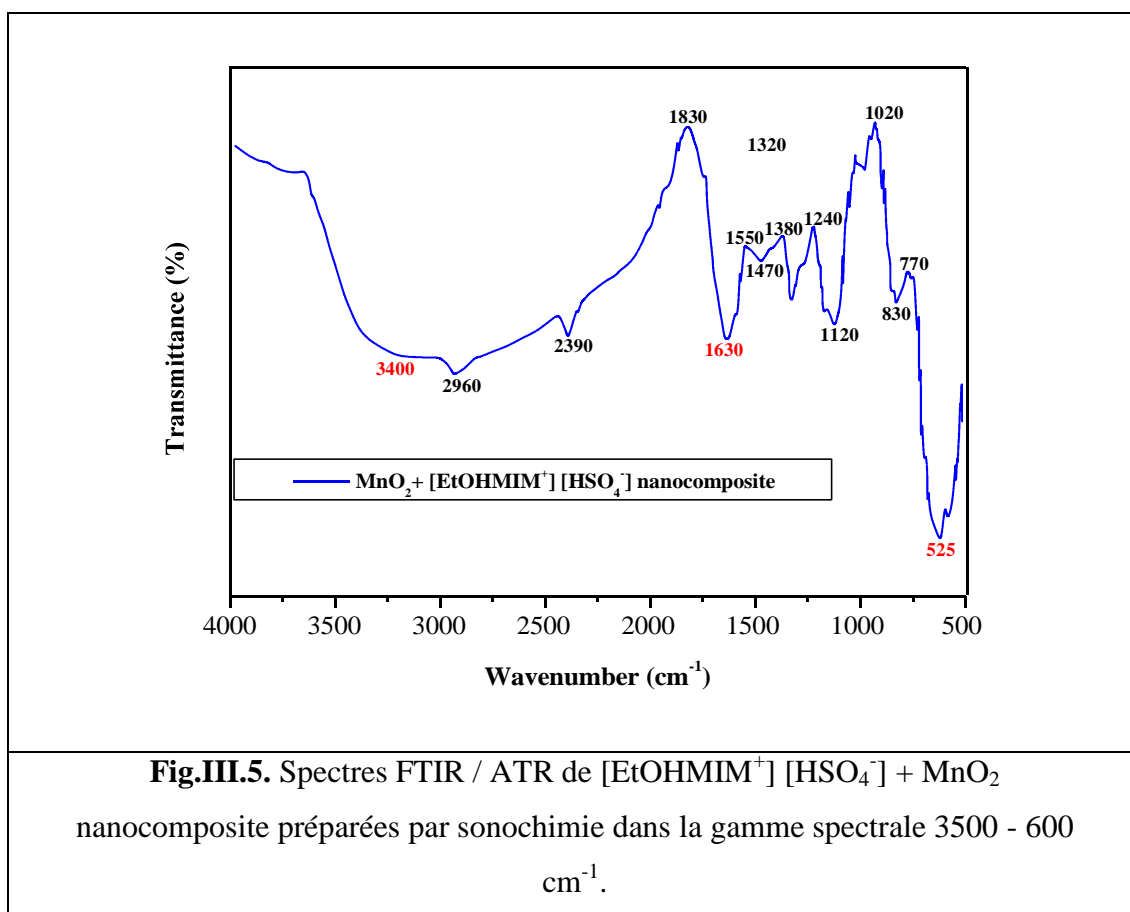


Fig.III.4. Spectres FTIR / ATR de nanoparticules de MnO₂ préparées par sonochimie dans la gamme spectrale 3500 - 600 cm⁻¹.

III.5.3.b. Spectres FTIR / ATR de MnO₂ + [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻] nanocomposite:

Les spectres FT-IR de MnO₂ + [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻] nanocomposite est représenté sur la figure III.5. Les groupes fonctionnels et les informations chimiques existant dans le nanocomposite sont divulgués à partir des spectres FT-IR. Les pics impliquant le carbone et l'oxygène, le pic alcoxy (C-O) à 1054 cm⁻¹ et le pic époxy à 1221 cm⁻¹ ont été observés dans les spectres IR. Les pics à 1624 cm⁻¹ et 1725 cm⁻¹ peuvent être attribués à des vibrations respectivement en aromatique (C = O) et carboxyle / carboxy (C = O). Un pic d'absorption fort et large à 3400 cm⁻¹ est attribué à la vibration d'étirement O-H causée par des molécules d'eau résiduelles dans le nanocomposite. Les pics à 1060, 875, 850, 630 et 560 cm⁻¹ correspondant à Mn = O vibration d'étirement, flexion Mn-O-H, MnO₂ tétraédrique, Vibration Mn-O dans les environnements octaédriques et Mn-O-Mn des liaisons sont observées dans les composites MnO₂ / SEG [23]. Les pics de 1375 – 1310 cm⁻¹ sont attribués à la vibration d'étirement C-O liphatique. Les fonctionnalités chimiques du MnO₂ rendu composite par méthode sonochimie avec liquide ionique et par réduction chimique (KMnO₄) résiduelle



III.6. Etude des Propriétés diélectriques du nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$.

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. Avec un LCR-meter (INSTEK LCR-821) nous avons réalisé des mesures diélectriques, sur nos échantillons, on 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 $T = 298 \text{ K}$ et la deuxième série est réalisée en balayant la température dans une gamme de 303 K à 333 K et avec un pas de 10 K, cela pour trois différentes fréquences.

On a vu au précédemment, que si on utilise le liquide ionique, comme milieu réactionnel pour la synthèse des MnO_2 (NPs), il va certainement réduire leurs tailles, et on obtiendra, donc, des NPs avec des tailles critiques dispersées dans ce liquide ionique.

Dans cette partie on va essayer d'étudier les réponses de nano composite de $MnO_2 + [EtOHMIM^+][HSO_4^-]$ sous l'effet d'un champ électrique alternatif.

III.6.1. Préparation des pastilles:

Les pastilles sont préparées à l'aide d'une pastilleuse hydrostatique uni axiale sous forme cylindrique de diamètre 13 mm et d'épaisseur d'environ 2 mm Pendant la préparation des pastilles nous avons trouvé des difficultés à cause de l'apparition des fissures sur les pastilles. Pour éviter ce problème nous avons utilisé un liant organique (blanc d'œuf) [24].

III.6.2. calcul de la permittivité relative (ϵ_r) et de l'angle de perte ($tg(\delta)$):

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un RLC mètre en fonction de la température en mesurant la capacité du condensateur correspondant à la pastille. Le constant diélectrique a été déterminé à l'aide de la relation :

$$C = \frac{\epsilon \times e}{S} \dots\dots\dots(1)$$

S: air de l'armature du condensateur correspondant à la pastille

e: épaisseur de la pastille

La permittivité relative est calculée par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \dots\dots\dots(2)$$

Avec $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} (F.m)$

L'angle de perte diélectrique $tg(\delta)$ est donné directement par. $Tan(\delta) = \epsilon_2/\epsilon_1$

III.7. Mesure des grandeurs diélectriques nano composite $MnO_2 + [EtOHMIM^+][HSO_4^-]$:

III.7.1. Variation de la partie réelle du constant diélectrique (ϵ') avec la fréquence

La variation de la partie réelle de la constante diélectrique (ϵ') avec la fréquence pour différentes températures (par exemple 298, 303, 333 K) est présentée sur la figure III.6.

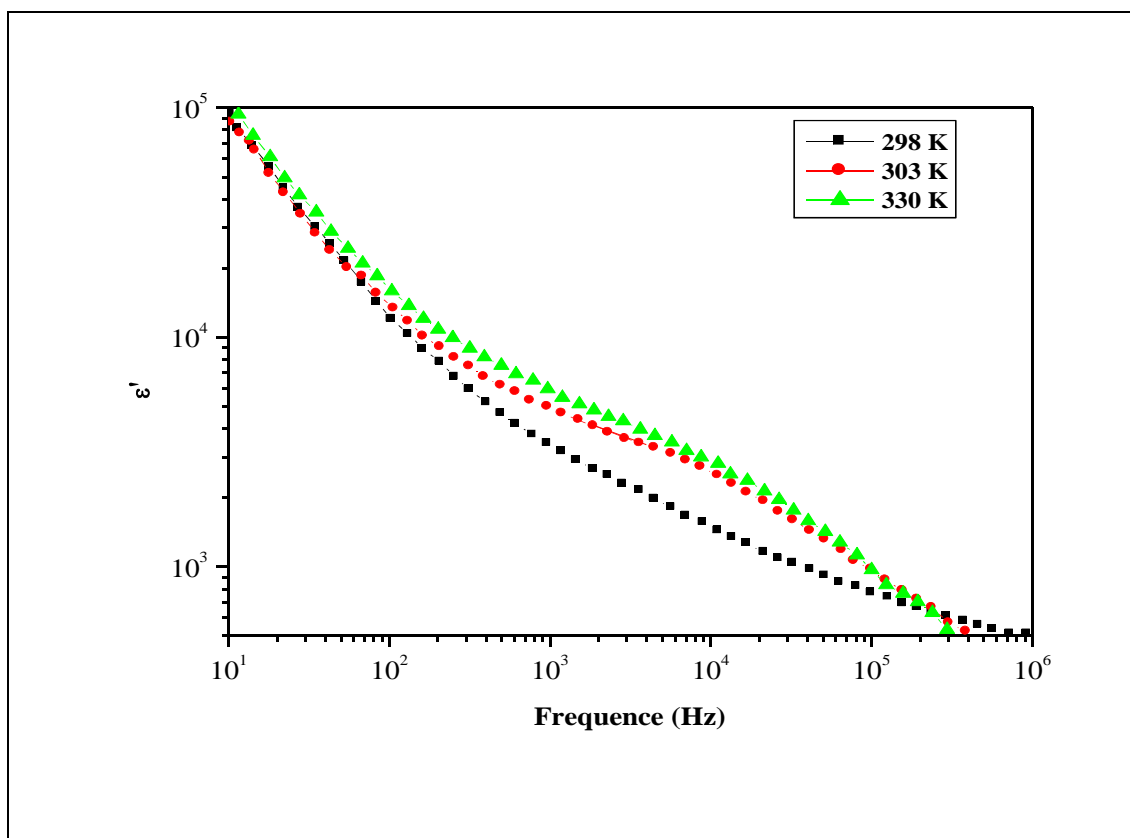


Fig.III.6 : Variation de la partie réelle de la constante diélectrique (ϵ') avec la fréquence du nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$.

Une diminution de la partie réelle de la constante diélectrique avec une fréquence croissante est observée en raison de l'extermination de la polarisation atomique et électronique à basse fréquence [25]. Les valeurs élevées de la constante diélectrique à basse fréquence peuvent également être expliquées sur la base de la polarisation de la charge d'espace. (IE.) Aux basses fréquences, la valeur élevée de la constante diélectrique (ϵ') est due à la contribution du porteur de charge accumulé à l'interface de l'électrode et du nanocomposite [26]. Cependant, à haute fréquence, la valeur de la constante diélectrique est faible. Cela est dû à une forte inversion périodique du champ et à la limitation de la source de perte diélectrique (vibration ionique uniquement) [27].

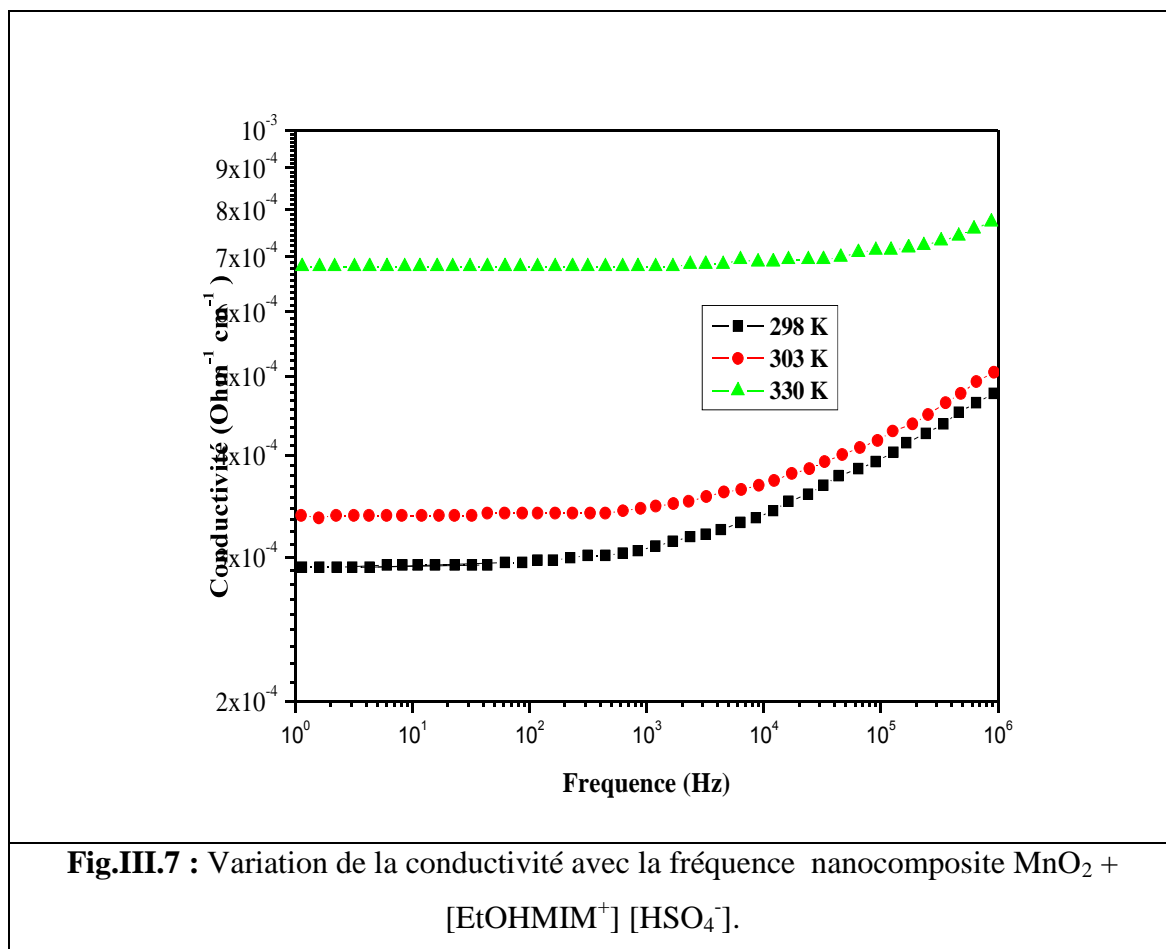
Les valeurs de la constante diélectrique et de la résistivité de notre nanocomposite sont clairement indiquées dans le tableau III.1 et tableau III.2 comme montrent ci-dessous.

Fréquences (Hz)	Constante diélectrique (ϵ')		
	298 K	303 K	333 K
1 K	7219	5938	3907
10 K	3469	3079	1710
100 K	1026	1029	800
1 M	314	339	477

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres de la constante diélectriques (ϵ') pour le nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ à différentes températures.

III.7.2. Variation de la conductivité avec la fréquence :

La représentation de la conductivité est la représentation la plus importante pour relier la mesure macroscopique au mouvement microscopique des porteurs de charge [29]. La figure III. Montre la variation de la conductivité avec la fréquence à quelques températures élevées.



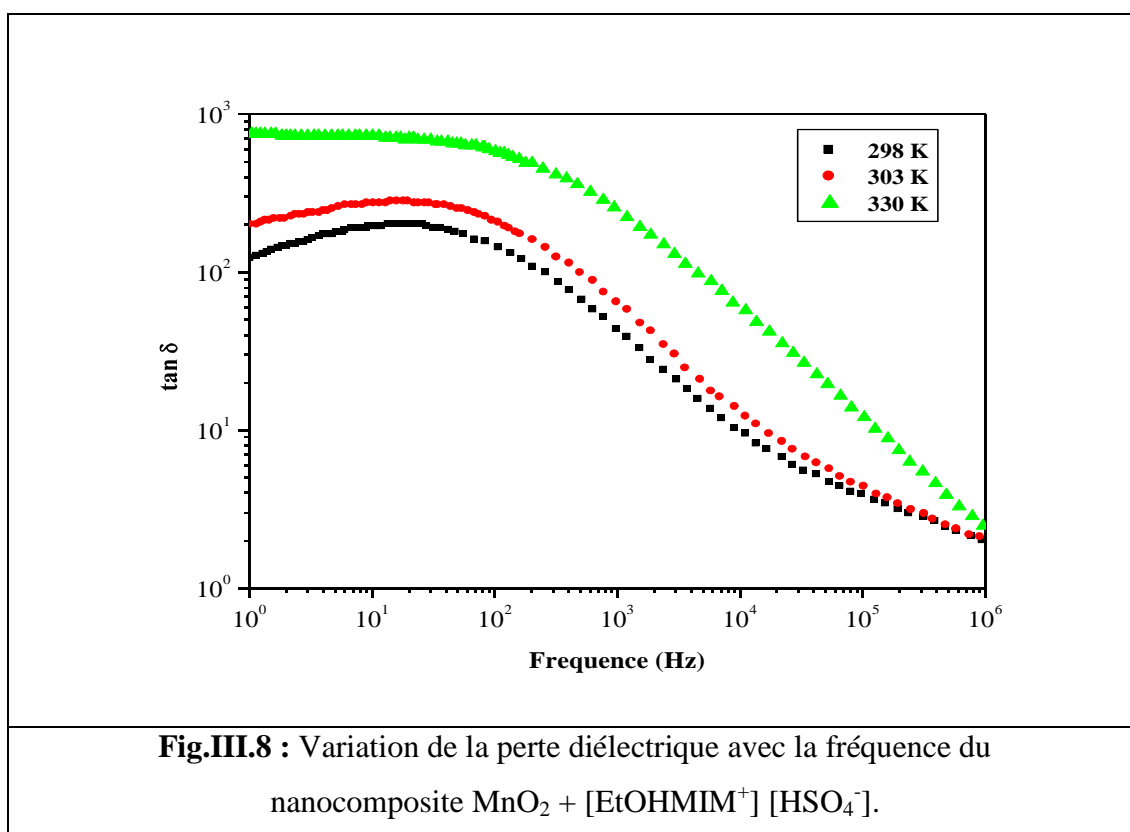
On observe que le comportement indépendant de la fréquence avec la conductivité du nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ typique est un plateau en dessous de 10 KHz, mais il devient sensible dans la région de haute fréquence, qui est généralement connue sous le nom de fréquence de saut. En outre, la conductivité augmente avec l'augmentation de la température, ce qui est la propriété caractéristique d'un matériau semi-conducteur. La conductivité du nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ est déterminée à l'aide d'études diélectriques à large bande se situant dans la plage des semi-conducteurs et est présentée dans le tableau 1.

Fréquences (Hz)	Conductivité ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		
	298 K	303 K	333 K
1 K	1.74×10^{-4}	2.11×10^{-4}	5.79×10^{-4}
10 K	1.84×10^{-4}	2.17×10^{-4}	5.82×10^{-4}
100 K	2.39×10^{-4}	2.62×10^{-4}	6.02×10^{-4}
1 M	3.44×10^{-4}	3.77×10^{-4}	6.87×10^{-4}

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres de la conductivité pour le nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ à différentes températures.

III.7.3. Variation de la perte diélectrique avec la fréquence :

La figure III.7 montre la variation de la perte diélectrique avec la fréquence à différentes températures.



On observe que la perte diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence et augmente avec l'augmentation de la température. En outre, on remarque qu'une augmentation considérable de $\tan\delta$ avec une fréquence inférieure à 100 Hz, un tel

comportement peut être attribuée à la polarisation de la charge d'espace. Comme on sait que la tangente de perte diélectrique implique la capacité de polarisation du matériau nanocomposite sous champ électromagnétique externe, tous les atomes du nanocomposite fabriquées en $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ seront polarisés sous champ magnétique externe, ce qui entraînera une augmentation de la tangente de perte diélectrique du matériau à différentes températures [28]. Les différents résultats pour le calcul de la perte diélectrique en chaque fréquence ont été résumés dans le tableau III.4 :

Fréquences (Hz)	Perte diélectrique ($\tan \delta$)		
	298 K	303 K	333 K
1 K	42.84	63.41	264.00
10 K	10.14	13.47	65.01
100 K	3.82	4.18	12.35
1 M	1.93	1.96	2.54

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres de la perte diélectriques ($\tan \delta$) pour le nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ à différentes températures.

III.7.4.Effet de la température sur la permittivité diélectriques de nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$:

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 semi-conducteur 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 semi-conducteur intrinsèque augmente avec la température.

Les résultats obtenus dans la figure III.8 montrent une évolution la variation de la permittivité relative en fonction de la température) pour le nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$.

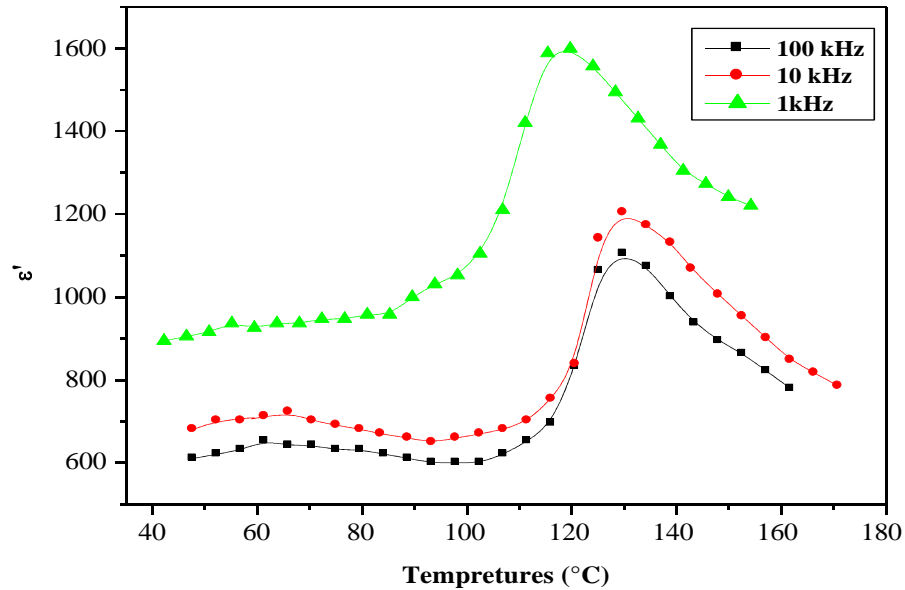
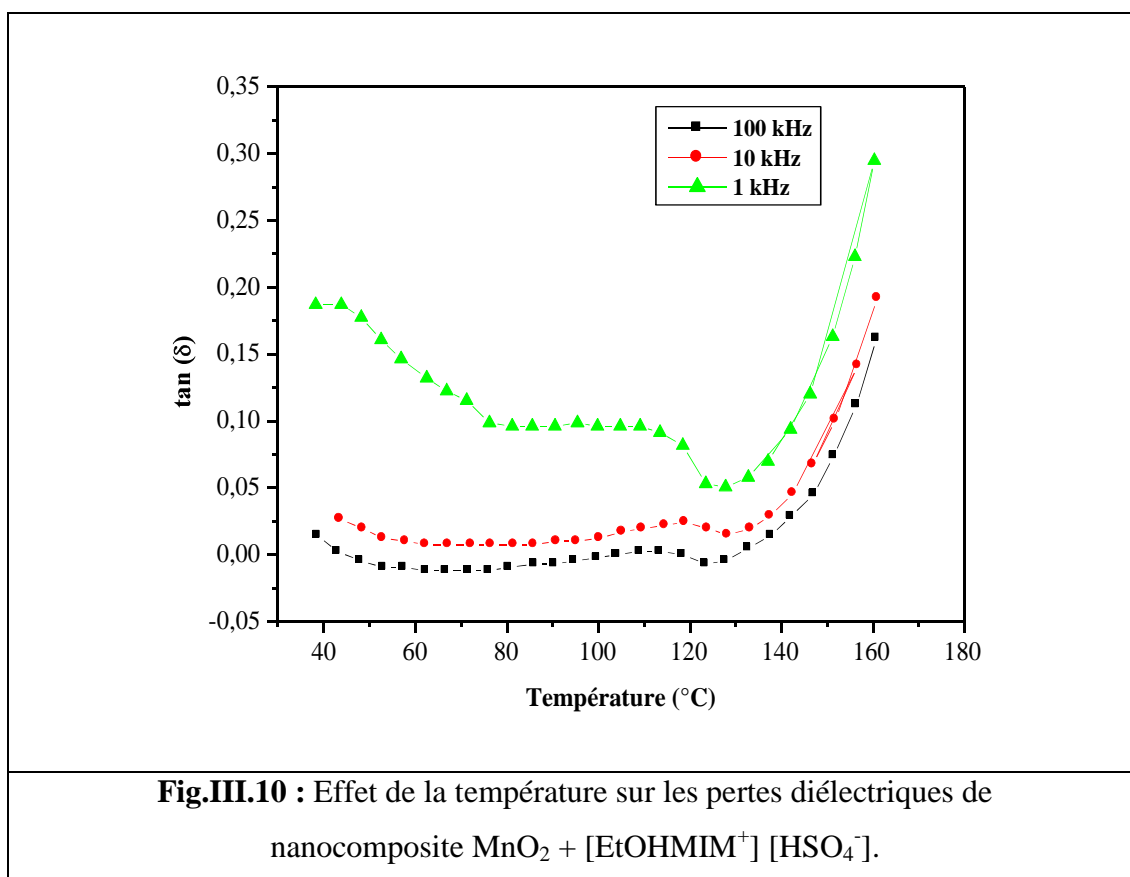


Fig.III.9 : Effet de la température sur la permittivité diélectrique de nanocomposite $MnO_2 + [EtOHMIM^+] [HSO_4^-]$

Le produit obtenu à montre que la permittivité relative de nanocomposite $MnO_2 + [EtOHMIM^+] [HSO_4^-]$ diminue en fonction de la température. Ce résultat traduit probablement l'effet prépondérant de la taille de grains sur celui de la densification. Il faut remarquer que les valeurs obtenus dans notre cas sont comparables à celle obtenus par Arlet et al [29] sur des échantillons dont la taille de grains et de l'ordre de $60 \mu m$. Nous pouvons remarquer, enfin, que l'effet de taille de grains est plus manifeste entre $120^\circ C$ et $140^\circ C$.

III.7.5.Effet de la température sur les pertes diélectriques de nanocomposite $MnO_2 + [EtOHMIM^+] [HSO_4^-]$:

La figure III.9 : représentent la variation des pertes diélectriques en fonction de la température dans nanocomposite $MnO_2 + [EtOHMIM^+] [HSO_4^-]$.



Les valeurs obtenues dans notre cas sont assez comparables à celles obtenues par Seridi [30]. Pour les trois fréquences considérées, le coefficient de perte varie peu en fonction de la température dans le domaine ferroélectrique (de 0.15 à 0.25) mais augmente de façon notable au faible fréquence. Remarquons, par ailleurs, que le coefficient de perte évolue dans le même sens que la densité, résultat qui démontre le rôle de la porosité résiduelle dans la résistivité électrique de ce matériau nanocomposite. On remarque ainsi que les pertes évoluent peu dans le domaine ferroélectrique mais qu'elles augmentent de façon sensible dans le domaine paraélectrique.

III.8.Conclusion :

À partir de cette étude sur le nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+] [\text{HSO}_4^-]$, les informations retirées ont été très utiles en l'optimisation d'un paramètre expérimental très important qui influence beaucoup la qualité de nanocomposite qui est le milieu réactionnel.

La méthode dite « la sonochimie » représente un autre paramètre que nous avons testé son importance en comparant deux diffractogrammes DRX ; l'un est celui de

l'échantillon de nanoparticules MnO_2 synthétisé par cette méthode en milieu acide sulfurique (H_2SO_4) et l'autre c'est pour le nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$, nous avons démontré ainsi que la sonication a un effet considérable sur la formation des nanoparticules de MnO_2 .

La taille moyenne des particules se sont avérées être de 2,8 et 4,4 nm, respectivement.

L'analyse FTIR a confirmé la présence des groupes fonctionnels et elle indique que la passivation de surface est fortement influencée par l'introduction du liquide ionique 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate ($[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$).

Des études diélectriques en fonction de la fréquence ont révélé que le nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ synthétisé par la sonochimie est de nature semi-conducteur. 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, cela implique que les molécules constituant ce nanocomposite ont des structures asymétriques, donc ils possèdent des moments dipolaires permanents. C'est 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 le nanocomposite $\text{MnO}_2 + [\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ se comporte, aux hautes températures, comme un bon conducteur et pour les températures basses il se comporte comme un semiconducteur.

Références bibliographiques :

- [1] A.Khalid, M.Ahmed, « Exploitation of KMnO_4 material as precursors for the fabrication of manganese oxide nanomaterials »;. J of Taibah University for Science, 10(2016) 412-429.
- [2] Z. Chen, Z. Jiao, D. Pan, Z. Li, M. Wu, C.H. Shek, C.M.L. Wu, J.K.L. Lai, « Recent advances in manganese oxide nanocrystals fabrication characterization and microstructure » ; Chem. Rev, 112 (2012) 3833–3855.
- [3] A.J. Zarur, J.Y. Ying, « Reverse micro emulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion »; Nature, 403 (2000) 65–67.
- [4] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, « Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes » ; Chem. Rev, 105 (2005) 1025–1102.
- [5] L. Wang, J.S. Yin, W.D. Mo, Z.J. Zhang, « In-situ analysis of valence conversion in transition metal oxides using electron energy loss spectroscopy » ; J Phys. Chem. B , 101 (1997) 6793–6798.
- [6] M.Asirib Abdullah , H.QustibJerry J.WucSambandam Anandan ,panelBalasubramaniam Gnana Sundara Raja Abdullah , « Son chemically synthesized MnO_2 nanoparticles as electrode material for supercapacitors » ; Author links open overlay, 21 (2014) 1933-1938.
- [7] Y. Chen, C. Liu, F. Li, H. Cheng, « Préparation de nanorods et de nanoneedles α - MnO_2 monocristallins à partir d'une solution aqueuse » ; J Alloys Compd. ,397 (2005) 282.
- [8] X. Zhang, Y. Duan, H. Guan, S. Liu, B. Wen, « Effet du dopage MnO_2 sur les propriétés magnétiques de la ferrite de baryum de type M » ; J. Magn. Magn. Mater. 311 (2007) 507.
- [9] C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, Y. Zeng, « Propriétés électrochimiques du dioxyde de manganèse hydraté nanométrique synthétisé par une méthode de microémulsion autoréactive » ; J Power Sources, 180 (2008) 664.

- [10] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, « Synthèse à température ambiante assistée par alcool de différents oxydes de manganèse nanostructures et de leurs propriétés de pseudo capacité dans un électrolyte neutre » ; Chem. Phys. Lett, 453 (2008) 242.
- [11] A. Yuan, X. Wang, Y. Wang, J. Hu, « Caractéristiques texturales et capacitives des nanocristaux de MnO₂ dérivés d'une nouvelle voie de réaction solide » ; Electrochim. Acta, 54 (2009) 1021.
- [12] A. Zolfaghari, F. Ataherian, M. Ghaemi, A. Gholami, « Comportement capacitif du MnO₂ nanostructuré préparé par la méthode de sonochimie » ; Electrochim. Acta ,52 (2007) 2806.
- [13] D. Yan, P. Yan, S. Cheng, J.T. Chen, R.F. Zhuo, J.J. Feng, G.A. Zhang, « Investigation XPS de nanosystèmes MnO₂ dopés F fabriqués par CVD assistée par plasma » ; Cryst. Growth Des, 9 (2009) 218.
- [14] Yassine Chaker a, b, Hocine Iikti a, Mansour Debdab b, Taqiyeddine Moumene b, El Habib Belarbi b, Anne Wadouachi c, Ouissam Abbas d, Brahim Khelifa e, Serge Bresson, « Synthèses and caractérisation of 1-(hydroxyethyl)-3- methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids » ; J of Molecular Structure 1113 (2016) 182-190.
- [15]. S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, Y. Zhu, « Effect of phase structure of MnO₂ Nanorod catalyst on the activity for CO oxidation »; J Phys. Chem, C 112 (2008)5307–5315.
- [16]. Y. Huang, Y. Lin, W. Li, « Controllable syntheses of α and γ -MnO₂ as cathode catalysts for zinc-air battery »; Electrochim. Acta ,99 (2013) 161–165.
- [17] J. K. Chang and W. T. Tsai, Caractérisation des matériaux et performances électrochimiques des électrodes en oxyde de manganèse hydraté à utiliser dans les Pseudocondensateurs électrochimiques » ; J Electrochem. Soc, 150 (2003) 1333.
- [18] J. Chen, Zhu, Q. Han, Z. Zheng, Y. Yang and X. Wang, « Synthèse à forme contrôlée

De MnO₂ unidimensionnel via une procédure de précipitation rapide facile et ses propriétés

Électrochimiques » ; Cryst. Growth Des, 9(2009) 4356.

[19] Y. U. Jeong and A. Manthiram, « Oxydes de manganèse nanocristallins pour

Condensateurs électrochimiques à électrolytes neutres»; J Electrochem Soc, 149 (2002) 1419.

[20]. S. R. Sivakkumar, J. M. Ko, D. Y. Kim, B. C. Kim and G. G. Wallace, « Évaluation des

Performances du CNT / polypyrrole / MnO₂ électrodes composites pour condensateurs

Électrochimiques»; Electrochim. Acta, 52 (2007) 7377.

[21].E, BRESSON, D. OLIVIER, C.ASSUT, « Provably Secure Authenticated Group Diffie–Hellman Key Exchange »; Lawrence Berkeley National Laboratory, 10 (2007) 1-45.

[22] M. Ananth, V., S. Pethkar, and K. Dakshinamurthi. « Distortion of MnO₆ Octahedra and Electrochemical Activity of Nstutite-based MnO₂ Polymorphs for Alkaline Electrolytes—an FTIR Study »; J of Power Sources, 75 (1998): 278–82.

[23] J. Percy. Sephra, Baraneedharan Pari, Sivakumar Muthusamy, Daniel Thangadurai, Nehru Kasi, « Ionic liquid functionalized manganese oxide on solar exfoliated graphene as supercapacitor electrode » ; Nano-Structures & Nano-Objects, 19 (2019) 100-360.

[24]. A. Martin Josepha, R. Thilak Kumar, « Monodispersed fabrication and dielectric studies on ethylenediamine passivated a-manganese dioxide nanorods » ; Materials Research Bulletin ,81 (2016) 101–106.

[25] B. Rao, B. Kumar, V. Reddy, T. Rao, « AC impedance spectroscopy studies on Ni doped CdS nanoparticles prepared by chemical co-precipitation method »; Chalcogenide Lett, 9 (12) (2012) 517–525.

- [26] S.B.R.S. Adnan, N.S. Mohamed, « Conductivity and dielectric studies of Li₂ZnSiO₄ ceramic electrolyte synthesized via citrate sol gel method, Int »; J Electrochem. Sci, 7 (10) (2012) 9844–9858.
- [27] N.A. Hegab, A.E. Bekheet, M.A. Afifi, L.A. Wahaba, H.A. Shehata, « Effect of Cd addition on the ac conductivity and dielectric properties of Ge₇₀Te₃₀ films »; J Ovonic Res 3 (4) (2007) 71–82.
- [28]. H. Guan, G. Chen, J. Zhu, Y. Wang, « Temperature dependent dielectric characterization of manganese dioxide nanostructures with different morphologies at low frequency »; J Alloys Compd., 507 (1) (2010) 126–132.
- [29]. Dang-Hyok Yoon and Bertrand L .Leé, « BaTiO₃ properties and powder characteristics for ceramic capacitors »; J of ceramic processing Research, 3 (2)(2002) 41-47.
- [30]- F. Séridi, « Évolution de la biodiversité le long de la côte algérienne (bassin sud-ouest méditerranéen): de 1834 à 2017: un premier bilan d'espèces introduites »; thèse de magister université Mentouri-Constantine, 19 (2002).

Conclusion

Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier la synthèse de dioxyde de manganèse par méthode « dite sonochimie », nous avons réalisé des travaux expérimentaux dans le but d'élaborer un nanocomposite constitué d'un liquide ionique et de nanoparticules de MnO_2 et qui doit posséder des propriétés améliorées par rapport aux électrolytes classiques.

Le milieu réactionnel est l'un des paramètres expérimentaux principaux influençant les propriétés de nanocomposite. Dans cette étude on vise à élaborer un nanocomposite de dioxyde de manganèse MnO_2 à base de liquide ionique. 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. L'efficacité de la sonochimie en synthétisant des nanoparticules de MnO_2 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 MnO_2 bien pures et avec des tailles nanométriques, comme nous les avons réellement synthétisées.

Comme mentionné dans les détails expérimentaux, dans la première partie de notre travail des procédés de préparation sonochimique sont suivis pour la synthèse de nanoparticules de MnO_2 basées uniquement sur les réactions redox entre le permanganate de potassium (KMnO_4) comme un produit de départ en milieu acide sulfurique H_2SO_4 à température ambiante pendant 2h sans aucun autre additif tel que des modèles ou des tensioactifs. Avec la même méthode précédente [Synthèse des MnO_2 (NPs) en milieu acide (H_2SO_4)], une synthèse de nanocomposite à base MnO_2 (NPs) et 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate ($[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$) comme liquide ionique a été réalisée. Le mélange a été traité avec ultrason cation à température ambiante qui dure 2h.

Cette synthèse doit être suivie bien sûr d'une caractérisation pour explorer les propriétés physiques de nanocomposite obtenu. En effet nous avons effectués des caractérisations par DRX, FTIR / ATR et aussi des mesures diélectriques. A partir de la caractérisation, par diffraction des rayons X, des poudres obtenues nous avons estimé que les nanoparticules de MnO_2 ont la structure wurtzite. Donc le nanocomposite représente un composite constitué de nanoparticules de MnO_2 dispersées dans une matrice de liquide ionique.

Conclusion générale

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, le nanocomposite se comporte, aux hautes températures, comme un bon conducteur et pour les températures basses il se comporte comme un semi-conducteur. Ce qui nous rappelle les comportements des semi-conducteurs extrinsèques.