

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par
Mme Mekki Fatima
Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème :

**Etude des propriétés diélectriques et
vibrationnels d'un polymère fonctionnel
modifiée par un liquide ionique**

Soutenue le 03/07/2023

Devant le jury :

M. DEBDAB Mansour
M. MOUMENE Taqiyeddine
M. BELARBI El Habib

Professeur
MCA
Professeur

Président
Examineur
Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2022/2023



REMERCIEMENTS

Je remercie, tout d'abord, ALLAH, le tout puissant, de m'avoir aidé à achever ce modeste travail. Et j'exprime en premier lieu le professeur Belarbi El Habib le directeur de ce mémoire, pour son encadrement et ses conseils.

Je suis Très Honoré de remercier Monsieur le Professeur DEBDAB Mansour Professeur au département de chimie et Chef d'équipe au laboratoire Synthèse et Catalyse, qui a bien voulu présider ce jury, Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour être toujours disponible pour répondre aux besoins des étudiants. Et Je remercie vivement M. MOUMENE Taqyieddine Maître de Conférence A au département de Chimie et membre du laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université IBN KHALDOUN Tiaret qui a bien voulu examiner ce travail.

Je remercie également tous les enseignants, chercheurs et techniciens du Laboratoire de chimie, laboratoire de synthèse et catalyse et Laboratoire de Génie Physique.

Merci enfin au lecteur qui par essence justifie la rédaction de ce document.

Mekki Fatima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes chères parents pour les grands Sacrifices qu'ils ont enduré pour faire de moi ce qui je suis. A celle qui a tracé mon chemin par ces conseils,

A toute ma famille, à tous mes proches et mes autres ami(e)s, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

Merci infiniment

MEKKI FATIMA

Sommaire

Titre	Page
Remerciement	
Dédicace	
La liste des tableaux	
La liste des figures	
La liste des abréviations	
Introduction générale	
Chapitre I : Les polymères conducteurs	
I.1. Généralité sur les polymères conducteurs	1
I.2. Les polymères.	1
I.3. Les grandes familles des polymères conducteurs	2
I.4. Les type des polymères conducteur.	2
I.4.1 les polymères conducteurs extrinsèque (PCE)	2
I.4.2 les polymères conducteurs ioniques	2
I.4.3 les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	2
I.4.3 les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	2
I.5La structure des polymères	3
I.5.1.La structure chimique	3
I.5.2.La structure électrochimique	3
I.6.Classification des polymères	4
I.7. Synthèse des polymères conducteurs	4
I.8.Dopage des polymères conducteurs	5
I.8.1.Dopage avec échange des électrons	5
I.8.2. Dopage sons échanges des électrons	6
I.8.2.a.Dopage de type acide	6
I.8.2.b.Dopage de type basique	6
I.9.Appliations des polymères conducteurs	7
I.10.LA POLYANILINE (PANI)	7
I.10.1.Introduction	7
I.10.2.L'aniline	8
I.10.3.La poly aniline	9
I.10.4.La formule chimique de poly aniline	9
I.10.5.Synthèse de poly aniline	10
I.10.6.Propriétés de poly aniline	10
I.10.6.1.Propriétés électroniques	11
I.10.6.2.Propriétés optoélectroniques	11
I.10.7.Application de poly aniline	11
I.11.Le polystyrène	12
I.11.1.Introduction	12
I.11.2.Defintion	12
I.11.3.Historique	12
I.11.4.Polumerisation de styrène	13
I.11.5.Les différents types de polystyrène	13
I.11.5.1.Le polystyrène cristal	13
I.11.5.2.Le polystyrène choc	14

I.11.5.3.Le polystyrène expansé	14
I.11.6.Les propriétés de polystyrène	14
I.11.6.1.Les propriétés physico-chimiques	14
I.11.6.2. Les propriétés diélectriques	15
I.11.7.Les Applications de polystyrène	16
Conclusion	17
Référence	18
Chapitre II : Généralité sur les liquides ioniques	
II.1.Généralité	21
II.2.Definition	21
II.3.Historique	22
II.4.Nomenclature des LIs	22
II.5.Structure des liquides ioniques	23
II.6.Synthèse des liquides ioniques	24
II.6.1.Reaction quaternisation du noyau imidazole	24
II.6.2.Reaction de l'échange de l'anion	24
II.7.Classification des liquides ioniques	25
II.7.1.Liquide ionique aprotique	25
II.7.2.Liquide ionique protique	25
II.8.Les propriétés physicochimiques des LIs	26
II.8.1.Stabilité thermique	26
II.8.2.Viscosité	26
II.8.3.Point de fusion	27
II.8.4.Densité	27
II.8.5.La toxicité	27
II.9.Les propriétés électroniques des LIs	27
II.9.1.Stabilité chimique et acidité	28
II.9.2.Conductivité	28
II.9.3.Solubilité	28
II.10.Utilisation des LIs comme des solvant de réaction catalyse	28
II.11.Application des LIs	29
Conclusion	29
Références	30
Chapitre III : les techniques de caractérisation	
III.1.Spectroscopie infrarouge	35
III.1.1.Généralité	35
III.1.2.Principe	35
III.1.2.Nature et propriétés des radiations de l'IR	36
III.1.3.Spectre d'absorption dans le proche IR	36
III.1.4.Absorption de l'IR	37
III.1.5.Avantages d'analyses dans le proche de l'IR...	38
III.1.6.Inconvénients d'analyse dans le proche de l'IR	38
III.2.Spectroscopie Raman	39
III.2.1.Généralité	39
III.2.2.Principe	39
III.2.3.Le spectre Raman	40

III.2.4.Processus de diffusion de Raman	40
III.2.5.Structure de spectre Raman	41
III.2.6.Avantages du spectre Raman sur le spectre de l'IR	42
III.2.7.Inconvenient de spectre Raman	43
III.2.8.Domaine d'application de la spectroscopie Raman	43
III.3.Spectroscopie diélectrique	44
III.3.1.Généralité	44
III.3.2.Grandeur caractéristique des matériaux diélectriques	44
III.3.3.Polarisation	44
III.3.4.Permittivité complexe	45
III.3.5.Angle de perte diélectrique	46
III.3.6.Propriétés diélectriques des polymères...	46
III.3.6.1.La conduction des polymères ...	46
III.3.6.2.Permittivité	47
III.3.6.a.Dielectrique parfait	47
III.3.6.b.Relaxation diélectrique	48
Références	49
Chapitre IV : Partie expérimentale	
Partie 01 : Partie expérimentale	53
IV.1.1.Introduction	53
IV.1.2.Les produits utilisé	53
IV.1.3.Les materiels utilisé	54
IV.1.4.La synthèse de polyaniline	54
IV. Purification	55
IV.1.5.La synthèse de polyaniline avec un LI	55
IV. Purification	56
Partie 02 les techniques d'analyses	57
IV.2.1.Analyse structurel	57
IV.2.1.a Analyse par diffraction des RX (DRX)	57
IV.2.1.b .Analyse par IR	58
IV.2.3.Analyse diélectrique	59
Références	61
Chapitre V : Résultats et discussions	63
Conclusion générale	

La liste des tableaux

Tableau I.1. Les propriétés physico-chimiques de polystyrène	14
Tableau I.2. Propriétés diélectriques du polystyrène	15
Tableau II.1 Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums [7]. Les anions (X) bis (trifluorométhanesulfonyl) imides et trifluoromethylsulfonate seront désignés par NTf ₂ et OTf respectivement.	23
Tableaux IV.1 : Les différents produits utilisés dans la synthèse de PANI	53

La liste des figures et schémas

Figure I.1 : Structures chimiques de polymère conducteur	2
Figure I.2 : Structure de bandes des polymères conducteurs	4
Figure I.3 : Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques	6
Figure I.4 : Dopage de type acide et basique	7
Figure I.5 : Formule chimique de l'aniline	8
Figure I.6 : Structure globale de la poly aniline	9
Figure I.7 : Formule générale de la polyaniline	10
Figure I.8 : Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle Voltamétrique	11
Figure I.9 : Les voies, types et procédés de polymérisation	13
Schéma II-1 : Cations des liquides ioniques	22
Figure II.2 : Organisation des liquides ioniques dans leur état liquide et solide à partir de mesures SAXS	23
Figure III-1 -1 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge	35
Figure III-1 -2 : Spectre électromagnétique	36
Figure III-1 -3: Spectre d'absorption dans le proche infrarouge	36
Figure III-1. 4 : Principe du phénomène d'absorption-émission des photons en infrarouge	37
Figure III-5 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman (Phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière)	40
Fig. III-6 : Processus de diffusion Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes	41
Fig. III-7 : Illustration d'un spectre Raman complet	41
Fig. III.8 – Principe du micro-spectromètre Raman	42
Figure III-3-1 -a : Condensateur plan contenant du vide...	47
Figure III-3- 1b : Condensateur plan contenant un diélectrique	48
Figure III.3.4 : Représentation de IR et IC dans le diagramme de Fresnel, Réponse temporelle de U et I	49
Figure I V.1 : le montage de la synthèse de poly aniline	54

Figure IV.2 : la synthèse de poly aniline	54
Figure IV.3 Filtration de poly aniline	55
Figure IV.4 La poudre de poly aniline	55
Figure IV.5: le montage de la synthèse de poly aniline avec un liquide ionique	56
Figure IV.6 : Montage réactionnel de synthés de poly aniline avec un LI	56
Figure IV.7 :la filtration de poly aniline	57
Figure IV.8. Les étapes de préparation de poly aniline	57
Figure IV.9 : Diffractomètre RX de marque min-Flex 600	58
Figure IV.10 : Spectromètre FTIR de marque Shimadzu -8400	59
Figure V.1 : Diffractogramme X des poudres de la polyaniline celle à la fin de la synthèse (PANI) après le lavage .	63
Figure V .2 : Diffractogramme X des poudres de la polyaniline celle à la fin de la synthèse (PANI) dopée après le lavage.	64
Figure V.3 : Spectres de transmission FTIR de la polyaniline (PANI) après le lavage	64
Figure V.4 : Spectres de transmission FTIR des polymères PANI dopée	65
Figure V.5 Diagramme de Nyquist pour les deux échantillons de PANI non-dopée et dopée par un liquide ionique	66
Figure V.6 : Variation de la capacité (permittivité) en fonction du logarithme de la fréquence des deux échantillons de PANI non-dopée et dopée par un liquide ionique	66
Figure V.7 : Variation de la résistance en fonction du logarithme de la fréquence. des deux échantillons de PANI non-dopée et dopée par un liquide ionique	67
Figure V.8 :la variation du facteur de perte D en fonction du logarithme de la fréquence . des deux échantillons de PANI non-dopée et dopée par un liquide ionique	68

La liste des abréviations

PANI : le poly aniline

PCI : polymère conducteurs intrinsèque

PCE : polymère conducteur extrinsèque

PS : le polystyrène

LIs : les liquides ioniques

FTIR :Infrarouge à transformation fourier

DRX ; Diffraction des RX

PSE Polystyrène Expandé

Introduction générale

Actuellement, les matériaux polymères occupent une place importante dans la vie de tous les jours. Bien qu'ils soient isolants, les polymères peuvent sous certaines conditions, présenter des propriétés électroniques et optiques remarquables.

Les polymères conducteurs conjugués constituent une nouvelle classe des matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Révélés par les travaux de MacDiarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) ont permis d'élargir leurs champs d'applications électroniques et électrochimiques ce qui permet leur utilisation comme afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes), dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium). Le développement des matériaux polymères a montré que l'emploi de charges massives permet de modifier de façon très significative les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux. Toutefois, l'apparition des nano-charges a permis de mettre en évidence que l'effet du renforcement devient de plus en plus remarquable au fur et à mesure que la taille individuelle de la charge diminue.

Notre travail est une contribution à cet axe de recherche. Ainsi, le premier chapitre est plus général dans lequel nous avons rappelé la définition d'un polymère. Nous reprenons les grandes familles et les types des polymères, un bref aperçu concernant les méthodes de synthèse chimique et électrochimique d'un polymère, ainsi que l'anion de dopage. Ce chapitre se termine par quelques applications possibles ou déjà mises en œuvre. Enfin de ce chapitre on décrira quelque rappel bibliographique sur la polyaniline et le polystyrène.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté des généralités sur les liquides ioniques ainsi que leur définition, la structure et la synthèse, les différentes classifications des LIs, et leurs propriétés physicochimiques et électrochimiques ainsi que leur utilisation et en fin quelque application des LIs.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté les différentes techniques de caractérisations qui sont les spectroscopies vibrationnelles qui sont la spectroscopie IR, Raman et la spectroscopie diélectrique.

Le quatrième chapitre est dédié à la synthèse et la caractérisation de polyaniline par voie chimique, Cette synthèse est réalisée en absence et en présence de liquide ionique comme solvant et en tant que solvant ayant un caractère acide, en citant les détails expérimentaux et tous les modes opératoires employés.

Introduction générale

Enfin le cinquième chapitre est dédié aux résultats et discussions qui vont être consacrés à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Ces résultats ont été obtenus sur les échantillons étudiés en utilisant différentes techniques de caractérisation : structurale (DRX, FTIR) et analyse diélectrique.

A la fin de ce travail, une conclusion générale présente l'essentiel des résultats et interprétations obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

I.1. Généralités sur les polymères conducteurs

Le domaine des polymères conducteurs a connu un véritable essor depuis la découverte à la fin des années 70 du premier polymère conducteur intrinsèque. En effet, en 1977, Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa mettent en évidence les propriétés conductrices de films de poly (acétylène), dopé avec une quantité contrôlée d'accepteur d'électrons comme I₂ ou AsF₅ [1]. La compréhension des mécanismes de dopage et de la transition métal/isolant dans les polymères conducteurs ont ouvert la voie à de nombreux travaux et ont valu à leurs auteurs l'attribution du prix Nobel de Chimie 2000 [2 - 3]. Ce domaine, à l'interface de la chimie et de la matière condensée, s'est développé de façon croissante au cours de ces deux dernières décennies [4, 5]. L'ensemble de ces travaux permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques.

I.2. Définition d'un polymère

Le mot polymère vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. Un polymère est un composé de masse moléculaire élevée formé à partir de petites molécules appelées monomères. Leur nombre peut varier de 100 à 100 000 unités. Les propriétés d'un polymère ne varient pas si l'on fait varier ce nombre, en plus ou en moins, de quelques unités [6,7]. Une oligomère est aussi constituée à partir de molécules de monomères mais en nombre restreint, de 4 à 15 unités. A la différence du polymère, le retrait ou l'addition d'unités monomériques fait varier ses propriétés. Les monomères sont les composés de base des polymères.

I.3. Les grandes familles des polymères conducteurs

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs.

Depuis la synthèse de poly acétylène par Shirakawa[1], d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la poly aniline (PAn), le poly pyrrole (PPy), le poly thiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPp) (Figure I.1). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

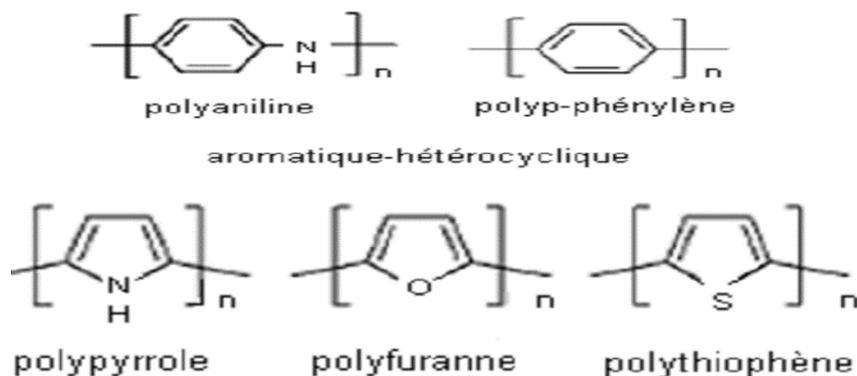


Figure I.1 : Structures chimiques de polymère conducteur

I. 4. Types des polymères conducteurs :

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués

I.4.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :

Appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés et dans les protections anti corrosion.

I.4.2. Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible.

I.4.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaro-ionique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p)

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents. Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base.[8].

I.5. Structure des polymères conducteurs :

I.5.1. Structure chimique :

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons π). La non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort Couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

I. 5.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [9]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de Plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (Figure I.2) Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4eV environ

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

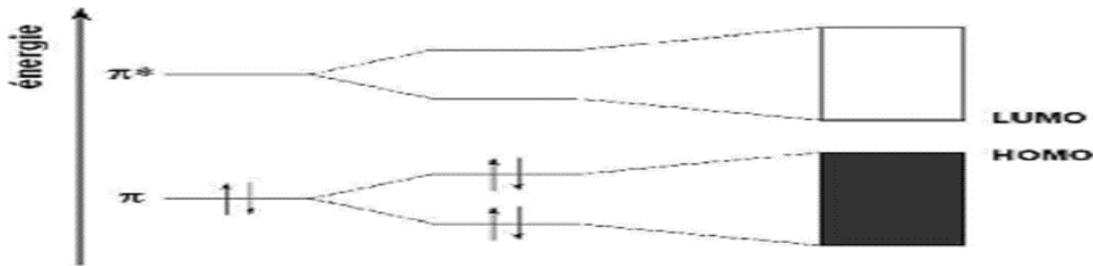


Figure I.2 : Structure de bandes des polymères conducteurs

I. 6. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés différemment

I.6.1. Selon leur origine

- Polymères naturels - Polymères synthétiques

I.6.2. Selon la structure

- Polymères linéaires - Polymères ramifiés - Polymères réticulés.

I.6.3. Selon le plan chimique

- Produits de polyaddition- Produits de polycondensation

I.6.4. Selon leurs usages technologiques

- Les élastomères sont des polymères présentant les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc.

- Les thermoplastiques se déforment et sont façonnables sous l'action de la chaleur, reprennent leur forme initiale en refroidissant sauf dans le cas de réchauffements répétés

- Les thermodurcissables prennent leur forme définitive au premier refroidissement la réversibilité est impossible

I.7. Synthèse des polymères conducteurs :

La synthèse consiste à assembler les monomères par réactions d'addition ou de condensation pour former les chaînes polymères. Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés de deux manières différentes : par synthèse organique classique ou bien par

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

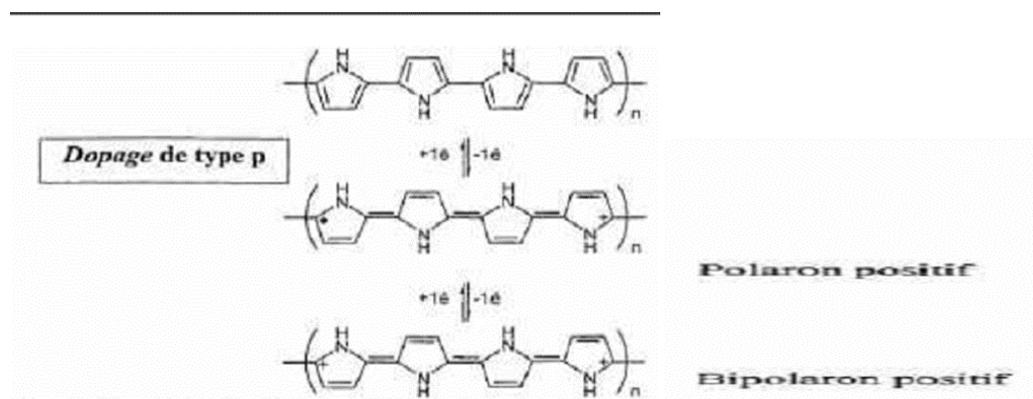
électrochimie (électro polymérisation). La première met souvent enjeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnalisés ; elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés.. La méthode électrochimique est plus facile à mettre en œuvre pour réaliser des films homogènes et de faible épaisseur sur substrats conducteurs. Mais, l'électro polymérisation permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères et donc de contrôler la structure et la morphologie des matériaux synthétisés. Ces réactions d'addition, qu'elles soient réalisées de manière électrochimique ou de manière chimique oxydante, se produisent toujours sur le même modèle, à savoir une étape d'initialisation (production d'un radical), puis une étape de croissance (polymérisation),et enfin une étape de terminaison.

I.8.Dopage des polymères conducteurs

I. 8.1 Dopage avec échange d'électrons

Le principe du dopage consiste à introduire des impuretés donneuses, ou accepteuses dans le matériau, donc il existe principalement deux types de dopage : le dopage de type « p », caractérisé comme étant une oxydation, et le dopage de type « n », caractérisé comme étant une réduction (figure I.3). Lors d'un dopage de type « p », il y a formation d'un ou de deux radicaux cations par unité tétramère, respectivement appelés polaron positif et bipolaron positif, dans un dopage de type « n », il y a formation d'un ou de deux radicaux anions par unittétramère,

appelés respectivement polaron négatif et bipolaron négatif [10]



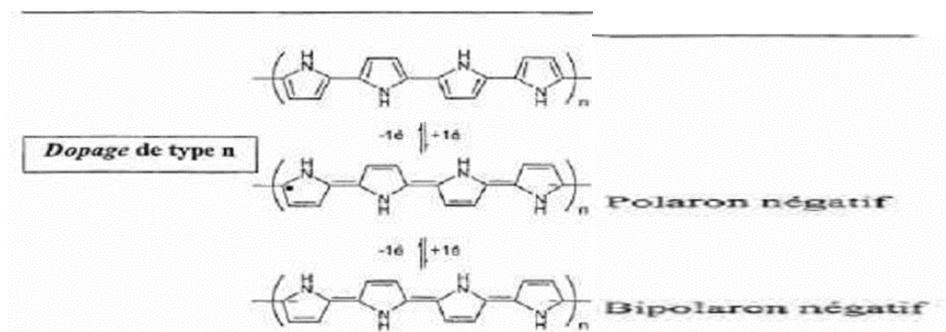


Figure I.3 : Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du Poly pyrrole [10].

I.8.2. Dopage sans échange d'électrons

Afin de rendre conducteur un polymère conjugué, on doit introduire des défauts électroniques afin de former des espèces polaroniques ou bipolaroniques stables et mobiles. La plupart des polymères conjugués peuvent être dopés par des processus d'oxydoréduction. Cependant, il est également possible de doper certains polymères par des réactions acido-basiques comme dans le cas de la poly aniline. En effet, il est possible de doper la poly aniline à l'aide d'un acide, on parlera alors de dopage de type acide.

I.8.2.a. Dopage de type acide

Comme le montre la figure (I.4), les fonctions imine de la forme émeraude-base (forme mi-quinonoidet mi-benzénoïde) de la poly aniline, peuvent être protonées en milieu acide ($\text{pH} < 4$), générant en moyenne une charge positive sur deux étant donné que la forme benzénoïde est plus stable que la forme quinonoidé, il y aura une réorganisation électronique au sein du matériau. Cette réorganisation entrainera la formation de radicaux cations stabilisés par un gain d'aromaticité. Ce nouveau système, maintenant devenu conducteur, est la structure émeraude-sel de la poly aniline (figure I.4).

I.8.2.b. Dopage de type basique

Réciproquement, afin d'élargir les possibilités de dopage de ces matériaux, un nouveau type de dopage basique, peut être effectué sur certains dérivés acides du polyfluorène. En effet, une fois le proton acide extrait du polymère, un anion est généré dans la chaîne principale (figure I.4). Cette charge négative pourrait maintenant se déplacer dans le système π -conjugué du polymère contribuant ainsi à une certaine conduction électronique. Il est également

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

possible de considérer ces poly anions comme étant les contre-ions des cations de métaux alcalins afin d'obtenir un polymère conducteur ionique (conduction purement cationique) [11].

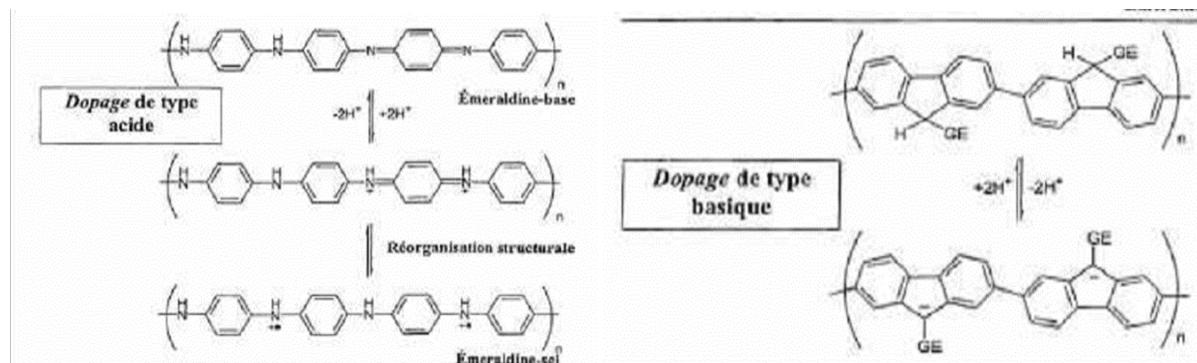


Figure I.4 : Dopage de type acide et basique [11]

I.9 .Application des polymères conducteurs

Le champs d'application possible des polymères conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couche mince, matériaux poreux, élastiques ,solubles, systèmes semi-conducteurs ou métalliques, les applications sur lesquelles se concentrent actuellement les recherches au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, les matériaux absorbant les micro-ondes, le transport de signal électrique, comme les transistors à effet de champs et les diodes électroluminescentes, l'électrochromisme[12]. Les techniques les plus avancées sont le stockage d'énergie (batteries, piles rechargeables) et les procédés électrochimiques.

I.10.La poly aniline

I.10.1.Introduction

La poly aniline est un polymère constitué d'unités amine et imine qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique.

Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide. En 2000, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont reçu le prix Nobel de chimie pour la découverte et le développement des « polymères conducteurs ». Parmi ces polymères, la polyaniline (PANI) est la plus populaire grâce à la modicité et la disponibilité facile des matières premières, la facilité de synthèse, sa

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

bonne stabilité à l'environnement et sa haute conductivité électrique [13]. La polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de Synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité a l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 102 S/cm. Ses caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par Lee et al. [14.15].

I.10.2. L'ANILINE :

L'aniline, est un composé organique aromatique de formule chimique C₆H₅NH₂. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement. L'aniline appelée également aminobenzène est un liquide coloré, huileux et inflammable. Le tableau 1 présente quelques propriétés de l'aniline. L'aniline est fabriquée à partir du nitrobenzène par hydrogénation ou par réduction par le fer dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique. L'aniline possède les caractéristiques principales suivantes :

Appellation synonyme : Aniline, Aminobenzène

Formule moléculaire : C₆H₅NH₂,

Etat physique : Liquide

Masse molaire : 93,12 g/mole.,

Point de fusion : 6,15 C°

Point d'ébullition : 184,4 C° à 1 atm.

Solubilité dans l'eau : 34 g/l à 20 °C, 35 g/l à 25 °C

Masse spécifique : 1,02173 à 20°C. [16].

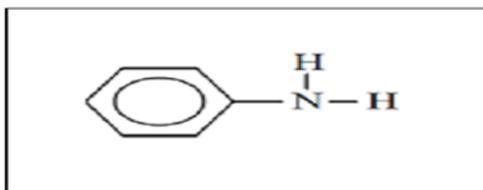


Figure I.5 : Formule chimique de l'aniline

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

I.10.3. LA POLYANILINE :

La poly aniline est connue depuis 1835 sous forme d'aniline noire, terme utilisé pour tout produit obtenu par oxydation de l'aniline. La synthèse de la poly aniline (PANi) remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby l'obtient pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprisent la synthèse de la PANi, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANi. Néanmoins, c'est en 1986 que Mac Diarmid décrivit la PANi comme un nouveau polymère conducteur. Le prix Nobel de Chimie 2000 a été décerné à Mac Diarmid et col, pour leurs travaux sur ces matériaux. [17].

La structure simplifiée de la PANi est la suivante :

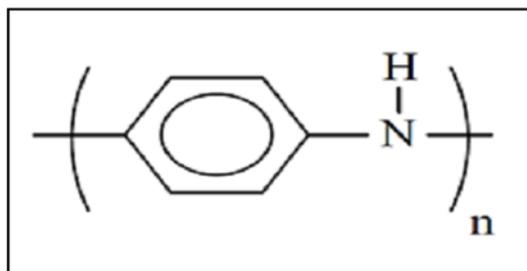


Figure I.6 : Structure globale de la poly aniline

I.10.4. Formes de la polyaniline

La polyaniline a été particulièrement étudiée pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en la substituant par des groupements divers. Ce produit est constitué d'unités amines ($-NH-$) et imines ($=N-$), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne [18]; elle peut être représentée sous la forme générale suivante [19]:

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

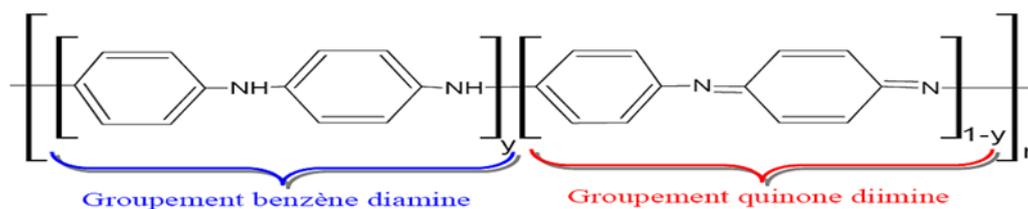


Figure I.7 : Formule générale de la polyaniline.

I.10.5. Synthèse de la Polyaniline

La Polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydante par voie chimique, électrochimique [20,21] à partir de l'aniline ou par polycondensation [22]. Ce polymère peut être facilement préparé par polymérisation oxydante avec un rendement élevé, et une stabilité thermique [23]. La méthode électrochimique est facile à mettre en œuvre pour réaliser des films homogènes, de faible épaisseur sur les substrats conducteurs. Mais, elle permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères (aniline) et donc de contrôler la structure et la morphologie de poly aniline synthétisée. Les premiers articles décrivant la polymérisation électrochimique de l'aniline ont été édités dans le début des années soixante [24,25]. La méthode d'oxydation chimique met en jeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnels ; elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés. La méthode la plus utilisée est l'oxydation de la monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux, pour un pH de 1 à 3.

I.10.6. Propriétés de la polyaniline

La polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons n sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. On peut décrire la bande de conduction comme étant comprise entre l'orbitale occupée de plus haute énergie (HUMO) et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie (LUMO). Il s'agit cependant d'une approximation assez grossière. Il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés de la PANI [26].

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

I.10.6.1. Les propriétés électriques

Des études menées en 1985 par Travers et al. [27] montraient des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité de 5 S.cm^{-1} à $\text{pH}=0$ et de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\text{pH}=6$ à 300K . Mac Diarmid et al. [28] mesuraient alors une conductivité qui passe de $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1 S.cm^{-1} en allant des pH neutres aux pH très acides. Aujourd'hui, les conductivités de la PANI ont atteint celles des métaux. En effet, les films de PANI allongés avec un taux d'élongation de 200% présentent une conductivité de 1000 S.cm^{-1} à température ambiante [29].

I.10.6.2. Les propriétés optoélectroniques

Une des caractéristiques importantes de la PANI est sa facilité de changer de couleur en fonction de degré d'oxydation [30]. (Figure I.8).

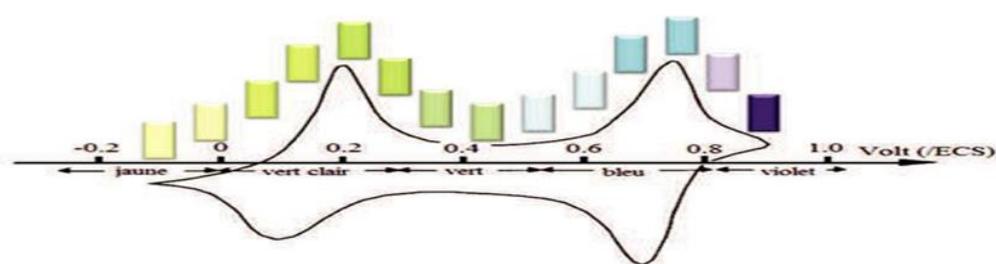


Figure I.8 : Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI I

lors d'un cycle Voltamétrique.

En effet elle est jaune claire à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semioxydé et violet à l'état totalement oxydé. Ce comportement électro-optique suscite un grand intérêt et de nombreuses études en font l'objet [31-32]

I.10.7 Application de polyaniline

La polyaniline est parmi les polymères conducteurs les plus commercialisés des polymères conducteurs. Parmi les premières applications de la polyaniline, on trouve le domaine des batteries organiques, grâce au caractère réversible de leur dopage. La PANI peut être employée dans la protection des métaux contre la corrosion, ils sont utilisés dans le secteur aéronautique, naval, ou dans la récupération des eaux usées. Du fait de leur niveau élevé de conductivité, de leur constante diélectrique qui est inférieure à celle des métaux, la

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

polyaniline et ses composites sont des bons candidats pour le blindage électromagnétique. Enfin, on peut citer d'autres applications : emballage antistatique et dans la microélectronique comme condensateurs, miroirs et fenêtres électro chromiques, capteur photovoltaïque, diodes lumineuse [33,34].

I.11. Le polystyrène

I.11.1.Introduction

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine. Ils sont devenus, ces dernières années indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie. Le polystyrène est un plastique dur peu coûteux et probablement seul le polystyrène est plus courant dans notre vie quotidienne. De nombreux types de polystyrène ont été explorés, mais le principal débouché reste dans les emballages, les systèmes thermiques, les récipients pour boissons et les appareils électroniques. L'utilisation de plus en plus croissante du polystyrène a été phénoménale depuis les dernières années dans l'électronique, l'électrochimie et le stockage d'énergie dans les supercapacités, alors on a essayé d'améliorer les propriétés électrique et diélectrique du polystyrène.

I.11.2.Définition de polystyrène

Le polystyrène est le polymère obtenu par polymérisation des monomères de Styrène. C'est un matériau solide à 20°C et pâteux à 120°C, qui fond entre 150°C et 170°C. Il est inflammable et combustible, avec une température d'auto inflammation d'environ 490°C. Il est également soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques. Ce matériau dur cassant et transparent se décline en différents types de polystyrène aux applications multiples. On utilise notamment ce polymère très courant pour réaliser des emballages, des jouets et des maquettes [35].

I.11.3Historique

Le polystyrène a été découvert dès 1839, mais n'a été exploité à grande échelle en Allemagne et aux États-Unis qu'à partir des années 1933. Sa fabrication industrielle commença en 1933 et le procédé utilisé fut perfectionné au cours des décennies suivantes. Le polystyrène expansé a été inventé par hasard en 1944 par Ray Mc Intire (1919-1996) un chimiste travaillant pour Dowchemical. Il fut commercialisé sous le nom de Styrofoam et utilisé à l'origine comme isolant thermique pour les bâtiments [35].

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

I.11.4. Polymérisation de styrène

Le styrène (St) est un des monomères le plus étudié et le plus utilisé, que ce soit dans l'industrie ou dans les études académiques (théoriques), car sa polymérisation est très utilisée comme modèle pour la polymérisation en chaîne en général. Le polystyrène peut être obtenu par voie radicalaire ou par voie ionique (anionique, cationique ou ionique coordonné) (figure I.9) [36]

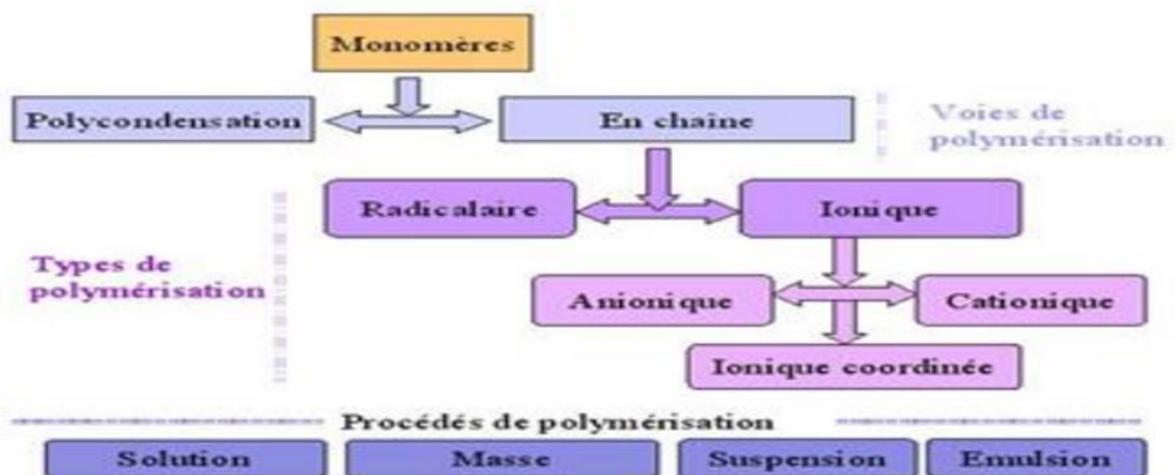


Figure I.9 : Les voies, types et procédés de polymérisation [36].

I.11.5. Les différents types de polystyrène

Il existe trois types de polystyrènes :

I.11.5.1. Le polystyrène cristal

Appelé PS standard qui est un polymère amorphe, rigide et cassant, peut être transparent ou coloré. C'est le polystyrène de base obtenu suite à la polymérisation de styrène. Tous les autres types de PS sont obtenus par la modification de ce dernier [37].

I.11.5.2. Le polystyrène choc

C'est un polymère amorphe. Il contient de 15 à 25% de polybutadiène issu de la polymérisation radicalaire, finement dispersé dans la matrice polystyrénique et lié de façon covalente à des blocs de polystyrène. Le polystyrène choc est opaque, car les deux phases

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

n'ont pas le même indice de réfraction. La résistance aux chocs est aussi une conséquence de cette structure à deux phases[38,39].

I.11.5.3. Le polystyrène expansé

Il existe deux types de polystyrène expansé PSE : le PSE moulé et le PSE extrudé. Le PSE moulé est obtenu à partir d'un polystyrène cristal auquel on ajoute en cours de polymérisation, un agent d'expansion (le pentane). Le PSE extrudé est obtenu à partir d'un procédé d'extrusion par injection sous pression d'un gaz d'expansion (le pentane) dans le polystyrène cristal fondu [40].

I.11.6. Les propriétés de polystyrène

Le PS a été commercialisé pour la première fois en 1930. Il présente plusieurs propriétés remarquables : mécanique, thermique, rhéologique et diélectriques, toutefois, sa fragilité et sa basse température de ramollissement (85 °C) limitent ses usages.

I.11.6.1. Les propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des divers polymères styréniques sont consignées dans le tableau IV.1 :

	Propriétés	PS cristal	PS choc
Thermiques	Température de début de dégradation thermique (°C)	350	350
	Coefficient de dilatation linéaire (mm/°C)	$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
	Capacité thermique massique à 23°C (J/Kg. °C)	Environ 1200	Environ 1300
Mécaniques	Densité (g/cm ³)	1,05	1,04
	Contrainte à la rupture (traction) (Mpa)	35 à 48	16 à 36
	Allongement à la rupture (%)	2 à 3	20 à 60
	Module d'élasticité en traction (Mpa)	3100 à 3200	1600 à 2300
	Module d'élasticité en flexion (Mpa)	2900	1600 à 2500

Tableau IV.1. Les propriétés physico-chimiques de polystyrène [38, 41,42]

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

I.11.6.2. Les Propriétés diélectriques du polystyrène

Les principales propriétés diélectriques du polystyrène peuvent être représentées par le tableau I.2 :

		PS cristal	PS choc
Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60Hz	2.4 à 2.6	2.4 à 4.7
	1 kHz	2.4 à 2.6	2.4 à 4.5
	1 MHz	2.4 à 2.6	2.4 à 3.8
Angle de pertes $\text{tg}\delta$	50 ou 60Hz	$1 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$
	1 kHz	$1 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$
	1 MHz	$4 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$
Rigidité diélectrique (kV/mm)		15 à 20	
Résistivité superficielle (Ω)		1015 à 1016	
Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}$)		1017	1016 à 1017

Tableau I.2. Propriétés diélectriques du polystyrène [41, 43].

I.11.7. Les applications de polystyrène

Les principales utilisations du polystyrène dans la vie courante sont [35] :

- les boîtiers de CD en PS cristal
- les couverts et verres en Plastique en PS choc
- les emballages alimentaires (comme les pots de yaourt)
- les emballages des appareils fragiles en PSE
- Isolation thermique des bâtiments sous forme expansée ou extrudée.

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

Conclusion

Les polymères conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications pouvant être très variées. Pour les rendre encore plus attractifs dans leurs domaines d'utilisation, il est nécessaire de trouver des moyens permettant d'améliorer leurs propriétés électriques à long terme .

Aussi nous avons passé en revue la synthèse et les propriétés de la polyaniline. Ce polymère conducteur aux propriétés physicochimiques intéressantes pour beaucoup d'applications. Elle existe sous différents états d'oxydation, la forme mi-oxydée (éméraldine base) étant la plus étudiée. Les méthodes de synthèse de la polyaniline, les plus couramment utilisées, sont les méthodes conventionnelles chimique ou électrochimique et aussi la polymérisation oxydative. Dans cette partie nous avons rappelé aussi quelques propriétés du polystyrène qui est obtenu par la polymérisation du monomère de styrène. Il est présent sous forme « choc » et « cristal » mais aussi sous forme expansée. Il est employé dans de nombreux objets de la vie quotidienne et pour le polystyrène expansé dans les emballages et l'isolation thermique des bâtiments.

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

REFERENCES

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett* ; 39 (1977) 1098.
- [2] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed*;40 (2001) 2591.
- [3] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed* ; 40 (2001) 2574.
- [4] J. R. Reynolds and A. J. Epstein, *Adv. Mater* ; 12 (2000) 1565.
- [5] N. Hall, *J. Chem, Soc. Chem. Commun* ; 7 (2003) 803.
- [6] :S.Etienne, L.David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris(2002)
- [7] :R.MILCENT, *Chimie organique : Stéréochimie ; entités réactives et reactions*, EDP Sciences,les Ulis) 2007) p124
- [8] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, *Synth. Met* ; 96 (1998) 177
- [9]: J. M. MARGOLIS; *Conductive polymers and plastics*, Chapman et Hall, New York,(1989).
- [10] Paula C. Rodrigues, Paulo N. Lisboa-Filho, Antonio S. Mangrich and Leni Akcelrud. *Polymer* 46 (2005)2285-2296.
- [11] PAYERNE Renaud, thèse doctorat, Université OSEPH FOURIER – Grenoble I (2004)
- [12] S. Jönsson. *Photoelectron Spectroscopy of Conducting Polymer Systems*.
[http://www.ifm.liu.se/surfphys/Stina/LicentiateThesis for - printing final.pdf](http://www.ifm.liu.se/surfphys/Stina/LicentiateThesis%20for%20printing%20final.pdf), 2002
- [13] Z. Cui, J. Qi, X. Xu, L. Liu, Y. Wang, *Journal of Solid State Chemistry*, 205, 142–148 (2013)
- [14] M. Nazef, *Mémoire de magister*, Université de Boumerdès (2005), 70 Pages.
- [15] K. Lee, S. Cho, S.H.Park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H.Lee., *Metallic transport in polyaniline*, *Nature*, 441, (2006) 65.
- [16]: A. K. D. Diaw, A. Yassar, D. Gningue-Sall, and J.-J. Aaron, *Synthetic routes*,

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

characterization, electrochemical and spectral properties of p-substituted N-phenylpyrroles, ARKIVOC 2008 (xvii)

[17]: G. RAMYA, C. RENUGADEVI, CHEPURI R.K. RAO, D.C. TRIVEDI,

“Investigations on Pyridine-3-Sulphonic Acid Doped Polyaniline and Poly pyrrole :

Metalloading Through Dopant Molecules”, reactive and functional polymers, Vol.68,

2008, pp 701–709.

[18] A. Pron, P. Rannou, Polymer science 27 (2002) 135.

[19] Sandrine MARTINS, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, chapitre I, (2007) p13.

[20] PAYERNE Renaud, thèse doctorat, Université JOSEPH FOURIER –Grenoble I (2004)

[21] X.X. Zhang, J.P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, Efficient Synthesis of Well Defined, High Molecular Weight, and Processible Polyanilines under Mild Conditions via Palladium-Catalyzed Amination, J. Am. Chem. Soc., 122 , (2000)7606.

[22] N. V. Bhat, D. T. Seshadri, S. Radhakrishnan, Textile Research Journal, (2004).

[23] Krzytof Bienkowski, thèse de doctorat, université de JOSEPH FOURIER-Grenoble I (2006)

[24] Hubert Pages, thèse de doctorat, université de TOURS (2001)

[25] J.P. Bonnet, Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité

thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre

II,, (2004)p40.

[26] : B. Wessling, Synthetic Metals, 102, 1396 (1999).

[27] : J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Geniès, C. Tsintavis, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 121 (1985) 195

[28] : A.G. MacDiarmid; N.L.D. Somasiri; W. R. Salaneck; I. Lundström; B. Liedberg, M.A. Hasan; R. Erlandsson; P. Konrasson; Springer Series in Solid State Sciences.

CHAPITRE I : Les polymères conducteurs

- [29] : W. Li, M. Wan, Synth. Met., 92 (1998) 121
- [30] : J. L. Brédas, in Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials, edited by W.R. Salaneck (Oxford University, New York, 1993)
- [31] : M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, Synth. Met., 85(1997) 1347
- [32] : J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, Synth. Met., 85 (1997) 1381
- [33] J1. Wojkiewicz, S. Fauveaux and JL. Miane. IEEE, June 25-29, 2001, Eindhoven, the Netherlands 46.
- [34] Erika Hrehorova, Valery N. Bliznyuk, Alexander A. Pud and Valery V. Shevchenko, Kateryna. 10.1016/j.polymer 05.2007. 65.
- [35]. <https://www.gralon.net/articles/materiel-et-consommables/materielsindustriels/article-le-polystyrene---caracteristiques-et-applications-1383.htm>
- [36]. <http://polymerisation-styrene.tpe.over-blog.com/article-i-le-styrene-64855204.html>.
- [37]. S. Mahiout, Mettre en valeur ou bannir le polystyrène – Approche dans un cadre de développement durable. Université de Sherbrooke. (2014) .
- [38]. Heim, P., Linarés, O., Hym, L., "Polystyrène et copolymères de styrène", Techniques de l'ingénieur, 2 (2002) 2 – 8.
- [39]. M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères Edition Dunod, Paris , (2002) 586.
- [40]. D. Wyart., Polystyrène expansé ou PSE. Techniques de l'ingénieur. 3(2008) 2.
- [41]. Demogeot, A., "Polystyrène", Techniques de l'ingénieur, J 6551, (1993), 1– 5.
- [42]. Béghin, B., "Polystyrène expansé", Techniques de l'ingénieur, 2 (1995) 3341.
- [43]. A. Anton "Matériaux isolants solides-caractéristiques électriques" Techniques De l'ingénieur, D3 (2003) 2315.

II. 1. Généralités

Les liquides ioniques à une température ambiante (RTLIs) ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [1,2]. C'est pour cela, les Ils ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [3,4]. Principalement basés sur leur tension de vaporisation négligeable, les liquides ioniques sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [5]. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthylimidazolium jumelé avec une grande variété d'anions organiques ou inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adapté pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirées.

II-2. Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », sels liquides organiques » ou « Liquides ioniques à température ambiante », ces différentes appellations sont liées à leurs propriétés les différenciant des sels fondus classiques comme le NaCl, telles que leurs capacités à jouer le rôle de solvant à température ambiante ou leurs fortes interactions intermoléculaires [6]. Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses [7]. A l'heure actuelle, les liquides ioniques les plus utilisés ont une structure composée de cations centrés sur l'azote (tétraalkylammonium, alkylpyridinium, alkylimidazolium), le phosphore (phosphonium), ou le soufre (sulfonium). Les anions ont la plus grande diversité structurale possible et sont régulièrement employés comme des ions halogénures, acétate, trifluoroacétate, triflate, bitrifilimide, alkyl sulfate, sulfonate, tetrafluoroborate, tétraarylborate, hexafluorophosphate, etc... [8]

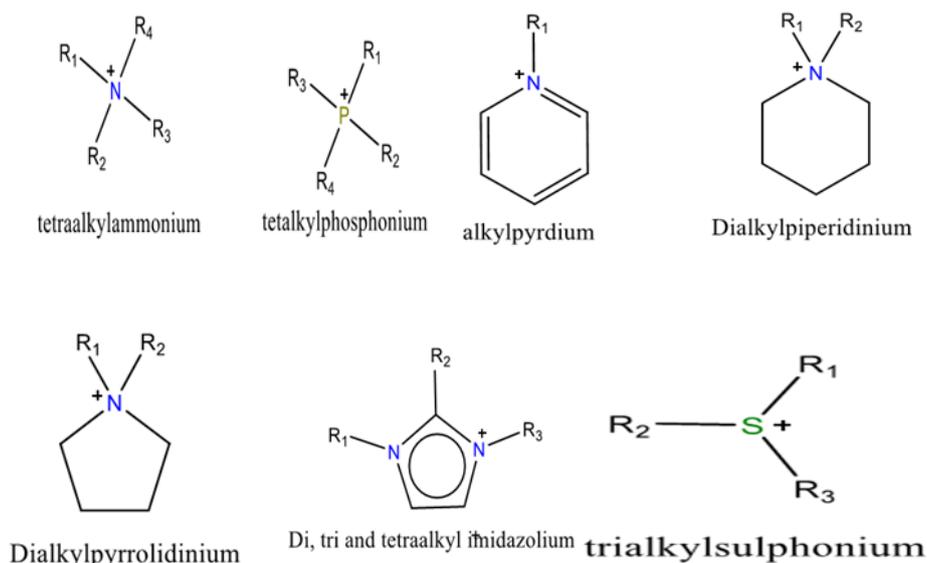
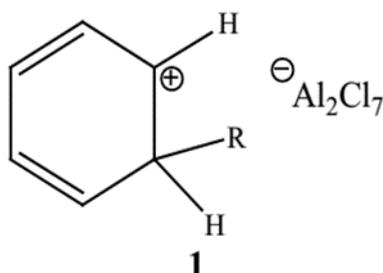


Schéma II-1 : Cations des liquides ioniques [8]

II- 3-Historique

Le premier sel obéissant à la définition date déjà du 19^{ème} siècle, lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et la chlorométhane catalysée par un acide de Lewis (AlCl_3), une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge » la structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'application de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de Friedel et Craft : le sel d'heptachloroaluminate [9]



II-4).Nomenclature et acronymes des IIs

La dénomination des cations imidazolium ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{IM}$) utilisées par la suite est

Présentée dans le tableau suivant :

chapitre II : Généralité sur les liquides ioniques

Nom de cation	Acronyme	R1	R2	R3
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH3	H	C2H5
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH3	H	C4H9
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH3	H	C6H13
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH3	H	C8H17
1-déeyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH3	H	C10H21
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C4H9	H	C4H9
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH3	CH3	C4H9

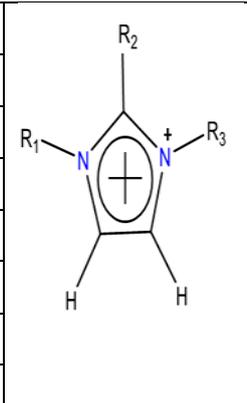


Tableau II.1 Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums [7]. Les anions (X) bis (trifluorométhanesulfonyl) imides et trifluorométhylsulfonates seront désignés par NTf2 et OTf respectivement.

II-5) Structure des liquides ioniques

Le terme de « liquide ionique » laisserait à penser que ces milieux sont totalement dissociés. Toutefois, bien que cette question ne soit pas encore totalement résolue, de nombreuses indications expérimentales, notamment des mesures de viscosité et de conductivité tendent à prouver que ces liquides sont associés, au moins partiellement, même si de nombreuses publications définissent encore les liquides ioniques comme « des milieux entièrement composés d'ions ». Par ailleurs, tous les auteurs s'accordent à dire que les liquides ioniques sont fortement structurés. Dans ce domaine, bien des inconnues persistent et il est probable que l'apport de la modélisation permettra de débroussailler la question. Des mesures par SAXS (Small Angle X-ray Scattering) [10,11] ont montré que [BMIM+][PF6-] liquide présente une distance de cohérence des cations d'environ 15 Å, avec une distance interplanaire de l'ordre de 4,4 Å, très proche de celle trouvée pour des liquides ioniques à l'état cristallin (figure II.2).

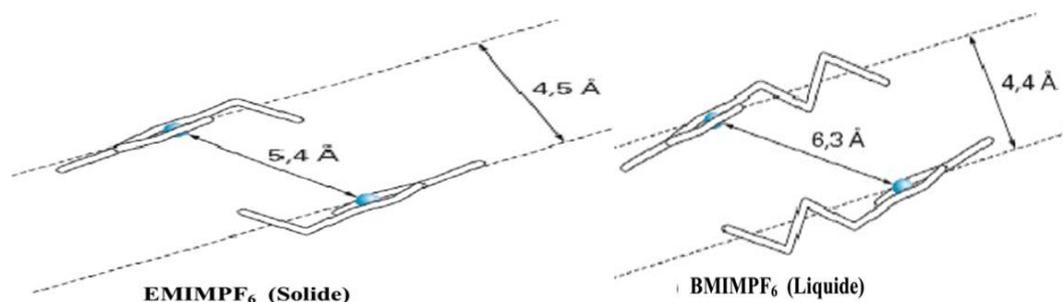


Figure II.2 : Organisation des liquides ioniques dans leur état liquide et solide à partir de mesures SAXS [10,11].

II-6).Synthèse des liquides ioniques

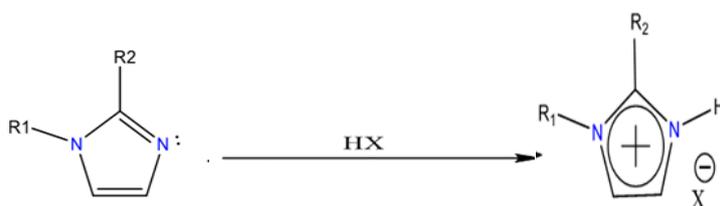
Comme de nombreuses associations de cations et d'anions sont possibles, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LI dérivés d'imidazoliums.

La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes :

➤ La quaternisation du noyau imidazole ➤ l'échange d'anion

II-6.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane. La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkyles en position 3. [12,13]



R1 et R2 = alkyl, H

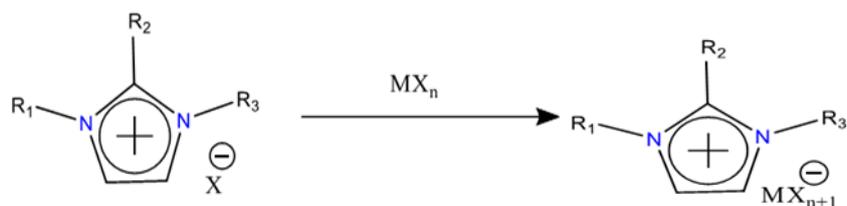
X = Cl, NO₃, BF₄, PF₆

Schéma (II.2) : Réaction de protonation de l'imidazole.

II-6.2. Réaction d'échange de l'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

* Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [12, 13, 14,15]



R1, R2 et R3 = alkyl

X= Cl, Br, I

M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn

Schéma (II.3) : Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.

II-7 Classification des liquides ioniques

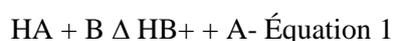
Les ILs peuvent être classifiés en deux groupes liquides ioniques aprotiques (AIL) et liquides ioniques protiques (PIL).

II-7-1- Liquides ioniques aprotiques

Un liquide ionique aprotique est celui qui ne contient aucun proton acide. Ils sont formés par la présence d'un proton à la place d'un alkyle. Ce type de liquide est utilisé dans plusieurs domaines qui seront décrits dans la partie des applications des ILs. Parmi les AILs les plus utilisés, on peut citer AIL d'usage courant le tétrafluoroborate de le hexafluorophosphate 1-butyle-3-méthylimidazolium utilisés pour leur propriété biocatalytiques ainsi que le 1-butyle-méthyle-pyrrolidinium-dicyanamide utilisé comme électrolyte avec le MnO₂ [16]

II-7-2-Liquides ioniques protique

Les PILs sont formés par le transfert d'un proton à partir d'un acide (HA) de Bronsted vers une base (B) de Bronsted selon l'Equation 1 [17]. Les PIL ont un proton disponible contrairement aux AIL qui peut faire des liaisons hydrogène une pression de vapeur non-négligeable ainsi qu'un point d'ébullition moindre que leur température de décomposition. Le proton acide peut être facilement enlevé à température de la pièce à cause de la présence de l'anion basique ce qui donne, ainsi une volatilité supérieure de PIL qu'aux AIL ou les groupements greffés pour former le cation nécessitent une grande quantité d'énergie pour être libéré l'Equation 1 [18,19]. Montre la formation des PIL montrant l'équilibre entre les espèces neutres (HA et B) et les espèces ioniques (anion A⁻ et cation BH⁺) du caractère réversible du Transfer de proton.



II.8. Propriétés physico-chimiques et paramètres de solvant des LI :

Les LI se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les LI présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains LI sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C) [20]. Ils présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituants portés par le cation du LI est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les LI sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques [21].

II.8.1. Stabilité thermique

Les liquides ioniques ont en général des températures de décomposition assez élevées. En effet, la stabilité thermique d'un liquide ionique est liée à la nature et la structure de l'anion. Ainsi, les anions présentant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, dans l'ordre suivant [22-23] :



En revanche, des substituants alkyles ramifiés sur le cation abaissent la température de décomposition [24]. Celle-ci, qui a souvent lieu entre 350 et 400 °C, est due à l'élimination du substituant alkyle sur la position N du squelette imidazolium. Ces deux phénomènes (bas point de solidification et haut point de décomposition) expliquent la grande gamme de température accessible.

II-8.2. Viscosité

La viscosité des LIs est en général plus élevée que celle des solvants organiques usuels. Il a été démontré [24] que la viscosité des LIs de type 1-alkyl-3-méthyl imidazolium dépend de la longueur de chaîne des groupements alkyle, une augmentation de celle-ci et la forte interaction entre les paires d'ions, ainsi que la formation des liaisons hydrogène pourrait être la cause de viscosité importante et diminution de pression de vapeur dans le liquide ionique. Pour un même cation la diminution de viscosité est plus sensible avec la nature de l'anion [25]. Pour un même cation, la viscosité diminue dans l'ordre suivant :



chapitre II : Généralité sur les liquides ioniques

En accord avec le fait que, la viscosité diminue quand la température augmente [24]

II-8.3. Point de fusion

Les LI, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. La température de fusion des LI dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des LI à plus bas point de fusion. [26-27].

II-8.4. Densité

Les LI sont généralement plus denses que l'eau avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. La densité des LI diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente. En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue. [28,29].

II-8.5 La toxicité

Les tests éco-toxicologiques utilisés pour l'estimation de l'écotoxicité des liquides ioniques sont en grande partie des tests effectués sur des bactéries (Test Microtox) ou sur des algues. Ces tests permettent de déterminer la concentration efficace 50% (EC-50) sur des paramètres type mortalité, croissance, vis-à-vis des espèces mises en expérimentation. L'équipe de Jastorff et al. en 2003 a émis les premières conclusions sur les risques potentiels environnementaux liés à l'utilisation des liquides ioniques. La seule conclusion non réfutable est que le risque s'accroît avec l'augmentation de la chaîne alkyle présente sur le cation des liquides ioniques.

II-9). Propriétés électrochimiques :

Les (Lis), composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes (~10mS/cm) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V [30]. Ces propriétés ont été exploitées dans le domaine des piles à combustibles [31 .32]. Mais aussi en tant que milieux pour le dépôt électrolytique de métaux. Par exemple, le dépôt électrolytique de l'aluminium est réalisable dans les LI [33].

chapitre II : Généralité sur les liquides ioniques

II-9-1) Stabilité chimique et acidité

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions $AlCl_4^-$ sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du PF_6^- , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde O_2PF_2 et d'acide fluorhydrique dans le milieu. [34,35].

II-9-2) Conductivité :

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des liquides ioniques, elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau. D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [36]: imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

L'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est controversée. Par ailleurs, la conductivité ionique apparaît fortement corrélée à la viscosité [37]. Enfin la conductivité augmente avec la température et ces variations peuvent suivre une loi d'Arrhenius mais ceci est loin d'être toujours vérifié. Ainsi, selon les auteurs, $[BMIM]^+ [BF_4]^-$ suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius [38].

II-9-3). Solubilité

La solubilité dépend de la nature du solvant (eau ou les solvants organiques). la solubilité des liquides ioniques dans l'eau est gouvernée par la nature de l'anion et la longueur de chaîne alkyle fixée sur le cation. Les chaînes alkyles sont hydrophobes, donc une augmentation de celles-ci diminue la solubilité de LIs à anion identique, alors que les anions sont en principe hydrophiles et peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau, Néanmoins la force de la liaison hydrogène augmente dans l'ordre suivant ;



II-10). Utilisation des LIs comme solvants de réaction catalytique

L'utilisation des LI comme solvants de réaction catalytique est en plein essor ces dernières décennies. L'intérêt pour ces nouveaux milieux s'explique par la nécessité de trouver des procédés plus respectueux de l'environnement, les LI étant non-inflammables et très peu volatils. Cependant les effets de solvatation particuliers des LI induisent des différences de réactivités et de sélectivités des systèmes catalytiques mais restent mal compris et peu pris en compte. [39,40]

II-11. Application des liquides ioniques

Liquides ioniques à température ambiante (ILs) qui sont généralement constitués de cations organiques et divers anions ont attiré des intérêts croissants pour leurs applications possible dans plusieurs domaines. Les liquides ioniques sont définis comme des liquides constitués entièrement d'ions et ayant points de fusion inférieurs à 100 °C . Leurs excellentes propriétés, telles que les très basses pressions de vapeur et de larges gammes de température de la phase liquide, ont attiré l'attention d'un grand nombre de chercheurs dans plusieurs domaines. L'une des applications prometteuses des liquides ioniques est le potentiel d'être des solvants non volatils idéaux, ce qui en fait des remplaçants pour les solvants organiques volatils [41,42].

Conclusion

Les LIs sont des liquides formes généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieur à 100°C, Les cations et les anions sont disponibles sous de nombreuses formes et leurs Combinaisons mènent à un nombre infini de liquides ioniques différents. D'après notre travail on trouve que le liquide ionique peut être utilisable dans plusieurs applications en tant qu'électrolytes en électrochimie mais surtout en tant que solvant et/ou catalyseur en chimie de synthèse et les procédés des séparations sont au cœur de l'industrie chimique telle que la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide.

REFERENCES

- [1] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [2] Mallakpour, S., & Dinari, M. (2012). Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In *Green Solvents II* (pp. 1-32). Springer Netherlands.
- [3] Seddon, K. R., & Rogers, R. D. (2005). *Ionic liquids III: fundamentals, progress, challenges, and opportunities*. American Chemical Society.
- [4] Han, X., & Armstrong, D. W. (2007). Ionic liquids in separations. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1079-1086.
- [5] Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J., & Jastorff, B. (2007). Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183-2206.
- [6] Traore, Y. (2012). *Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante* (Doctoral dissertation, Université Grenoble).
- [7] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques : Applications à la protection de l'Environnement* (Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).
- [8] P. Dunod. (2010), 'Liquides ioniques'. http://www.perso.univ-rennes1.fr/mathieu.pucheault/_PDF//Publis/2010_Pucheault_Dunod.pdf (Consulté le 03/12/2010)
- [9] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.
- [10] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lutzenkirchen, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 1726.
- [11] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 965.
- [12] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.

chapitre II : Généralité sur les liquides ioniques

- [13] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [14] Abbott, A. (1993). Electrochemistry in media of low dielectric constant. *Chemical Society Reviews*, 22(6), 435-440.
- [15] Lecocq, V., Graille, A., Santini, C. C., Baudouin, A., Chauvin, Y., Basset, J. M., ... & Fenet, B. (2005). Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂. *New journal of chemistry*, 29(5), 700-706.
- [16] Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, Ö. (2007). A review of ionic liquid toward supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180.
- [17] Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews*, 108(1), 206-237.
- [18] MSS E peran a, J., Canongia Lopes, J. N., Tariq, M., Santos, L. M., Magee, J. W., & Rebelo, L. P. N. (2009). Volatility of aprotic ionic liquids a review. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(1), 3-12.
- [19] Rebelo, L. P., Canongia Lopes, J. N., Esperança, J. M., & Filipe, E. (2005). On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6040-6043
- [20] Ge, R., Hardacre, C., Jacquemin, J., & Rooney, D. W. (2009). *Thermophysical properties of ionic liquids*.
- [21] Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Lopes, J. N. C., Rebelo, L. P., Magee, J. W., ... & Widegren, J. A. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831.
- [22] Anthony, J. L.; Brennecke, J. F.; Holbrey, J. D.; Maginn, E. J.; Mantz, R. A.; Rogers, R. D.; Trulove, P. C.; Visser, A. E.; Welton, T. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; pp 41-55
- [23] Nikitenko, S. I., Berthon, C., & Moisy, P. (2007). Instability of actinide (IV) hexachloro complexes in room-temperature ionic liquid [BuMeIm] PF₆ due to hydrolysis of the hexafluorophosphate anion. *Comptes Rendus Chimie*, 10(10-11), 1122-1127.

chapitre II : Généralité sur les liquides ioniques

- [24] Wang, Y., Li, H., & Han S. (2005). Structure and conformation properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide ionic liquids: A density-functional theory study. *The Journal of Chemical Physics*, 123(17), 174501
- [25] Swartling, D., Ray, L., Compton, S., & Ensor, D. (2000). Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters. *Bull. Biochem. Biotechnol.*, 13, 1-7.
- [26] Bonhôte, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [27] Hunt, P. A. (2007). Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium-based ionic liquids?. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (18), 4844-4853.
- [28] Endres, F., & El Abedin, S. Z. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(18), 2101-2116.
- [29] Couling, D. J., Bernot, R. J., Docherty, K. M., Dixon, J. K., & Maginn, E. J. (2006). Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling. *Green Chemistry*, 8(1), 82-90.
- [30] Endres, F., Bukowski, M., Hempelmann, R., & Natter, H. (2003). Electrodeposition of a crystalline metal and alloys from ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(29), 3428-3430.
- [31] Ohno, H. (Ed.). (2005). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons.
- [32] Ohno, H., & Yoshizawa, M. (2002). Electrochemistry using ionic liquid 3. Evolution of ionic liquid as an electrolyte. *Electrochemistry*, 70(2), 136-140.
- [33] Moustafa, E. M., Zein El Abedin, S., Shkurankov, A., Zschippang, E., Saad, A. Y., Bund, A., & Endres, F. (2007). Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquids: In situ STM and EQCM studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (18), 4693-4704.
- [34] Smith, G., Cole-Hamilton, D. J., Gregory, A. C., & Gooden, N. G. (1982). Reactions of dichlorobis(ditertiaryphosphine)-ruthenium (II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis(ditertiaryphosphine)ruthenium (II) cations. *Polyhedron*, 1(1), 97-103.

chapitre II : Généralité sur les liquides ioniques

- [35] Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S., & Chauhan, S. M. S. (2005). Chemical anbiochemical transformations in ionicliquids. *Tetrahedron*, 61(5), 1015-1060.
- [36] Rae, D. J., Beattie, G. A. C., Watson, D. M., Stevens, M. L., & Spooner-Hart, R. N. (2002). Use of spray oils with synthetic insecticides, acaricides, and fungicides (pp. 248-288). Sydney, Australia : University of Western Sydney.
- [37] Dullius, J. E., Suarez, P. A., Einloft, S., de Souza, R. F., Dupont, J., Fischer, J., & DeCian, A. (1998). Selective catalytic hydrodimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. *Organometallics*, 17(5), 815-819.
- [38] Gutel, T. (2007). Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I)
- [39] Zhao, D., Fei, Z., Geldbach, T. J., Scopelliti, R., Laurenczy, G., & Dyson, P. J. (2005). Allyl-Functionalised Ionic Liquids: Synthesis, Characterisation, and Reactivity. *Helvetica chimica acta*, 88(3), 665-675.
- [40] Chauvin, Y., Mussmann, L., & Olivier, H. (1996). A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in ionic liquid 1, 3-dialkylimidazolium salts. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(23-24), 2698-2700.
- [41] Ye, Y. S., Rick, J., & Hwang, B. J. (2013). Ionic liquid polymer electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(8), 2719-2743.
- [42] Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 68(4), 351 -356.

III-1 Spectroscopie Infrarouge IR

III.1.1 Généralité

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique, à l'organisation et à la structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [1].

III.1.2. Principe

Lorsque l'énergie de l'onde est voisine de celle de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (Figure III-1-1).

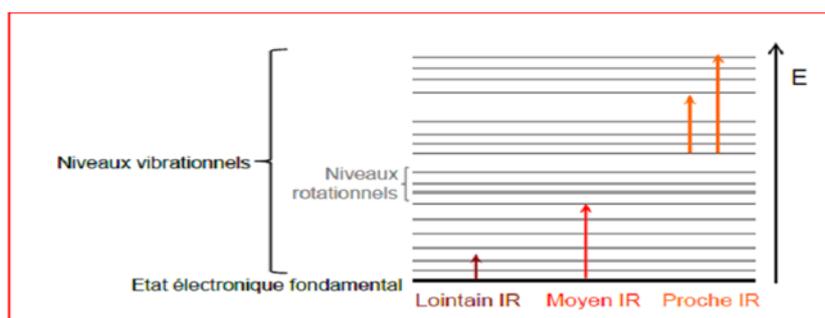


Figure III-1-1 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Dans l'IR lointain (hc/λ très petite), un photon incident n'aura sur une molécule qu'un effet très faible : on aura des modifications des énergies de rotation de la molécule qui

Chapitre III :Les techniques de caractérisation

sont quantifiées. Dans l'IR moyen et proche, un photon incident modifiera les énergies de rotation et en plus de vibration [2,3]

III.1.3 Natures et propriétés des radiations infrarouges

La lumière infrarouge est une radiation de nature électromagnétique. Le spectre électromagnétique est généralement divisé en plusieurs régions : les rayons Gamma, les rayons X ; l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radio (figure III-1-2).

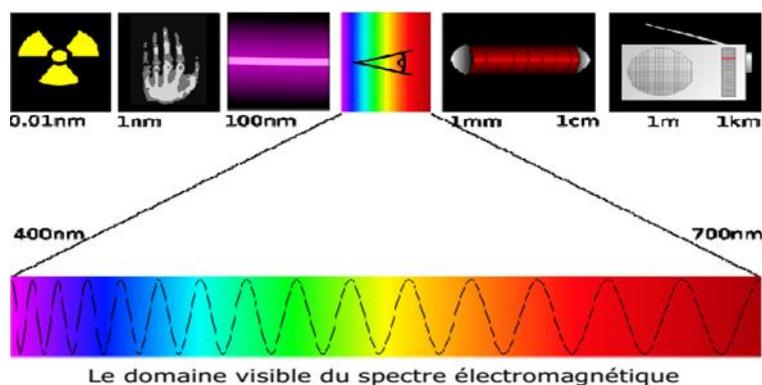


Figure III-1-2 : Spectre électromagnétique [4]

III.1.4 Spectre d'absorption dans le proche IR

Un échantillon soumis à la lumière infrarouge peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. Cette absorption est caractéristique des liaisons chimiques du produit. Le spectre infrarouge est donc composé de bandes d'absorption [5] (figure III-1-3).

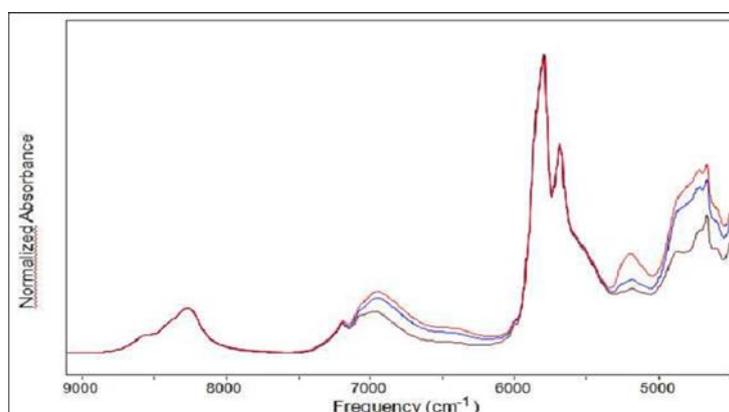


Figure III-1-3: Spectre d'absorption dans le proche infrarouge [6]

III.1.5. Absorption Infrarouge

La lumière infrarouge possède toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation. Elle est située dans une région spectrale invisible à l'œil humain, entre les radiations rouges de la lumière visible et les microondes ($0,72\mu\text{m} < \lambda < 1000\mu\text{m}$). Lorsque ce rayonnement interagit avec la matière, chaque particule de cette dernière sera susceptible d'absorber le rayonnement voire émettre un rayonnement infrarouge et le rayonnement transmis sera généralement différent du rayonnement incident [7,8,1]. D'une façon générale, la transmission du rayonnement infrarouge par la matière va dépendre de très nombreux facteurs et en particulier de l'absorption propre à chacun des matériaux traversés, et de leur épaisseur; pour les gaz et les liquides elle dépend de leur concentration, de leur température et de leur pression. Il en résulte que chacun de ces matériaux possède des zones d'absorption spécifiques qui correspondent à certains modes de vibration moléculaires [9-10].

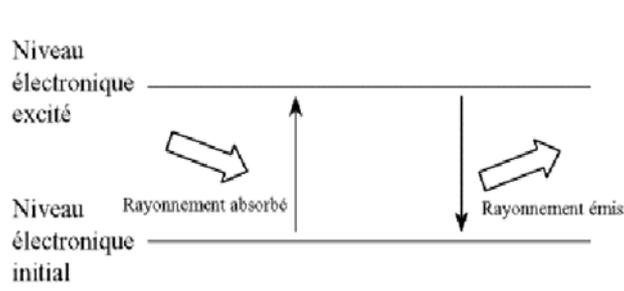


Figure III-1. 4 : Principe du phénomène d'absorption-émission des photons en infrarouge.

L'intensité incidente du rayonnement I_0 est alors atténuée au cours de la transmission du rayonnement. L'intensité transmise I est donnée par la loi de Beer-Lambert [11,1] :

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-k_0(\nu) c \cdot e)$$

Où e représente l'épaisseur de l'échantillon traversé, $k_0(\nu)$ le coefficient d'absorption et c la concentration de l'échantillon. Il est relativement aisé, à partir de cette équation, d'étendre le Principe de l'absorption infrarouge à l'ensemble de la matière. De façon générale, les spectres d'absorption ou de transmission infrarouge s'expriment en fonction de la fréquence ν . Deux conditions doivent alors être remplies pour observer une absorption infrarouge. D'une Part, la condition de résonance $dE = h\nu$ doit être

Chapitre III :Les techniques de caractérisation

satisfaite (figure III.1.4) et d'autre part la Variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration doit être non nulle.

III.1.6 Avantages de l'analyse dans le proche infrarouge

- Peu de préparation de l'échantillon, et qui peut être récupéré après l'analyse ;
- Analyse en transmission sur des échantillons relativement épais ;
- Analyse en réflexion sans contact (peu d'influence CO₂ ou H₂O atmosphérique) ;
- Analyse rapide multi composants, en temps réel ;
- Coût de l'analyse peu élevé ;
- Cellule de mesure résistante et assez bon marché (verre ou quartz) ;
- Gamme importante d'appareils robustes pour l'analyse en ligne ;
- Possibilité d'analyse de produits toxiques ou dangereux à distance ; (+ de 500 m en utilisant des fibres optiques)
- Amortissement de l'investissement généralement rapide ;

III.1.7. Inconvénients de l'analyse dans le proche infrarouge

- Manque de corrélation structurale (difficultés pour l'interprétation des spectres)
- Besoin de calibration pour les mélanges (analyse directe très difficile en général avec une phase d'étalonnage longue et délicate)
- En réflexion la surface de l'échantillon doit être identique au cœur (faible pénétration du faisceau dans l'échantillon)
- Taille des particules ainsi que leur orientation modifient les spectres (même problème qu'en IR moyen)
- Problème de transfert de calibration d'une méthode d'un appareil à l'autre
- Manque de bibliothèques de spectres diversifiées
- Comme FTIR dans l'infrarouge, le proche infrarouge n'est généralement pas une technique d'analyse de traces sauf dans des cas particuliers.

III.2 Spectroscopie Raman

III.2.1 Généralité

Dans cette partie nous allons décrire les bases théoriques et techniques de la spectroscopie Raman, le principe de cette technique d'analyse ainsi que ses applications. L'intérêt de cette partie est aussi de présenter les limites actuelles de la spectroscopie Raman. La découverte de l'effet Raman date des années 1920, mais ce type de spectroscopie n'a d'abord été qu'un objet de recherche fondamentale, à cause de difficultés expérimentales. La commercialisation des lasers comme sources excitatrices et la conception d'appareils munis de microscopes ont rendu cette technique plus maniable. La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse infrarouge et conduit à une information moléculaire. L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière. Les caractères essentiels de l'effet Raman se sont alors dégagés : la diffusion d'une radiation monochromatique par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition de radiations de très faibles intensités dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incidente. Les changements de fréquence observés lors de l'excitation d'un échantillon sont essentiellement liés aux vibrations atomiques. Cependant, l'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh [12,11].

III.2.2. Principe

Le principe physique de cette méthode repose sur les différentes manières dont la lumière est envoyée lorsqu'elle arrive sur la surface de l'objet [12] (Figure I.5).

- une partie de cette lumière est réfléchiée par la première couche d'atome.
- une seconde est transmise dans les cristaux isotropes ou anisotropes selon des règles d'optique.
- une troisième est absorbée et transformée en chaleur.
- et enfin une quatrième est diffusée dans toutes les directions de l'espace.

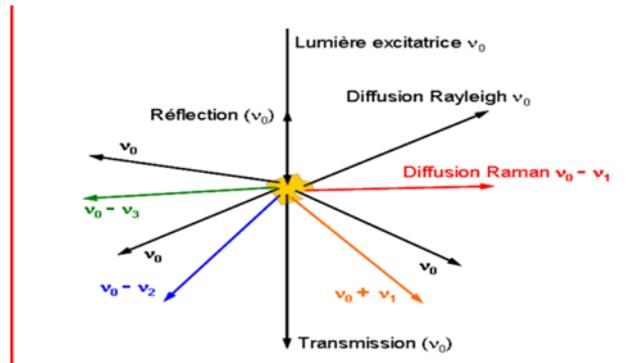


Figure III-5 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman (Phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière).

III.2.3 Le spectre Raman

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde

III.2.4 Processus de diffusion de Raman

La diffusion Raman [13-14] est un processus non-linéaire (NL) dans lequel un photon incident crée ou annihile une ou plusieurs quasi-particules (phonons) et est diffusé avec une énergie différente. Cependant, l'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh, et une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence. Cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman lorsqu'elle est associée aux phonons optiques, alors que les phonons acoustiques sont associés avec la diffusion Brillouin [15,13]. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation laser ν_0 , l'une appelée Raman Stokes, l'autre Raman anti-Stokes, selon le sens de l'échange (Fig. III.6). Un diagramme d'énergie simplifié illustrant ces concepts est montré en Fig. III.7.

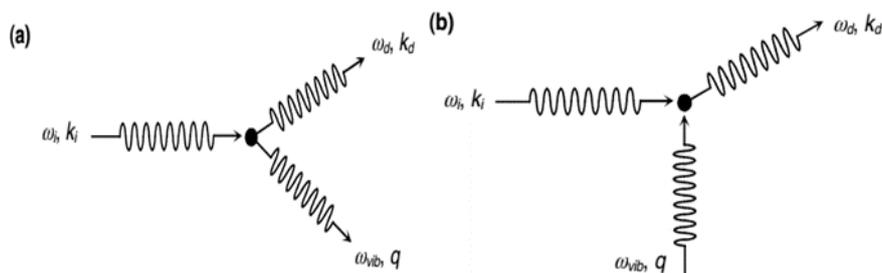


Fig. III-6 : Processus de diffusion Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes.

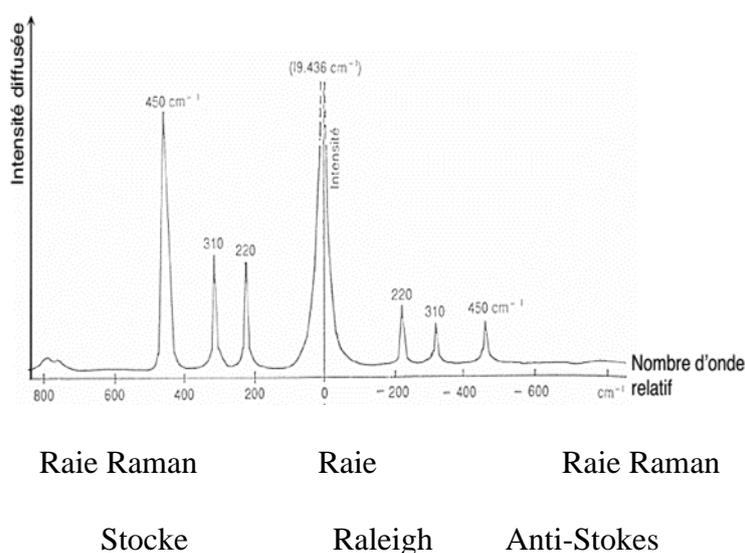


Fig. III-7 : Illustration d'un spectre Raman complet [16]

III.2.5 Structure d'une spectrométrie de Raman

Un spectromètre Raman comprend [16]: (1) une source laser, (2) un porte-échantillon, (3) une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre), (4) un spectromètre, (5) un détecteur de lumière très sensible, et (6) une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales (Fig.III-8). Selon que cette installation est prévue pour analyser des échantillons de taille relativement grande ou au contraire une quantité microscopique de matière, on parlera respectivement d'installation de macroanalyse ou d'installation de microanalyse Raman (plus simplement appelée microsonde Raman) [16]. Ces deux types d'installations différents selon le dispositif optique de collection ; soit équipé d'optiques généralement de faibles ouvertures numériques pouvant accueillir des objets relativement volumineux, soit au contraire un véritable microscope optique muni

Chapitre III : Les techniques de caractérisation

d'objectifs à fort grandissement (jusqu'à 100× dans l'air), et d'ouverture numérique très élevée (jusqu'à 0.95 dans l'air) permettant l'observation et l'analyse d'échantillons microscopiques. Bien évidemment, les optiques de focalisation du faisceau laser et de collection de la lumière diffusée (points (1) et (3) de l'installation) seront différentes d'un type d'installation à l'autre pour s'adapter aux exigences de chacune

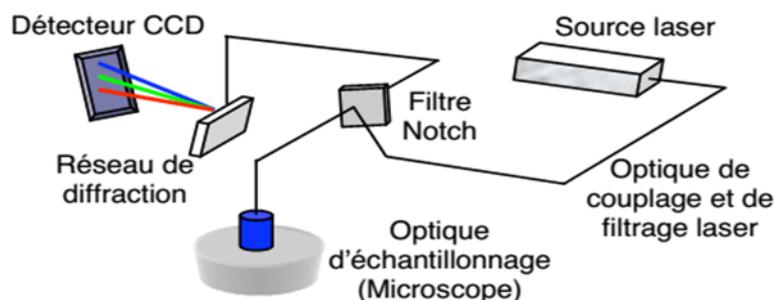


Fig. III.8 – Principe du micro-spectromètre Raman

III.2.6 Avantages du spectre RAMAN sur le spectre infrarouge

Les avantages de la spectroscopie Raman sont résumés ci-dessous :

- Méthode non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.- Facile à mettre en œuvre.
- La nature des échantillons (solides, liquides, ou gaz) n'intervient pas. De plus, elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillons (1 µg).
- Utilisable dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offre la possibilité de mesures in situ.
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 1 µm³).
- Elle permet de travailler en milieu hostile, notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée.
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).

Chapitre III :Les techniques de caractérisation

- Certains modes sont actifs en Raman et pas en Infrarouge

III.2.7 Inconvénients du spectre Raman

- A priori, toutes les molécules sont susceptibles à l'effet Raman. Toutefois, les limites de la sensibilité (liées à la dispersion des spectrographes utilisés dans le visible) et dans la précision des observations reliées à cet effet entraînent un nombre d'applications plus restreint.
- Expérimentalement, on observe de grandes difficultés dans la mesure d'intensité des raies. Comme celles-ci donnent accès à des informations sur la concentration des espèces, on conçoit que l'effet Raman ne constitue pas une approche généralisée ayant cet objectif.
- Structure de rotation difficile à obtenir, ceci étant dû à la présence d'un forte diffusion Rayleigh et aux caractéristiques des sources lumineuses utilisées, bien que l'introduction de sources lasers monochromatiques a permis d'accroître sensiblement les performances des appareils Raman.

III.2.8 Domaines d'application de la spectroscopie Raman

Les nombreux développements instrumentaux ont permis depuis une vingtaine d'années une renaissance de la spectrométrie Raman qui, complémentaire de l'infrarouge au niveau conceptuel, l'est aussi au niveau des applications. Les exemples traités dans la littérature montrent qu'elle est susceptible de très nombreuses applications, parmi lesquelles on note [17-18] :

- la Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc.).
- la Configuration (cis, Trans.) tacticité pour les polymères.
- la Détermination de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire (modes à basses fréquences) pour les polymères.
- l'Etude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène).

III.3 Spectroscopie diélectrique

III.3.1 Généralité

La spectroscopie de relaxation diélectrique permet de mesurer les fonctions complexes de la conductivité, de la permittivité d'un matériau, en fonction de la fréquence dans la gamme 0,1 Hz-3GHz. Ce spectromètre est sensible aux mouvements des dipôles moléculaires d'un matériau liquide ou solide.

III.3.2 Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques

Un matériau est dit diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Cependant, ces charges électriques peuvent présenter des mouvements d'amplitude très faible qui sont à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des oscillations autour du noyau : le nuage électronique peut être déformé et crée ainsi un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau. Néanmoins, dans un milieu diélectrique réel, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences. Les milieux diélectriques présentent trois propriétés fondamentales : polarisation, aimantation et conduction.

III.3.3 Polarisation

La propriété la plus importante d'un diélectrique est la polarisation sous l'action d'un champ électrique externe. Cette polarisation peut être représentée comme le déplacement local de charges, sans jamais quitter les molécules. Ce déplacement des charges se traduit par l'induction des moments dipolaires ou par l'orientation des dipôles électriques spontanés (ou permanents). Afin de décrire la polarisation électrique, on introduit un vecteur de polarisation électrique P [C/m] : tel que [19] :

$$P = dp/dv \quad (\text{III.1})$$

Où dp [C.m] est le moment dipolaire de l'élément de volume dV . Dans un milieu isotrope, la polarisation est directement proportionnelle au champ électrique qui l'a créée, on a alors :

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (\text{III.2})$$

Chapitre III :Les techniques de caractérisation

Où χ est la susceptibilité électrique et ϵ_0 est la permittivité du vide égale $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Notons que la polarisation n'est pas une grandeur mesurable directement. La notion de déplacement électrique est utilisée donc pour caractériser la perturbation induite par le champ électrique, Dans le cas d'un milieu linéaire, homogène et isotrope le vecteur déplacement D en [C/m²] est relié à cette polarisation avec la prise en compte de la contribution du vide par la relation suivante :

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon E \quad (\text{III.3})$$

Ceci introduit une autre grandeur macroscopique, en rapport avec la polarisation, qui est la permittivité du matériau notée, ϵ . La permittivité mesure les phénomènes de polarisation microscopiques présents à l'intérieur d'un matériau. Autrement dit, elle exprime la capacité d'un matériau pour stocker les charges électriques. Elle dépend aussi des propriétés physiques telles que la densité et la composition du matériau [20]. La polarisation est d'autant plus importante que la valeur de la permittivité relative ϵ_r ; permittivité relative, normalisée par rapport au vide, est élevée.

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi) = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (\text{III.4})$$

III.3.4 Permittivité complexe

Sous l'influence du champ statique, la permittivité diélectrique est considérée comme un nombre réel ; on suppose que le matériau obtient une polarisation instantanée.

Quand le matériau est soumis à un champ alternatif, le déplacement des molécules constitutives (ou espèces dipolaires) ne peut pas suivre la période du champ en raison des effets d'inertie. Elles ont donc besoin d'un temps de relaxation pour s'ajuster sur le champ. Ce processus provoque un retard de phase entre le champ appliqué et la réponse du matériau représentée par le déplacement électrique.

En conséquence, dans le domaine fréquentielle la permittivité diélectrique est traitée comme une grandeur complexe, $\epsilon^*(\omega)$, dépendante de la fréquence du champ appliqué où la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ décrit l'énergie électrique stockée alors que le second terme ou la partie imaginaire, $\epsilon''(\omega)$ décrit l'énergie dissipée [21 ,22].

$$D^*(\omega) = \epsilon^*(\omega) E(\omega) \quad (\text{III.5})$$

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \epsilon_0 (\epsilon_r'(\omega) - j\epsilon_r''(\omega)) \quad (\text{III.6})$$

III.3.5 Angle de pertes diélectriques

L'angle de pertes diélectriques d'un matériau décrit quantitativement la dissipation de l'énergie électrique en raison de différents phénomènes physiques telles que la conduction électrique, la relaxation diélectrique, la résonance diélectrique et les pertes de processus non linéaires tel que l'hystérésis [23]. L'origine des pertes diélectriques peut aussi être considérée comme étant liée au retard de temps entre le champ électrique appliqué et le vecteur de déplacement électrique. Ce retard désigne le déphasage entre ces deux grandeurs dans le domaine fréquentielle. La tangente de pertes diélectriques est définie par [20] ;

$$\tan \delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega) \quad (\text{III.7})$$

δ étant l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au matériau et le courant qui en résulte. La partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ est appelée facteur de pertes, elle témoigne de l'existence de pertes énergétiques dans le matériau

III.3.6 Propriétés diélectriques des polymères

En fonction de ses propriétés électriques, la matière est soit conductrice, c'est-à-dire contenant des charges électriques libres et mobiles, soit isolante ou diélectrique. Un diélectrique est un milieu au sein duquel, il n'y a pas de charges électriques libres et mobiles. Les polymères sont à la base des isolants utilisés pour des propos électriques et électroniques.

Cependant, l'ajout de charges conductrices telles que le noir de carbone, les fibres de carbone, les particules métalliques ou même des polymères intrinsèquement conducteurs a conduit à apparition de polymères conducteurs ou conjugués. Selon la technique d'élaboration, on distingue les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et les polymères conducteurs intrinsèques (PCI).

III.3.6.1 La conduction des polymères

Pour les polymères, ce sont les ions résultants de la dissociation d'impuretés qui ont été introduites dans le matériau lors des opérations de fabrication et de mise en œuvre qui jouent un rôle dans la conduction. L'expression de la conductivité σ est donnée par : $\sigma = \sum n q u$

n_i est le nombre de porteurs de charges q_i de mobilité u_i .

Chapitre III :Les techniques de caractérisation

Dans la plupart des cas, la la conductivité σ est varie avec la température T de telle façon que $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta W/KT}$

W est l'énergie d'activation et K est la constante de Boltzmann.

III. 3.6. 2 Permittivité :

Les structures polymères comportent fréquemment des groupements polaires ou polarisables. Au niveau microscopique, la permittivité d'un matériau ou constante diélectrique est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le matériau. C'est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à l'application d'un champ électrique. Cette réponse peut être facilement appréciée en utilisant le modèle du condensateur plan.

III.3.6.2.a) Diélectrique parfait :

Placé dans le vide, sous une tension continue U_0 , un condensateur plan prend une charge Q_0 (Fig. 1a) reliée à U_0 par une loi linéaire :

$$Q_0 = C_0 \cdot U_0 \text{ où } C_0 \text{ est la capacité du condensateur dans le vide}$$

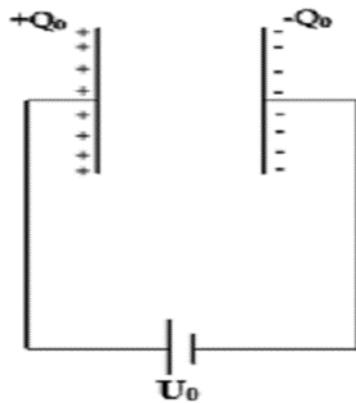
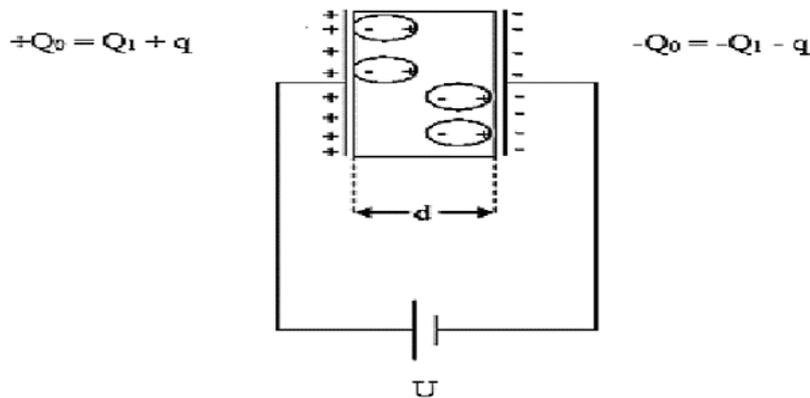


Figure III-3-1-a : Condensateur plan contenant du vide

Si l'on isole les armatures de la source et l'on introduit un diélectrique entre les deux armatures, il se polarise ; les charges positives s'accumulent près de l'armature chargée négativement et inversement sur l'autre armature (Fig. 1b). La nouvelle différence de potentiel U qui apparaît est encore proportionnelle à Q_0 ; $Q_0 = C \cdot U$

Avec $C > C_0$: capacité du condensateur rempli de diélectrique.



Q_0 charge vraie, Q_1 charge utile, U tension, q charge liée

Figure III-3- 1b : Condensateur plan contenant un diélectrique

La permittivité relative ϵ du matériau est définie par la relation : $\epsilon = C .C_0$

Avec : $\epsilon .\epsilon_0$: permittivité absolue du diélectrique qui définit la possibilité d'être traversé par un courant électrique, sous l'action du champ électrique,

ϵ_0 : permittivité du vide ($= 8,854 \times 10^{-12}$ F/m)

III.3.6.b Relaxation diélectrique :

La polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence d'un champ électrique. Cela se traduit par le fait que dans un champ électrique alternatif (sinusoïdal), la polarisation ne suit pas de façon instantanée, on parle de relaxation diélectrique. Cette relaxation induit une perte d'énergie. L'ensemble «condensateur + polymère diélectrique» est équivalent, à une résistance mise en parallèle avec une capacité. La description la plus simple des diélectriques « vrais » est abordée en introduisant le concept de permittivité complexe, laquelle s'écrit :

$$\epsilon^*(\omega, T) = \epsilon'(\omega, T) - i\epsilon''(\omega, T) \quad (\text{III.8})$$

ϵ' est la partie réelle et ϵ'' la partie imaginaire de la permittivité complexe ϵ^* . ϵ' représente la constant diélectrique, laquelle est liée à l'énergie emmagasinée et ϵ'' représente l'indice de perte diélectrique, il est relié à l'énergie dissipée. ω et T sont, respectivement, la fréquence angulaire et la température.

Les deux parties sont fixées pour une fréquence et une température donnée. Les grandeurs électriques deviennent alors :

Chapitre III : Les techniques de caractérisation

$$-I^* = Dq/dt \quad \text{avec : } Q^* = CU = C\epsilon_r U^*$$

$$I^* = C\epsilon_r DU/dt \quad \text{avec : } U^* (\omega = U_0 e^{j\omega t})$$

$$-I^* = j\omega CU^* = j\omega\epsilon_r C_0 U^* = j\omega(\epsilon' - j\epsilon'') C_0 U^* = \omega\epsilon'' C_0 U + j\omega\epsilon' C_0 U$$

La partie réelle $IR^* = \omega\epsilon'' C_0 U$ définit l'intensité résistive et $IC^* = \omega\epsilon' C_0 U$ définit l'intensité capacitive. Le rapport ϵ''/ϵ' est dit facteur de dissipation électrique. Celle-ci est définie par la tangente d'un angle δ dit angle de perte, angle complémentaire du déphasage entre le courant d'origine capacitive IC et le courant total (Fig.III-3-2), tel que : $\tan \delta = |IR^*| / |IC^*| = \epsilon''/\epsilon'$

- Pour un bon diélectrique, δ est faible et $\tan(\delta) \approx \delta$.

- Pour un mauvais diélectrique ayant une conductivité électrique σ non nulle, l'angle de perte à la pulsation ω est donné par :

$$\tan \delta = \omega'' \epsilon'' + \delta / \omega \epsilon'$$

Une relaxation se traduit par une augmentation de la partie imaginaire, traduisant des pertes plus importantes, et une réduction de la partie réelle, traduisant une réduction de la capacité du matériau à se polariser.

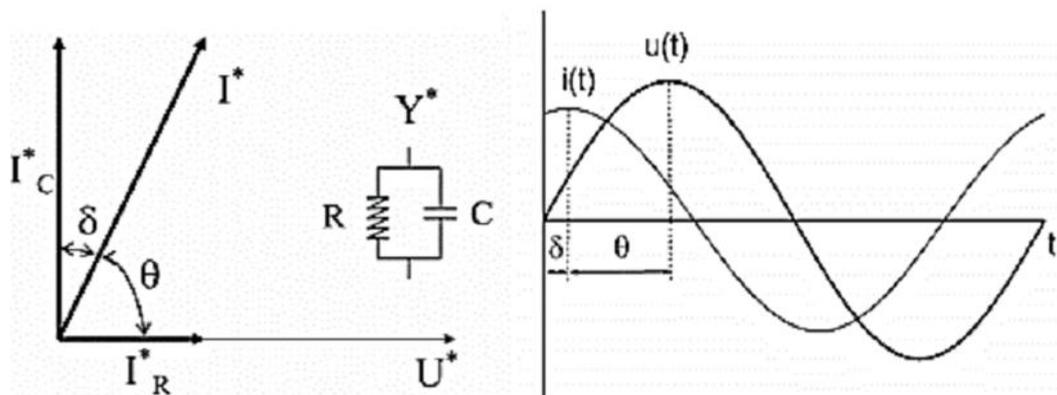


Figure III.3.4 : Représentation de IR et IC dans le diagramme de Fresnel, Réponse temporelle de U et I

La permittivité est une caractéristique importante d'un polymère lorsqu'on veut réaliser un condensateur à forte capacité de stockage d'énergie électrique. On recherche alors des polymères à grande permittivité permettant d'obtenir des capacités élevées sous un faible volume.

REFERENCES

- [1]. B. Schrader Infrared and Raman Spectroscopy. Method and Applications, (1995), VCH, Weinheim
- [2]. Schrader B., Meiers W. “Raman and Infrared Atlas of Organic Compounds” Verlag Chemie, Weinheim, (1974)
- [3]. Ian R. Lewis, Howell Edwards. Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line. Edited by Ian R. Lewis Howell G.M. Edwards (2008).
- [4]: « spectroscopie infrarouge » <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf> .
- [5] Formation ABB. Analyseur FTIR – Introduction à la spectrométrie infrarouge. Réalisée le 14/02/2012
- [6] Formation ABB. Analyseur FTIR – Introduction à la spectrométrie infrarouge. Réalisée le 14/02/2012
- [7]. D. Clark; Handbook of Vibrational Spectroscopy. Wiley & Sons Chichester (2001).
- [8]. Bernhard Schrader, Infrared & Raman Spectroscopy, VCH publishers, Inc., New York, (1995).
- [9]. Jag Mohan, organiques spectroscopie Principes et applications, deuxième éd., Éditions Narosa House, New Delhi (2001).
- [10]. Schrader B., “FT Raman Spectroscopy” In Handbook of Vibrational Spectroscopy Wiley, (2002)
- [11]. P.R. Griffiths, J.A. De Haseth, Chemical infrared Fourier transforms spectroscopy, Wiley, New York (1986)
- [12]. Keresztury, G.; Chalmers, J. M.; Griffith, P. R., Raman. Spectroscopy: Theory, in Hand book of Vibrational Spectroscopy, Vol.1, John Wiley & Sons Ltd. (2002 Eds.), New York.
- [13] R. Loudon, “The Raman effect in crystals” Adv. Phys. 13, 423 (1964)

Chapitre III :Les techniques de caractérisation

- [14] P. Colomban, “Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes”
Techniques de l’Ingénieur, Traité Etude et propriétés des Matériaux – Recherche et
Innovation, RE 5 – 1 (2002)
- [15] R. Poil blanc et F. Crasnier, “Spectroscopies Infrarouge et Raman” ISBN : 2-
86883-744-1, EDP Sciences (2006)
- [16] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelin court et F.
Fillaux, “Spectrométrie Raman” Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et
Caractérisation, P 2 865 – 1 (1999)
- [17]. Parker S.F., Williams K.P.J., Hendra P.J., Turner A.J., “Fourier-transform
Raman spectroscopy using a bench-top FT-IT spectrometer” Applied Spectroscopy, 42,
(1988), 796-800
- [18]. Émile Biémont. Spectroscopie moléculaire : Structures moléculaires et analyse
spectrale; de boeck (2008)
- [19] F. Calvayrac, “Electromagnétisme dans les milieux matériels, dipôles,
” Pôle Ressources Numériques -Université du Maine, 2009
- [20] R. N. Jadhav and V. Puri, “Microwave Absorption, Conductivity and
Complex Permittivity of Fritless Ni (1-x) Cu_xMn₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1)
Ceramic Thick Film: Effect of Copper,” Progress In Electromagnetics Research C, vol.
8, pp. 149–160, 2009.
- [21] S. A. Ansari, A. Nisar and B. Fatma,
“Temperature dependence anomalous dielectric relaxation in Co
doped ZnO nanoparticles,” Materials Research Bulletin vol. 47, pp. 4161–4168, 2012.
- [22] J. Krupka, “Frequency domain complex permittivity measurements at
microwave frequencies,” Meas. Sci. Technol., vol. 17, no. 6, pp. 55–70, 2006.
- [23] J. Krupka, D. Nguyen and J. Mazierska, “Microwave and RF methods of
contactless mapping of the sheet resistance and the complex permittivity of
conductive materials and semiconductors,” Meas. Sci. Technol., vol. 22, no. 8, pp. 1–6,
2011.

Partie 01 : Partie expérimentale

Introduction :

Nous présentons dans cette partie les démarches expérimentales qu'on a suivies pour Réaliser au cours de notre travail. Ainsi, le présent chapitre porte sur la synthèse des polymères conducteurs (PANI)

V.1.Synthèse de la poly aniline :

V.1.1 Produits utilisés :

Aniline	Persulfate d'ammonium	Acide chlorhydrique
- Formule : $C_6H_5NH_2$	- Formule : $(NH_4)_2S_2O_8$.	- Formule : HCl
- Masse molaire : 93,13 g/mole	- Masse molaire : 228,2 g/mole	- Masse molaire : 36,46 g/mole.
- Pureté : $\geq 99\%$	- Pureté : 100 %	- Pureté : 35 %
- Point de fusion : $-6_{-} -5^{\circ}C$	- Marque : Riedel-de Haen	- Densité : $d = 1,18$
- Point d'ébullition : $70_{-} 71^{\circ}C$		- Marque : ORGANICS
- Densité : $d = 1,022$		
- Marque : PANREAC		

Tableaux 01 : Les différents produits utilisés dans la synthèse de la polyaniline.

V.1.2 Matériel utilisé

- Ballon
- Réfrigérateur ou bien la glace
- Thermomètre
- Ampoule à brome
- Barreau magnétique
- Agitateur magnétique
- Becher
- Cristalliseur
- Fiole de 100 ml

V.1.3 Mode opératoire :

a/Préparation de HCl :(1M)

Dans un bécher de 500 ml on met 500ml d'eau avec 83ml de HCl sous agitation magnétique pendant quelques minutes

b/la masse de l'aniline =4.6g Pour calculer sa volume on applique la loi suivante :

$$m=d.V$$

$$V=m/d$$

$$V=4,6/1,021$$

$$V=4,5ml$$

Chapitre IV :La partie expérimentale

c/ La synthèse de poly aniline

Dans un ballon de 100ml on prend 4,5 ml d'aniline et 5,8 g du persulfate d'ammonium (APS) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sont dissouts chacun dans 50 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl (1M). Ces deux solutions sont ensuite maintenues à basse température (environ 5°C) pendant 30 min. La solution d'aniline est placée dans le ballon, et la solution oxydante dans l'ampoule à brome. Celle-ci est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline sous une agitation magnétique. Afin de maintenir la température constante (5°C), le bécher est placé dans un cristalliseur rempli de glaçons. Après quelques minutes, la solution passe de l'incolore au vert foncé. La réaction est poursuivie pendant 2 h sous agitation magnétique.



Figure V.1 : le montage de la synthèse de poly aniline

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration bleu verte claire va apparaître et une solution colloïdale donne un précipité vert foncé.



Figure V.2 : la synthèse de poly aniline

Purification

Le produit formé (PANI) est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, ensuite lavé à l'eau distillée et rincé avec une solution de HCl 1 mol.L⁻¹, puis filtré et séché sous vide.



Figure IV.3 Filtration de poly aniline

Après la filtration on s'échange dans les étuves de 60°C

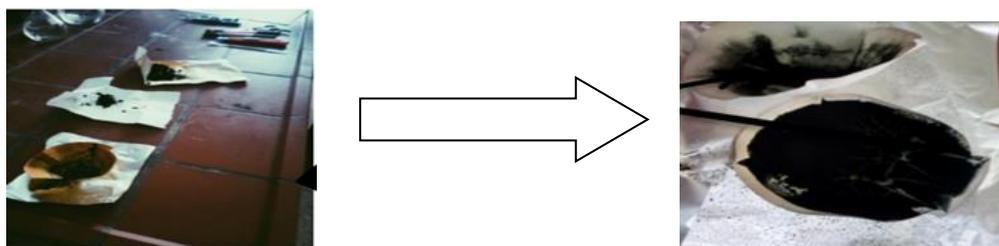


Figure IV.4 La poudre de poly aniline

V.1.4. La synthèse de poly aniline en présence d'un liquide ionique

Dans un ballon de 100ml on prend 4,5 ml d'aniline et 5,8 g du persulfate d'ammonium (APS) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sont dissouts chacun dans 50 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl (1M). Ces deux solutions sont ensuite maintenues à basse température (environ 5°C) pendant 30 min. La solution d'aniline est placée dans le ballon, et la solution oxydante dans l'ampoule à brome. Celle-ci est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline sous une agitation magnétique. Afin de maintenir la température constante (5°C), le ballon est placé dans un cristalliseur rempli de glaçons. Après quelques minutes, on ajoute deux gouttes de liquide ionique

Chapitre IV :La partie expérimentale

(0,8ml) dans la solution. La réaction est poursuivie pendant 2 h sous agitation magnétique.



Figure 4 : le montage de la synthèse de poly aniline avec un liquide ionique

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration bleu verte claire va apparaître et une solution colloïdale donne un précipité vert foncé.

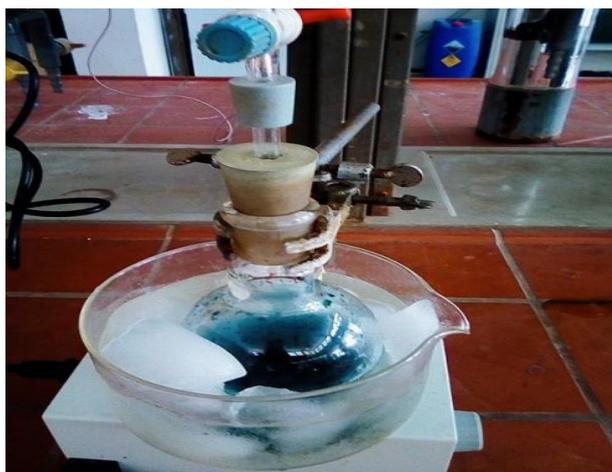


Figure IV.6 : Montage réactionnel de synthés de poly aniline avec un LI

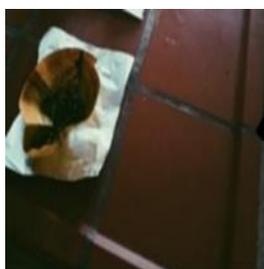
Purification

Le produit formé (PANI) est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne incolore, ensuite lavé à l'eau distillée et rincé avec une solution de HCl 1 mol.L⁻¹, puis filtré et séché sous vide.

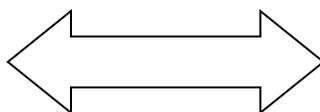


Figure IV.7 :la filtration de poly aniline

Après la filtration



En séchant dans l'étuve de
60°C



la poudre de PANI

Figure IV.8. Les étapes de préparation de poly aniline

Partie 2 : les techniques d'analyses

V.2.1 Introduction

Les propriétés structurales et microstructurales des matériaux, que ce soit sous forme de poudre, échantillons massifs ou de couches minces, peuvent être caractérisées par plusieurs techniques structurales, optiques et électriques [1,2].

Dans notre travail, nous avons analysé les échantillons par la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption en infrarouge (FTIR) et les mesures diélectriques

V.2.2. Caractérisations par la diffraction RX :

V.2.a) Définition :

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. L'application la plus importante en diffractométrie X est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon et sa structure. La diffraction des rayons X nous permet donc, d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque.

V.2.b) Principe

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau [3] ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme» [4].



Figure IV.9 : Diffractomètre RX de marque min-Flex 600 [6].

V.2.c) Applications de la DRX dans le polymère

Dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. Ainsi il existe une forte corrélation entre le degré de cristallinité des polymères conducteurs et leurs conductivités électriques, plus le degré de cristallinité est élevé, plus élevée sont leurs conductivités [5]. L'analyse structurale des poudres a été réalisée sur un diffractomètre de marque min-Flex 600, équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. Cette technique nous permet de déterminer la structure cristalline et les paramètres cristallographiques. Le porte-échantillon utilisé est adapté à des échantillons en poudre.

V.2 Spectroscopie d'absorption en infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

V.2.a) Définition :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation des matériaux analysés. Sous

Chapitre IV :La partie expérimentale

l'effet des rayonnements IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Les spectres infrarouges ont été obtenus au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque Shimadzu 8400 dans la gamme de nombre d'onde 400 - 4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparé sous forme de pastille en KBr avec un rapport massique (produit /KBr) de l'ordre de 1%. Les spectres ont été obtenus par accumulation de 64 scans à une résolution de 4 cm^{-1} [7]

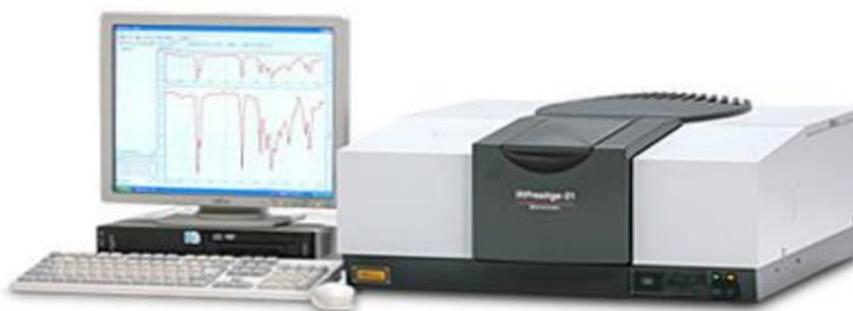


Figure IV.10 : Spectromètre FTIR de marque Shimadzu -8400.[8]

IV.2.b) principe :

Quel que soit l'état (solide, liquide ou gazeux), les atomes d'une molécule ont une certaine mobilité les uns par rapport aux autres : ils sont dotés de mouvements de vibrations qui modifient légèrement et périodiquement la longueur et l'orientation des liaisons[9]

IV.3. Les mesures diélectriques des matériaux

IV.3.a. Généralité

Un milieu est diélectrique (mot composé du préfix dia) et (électrique) s'il contient des charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique, le milieu ne peut donc pas conduire le courant électrique, les milieux diélectriques incluant par exemple le vide et le verre.

IV.3.b.Principe

C'est une technique pour mesurer les matériaux diélectriques pour l'électronique et la microélectronique comme la permittivité, le facteur de perte, la rigidité diélectrique et la conductivité. Chacun de ces paramètres peut être évalué dans une gamme de fréquences variable.

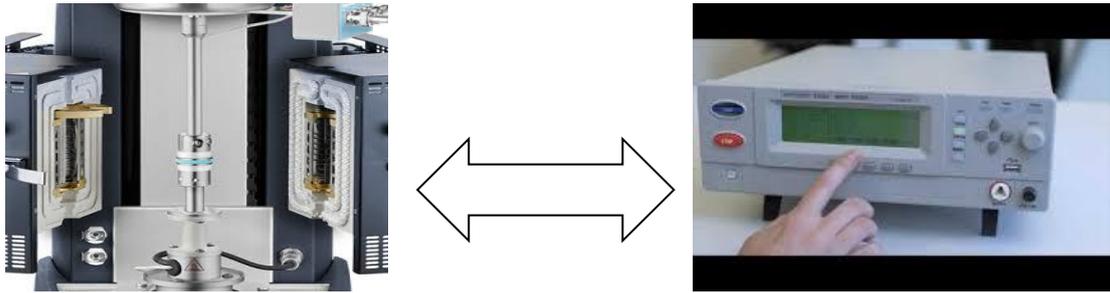


Figure IV.5 les mesures diélectriques

Chapitre IV :La partie expérimentale

Références

- [1] A.J. Boberts, R.C.T. Slade; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7460. H-e. Wang, Z. Lu, D. Qian, S. Fang, J. Zhang; *J. Alloys Compd.* 466 (2008) 250.
- [2] L. Benhaddad ; *Les Nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole ; Mémoire de Magister, Université de Béjaia* (2007).
- [3] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N. K. Singha, and D. Khastgir, —Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 1, pp. 57–64, 2008.
- [4] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, —Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties, *Polym. Int.*, vol.56, no. 7, pp. 919–927, 2007.
- [5] K. Vishnuvardhan and al; *Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y2O3 Composites*; Indian Academy of Sciences; 2006.
- [6] L. Benhaddad, M.C. Bernard, C. Deslouis, L. Makhloufi, B. Messaoudi and al; *Chemical synthesis of hollow sea urchin like nanostructured polypyrrole particles through a core-shell redox mechanism using a MnO₂ powder as oxidizing agent and sacrificial nanostructured template*; *Synthetic Metals*, 175, pp.192199, (2013).
- [7] F. Denga and al; *Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation* (2011).
- [8] B. Jouffrey, M. Karlik ; *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)- Microscope, échantillons et diffraction ; Techniques de l'ingénieur, M4134*, (2008).
- [9] *Manual Service and Instruction; Four probe set-up for measuring the resistivity of very low to highly resistive samples at different temperature; Distributed and Assembled by: SVSLabs Inc. Goleta Av. Suite 121, Saratoga, CA 95070 USA; 2009.*

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre on va consacrer à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Les échantillons ont été étudiés en utilisant différentes techniques de caractérisation : structurale (DRX, FTIR) et les mesures diélectriques.

V.1 Analyse structurale

V.1.a) Diffraction des rayons X

Le diffractogramme X des poudres de la polyaniline : celle obtenue à la fin de la synthèse (PANI) après lavage :

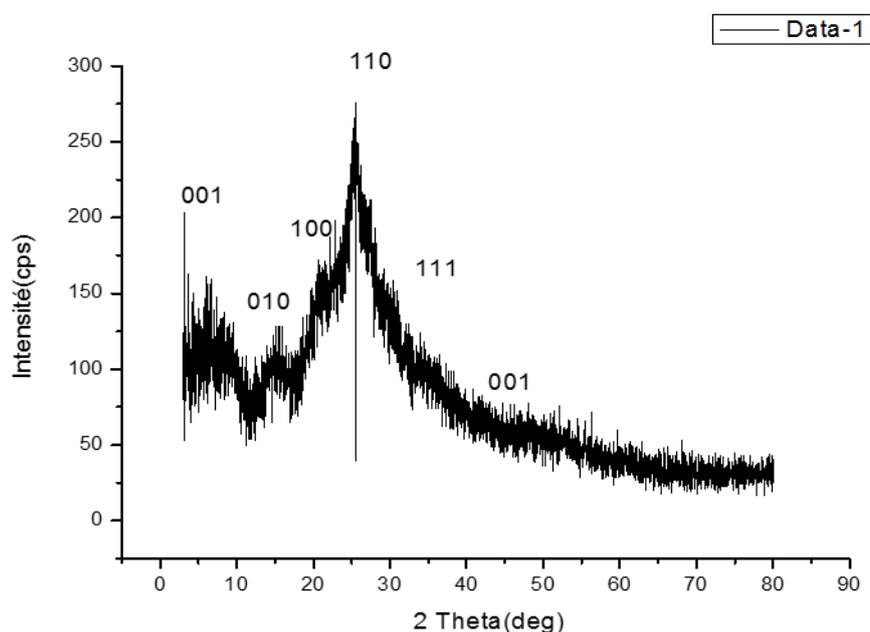


Figure V.1 : Diffractogramme X des poudres de la poly aniline celle à la fin de la synthèse (PANI) après le lavage.

L'analyse de spectre présente de la poly aniline après synthèse présente deux bandes centrées à 12.1 °, 25.7 ° et un pic centré à 21.3 °. Ces angles sont caractéristiques de la phase semicristalline de la poly aniline (phase oxydée).

Le diffractogramme X des poudres de la poly aniline : celle obtenue à la fin de la synthèse (PANI) dopée après lavage représenté dans la figure suivante :

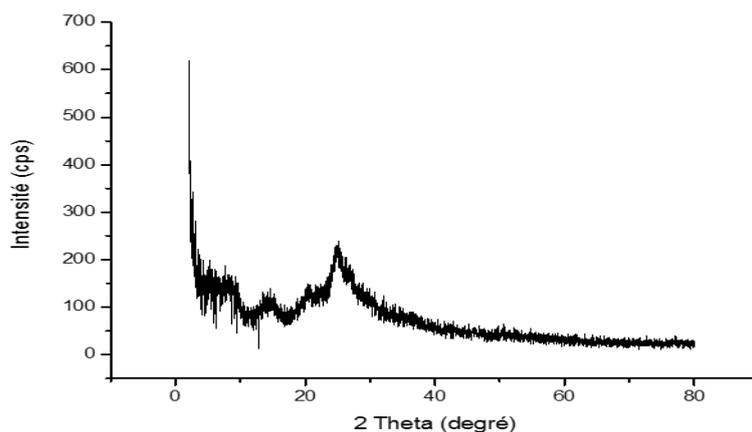


Figure V.2 : Diffractogramme X des poudres de la poly aniline celle à la fin de la synthèse (PANI) dopée après le lavage.

L'analyse des spectres montre que la phase semicristalline du polyaniline est formée à la fin de la synthèse dans le milieu oxydant. On remarque l'apparition des pics à 16.1° , 22.2° et 41.2° . Par ailleurs, ces pics disparaissent après lavage ce qui indique la transformation de la structure en une phase amorphe. Cette phase est marquée par la bande centrée autour de 16.3° .

V.b.L'analyse par l'IR

La figure 3 montre les spectres de transmission en infrarouge des trois polymères obtenus à la fin de la synthèse dans le milieu oxydant (dopé). Les mesures ont été réalisées sur des pastilles.

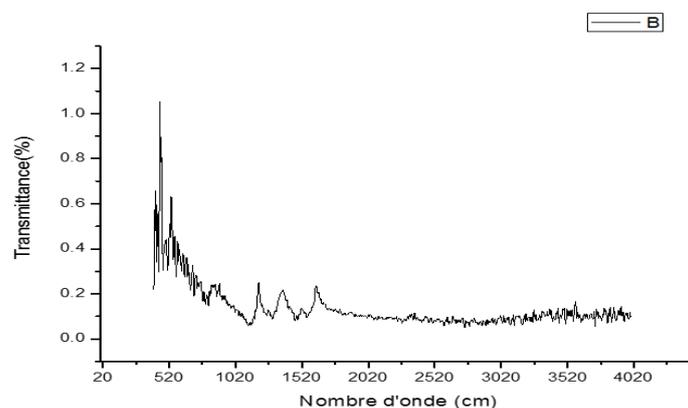


Figure V.3 : Spectres de transmission FTIR de la poly aniline (PANI) après le lavage

L'analyse de spectre montré que après la synthèse, les pics caractéristiques des polymères deviennent plus résolus suite à l'élimination des bandes large associées avec l'oxydant.

Résultats et discussions

b. les caractérisations de PANI dopée

La figure 4 montre les spectres de transmission en infrarouge des trois polymères obtenus à la fin de la synthèse dans le milieu oxydant (dopé). Les mesures ont été réalisées sur des pastilles

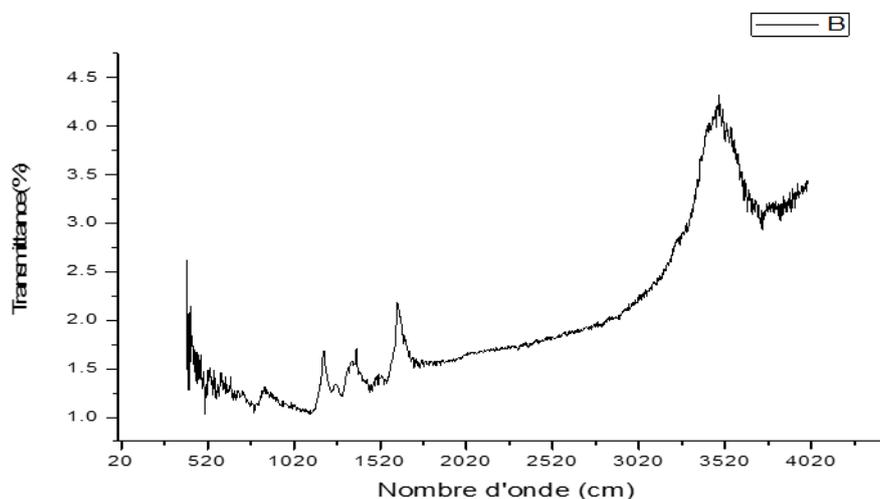


Figure V.4 : Spectres de transmission FTIR des polymères PANI dopée

L'analyse des spectres présente les bandes caractéristiques de la polyaniline. Les bandes à 1585 et 1485 cm^{-1} . D'autre part, les bandes autour de 1120 et 1291 cm^{-1} , confirme la protonation de la poly aniline.

V.2. Analyse diélectriques

Les figures suivantes présentent le comportement diélectrique des échantillons de polyaniline non dopée et dopée par un liquide ionique. La comparaison des réponses diélectriques des deux échantillons montrent clairement l'effet du dopage

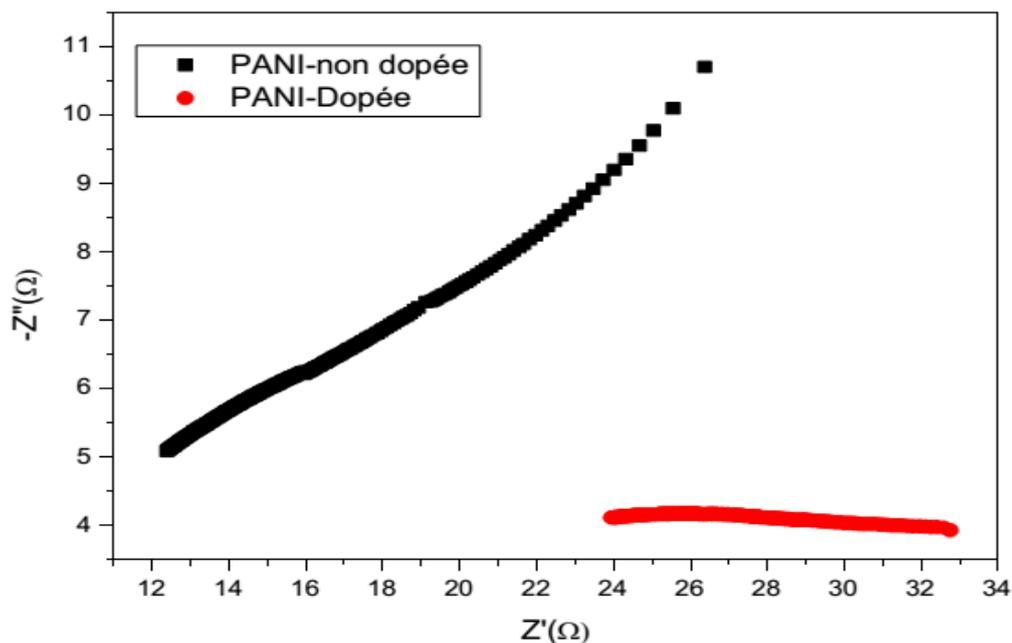


Figure V.5 Diagramme de Nyquist pour les deux échantillons de PANI non-dopée et dopée par un liquide ionique

La figure V.6 montre l'évolution du logarithme de la capacité et par conséquent de la permittivité réelle en fonction du logarithme de fréquence

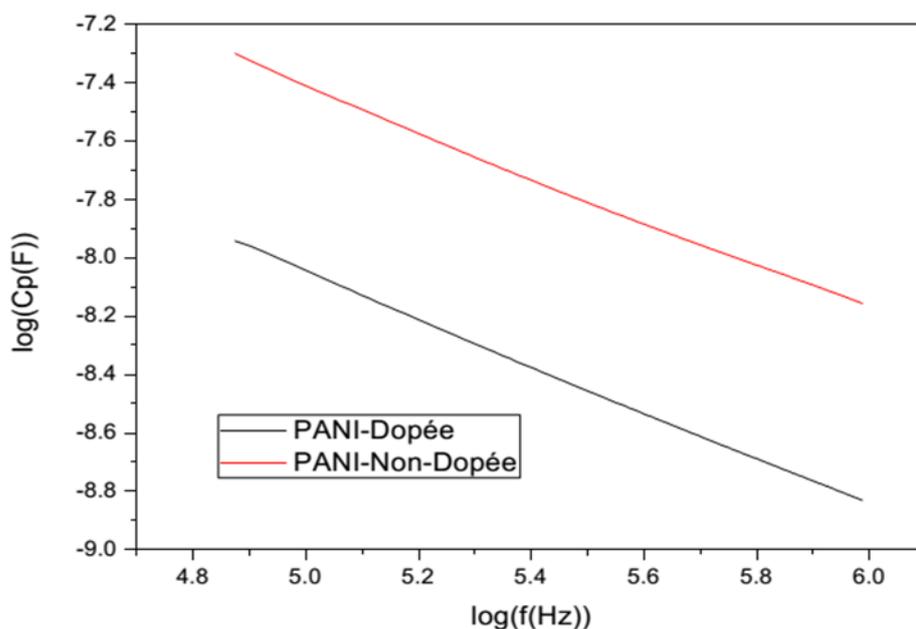


Figure V.6 : Variation de la capacité (permittivité) en fonction du logarithme de la fréquence des deux échantillons de PANI non-dopée et dopée par un liquide ionique

Résultats et discussions

. L'évolution de la capacité des deux échantillons montre un comportement normal qui consiste à la diminution de la permittivité par augmentation de la fréquence. La capacité de l'échantillon dopé est toujours plus faible que celle de l'échantillon non dopé car le liquide ionique, apparemment, contribue à l'augmentation de la résistance du matériau comme le montre la figure V.7 suivante :

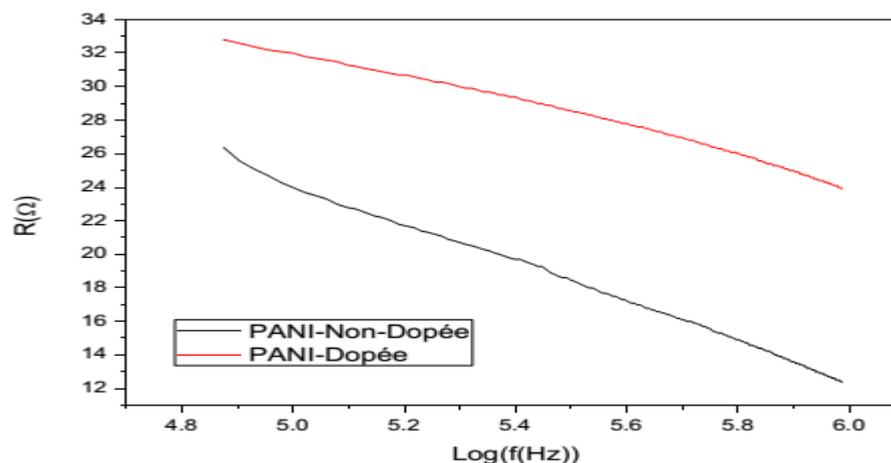


Figure V.7 : Variation de la résistance en fonction du logarithme de la fréquence. des deux échantillons de PANI non-dopée et dopée par un liquide ionique

La figure V.8 montre l'évolution du facteur de perte en fonction du logarithme de la fréquence. Le comportement des deux échantillons dopé et non-dopé sont complètement différents. On constate que le dopage contribue à l'augmentation du facteur de perte ce qui peut être néfaste pour le composant ou le matériau dans le cas des applications à hautes fréquences.

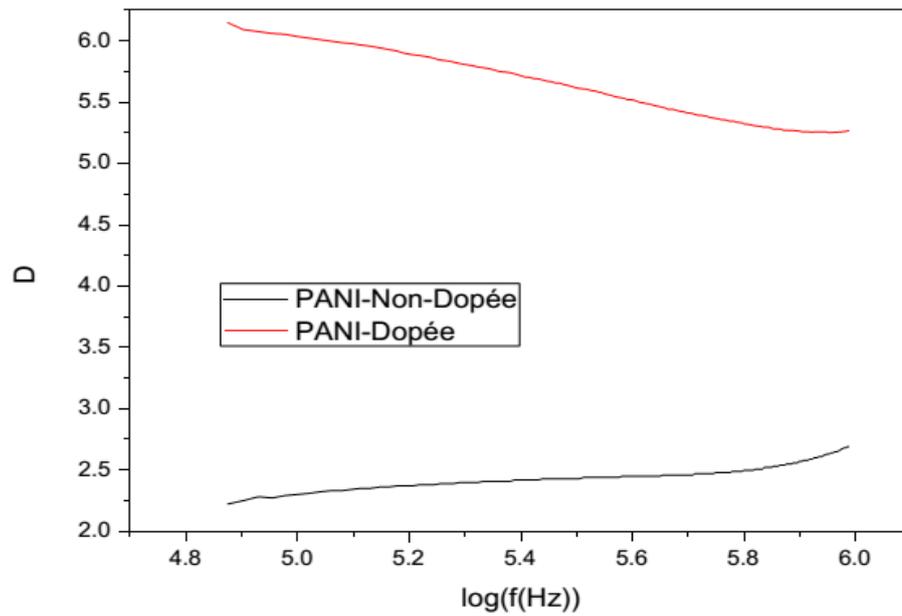


Figure V.8 :la variation du facteur de perte D en fonction du logarithme de la fréquence . des deux échantillons de PANI non-dopée et dopée par un liquide ionique