



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



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

Département des Sciences et de la Matière

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MAGISTER

SPECIALITE: **Physique chimie**

OPTION : **Physico-chimie des matériaux**

Présenté par

**Melle Hadjer GUETTAF**

SUJET DU MEMOIRE :

***ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUE DES  
LIQUIDES IONIQUES A BASE  
D'IMIDAZOLIUM PAR SPECTROSCOPIE  
DIELECTRIQUE ET DATA MINING.***

SOUTENU LE .....2012 Devant Le Jury Composé de :

M RAHMOUNI Mustafa	professeur	Université IBN KHALDOUN Tiaret	Président
M BELARBI El-habib	professeur	Université IBN KHALDOUN Tiaret	Rapporteur
M HAOUZI Ahmed	professeur	Université IBN KHALDOUN Tiaret	Examineur
M DEBDAB Mansour	MCB	Université IBN KHALDOUN Tiaret	Examineur

**Année Universitaire : 2011/2012**

# Remerciement

*Tous mes remerciements s'adressent tout d'abord au tout puissant ALLAH de m'avoir offert tout ce que je possède et de toujours guider mes pas vers le chemin du savoir.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Mr H. BELARBI qui m'a guidé avec grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail et pour ses aides précieuses qui ont éclairé mon chemin vers le succès et la réussite du travail. Qu'il veuille bien trouver l'expression de ma reconnaissance pour son dévouement, sa patience et sa grande gentillesse.*

*J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur : le professeur RAMONI Mustafa recteur de l'université de Tiaret, pour avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance au Monsieur HAOUZI Ahmed, Professeur à l'Université de Tiaret et Monsieur DEBDAB Mansour, Maître de Conférences à l'Université de Tiaret qui m'ont fait l'honneur de participer au jury et d'examiner ce travail.*

*A tous ceux qui, par leurs encouragements ou leur amitié, ont contribué à l'élaboration de ce travail.*

*En fin, j'adresse mes remerciements à toute la famille du laboratoire synthèse et catalyse de l'université de Tiaret.*

# *Dédicaces*

*A mon père*

*Pour sa patience et ses considérables sacrifices pour me faire parvenir  
à ce niveau d'étude.*

*A ma mère*

*Pour son grand amour, ses sacrifices et toute l'affection qu'elle m'a  
toujours offerte.*

*A l'ensemble des enseignants*

*Pour le sacrifice de temps qu'ils m'ont toujours offert ainsi que pour  
leur patience.*

*A mes frères et ma sœur.*

*A toute ma famille*

*A tous mes collègues et amies.*

*Je dédie ce mémoire.*

*"Et s'il était à refaire,  
je referai ce chemin..." "*

## SOMMAIRE

### SOMMAIRE

<b>ABREVIATIONS</b> .....	<b>10</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>14</b>

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES LIQUIDES IONIQUES

INTRODUCTION.....	19
I.1 Présentation des liquides ioniques .....	20
I.1.1 Historique des liquides ioniques .....	20
I.1.2 nomenclature des liquides ioniques.....	22
I.2 Synthèse des liquides ioniques.....	23
I.2.1 Préparation et synthèse des liquides ioniques à base d'imidazolium.....	24
I.2.1.1 Réaction de quaternarisation.....	25
I.2.1.3 Réaction d'échange d'anions (métathèse) .....	26
I.3 Structure et organisation.....	28
I.4 Purification et pureté des liquides ioniques .....	30
I.4.1 État de l'eau dans les liquides ioniques .....	30
I.4.2 Séchage et purification .....	31
I.4.3 Toxicité et dangers .....	32
I.5 Principales propriétés physico-chimiques .....	33
I.5.1 Transition vitreuse .....	33
I.5.2 Température de fusion .....	34
I.5.3 Stabilité thermique.....	35
I.5.4 Densité .....	36
I.5.5 Viscosité .....	38

I.5.6	Polarité.....	40
I.5.7	Propriétés électrochimiques.....	40
I.6	Applications des liquides ioniques.....	41
I.6.1	Applications en électrochimie.....	41
I.6.2	Applications en synthèse organique et en catalyse.....	41
I.6.3	Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse.....	42
	CONCLUSION.....	43
	BIBLIOGRAPHIE.....	44

## **CHAPITRE II**

### **PHENOMENE DE POLARISATION ET DE RELAXATION DIELECTRIQUE**

	INTRODUCTION.....	54
II.1	Description du phénomène de polarisation.....	55
II.1.1	Notion de polarisation, susceptibilité et permittivité.....	55
II.1.2	Polarisation d'un milieu (origines physiques).....	58
	II.1.2.2 Polarisation dipolaire.....	59
	II.1.2.1 Les polarisations induites.....	60
	II.1.2.1.i polarisation électronique.....	61
	II.1.2.1.ii polarisation ionique.....	61
	II.1.2.3 Polarisation de charge d'espace.....	62
II.1.3	Aspects macroscopique de la polarisation.....	63
	II.1.3.1 Polarisation des solides iono-covalents.....	63
	II.1.3.2 Notion de charges de polarisation.....	65
	II.1.3.3 Champ moyen dans un milieu neutre.....	65
	II.1.3.4 Milieu contenant des charges en excès.....	67
	II.1.3.5 Champ local.....	68
	II.1.3.6 Réponse en fréquence d'un diélectrique.....	69

III.2 Description du phénomène de relaxation diélectrique et des méthodes de caractérisation .....	70
II.2.1.1 Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	70
II.2.1.2 Loi de Kramers-Kronig .....	71
II.2.1.3 Relaxations du type Debye .....	72
II.2.1.4 Distribution des temps de relaxation.....	72
II.2.1.4.1 Relation de Cole-Cole.....	73
II.2.1.4.2 Relation de Cole-Davidson .....	73
II.2.1.4.3 Relation de Havriliak-Negami .....	73
II.2.1.4.4 Comparaison des trois modèles présentés avec le modèle de Debye.....	74
II.2.1.4.5 Effet de la température sur le temps de relaxation $\tau$ .....	76
II.2.1.5 Origines de la relaxation diélectrique .....	77
II.2.1.5.1 Contribution de la transition par saut dans le comportement fréquentiel.....	77
II.2.1.5.2 Contribution des effets d'interface dans le comportement fréquentiel.....	79
II.2.1.6 Spectroscopie diélectrique.....	82
II.2.1.6.1 Etude des propriétés diélectriques.....	84
II.2.1.6.2 Etude de la conductivité dynamique.....	84
CONCLUSION .....	86
BIBLIOGRAPHIE .....	87

## CHAPITRE III

### **DATAMINING (*technique d'exploitation des données*)**

III.1 Datamining.....	90
III.1.1 Introduction.....	90
III.1.2 Définition .....	91

III.1.3	Principe .....	91
III.1.4	Type de techniques de datamining .....	92
III.1.4.1	Techniques descriptives.....	92
III.1.4.2	Techniques prédictives .....	93
III.1.5	Conclusion.....	93
III.2	La méthode de l'Analyse en Composantes Principales (ACP).....	94
III.2.1	Introduction .....	94
III.2.2	Principe de l'Analyse en Composantes Principales .....	96
III.2.3	Identification du modèle ACP.....	98
III.2.4	Détermination de la structure du modèle ACP.....	100
III.2.4.1	Pourcentage cumulé de la variance totale (PCV).....	100
III.2.4.2	Moyenne des valeurs propres .....	101
III.2.5	Conclusion.....	101
	BIBLIOGRAPHIE .....	103

## **CHAPITRE IV**

### **ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE**

INTRODUCTION.....	105
IV.1 ETUDE EXPERIMENTALE .....	106
IV.1.1 Matériels et méthodes.....	106
IV.1.1.1 Spectroscopie Diélectrique Dynamique .....	106
IV.1.1.2 L'impédance complexe .....	107
IV.1.1.3 Définitions des échantillons .....	108
IV.1.2 Résultats et discussions.....	109
IV.1.2.1 L'énergie d'activation .....	110
IV.1.2.2 La conductivité .....	113

IV.1.2.2.1 La conductivité de [BMIM] <sup>+</sup> [ Br] <sup>-</sup> , [HMIM] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup> .....	116
IV.1.2.2.2 La conductivité de [BMIM] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup> , [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [BMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> .....	116
IV.1.2.3 Transport de charge et relaxations dipolaires dans 1-butyl-3- imidazolium tétrafluoroborate .....	117
IV.2 ETUDE THEORIQUE .....	121
IV.2.1 Application de la méthode d'analyse de composantes principales.....	121
BIBLIOGRAPHIE .....	128
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>130</b>

# ABREVIATIONS

## Chimique

### Liquide ionique

LI : liquide ionique

### Cations

IM : imidazolium

MIM : methylimidazolium

MMIM : 1,3-dimethylimidazolium

EMIM : 1-ethyl-3-methylimidazolium

EMMIM : 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium

PMIM : 1-propyl-3-methylimidazolium

PMMIM : 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium

BMIM : 1-butyl-3-methylimidazolium

BMMIM : 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium

HMIM : 1-hexa-3-methylimidazolium

OMIM ou C<sub>8</sub>MIM : 1-octyl-3-methylimidazolium

C<sub>10</sub>MIM : 1-decyl-3-methylimidazolium

C<sub>12</sub>MIM : 1-dodecyl-3-methylimidazolium

### Anions

Cl<sup>-</sup> : chlorure

Br<sup>-</sup> : bromure

I<sup>-</sup> : iodure

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : nitrate

SO<sub>4</sub><sup>-</sup> : sulfate

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> : tetrafluoroborate

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> : hexafluorophosphate

CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> : acetate

CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> : trifluoroacetate

CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou Tf : trifluoromethylsulfonate

N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ou NTf<sub>2</sub> : bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

$N(CN)_2$  : dicyanamide

## **Statistique**

$X$  : Matrice de données représentant le fonctionnement normal du système,

$\hat{X}$  : Estimation de  $X$  par le modèle ACP,

$E$  : Terme d'erreur,

$\Sigma$  : Matrice de covariance de  $X$ ,

$N$  : Nombre d'échantillons mesurés,

$M$  : Nombre de variables (dimension de l'espace des données mesurées),

$l$  : Nombre de composantes retenues dans le modèle ACP (dimension du sous-espace des composantes principales),

$k$  : Indice du temps,

$x_i$  : La  $i^{\text{ème}}$  composante du vecteur  $x$

$\bar{x}$  : Vecteur moyen de  $x$ ,

$x^{(i)}$  : Le vecteur  $x$  sans la  $i^{\text{ème}}$  composante,

$P$  : Matrice des vecteurs propres de  $\Sigma$ ,

$\hat{P}$  : Matrice des  $l$  premiers vecteurs propres de  $\Sigma$ ,

$\hat{t}$  : Vecteurs des  $l$  premières composantes principales,

$\lambda$  : Période de modulation de super-réseau,

$\lambda_i$  : La  $i^{\text{ème}}$  valeur propre de  $\Sigma$ ,

$P_i$  : Le  $i^{\text{ème}}$  vecteur propre de  $\Sigma$  correspondant à  $\lambda_i$ ,

$e_i$  : Erreur d'estimation sur la  $i^{\text{ème}}$  variable,

$e$  : Vecteur des erreurs d'estimation,

## PHYSIQUE

D : Le déplacement diélectrique

$\vec{E}$  : Le champ électrique appliqué

$\vec{P}$  : La polarisation

$\epsilon_0$  : La permittivité du vide

$\epsilon^*$  : Permittivité complexe.

$\epsilon'$  : Permittivité réelle ou constante diélectrique.

$\epsilon''$  : Permittivité imaginaire ou pertes diélectriques.

$\epsilon_s$  : Permittivité statique ou à très basses fréquences (  $f \approx 0$  ).

$\epsilon_\infty$  : Permittivité infinie ou à très hautes fréquences.

$\Delta \epsilon$  : Puissance ou force de relaxation (relaxation strength ).

$\chi^*$  : La susceptibilité électrique complexe.

$\delta$  : L'angle de perte.

f : Fréquence.

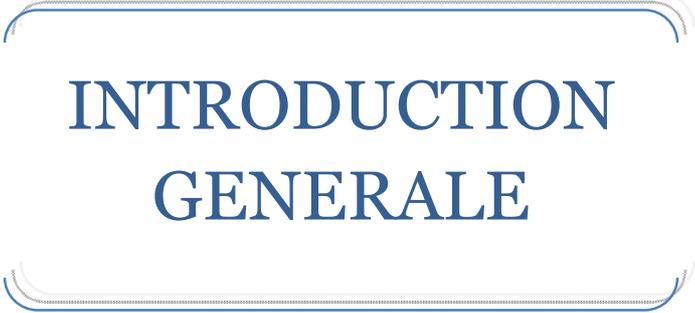
t : Temps.

$\omega$  : Pulsation.

$E_a$  : L'énergie d'activation.

k : Constante de Boltzmann.

DSC : Spectroscopie diélectrique complexe.



# INTRODUCTION GENERALE

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'utilisation continue de grandes quantités de solvants organiques en tant que milieu réactionnel est une préoccupation majeure dans l'industrie chimique d'aujourd'hui. Les effets délétères remarquables de ces solvants sur la santé humaine, la sécurité et l'environnement combinés avec leur volatilité et leur inflammabilité ont mené à une pression croissante pour réduire au minimum leur utilisation.

Bien que les approches alternatives telles que la catalyse hétérogène et les milieux aqueux de réaction existent, elles peuvent ne pas représenter les solutions génériques à ces problèmes. Alors que la chimie de base a trouvé une solution qui consiste en la conception de procédés de fabrication alternatifs avec des risques réduits et une génération d'effluent minimale, la chimie verte cherche des solutions plus efficaces qui consistent à substituer les solvants organiques par une nouvelle classe de solvants dits « solvants verts ». Une catégorie qui inclut le CO<sub>2</sub> supercritique, les systèmes aqueux biphasés et les liquides ioniques. Dans cette approche le rejet d'effluent devrait être nulle et la réutilisation de ces solvants serait possible. Ces dernières années, l'attention prêtée par la communauté scientifique vers l'utilisation des liquides ioniques (LI) en tant que solvants innovants est très importante.

Liquide ionique (LI) est un nom commun donné à de nombreux composés chimiques différents. Ils sont tous composés uniquement par des ions et des points de fusion autour de la température ambiante, la température maximale de fusion qui doit être acceptée à un composé pour être inclus dans la catégorie des LIs étant d'environ 373K [1]. L'existence propre d'un liquide ionique à des températures modérées n'est pas bien comprise théoriquement, parce que les forces électrostatiques entre ions forts devraient s'effondrer à l'état solide, à l'exception de la grande taille des cations. Il semble donc que la taille du cation (et / ou anion) est la caractéristique structurelle la plus importante de tout liquide ionique. Du point de vue appliqué, il existe de nombreuses applications proposées pour l'LI dans le domaine de la chimie verte. Parmi eux on peut citer ceux de remplacement des solvants organiques, de transport de charge dans les générateurs d'énergie, les piles et milieu électrolytique en procédés d'électrodéposition d'aluminium [2,3]. En fait d'importants progrès ont été réalisés récemment dans l'application des liquides ioniques pour piles Li [4], comme

électrolyte dans les procédés électrochimiques et des dispositifs [5], et même dans les applications d'énergie solaire [6].

Pour développer ces applications proposées avec le liquide ionique le plus adéquat, il est d'abord nécessaire de connaître la valeur de leurs grandeurs physiques, et son comportement avec la température. Les données expérimentales des différentes grandeurs physiques sont également nécessaires pour développer un modèle théorique pour expliquer et de les prévoir dans les différents liquides ioniques, et d'étendre les simulations moléculaires dynamiques réalisées jusqu'à présent [7].

La conductivité électrique est une grandeur caractéristique de ces composés, parce qu'ils sont les seuls liquides à température ambiante qui présentent une valeur non négligeable de conductivité électrique. Cette grandeur nous informe sur la mobilité des ions et le nombre d'ions impliqués dans le processus de conduction et, du point de vue appliqué [3,5].

Une connaissance approfondie des interactions moléculaires responsables du caractère ionique liquides unique est loin d'être connu. En particulier, bien qu'il soit clair que la grande taille du cation est la principale cause de leur état liquide, l'influence exacte de la taille dans les propriétés de transport n'est pas connue.

Notre idée dans ce travail est de faire des mesures expérimentales et de les modéliser théoriquement.

Expérimentalement nous avons réalisé des mesures systématiques de la dépendance en température des propriétés physiques des liquides ioniques à base d'imidazolium par spectroscopie diélectrique avec différents anion et tailles de cations.

Sous un autre aspect nous avons utilisé la technique du datamining afin d'exploiter des données expérimentales existants sur les liquides ioniques afin de tirer de nouvelles association et perspectives.

La technique d'analyse de données utilisées est l'analyse en composantes principales ACP, classiquement utilisée pour trouver une combinaison des variables qui soit capable de décrire les tendances générales dans la base de données expérimentale.

Le plan suivi au cours de ce mémoire est le suivant :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les liquides ioniques.
- Le second chapitre concerne la description détaillée des propriétés diélectriques des matériaux.
- Le troisième chapitre est consacré au datamining et ses différentes techniques.
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et interprétations.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M. E. Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, et J. S. Wilkes, « Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids », *Thermochimica Acta*, vol. 425, n° 1, p. 181–188, 2005.
- [2] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, et M. Kono, « Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries », *Journal of power sources*, vol. 162, n° 1, p. 658–662, 2006.
- [3] F. Endres, « Ionic liquids: solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors », *ChemPhysChem*, vol. 3, n° 2, p. 144–154, 2002.
- [4] R. ROGERS et K. R. Seddon, « Ionic liquids. Industrial applications for green chemistry (ACS Symposium series N 818) », *Recherche*, vol. 67, p. 02, 2002.
- [5] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, vol. 1. Wiley Online Library, 2003.
- [6] M. Galinski, A. Lewandowski, et I. Stepniak, « Ionic liquids as electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, p. 5567–5580, 2006.
- [7] C. Rey-Castro, A. L. Tormo, et L. F. Vega, « Effect of the flexibility and the anion in the structural and transport properties of ethyl-methyl-imidazolium ionic liquids », *Fluid phase equilibria*, vol. 256, n° 1–2, p. 62–69, 2007.

# CHAPITRE I

*ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE  
SUR LES LIQUIDES  
IONIQUES*

## **INTRODUCTION**

Aujourd'hui, le contexte évolue. Les solvants organiques, très efficaces en termes de réactivité chimique, sont aussi, pour bon nombre d'entre eux, inflammables, très volatils et toxiques (cancérigènes, mutagènes, etc.). De ce fait, l'industrie chimique est de plus en plus souvent montrée du doigt pour sa participation à la pollution environnementale et à l'effet de serre. C'est la raison pour laquelle de nouveaux solvants, possédant des propriétés attrayantes, sans les inconvénients des solvants organiques, ont été envisagés. Les liquides ioniques, sels fondus à température ambiante et stables à l'air, en font partie.

Dans ces milieux, de nombreux procédés industriels sont en cours de transposition. En effet, l'une des propriétés les plus intéressantes des liquides ioniques concerne leur tension de vapeur négligeable, ce qui permet une récupération aisée des produits finaux par distillation, sans dégradation ni perte du solvant par évaporation et, par voie de conséquence, un taux de recyclage élevé du solvant. De ce fait, l'emploi des liquides ioniques contribue à la diminution des pollutions atmosphériques et des quantités d'effluents à gérer. C'est la raison pour laquelle ils appartiennent à la catégorie dite de la « la chimie verte ».[1]

Les liquides ioniques (LI) ont suscité un intérêt croissant dans les dernières décennies à une diversification de gamme d'applications. Les types de liquides ioniques disponibles ont également été élargis pour inclure de nouvelles familles et des générations de liquides ioniques plus spécifiques et de propriétés ciblées. Cet intérêt croissant a conduit à un certain nombre de commentaires sur leurs propriétés physico-chimiques, la conception de nouvelles familles de liquides ioniques, les génies chimique et le large éventail de dispositifs dans lesquels l'LI ont été utilisée.[2]

## **I.1 Présentation des liquides ioniques**

Précisons tout d'abord que le terme « liquide ionique » peut prêter à confusion car la terminologie n'est pas arrêtée. Selon les auteurs, on trouvera les termes : « liquides ioniques à basse température », « sels fondus basse température », voire même « solutions aqueuses concentrées ». Notamment, le terme « liquide ionique » est employé depuis longtemps pour caractériser les sels fondus à température ambiante et l'on pourrait penser que seule une différence de température de fusion distingue les liquides ioniques des sels fondus classiques. Toutefois, leurs propriétés spécifiques, comme par exemple leur grande stabilité vis-à-vis de l'eau ou de l'oxygène, justifient de les regrouper dans une famille à part entière, différente de celle des sels fondus classiques.

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante.

### **I.1.1 Historique des liquides ioniques**

La description du premier LI date du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis,  $AlCl_3$ , une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ».

Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découverts au début du 20<sup>ème</sup> siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (Walden, 1914) dont le point de fusion est de 12°C. Ces découvertes furent le début de l'ère des LI tels qu'ils sont connus à ce jour. [4]

En 1951, Hurley et coll. ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate dans le développement d'électro dépôt de l'aluminium à basse température. [5]

Dans les années 1960, L'US Air Force lança un projet de recherche visant à améliorer les caractéristiques des batteries thermiques qui étaient basées sur des électrolytes constitués de chlorures fondus (eutectique  $LiCl/KCl$ , température de fusion 355 °C) : la principale limitation à l'utilisation des sels fondus classiques

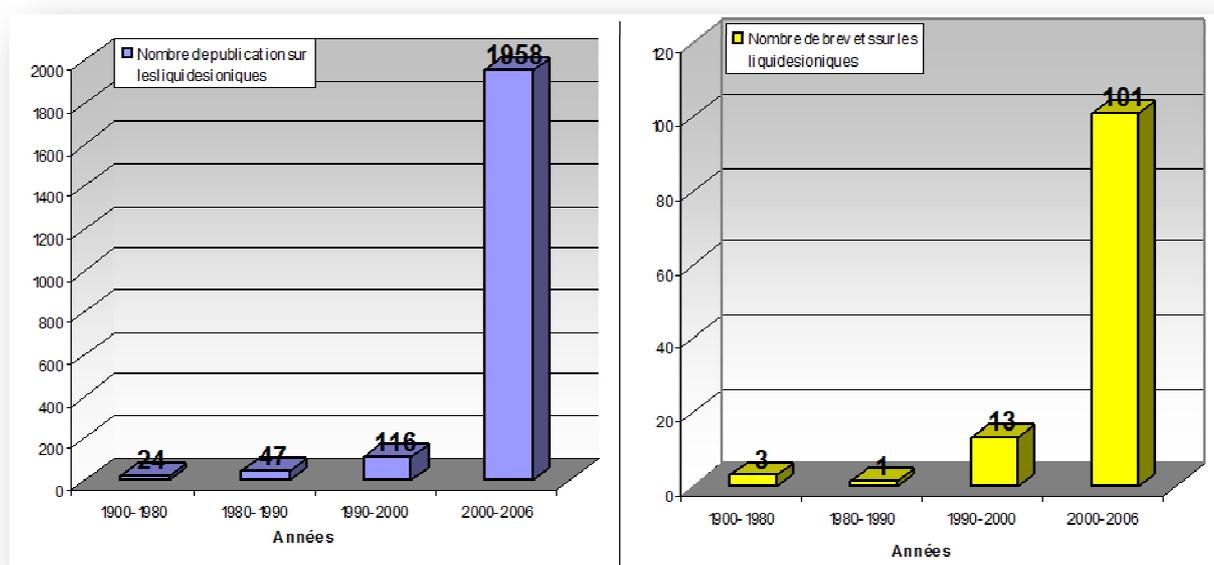
provient des réactions mettant en jeu des molécules organiques pour lesquelles les températures de travail sont incompatibles avec l'existence même de ces espèces [4].

L'introduction des sels d'alkylimidazolium au début des années 80. C'était la découverte de 1-chloroaluminate LIs de d'ethyl-3-methylimidazolium . C'est en 1982 que Wilkes publia ses résultats sur la synthèse d'un sel fondu constitué d'un mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium [6] et démontra la faisabilité de la fabrication de batteries à partir de ce type d'électrolyte.

Une étape supplémentaire fut de préparer des liquides ioniques stables à l'air, qui soit simples à préparer, sans précautions particulières et qui ne nécessitent pas le travail en boîte à gants. C'est en 1992 que fut publiée la préparation de tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium, liquide ionique correspondant à ces conditions. [7]

Depuis les années 1990 et jusqu'à maintenant, les liquides ioniques ont connu un réel engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines de l'électrochimie, de la synthèse organique et de la catalyse et plus récemment, dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire. [8]

Au début des années quatre-vingt-dix, pour la grande majorité des chimistes, le terme liquide ionique était obscur et peu connu. Depuis 2000, le nombre de publications et de brevets traitant de ce domaine de recherche a augmenté de manière exponentielle (Figure 1).



**Figure 1 :** ■ Nombre de publications sur les liquides ioniques.

■ Nombre de brevets sur les liquides ioniques.

### **I.1.2 Nomenclature des liquides ioniques**

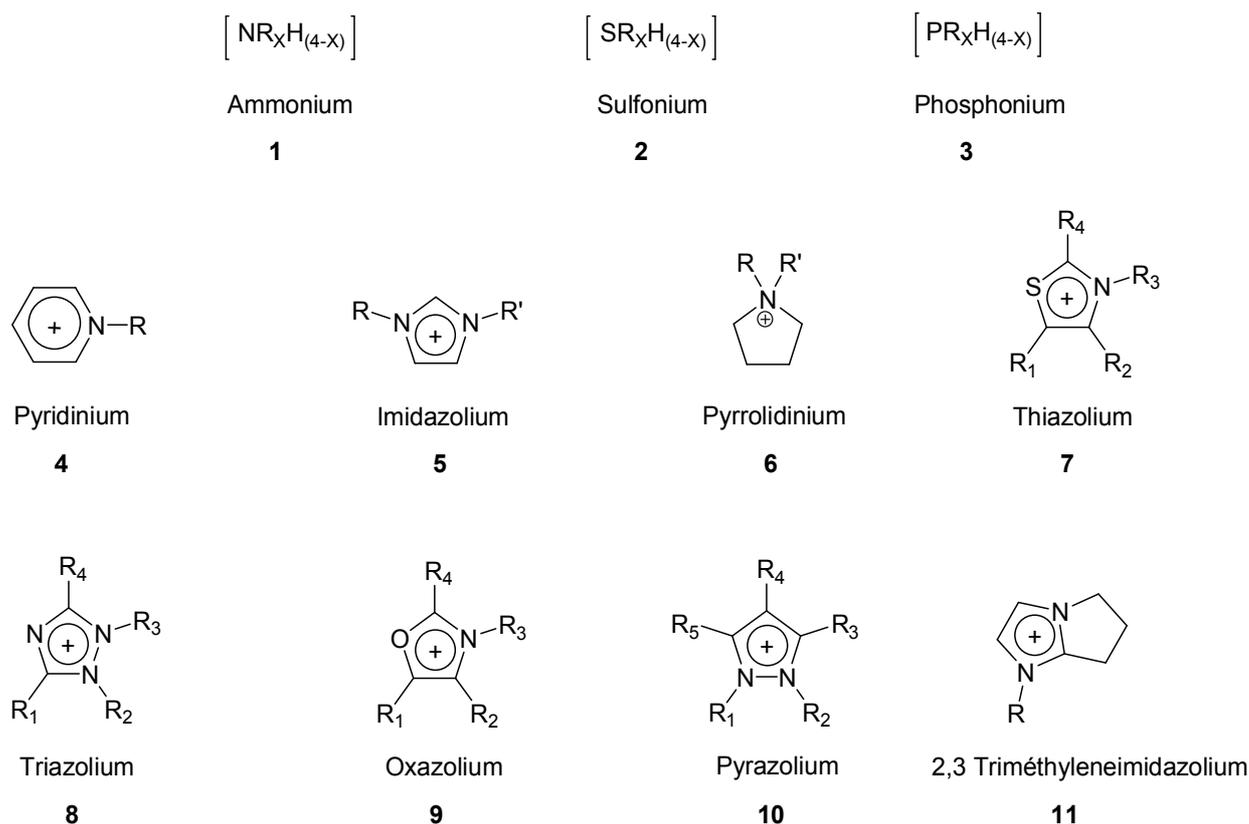
Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ( $>10^6$ ) et en constante évolution.[3]

#### **Cations**

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus utilisés ont une structure de type : ammonium 1, sulfonium 2, phosphonium 3, pyridinium 4, imidazolium 5, pyrrolidinium 6, thiazolium 7, triazolium 8, oxazolium 9, pyrazolium 10 et les plus récemment le 2,3-triméthylénimidazolium 11 (figure 2).

L'imidazolium est le cation le plus fréquemment représenté dans les publications.

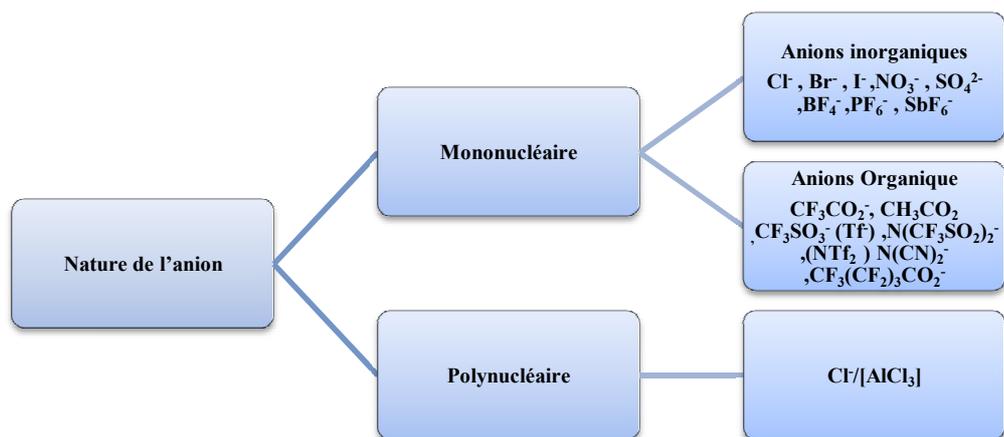
Les cation N,N' dialkylimidazolium, de part leur asymétrie, possèdent des propriétés physico-chimique intéressantes, notamment un faible point de fusion. Il est à noter que les hexafluorophosphates d'imidazolium substitués par des groupements alkyles de manière symétrique restent liquides à température ambiante.



**Figure 2:** structure des cations les plus utilisés.

### Les anions

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent  $Cl^-/AlCl_3$ ) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de (première génération), puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures ( $Cl^-$ ,  $Br^-...$ ), l'anion nitrate ( $NO_3^-$ ), l'anion hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ) et l'anion tétrafluoroborate ( $BF_4^-$ ) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluoromethanesulfonate (Tf) (ou triflate), l'anion bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ( $NTf_2^-$ ) et l'anion dicyanamide ( $N(CN)_2^-$ ) (Figure 3).



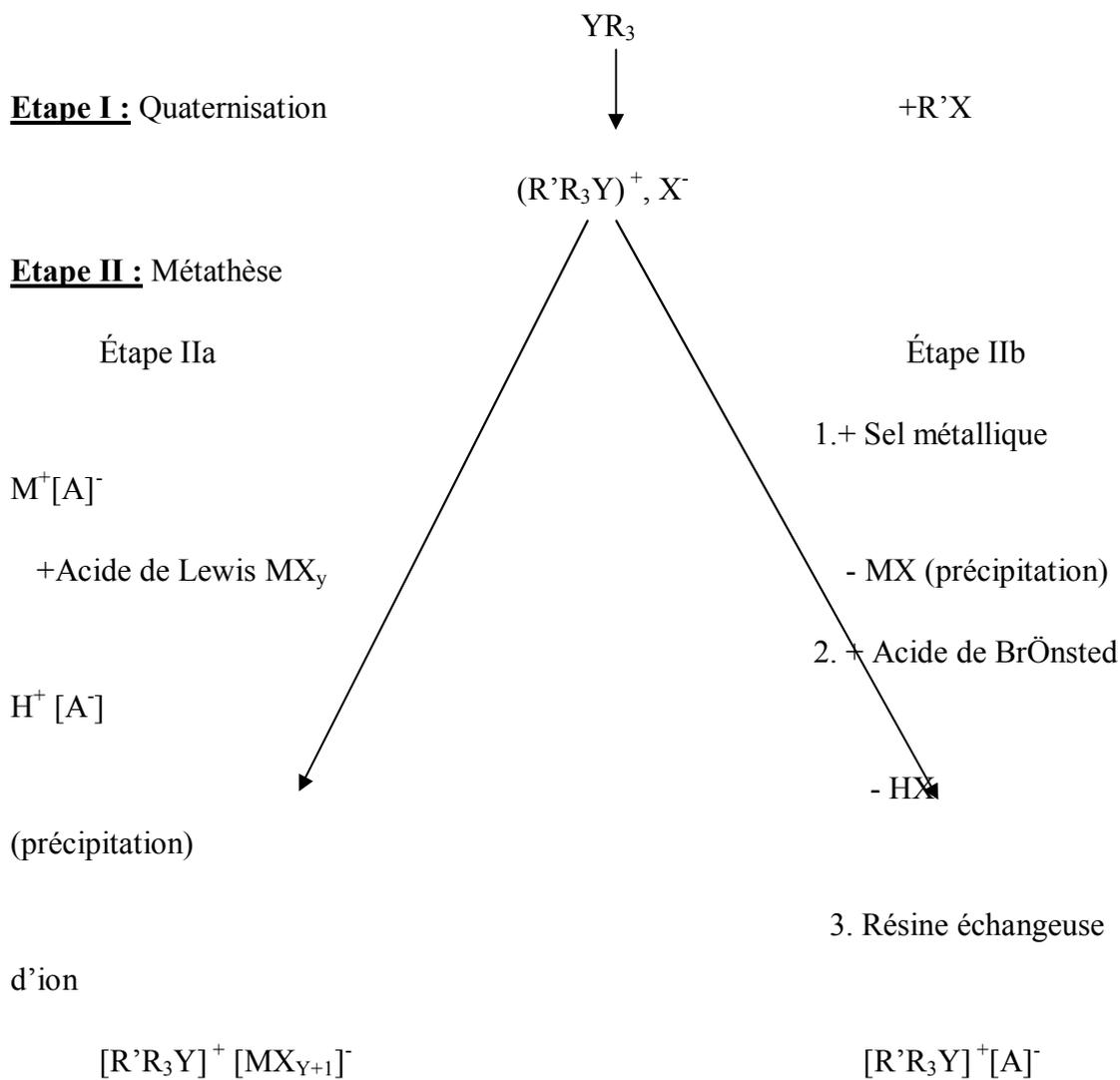
**Figure 3:** La nature des anions qui composent les liquides ioniques.

## II.2 Synthèse des liquides ioniques

L'étape initiale de leur synthèse est la quaternisation de composés tels que les amines, les composés phosphorés, imidazole ou la pyridine pour former les sels correspondants [9] qui dépendent essentiellement des réactifs d'alkylation.

Dans le cas où il est impossible de former l'anion souhaité directement par les réactions de quaternisation, une étape de plus s'ensuit (réaction métathèse) :

L'halogénure  $(R'R_3Y)^+$ ,  $X^-$  peut être traité par des acides de Lewis  $MX_Y$  conduisant aux liquides ioniques de type  $[R'R_3Y]^+$ ,  $[MX_{Y+1}]^-$  (Schéma 1 : étape IIa), ou bien il est possible de faire un échange de l'ion halogénure  $X^-$  par un anion organique ou inorganique. Il peut s'effectuer soit par addition d'un sel métallique ou d'un acide fort soit par des résines échangeuses d'ion (Schéma 1 : étape IIb)



**Schéma 1 :** Différentes voies de synthèse des liquides ioniques.

### I.2.1 Préparation et synthèse des liquides ionique a base d'imidazolium

Dans la littérature, on trouvera de nombreux exemples de synthèse de liquides ioniques. Puisqu'il est impossible de les recensons ici, citons pour mémoire des synthèses de liquides ioniques très spécifiques ce sont les liquide ioniques a base d'imidazolium.

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

- La quaternisation du noyau imidazole.
- L'échange d'anion.

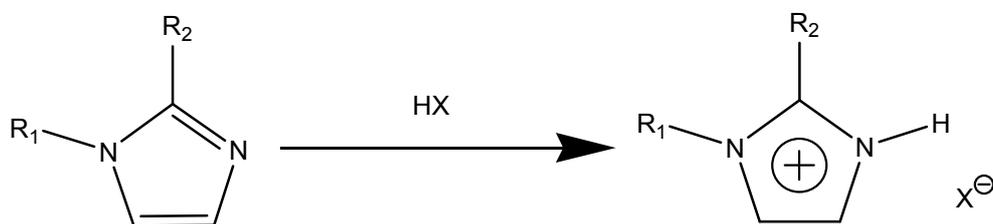
Le premier est une réaction pour obtenir le cation souhaité, Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement, et à faible coût, le cation souhaité sous forme d'halogénure. De ce fait, la synthèse des liquides ioniques se résume la réaction d'échange d'anions. [3]

### **I.2.1.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole**

La formation du cation du liquide ionique peut être menée soit par protonation avec un acide libre, soit par quaternarisation d'une amine ou d'une phosphine, le plus communément par un halogénoalcane.

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 alkylés en position 3. [3], [10]

Par contre, il existe de grands risques de contamination des produits résiduels amines pour la synthèse de sels d'amine de plus hauts poids moléculaires.

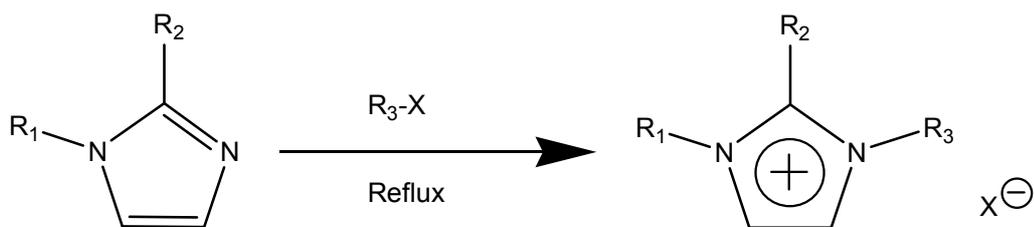


R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> = alkyl, H

X = Cl, NO<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>

**Schéma 2**

La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants.[3], Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes,[11] ,[12] des ultrasons [13] ou en opérant sous pression.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = alkyl

X= Cl, Br, I, OTf ou OTs

### Schéma 3

La réactivité des halogénures d’alcane croit dans l’ordre : Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d’amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d’un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

Une technique alternative pour la réaction de quaternarisation des amines et des phosphines avec les halogénoalcane, a été récemment rapportée dans la littérature. [14] Elle met en jeu l’utilisation d’une irradiation aux micro-ondes. Cette technique permet d’obtenir de très bons rendements en un temps très rapide (quelques minutes comparées à quelques heures).

Malheureusement, cette technique ne s’applique que pour de très faibles quantités de réactif.

La décantation en fin de réaction permet d’éliminer l’excès de solvant et de réactifs, les sels d’imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces d’eau ou de produits volatils. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible.[3], [10]

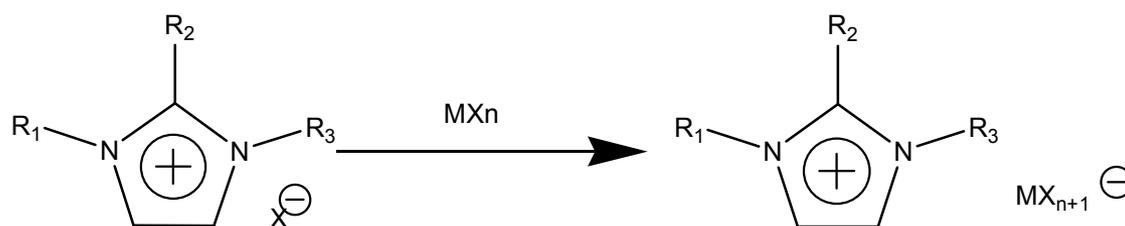
### I.2.1.2 Réaction d'échange d'anions

Les réactions d'échange d'anions des liquides ioniques peuvent être divisées en deux voies de synthèse distinctes : le traitement direct des sels d'halogénures par les acides de Lewis, et la formation d'anion par métathèse anionique. Ces deux approches seront traitées séparément car elles nécessitent des méthodes expérimentales différentes.

#### Traitement avec un acide de Lewis

La synthèse de liquides ioniques par traitement des sels d'halogénures avec des acides de Lewis (le plus communément  $\text{AlCl}_3$ ) a été la méthode précurseur dans ce domaine de la chimie.

Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis  $\text{MX}_n$  conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [3], [15], [10],[16] Le paramètre principal de cette voie de synthèse est la proportion relative de sel d'halogénure et d'acide de Lewis.



$\text{R}_1, \text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  = alkyl  
Zn

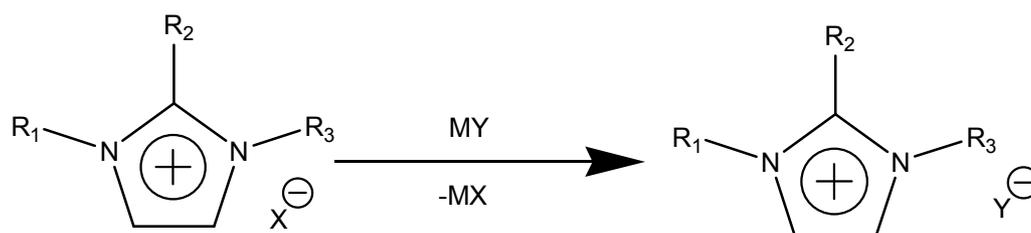
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

$\text{M} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Fe},$

#### Schéma 4

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique : [3], [10]



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = alkyl      X= Cl, Br, I      MY=LiNTf<sub>2</sub>, NaOTf, NaPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>

### Schéma 5

L'objectif de ces réactions d'échange d'anions est la formation du liquide ionique souhaité non contaminé par les cations et les anions non désirés. Un objectif qui est plus facile à atteindre pour les liquides ioniques non miscibles à l'eau.

Ces dernières années, une grande variété de réactions d'échange d'anions a été investiguée dans la préparation des liquides ioniques (Tableau 1).

Liquide ionique	Réactif anionique	Référence
[Cation,PF <sub>6</sub> ]	HPF <sub>6</sub>	[17,18,19]
[Cation,BF <sub>4</sub> ]	HBF <sub>4</sub> ,NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> ,NaBF <sub>4</sub>	[20, 19, 21,22]
[Cation,(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	Li[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	[19]
[Cation,CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ,NH <sub>4</sub> [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	[23,24]
[Cation,CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	Ag[CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	[20]
[Cation,CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	Ag[CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	[20]
[Cation,NO <sub>3</sub> ]	AgNO <sub>3</sub> ,NaNO <sub>3</sub>	[19, 23,25]
[Cation,N(CN) <sub>2</sub> ]	Ag[N(CN) <sub>2</sub> ]	[26]
[Cation,CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ]	Ag[CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ]	[27]
[Cation,AuC <sub>14</sub> ]	HAuCl <sub>4</sub>	[28]

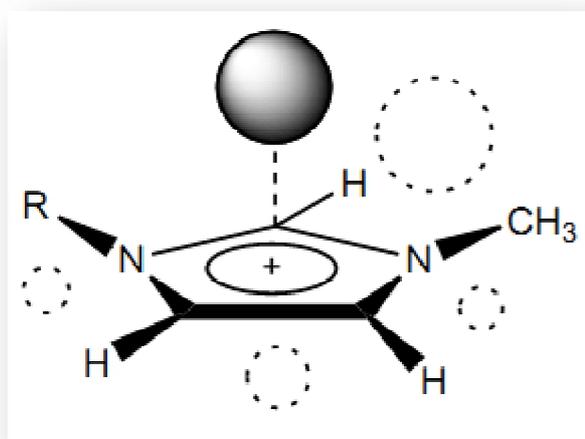
**Tableau 1** : Exemple de liquides ioniques préparés par métathèse anionique.

Il est à noter que les réactions d'échange d'anions peuvent être réalisées par des résines échangeuses d'anions. Wasserscheid et coll. suggèrent que cette méthode est la meilleure pour la synthèse de liquides ioniques de pureté très élevée. Cette alternative, bien qu'elle soit intéressante, n'est pas très répandue et rares sont les travaux qui mentionnent les échangeurs d'anions pour les préparations à grande échelle.

### I.3 Structure et organisation

Les interactions coulombiennes sont les interactions dominantes entre les ions. Mais une image simplifiée d'LIIs juste vu des interactions électrostatiques, comme peut être le cas dans le sel fondu (comme dans NaCl), serait très restrictif et ne suffisent pas à expliquer quelques résultats expérimentaux. Interactions moléculaires comme H-collage,  $\pi$ -  $\pi$  empilage et d'autres forces dispersives tels que les interactions de Van der Waals sont également présents. Comme une indication de la force des différentes énergies: l'énergie des liaisons hydrogène sont généralement autour de 40 kJ / mol (pour l'eau), les forces de van der Waals environ 40 kJ / mol (Pour le n-pentane), alors que les interactions coulombiennes (ion / ion) en LIIs peut être jusqu'à 600 kJ / mol.

La relation entre le cristal et la structure de liquide d'LIIs représentatives ont été rapportés [31]. Un large éventail des techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier la structure de LIIs. Une corrélation étroite entre la structure solide et la structure liquide peut être trouvée. Emplacements probables de l'anion (comme Cl<sup>-</sup>) autour du cation imidazolium ont été proposées avec une probabilité plus élevée pour une position plus proche de C (2) de l'anneau d'imidazolium (Cl<sup>-</sup> est un bon liaison H accepteur). Agrandir anions tels que [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> ou [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> sont situées de préférence sur le centre de l'anneau imidazolium dans le cas de [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> délocalisation accrue de la charge dans l'anion et plus doux liaison ioniques (Figure 4).



**Figure 4:** Endroit possible des anions (représentés en tant que cercles pointillés) avec le respect du cation de l'imidazolium.

L'anion chlorure a effectivement une forte densité chargée, il est symétrique, et forme un réseau plus régulier que  $[\text{NTF}_2]^-$  qui est fortement désordonné et peut montrer différentes conformations avec la petite formation possible de faisceau.  $[\text{MMI}] [\text{PF}_6]$  montre la commande tout à fait forte dans la phase liquide que l'on trouve pour LI à base de chlorure, en dépit de la différence dans la capacité de H-liaison de ces deux ILS

Cependant, la liaison H entre les cations d'imidazolium et les anions est toujours le sujet de discussions controversées. On convient largement que cette liaison dépend de la nature des anions. Son existence peut être cruciale pour comprendre la solvation des états de transition dans les réactions chimiques (concurrence pour les ions entre les espèces supplémentaires et le compteur-ion). On peut penser qu'il est possible de contrôler les possibilités de solvation d'ILs en changeant la nature de l'anion [32]. Le cas d'alkyl de C (2) l'imidazolium LI est un exemple intéressant [33]. Le cation  $[\text{BMIM}]$  a une plus forte liaison H que le cation de phosphonium avec  $[\text{Cl}]^-$  comme démontré par l'exotherme de imidazolium et phosphonium de mélange ILS [34].

## **I.4 Purification et pureté des LI**

La pureté des LI est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI [35,36] et la réactivité des systèmes catalytiques. [37,38]

Le schéma réactionnel général qui régit la synthèse des liquides ioniques indique la présence possible de plusieurs sortes d'impuretés : les sels organiques de départ, les composés volatils, l'eau, les cations alcalins et les ions halogénure.

### **I.4.1 État de l'eau dans les liquides ioniques**

L'eau est une impureté particulière dans les liquides ioniques. L'état des molécules d'eau présentes dans ces milieux peut être étudié par diverses spectroscopies IR (figure 5) [39], [19]. Des bandes vers 1,4  $\mu\text{m}$  et 1,9  $\mu\text{m}$  apparaissent en présence d'eau et leur intensité augmente avec la quantité d'eau.

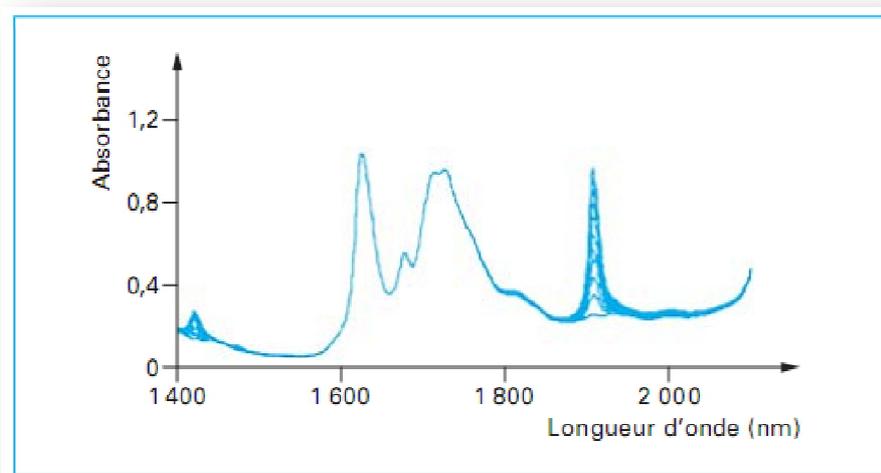
Ceci permet d'effectuer un dosage de l'eau, avec une limite de détection de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  selon les liquides ioniques [39]. De plus, cette technique IR, quoique non-invasive, est délicate à mettre en œuvre. La forme et la position des bandes IR dépendent fortement du liquide ionique (LI) étudié. Il semble que dans les LI comportant les contre-anions  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  et  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , l'eau soit sous forme « libre », c'est-à-dire liée par des liaisons hydrogène à l'anion selon [19] :



Une autre étude indique que les liaisons hydrogène sont fortes dans le cas de  $\text{BF}_4^-$  et beaucoup plus faibles dans le cas de  $\text{PF}_6^-$  [39].

En revanche, dans le cas des contre-anions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , l'eau serait probablement sous forme d'agrégats [19].

Dans le cas des liquides ioniques à base d'anions  $\text{PF}_6^-$ , la présence d'eau conduit à une lente dégradation du solvant, par hydrolyse des ions  $\text{PF}_6^-$  [40], [41] à [42]. Les produits formés, notamment  $\text{F}^-$ , peuvent détériorer les récipients en verre ou en quartz dans lesquels est contenu le liquide ionique, c'est pourquoi nous recommandons vivement de sécher ce liquide ionique et de le stocker à l'abri de l'humidité. Cet inconvénient majeur, par rapport à d'autres liquides ioniques, est probablement la raison pour laquelle, depuis peu, on note une certaine désaffection pour ce solvant dans les publications, au bénéfice par exemple de  $\text{C}_4\text{C}_1\text{-imTf}_2\text{N}$ , bien que leurs propriétés de solvation soient très différentes.



**Figure 5** : Évolution du spectre IR de  $C_4C_1$ -ImPF<sub>6</sub> pour des ajouts de quantités connues d'eau : 0 ; 0,037 ; 0,074 ; 0,111 ; 0,148 ; 0,185 ; 0,221 ; 0,258, 0,295 ; 0,332 ; 0,368 (en mol.L<sup>-1</sup>) (Courbe extraite de la référence [28]).

## **II.4.2 Séchage et purification**

Du fait des modes de synthèse, les liquides ioniques obtenus contiennent deux types d'impuretés majeures : l'eau solubilisée et les ions chlorure. L'eau est aisément dosée par la technique de Karl- Fischer. Une autre technique, plus délicate à mettre en œuvre, est l'IR [39].

■ Si l'on souhaite obtenir un liquide ionique **exempt d'eau**, plusieurs méthodologies sont rapportées selon les auteurs :

- Le liquide ionique est séché sous vide, à 70 °C pendant 48 h. Dans ces conditions, la teneur en eau résiduelle obtenue par titrage Karl-Fischer est de l'ordre de 50 ppm [43]
- Le liquide ionique est dissous dans le dichlorométhane, la phase organique est alors séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée, puis le solvant est enlevé par distillation sous vide à 70 °C pendant 6 h [45], [46] ;
- Le liquide ionique peut être recristallisé dans un volume minimum de méthanol anhydre puis séché sous vide, la pureté étant alors contrôlée par microanalyse et DSC [43]

Comme les LI sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères.[46]

La purification par la chromatographie haute performance, qui est très sensible [43] est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires. [47]

Une autre méthode consiste à employer une électrode spécifique pour les ions Cl<sup>-</sup>, en effectuant une calibration dans l'eau [40]. Enfin, on peut effectuer un dosage des chlorures grâce à la méthode des ajouts dosés, par électrochimie [48] La purification peut être effectuée en mélangeant le liquide ionique à du charbon actif (environ 5 g pour 100 mL) pendant environ 12 h puis en filtrant ensuite sur une colonne d'alumine [43].

La vitesse de filtration peut être grandement accélérée si la solution charbonnée a été précédemment centrifugée. Notons que la purification sur colonne

d'alumine a également un effet partiellement desséchant. Pour les liquides ioniques qui sont solides à température ambiante, on peut tenter la purification par recristallisation.

**Exemple** : pour  $C_2C_1$ -imCl (souvent vert alors qu'il devrait être incolore), on dissout dans un minimum d'acétonitrile et on précipite par ajout d'acétate d'éthyle. Le précipité est séché sous vide [49].

■ Des auteurs ont constaté que les méthodes de synthèse influaient beaucoup sur la présence de chlorures dans le produit final, la réaction de métathèse avec un sel de sodium induisant beaucoup d'ions chlorures, alors que la réaction avec des sels d'argent, beaucoup plus chère à mettre en œuvre, diminuait sensiblement le taux de chlorures présents [40]. Un autre moyen de diminuer le taux d'impuretés des liquides ioniques passe évidemment par la purification des composés de départ par distillation. Néanmoins, les produits finaux contiendront toujours une part de réactifs résiduels qui n'ont pas réagi et qu'il faudra éliminer.

Une méthode UV-visible a été mise au point qui permet de doser le 1-méthylimidazole n'ayant pas réagi lors de la première étape (chloroalkylation). Cette méthode est, d'après les auteurs, également applicable à  $C_nC_1$ -imCl et  $C_nC_1$ -imBr [50].

### **I.4.3 Toxicité et dangers**

La toxicité des LI est pour l'instant mal connue bien que certaines études aient entreprises d'en évaluer les propriétés toxicologiques [51]. Ce seul chiffre publié ne permet pas d'émettre un avis raisonnable et raisonné sur la question. Très récemment, des études systématiques ont été entreprises [52] qui, pour l'instant, ne montrent que l'étendue de notre ignorance. Aussi, en l'attente d'études plus détaillées, la prudence est recommandée en cours de manipulation. Toutefois, la très faible volatilité de ces produits, ainsi que leur caractère non inflammable, limitent les dangers encourus, même à température élevée et en présence d'oxygène où les risques d'auto-inflammation sont très réduits du fait de cette très faible volatilité.

Aucune publication à ce jour ne mentionne de valeur précise ni ne fait état d'études menées sur ce point. Les publications se contentent de mentionner que les valeurs de pression de vapeur saturante sont trop faibles pour être mesurées. Il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus (éco-) toxique que

la chaîne alkyle est longue. [53] Ainsi les LI à base de l'anion  $\text{PF}_6^-$  n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les LI étaient ininflammables. [54]

## **I.5 Principales propriétés physico-chimiques**

La connaissance des propriétés physico-chimie des liquides ioniques est importante pour évaluer et sélectionner les liquides ioniques pour chaque application aussi bien que la conception de processus. Ils sont récemment devenus très populaire en tant que solvants potentiels pour des applications industrielles dans beaucoup différentes disciplines de la science et d'environnement.

La recherche, menée sur les propriétés des liquides ioniques purs, a porté dans un premier temps sur la compréhension de la relation entre la structure du cation et de l'anion, et leurs propriétés physico-chimiques. Très rapidement, il est apparu que la pureté des liquides ioniques était un paramètre influençant de façon très importante les mesures de leurs propriétés physico-chimiques. La présence de contaminants tels que l'eau ou/et les ions halogénure, a un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité [25,18].

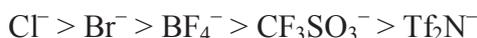
Malheureusement, les données concernant la pureté des liquides ioniques ne sont pas systématiquement mentionnées dans la littérature car les méthodes de détermination des impuretés sont encore en cours de recherche. Ce manque de données peut, en grande partie expliquer la grande variabilité des valeurs des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques purs issues de la littérature [3].

### **I.5.1 Transition vitreuse**

Tous les liquides ioniques ne cristallisent pas et nombreux sont ceux qui ne présentent qu'une phase vitreuse, même en descendant à des températures très basses. Ces matériaux sont de plus très faciles à sur fondre, sur de grandes plages de températures pouvant aller jusqu'à 200 °C [56], même pour de grands volumes [55], [23], [56], [35]. À l'état solide, certains présentent plusieurs transitions de phase [49] dont quelquefois des états cristallins, voire plusieurs points de fusion [57].

Dans la série  $\text{C}_n\text{C}_1\text{-im}$  ou pyridinium (contre-ions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  et  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  selon les études), les liquides présentent une phase cristal liquide au-dessus

de  $n = 12$  [17], [58], [44], [59]. La gamme de température sur laquelle un liquide ionique est également un cristal liquide augmente avec la longueur de la chaîne alkyle [16] et la stabilisation de cette phase se fait selon l'ordre [58] :



Une autre étude a mis en évidence l'ordre [59] :



### **I.5.2 Température de fusion**

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à  $100^\circ\text{C}$ .

Le point de fusion est difficile à corrélérer avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Un succès modeste a été obtenu en utilisant des descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des bromures d'imidazolium [60].

La **température de fusion** est gouvernée par la structure et les interactions entre ions. Le volumineux cation organique des liquides ioniques engendre peu d'interactions, d'où un point de fusion bas. Si la longueur ou le volume de la chaîne alkyle greffée sur le squelette imidazolium augmente, ce phénomène est amplifié et la température de fusion diminue.

Cependant, ceci n'est pas une règle générale et, pour certains composés à base polycyclique, la température de fusion augmente avec la longueur des chaînes alkyle greffées [61] tandis que l'on note un minimum pour des tétraalkylammonium aliphatiques symétriques ou non, en fonction de la longueur de la chaîne [62], [63]. Étude a conclu que la raison principale des bas points de fusion des liquides ioniques était leur plus ou moins grande incapacité à s'ordonner en un réseau compact [27]. D'autres études ont mis en exergue l'effet de l'asymétrie du cation, celle-ci abaissant la température de fusion pour des cations imidazolium ou ammonium [56], [63] bien que ceci ne soit pas, là encore, une règle générale : certains liquides ioniques avec un cation symétrique à base imidazolium présentent des températures de fusion relativement basses, pouvant aller jusqu'à  $-27^\circ\text{C}$  pour une chaîne en  $\text{C}_{10}$  [64]. Enfin,

l'alkylation de la position 2 du cycle imidazolium conduit à une augmentation de la température de fusion [56], [65]. Inversement, à cation constant, l'anion Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> abaisse fortement la température de fusion. Ceci n'est pas toujours suffisant pour obtenir des liquides ioniques (selon notre terminologie) dans le cas de tétraalkylammoniums symétriques ou non [63], [66], [67].

### I.5.3 Stabilité thermique

Un grand nombre de ces sels, ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C dans l'air ou dans une atmosphère inerte [29].

La température maximale d'emploi des liquides ioniques est donnée par la température de décomposition et non d'ébullition comme c'est généralement le cas pour les autres liquides. À squelette organique constant, c'est essentiellement la nature du contre-anion qui détermine cette décomposition. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre [65] :



En revanche, des substituant alkyles ramifiés sur le cation abaissent la température de décomposition [65]. Celle-ci, qui a souvent lieu vers 350 à 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.

Liquide ionique	T vitreuse (°C)	T fusion (°C)	T décomposition (°C) (1)	Référence
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imCl</b>		87	285 (sec)	[68]
		89 (sec)		[65]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub></b>	- 89 (3) 5,8	15	391 (2)	[35]
				[44]
		6		[68]
		11 (sec)		[56]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-mimPF<sub>6</sub></b>		61 (sec)		[69]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	- 87 (4)	- 16	417 (2)	[35]
		- 3		[68]

		- 15 (sec)	455 (sec)	[56]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imCl</b>		41 (sec)	254 (sec)	[70]
		65		[68]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub></b>	- 97		403 (sec)	[70]
	- 81			[71]
	- 71			[44]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imPF<sub>6</sub></b>	- 77			[72]
	- 80 (sec)		349	[70]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	- 87			[72]
			439 (sec)	[70]
			400	[23]
		16		[68]
<b>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>-imCl</b>	- 75 (sec)		253 (sec)	[70]
<b>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub></b>	- 82,4			[44]
<b>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>-imPF<sub>6</sub></b>	- 80			[72]
	- 78 (sec)		(sec) 417	[70]
<b>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	- 84			[72]
<b>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>-imCl</b>	- 87 (sec)	243 (sec)		[70]
<b>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub></b>	- 78,5			[44]
<b>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>-imPF<sub>6</sub></b>	- 71			[72]
	- 82 (sec)			[70]
<b>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	- 84			[63]
<b>N(n-C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>		96		[63]
<b>N(nC<sub>6</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	- 74			[63]
<b>N(nC<sub>6</sub>)(C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	- 81	20		[63]
<b>N(nC<sub>6</sub>)(nC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	- 68	26		[63]
<b>N(n-C<sub>8</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	- 73			[63]
<b>N(n-C<sub>8</sub>)(C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	- 74			[63]
<b>N(nC<sub>8</sub>)(nC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	- 63			[63]

(1) L'indication (sec) signifie que le liquide a été séché. Pour les valeurs de la température de transition vitreuse, c'est le milieu de la transition qui a été retenu, sauf indication contraire.

(2) Valeur pour 10 % de perte de masse.

(3) Cristallise à - 51 °C [35].

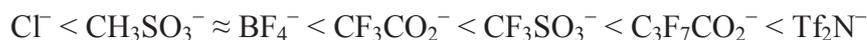
(4) Cristallise à - 92 °C [35].

**Tableau 2:** Valeurs de températures de transition vitreuse, de fusion et de décomposition de certains liquides ioniques publiées dans la littérature.

#### **I.5.4 Densité**

La densité de certains liquides ioniques peut être très proche de celle de l'eau ( $d = 1,08$  pour C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub> à 25 °C [70], voire 1,02 à 25 °C pour certains LI très spécifiques [87]). Cependant, la plupart des liquides ioniques ont une densité située dans la gamme 1,20 à 1,50 (à 25 °C) (voir tableau 3). Pour un anion fixé, l'augmentation de la chaîne alkyle du cation diminue la densité [27], [63], [72] et,

pour un cation donné, une synthèse de différentes mesures permet de montrer que l'augmentation de la densité suit l'ordre [64], [65], [74],[67], [75], [76], [77], [78] :



La densité à température ambiante des liquides ioniques de la classe 1,3-dialkylimidazolium est en général plus grande que celle de l'eau (0,9 a 1,6 g.cm<sup>-3</sup>). Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes, elle diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation [49]. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [40].

Liquide ionique	Densité à T = 25 °C (1)	Référence
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub></b>	1,28	[35]
	1,24 (22 °C) (sec)	[24]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	1,52	[35]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub></b>	1,285	[23]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	1,39	[23]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imCl</b>	1,08	[70]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imPF<sub>6</sub></b>	1,37	[72]
	1,36 (sec)	[73]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	1,44	[72]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub></b>	1,21	[23]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	1,29	[23]
<b>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>-imPF<sub>6</sub></b>	1,29	[72]
	1,31 (sec)	[73]
<b>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>-imTF<sub>2</sub>N</b>	1,37	[72]
<b>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub></b>	1,08	[77]
<b>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>-imPF<sub>6</sub></b>	1,37	[72]
	1,24 (sec)	[73]
<b>C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>-imTF<sub>2</sub>N</b>	1,32	[72]
<b>N(nC<sub>6</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	1,33 (20 °C)	[63]
<b>N(nC<sub>6</sub>)(C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	1,27 (20 °C)	[63]
<b>N(nC<sub>6</sub>)(nC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	1,15 (20 °C)	[63]
<b>N(n-C<sub>8</sub>)(C<sub>1</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	1,27 (20 °C)	[63]
<b>N(n-C<sub>8</sub>)(C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N</b>	1,25 (20 °C)	[63]

$N(nC_8)(nC_4)_3Tf_2N$	1,12 (20 °C)	[63]
------------------------	--------------	------

(1) La notation (sec) indique que la densité a été mesurée sur un liquide ionique séché.

**Tableau 3 :** Valeurs de densités de quelques liquides ioniques.

### **I.5.5 Viscosité**

L'un des inconvénients majeurs des liquides ioniques est leur viscosité élevée, environ de deux ordres de grandeur supérieure à celle de l'eau (0,89 cP (centipoise) à  $T = 25\text{ °C}$ ) ou des solvants organique classiques (acétonitrile : 0,34 cP à  $T = 25\text{ °C}$ ). Parmi les plus faible viscosités recensées, on trouve  $C_2C_1\text{-imTf}_2N$  ( $\eta = 25\text{ cP}$  à  $T = 25\text{ °C}$  [72] et les viscosités les plus fortes rapportées à ce jour, toujours  $25\text{ °C}$ , sont de l'ordre de 800 cP pour  $C_9C_1\text{-imPF}_6$  [72] et 1 110 cP pou  $C_4C_1\text{-imI}$  [77]. Comme tous les paramètres des liquides ioniques, l viscosité est très sensible à la quantité d'eau présente [77] et à l présence d'ions chlorures [77].

La viscosité des liquides ioniques est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogènes et par la force des interactions de Van der Waals [79,23]. La délocalisation de la charge sur l'anion semble favoriser une viscosite faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple de l'anion  $NTf_2^-$ ) [80,81]. La longue de la chaine alkyle portée par le cation est un paramètre influent sur la viscosite.

À anion constant, la viscosité augmente si la chaîne latérale sur le cation augmente et les liquides ioniques basés sur  $PF_6^-$  semblent toujours plus visqueux que ceux basés sur  $Tf_2N^-$  [59]. Dans le cas de  $BF_4^-$  les teneurs en eau dans les échantillons mesurés sont extrêmement variables mais le liquide ionique composé de ce contre-ion se situe vraisemblablement dans une gamme de viscosité légèrement inférieure à celle du liquide comportant  $PF_6^-$  (pour un même cation) [82], [23], [72], [35], [24], [71], [83].

À cation constant, la viscosité des dialkylimidazolium augmente dans le sens :



Liquide ionique	Viscosité (1) (cP)	Référence
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	25	[72]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub></b>	66,5 (20 °C) 37,7 (22 °C)	[25] [24]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-imCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub></b>	160 (20 °C)	[23]
<b>C<sub>2</sub>-mim-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub></b>	35 (20 °C)	[23]
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-im-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	45 (20 °C)	[23]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imI</b>	1 110 (sec) (25 °C)	[77]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imBF<sub>4</sub></b>	219 (sec) (25 °C)	[77]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imPF<sub>6</sub></b>	207 (sec) (25 °C)	[83]
	450 (sec) (25 °C)	[77]
	≈ 275 (25 °C)	[72]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	52 (20 °C)	[23]
	69 (sec) (25 °C)	[77]
	≈ 42 (25 °C)	[72]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub></b>	73 (20 °C)	[23]
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>-imCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	90 (20 °C)	[23]
<b>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>-imTf<sub>2</sub>N</b>	≈ 60 (25 °C)	[72]
<b>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>-imPF<sub>6</sub></b>	≈ 410 (25 °C)	[72]
	585 (sec) (25 °C)	[77]
<b>(1) La notation (sec) indique que la viscosité a été mesurée sur un liquide ionique séché.</b>		

**Tableau 4 :** Viscosité de quelques liquides ioniquesz

### I.5.6 Polarité

Les liquides ioniques sont des sels organiques à caractère très polaire. De nombreuses études sur la polarité des liquides ioniques ont été effectuées. A titre d'exemple, le [bmim][PF<sub>6</sub>] possède une polarité voisine du 1-butanol[84], et celle du [bmim][BF<sub>4</sub>] est proche du méthanol .

Leurs propriétés de solvatations sont à relier à la propension qu'ont ces sels à agir en tant que donneur et accepteur de liaison hydrogène. En faisant varier la longueur des chaînes des groupements alkyles, on peut augmenter la lipophilie de ses liquides ioniques et ainsi moduler leurs propriétés de ses composés.

### I.5.7 Propriétés électrochimiques

À l'origine, le développement des liquides ioniques basés sur des chloroaluminates est intimement lié à l'amélioration des propriétés électrochimiques des sels fondus, notamment dans le cadre d'applications pour les batteries [4], [75]. Les liquides ioniques possèdent en effet des propriétés qui les rendent très intéressants comme nouveaux électrolytes pour les procédés électrochimiques.

Ils possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3 V et 5,4 V et atteignant jusqu'à 6 V pour des tétraalkylammonium, qui sont de ce point de vue bien supérieurs aux imidazolium [63].

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10<sup>-1</sup>.S.m<sup>-1</sup> [77]. Bonhote et coll. rapportent la relation entre la conductivité et différentes propriétés [23].

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

**Notation :** viscosité ( $\eta$ ), masse molaire (MW), nombre d'Avogadro (NA), nombre de faraday (F), densité (d), degré de dissociation ( $0 < y < 1$ ), rayon de l'anion et du cation ( $r_a$ ,  $r_c$  respectivement), facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation ( $\zeta_a$ ,  $\zeta_c$  respectivement).

Il apparait que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité : **il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions, qui ont également un effet important.**

Ce phénomène a souvent été évoqué, mais n'a jamais été confirmé [80].

## **I.6 Applications des liquides ioniques**

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse.

### **I.6.1 Applications en électrochimie**

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électroactivité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...).[40,85]

### **I.6.2 Applications en synthèse organique et en catalyse**

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [40,86]. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et les régions électroactivité par rapport aux solvants organiques. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques (aspect environnemental).

La réaction de Diels – Alder est l'une des réactions de condensation carbone – carbone les plus utilisées en chimie organique. La réaction réalisée dans les liquides ioniques est un peu plus rapide que dans l'eau et beaucoup plus rapide que dans les solvants organiques, mais l'ajout d'un acide de Lewis permet une amélioration de la rapidité et de la sélectivité de la réaction. Avec cette propriété, Lee et coll. ont mis en évidence l'intérêt des liquides ioniques chloroaluminate dans ce type de réactions [87]. La réaction catalytique d'hydrogénation d'une double liaison carbone – carbone

par transition d'un complexe métallique, est l'une des réactions les plus étudiées en catalyse homogène [46]. De nombreuses études ont montré que l'utilisation des liquides ioniques améliorerait les rendements et la sélectivité de ce type de réactions [88,89].

### **I.6.3 Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse**

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives [90, 91,92].

Les propriétés physico – chimiques des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non-miscibilité avec d'autres solvants, et la bonne solubilité des composés organiques et inorganiques, en font un milieu de choix pour les techniques d'extraction liquide – liquide l'extraction de composés organiques et inorganiques ioniques et de micro extraction en phase liquide (LPME) l'extraction de 45 polluants environnementaux (benzène, toluène, HAP, phénols...) [93].

## **CONCLUSION**

Les liquides ioniques peuvent paraître déroutants, du fait du manque de connaissances accumulées mais ils ne sont en réalité que des solvants différents dont les propriétés peuvent être aussi bien (ou aussi mal) rationalisées que celles de solvants plus usuels. Leurs propriétés, font que ces milieux commencent à être reconnus comme des solvants à part entière et non plus seulement comme des curiosités de laboratoire. De fait, de très nombreux travaux sont actuellement en cours, ce qui est avéré par le nombre croissant d'articles les concernant paraissant dans les revues scientifiques.

Trois axes majeurs d'études sont abordés de front :

- La synthèse de nouveaux liquides ioniques fin de répondre à des besoins bien précis
- L'étude des propriétés physicochimiques des liquides ioniques ;
- L'emploi des liquides ioniques dans des procédés ou dans des domaines d'activités très divers, dans certains cas pour répondre à des problèmes environnementaux, en remplaçant les solvants organiques par des liquides ioniques, et dans un nombre croissant d'autres cas, pour tirer directement parti des propriétés des liquides ioniques, en vue d'applications ciblées.

Ainsi, le domaine d'étude et d'application des liquides ioniques est-il vaste et fécond. Si l'on considère la récence de leur apparition, il n'est pas douteux que de très nombreuses années d'études seront encore nécessaires avant de maîtriser ces nouveaux solvants. En effet, vu la très grande quantité de liquides ioniques potentiellement accessibles, l'obtention de données précises nécessitera du temps et, pour l'heure, seules des informations parcellaires sont disponibles.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] G. MOUTIERS et I. BILLARD, « Les liquides ioniques: des solvants pour l'industrie », 2005.
- [2] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis, Second, Completely Revised and Enlarged Edition*. WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [3] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, vol. 1. Wiley Online Library, 2003.
- [4] J. S. Wilkes, « A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents », *Green Chem.*, vol. 4, n° 2, p. 73–80, 2002.
- [5] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », DTIC Document, 1992.
- [6] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, et C. L. Hussey, « Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis », *Inorganic Chemistry*, vol. 21, n° 3, p. 1263–1264, 1982.
- [7] F. Endres et S. Z. El Abedin, « Air and water stable ionic liquids in physical chemistry », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, n° 18, p. 2101–2116, 2006.
- [8] A. Berthod et S. Carda-Broch, « Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in countercurrent chromatography », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 380, n° 1, p. 168–177, 2004.
- [9] C. L. Hussey, « Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry », 1988.
- [10] T. Welton et others, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical Reviews*, vol. 99, p. 2071–2084, 1999.
- [11] M. Deetlefs et K. R. Seddon, « Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 2, p. 181–186, 2003.
- [12] R. S. Varma, « Chem. Commun. 2001, 643-644; R. S. Varma, V. V. Namboodiri », *Tetrahedron Lett*, vol. 43, p. 5381–5383, 2002.
- [13] J. M. Lévêque, J. L. Luche, C. Périer, R. Roux, et W. Bonrath, « An improved preparation of ionic liquids by ultrasound », *Green Chem.*, vol. 4, n° 4, p. 357–360, 2002.
- [14] R. S. Varma et V. V. Namboodiri, « An expeditious solvent-free route to ionic

- liquids using microwaves », *Chemical Communications*, n<sup>o</sup>. 7, p. 643–644, 2001.
- [15] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J. M. Basset, L. Arzel, D. Bouchu, et B. Fenet, « Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl<sub>2</sub> », *New J. Chem.*, vol. 29, n<sup>o</sup>. 5, p. 700–706, 2005.
- [16] A. Abbott, « Electrochemistry in media of low dielectric constant », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, n<sup>o</sup>. 6, p. 435–440, 1993.
- [17] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, et K. R. Seddon, « Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts », *J. mater. Chem.*, vol. 8, n<sup>o</sup>. 12, p. 2627–2636, 1998.
- [18] J. G. Huddleston et R. D. Rogers, « Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction », *Chem. Commun.*, n<sup>o</sup>. 16, p. 1765–1766, 1998.
- [19] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, n<sup>o</sup>. 23, p. 5192–5200, 2001.
- [20] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », DTIC Document, 1992.
- [21] J. D. Holbrey et K. R. Seddon, « The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n<sup>o</sup>. 13, p. 2133–2140, 1999.
- [22] N. L. Lancaster, T. Welton, et G. B. Young, « A study of halide nucleophilicity in ionic liquids », *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n<sup>o</sup>. 12, p. 2267–2270, 2001.
- [23] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic Chemistry*, vol. 35, n<sup>o</sup>. 5, p. 1168–1178, 1996.
- [24] J. Fuller, R. T. Carlin, et R. A. Osteryoung, « The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, p. 3881, 1997.
- [25] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, et others, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », *Pure Appl. Chem*, vol. 72, n<sup>o</sup>. 12, p. 2275–2287, 2000.
- [26] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, et G. B. Deacon, « Low

viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion », *Chemical communications*, n<sup>o</sup>. 16, p. 1430–1431, 2001.

[27] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, et C. A. Reed, « Designing ionic liquids: imidazolium melts with inert carborane anions », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, n<sup>o</sup>. 30, p. 7264–7272, 2000.

[28] M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. . Siddiqui, A. Steiner, et N. Winterton, « Gold compounds as ionic liquids. Synthesis, structures, and thermal properties of N, N'-dialkylimidazolium tetrachloroaurate salts », *Inorganic Chemistry*, vol. 38, n<sup>o</sup>. 25, p. 5637–5641, 1999.

[29] P. Wasserscheid, W. Keim, et others, « Ionic liquids-new“ solutions” for transition metal catalysis », *Angewandte Chemie*, vol. 39, n<sup>o</sup>. 21, p. 3772–3789, 2000.

[30] P. A. . Suarez, V. M. Selbach, J. E. . Dullius, S. Einloft, C. Piatnicki, D. S. Azambuja, R. F. de Souza, et J. Dupont, « Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts », *Electrochimica acta*, vol. 42, n<sup>o</sup>. 16, p. 2533–2535, 1997.

[31] C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, et T. G. . Youngs, « Structure and solvation in ionic liquids », *Accounts of chemical research*, vol. 40, n<sup>o</sup>. 11, p. 1146–1155, 2007.

[32] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, et T. Welton, « Solvent–solute interactions in ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, n<sup>o</sup>. 13, p. 2790–2794, 2003.

[33] P. Kölle et R. Dronskowski, « Hydrogen bonding in the crystal structures of the ionic liquid compounds butyldimethylimidazolium hydrogen sulfate, chloride, and chloroferrate (II, III) », *Inorganic chemistry*, vol. 43, n<sup>o</sup>. 9, p. 2803–2809, 2004.

[34] A. Arce, M. J. Earle, S. P. Katdare, H. Rodríguez, et K. R. Seddon, « Mutually immiscible ionic liquids », *Chemical Communications*, n<sup>o</sup>. 24, p. 2548–2550, 2006.

[35] A. Noda, K. Hayamizu, et M. Watanabe, « Pulsed-gradient spin-echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, n<sup>o</sup>. 20, p. 4603–4610, 2001.

[36] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, et others, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », *Pure Appl. Chem*, vol. 72, n<sup>o</sup>. 12, p. 2275–2287, 2000.

- [37] C. Daguene et P. J. Dyson, « Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: Implications for catalyst design and the effect of cosolvents », *Organometallics*, vol. 23, n<sup>o</sup>. 26, p. 6080–6083, 2004.
- [38] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, et J. M. Basset, « The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol », *Organometallics*, vol. 22, n<sup>o</sup>. 22, p. 4418–4425, 2003.
- [39] C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda, et D. Oliveira, « Absorption of water by room-temperature ionic liquids: effect of anions on concentration and state of water », *Applied spectroscopy*, vol. 57, n<sup>o</sup>. 2, p. 152–157, 2003.
- [40] H. Olivier-Bourbigou et L. Magna, « Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182, p. 419–437, 2002.
- [41] V. Najdanovic-Visak, J. M. S. . Esperança, L. P. . Rebelo, M. N. da Ponte, H. J. . Guedes, K. R. Seddon, et J. Szydłowski, « Phase behaviour of room temperature ionic liquid solutions: an unusually large co-solvent effect in (water+ ethanol) », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, n<sup>o</sup>. 10, p. 1701–1703, 2002.
- [42] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, et R. D. Rogers, « Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *Green Chem.*, vol. 5, n<sup>o</sup>. 4, p. 361–363, 2003.
- [43] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, et K. Lützenkirchen, « Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate », *Inorganic chemistry*, vol. 42, n<sup>o</sup>. 5, p. 1726–1733, 2003.
- [44] J. D. Holbrey et K. R. Seddon, « The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n<sup>o</sup>. 13, p. 2133–2140, 1999.
- [45] S. G. Cull, J. D. Holbrey, V. Vargas-Mora, K. R. Seddon, et G. J. Lye, « Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations », *Biotechnology and bioengineering*, vol. 69, n<sup>o</sup>. 2, p. 227–233, 2000.
- [46] M. J. Earle, J. M. S. . Esperança, M. A. Gilea, J. N. . Lopes, L. P. . Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, et J. A. Widegren, « The distillation and volatility of ionic liquids », *Nature*, vol. 439, n<sup>o</sup>. 7078, p. 831–834, 2006.

- [47] P. Stepnowski, J. Nichthausser, W. Mrozik, et B. Buszewski, « Usefulness of  $\pi$ ...  $\pi$  aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 385, n<sup>o</sup>. 8, p. 1483–1491, 2006.
- [48] L. Xiao et K. E. Johnson, « Electrochemistry of 1-butyl-3-methyl-1H-imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, p. E307, 2003.
- [49] J. F. Huang et I. W. Sun, « Electrochemical studies of tin in zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, p. E299, 2003.
- [50] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, et R. Wareing, « A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors », *Green Chemistry*, vol. 3, n<sup>o</sup>. 1, p. 33–36, 2001.
- [51] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, et B. Jastorff, « Design of Sustainable Chemical Products—The Example of Ionic Liquids », *Chem. Rev.*, vol. 107, p. 2183, 2007.
- [52] B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, et others, « How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation », *Green Chem.*, vol. 5, n<sup>o</sup>. 2, p. 136–142, 2003.
- [53] B. Jastorff, K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schröder, et others, « Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of sustainable products », *Green Chem.*, vol. 7, n<sup>o</sup>. 5, p. 362–372, 2005.
- [54] M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, et R. D. Rogers, « Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? », *Chem. Commun.*, n<sup>o</sup>. 24, p. 2554–2556, 2006.
- [55] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, et C. A. . Afonso, « Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids », *Chemistry—A European Journal*, vol. 8, n<sup>o</sup>. 16, p. 3671–3677, 2002.
- [56] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica acta*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
- [57] U. Domanska, E. Bogel-Lukasik, et R. Bogel-Lukasik, « Solubility of 1-

- dodecyl-3-methylimidazolium chloride in alcohols (C2-C12) », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 8, p. 1858–1863, 2003.
- [58] A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, et M. Nieuwenhuyzen, « Small-angle X-ray scattering studies of liquid crystalline 1-alkyl-3-methylimidazolium salts », *Chemistry of materials*, vol. 14, n° 2, p. 629–635, 2002.
- [59] J. C. ADRIAN, C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, et R. S. KENNETH, « Molecular layering and local order in thin films of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids using X-ray reflectivity », *Molecular Physics*, vol. 99, n° 10, p. 795–800, 2001.
- [60] A. R. Katritzky, R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser, et R. D. Rogers, « Correlation of the melting points of potential ionic liquids (imidazolium bromides and benzimidazolium bromides) using the CODESSA program », *Journal of chemical information and computer sciences*, vol. 42, n° 2, p. 225–231, 2002.
- [61] A. E. Visser, J. D. Holbrey, et R. D. Rogers, « Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid–liquid separations », *Chemical Communications*, n° 23, p. 2484–2485, 2001.
- [62] H. Matsumoto, H. Kageyama, et Y. Miyazaki, « Room temperature molten salts based on tetraalkylammonium cations and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide », *Chemistry Letters*, vol. 30, n° 2, p. 182–183, 2001.
- [63] J. Sun, M. Forsyth, et D. R. MacFarlane, « Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n° 44, p. 8858–8864, 1998.
- [64] S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « New room-temperature ionic liquids with C2-symmetrical imidazolium cations Electronic supplementary information (ESI) available: <sup>1</sup>H NMR and IR spectra and elemental analysis results consistent with the indicated structures for all of the [(Cn) 2-Im] Br and [(Cn) 2-Im] PF<sub>6</sub> compounds. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b104512c> », *Chemical Communications*, n° 16, p. 1466–1467, 2001.
- [65] R. Hagiwara et Y. Ito, « Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions », *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 105, n° 2, p. 221–227, 2000.
- [66] K. Xu, M. S. Ding, et T. R. Jow, « Quaternary onium salts as nonaqueous

- electrolytes for electrochemical capacitors », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, p. A267, 2001.
- [67] J. Sun, D. R. MacFarlane, et M. Forsyth, « Synthesis and properties of ambient temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion », *Ionics*, vol. 3, n<sup>o</sup>. 5, p. 356–362, 1997.
- [68] R. Sheldon, « Catalytic reactions in ionic liquids », *Chem. Commun.*, n<sup>o</sup>. 23, p. 2399–2407, 2001.
- [69] D. S. . Wong, J. P. Chen, J. M. Chang, et C. H. Chou, « Phase equilibria of water and ionic liquids [emim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][PF<sub>6</sub>] », *Fluid phase equilibria*, vol. 194, p. 1089–1095, 2002.
- [70] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, et R. D. Rogers, « Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation », *Green Chem.*, vol. 3, n<sup>o</sup>. 4, p. 156–164, 2001.
- [71] P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. De Souza, et J. Dupont, « Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation », *Journal de Chimie Physique et de Physico Chimie Biologique*, vol. 95, n<sup>o</sup>. 7, p. 1626–1639, 1998.
- [72] J. Pernak, A. Czepukowicz, et R. Pozniak, « New ionic liquids and their antielectrostatic properties », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 40, n<sup>o</sup>. 11, p. 2379–2383, 2001.
- [73] S. Chun, S. V. Dzyuba, et R. A. Bartsch, « Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether », *Analytical chemistry*, vol. 73, n<sup>o</sup>. 15, p. 3737–3741, 2001.
- [74] J. Lu, C. L. Liotta, et C. A. Eckert, « Spectroscopically probing microscopic solvent properties of room-temperature ionic liquids with the addition of carbon dioxide », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, n<sup>o</sup>. 19, p. 3995–4000, 2003.
- [75] Y. S. Fung et R. Q. Zhou, « Room temperature molten salt as medium for lithium battery », *Journal of power sources*, vol. 81, p. 891–895, 1999.
- [76] V. M. Hultgren, A. W. . Mariotti, M. Alan, et A. G. Wedd, « Reference potential calibration and voltammetry at macrodisk electrodes of metallocene derivatives in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>] », *Analytical chemistry*, vol. 74, n<sup>o</sup>. 13, p. 3151–3156, 2002.

- [77] B. M. Choudary, M. L. Kantam, A. Rahman, C. V. Reddy, et K. K. Rao, « The First Example of Activation of Molecular Oxygen by Nickel in Ni-Al Hydrotalcite: A Novel Protocol for the Selective Oxidation of Alcohols », *Angewandte Chemie*, vol. 113, n<sup>o</sup>. 4, p. 785–788, 2001.
- [78] P. A. . Suarez, C. S. Consorti, R. F. Souza, J. Dupont, et R. S. Gonçalves, « Electrochemical behavior of vitreous glass carbon and platinum electrodes in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate », *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 13, n<sup>o</sup>. 1, p. 106–109, 2002.
- [79] W. Xu, L. M. Wang, R. A. Nieman, et C. A. Angell, « Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n<sup>o</sup>. 42, p. 11749–11756, 2003.
- [80] C. Chiappe et D. Pieraccini, « Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity », *Journal of physical organic chemistry*, vol. 18, n<sup>o</sup>. 4, p. 275–297, 2005.
- [81] Y. François, K. Zhang, A. Varenne, et P. Gareil, « New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid–molecular solvent mixtures », *Analytica chimica acta*, vol. 562, n<sup>o</sup>. 2, p. 164–170, 2006.
- [82] D. Swartling, L. Ray, S. Compton, et D. Ensor, « Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters », *SAAS Bull.: Biochem. Biotechnol.*, vol. 13, p. 1–6, 2000.
- [83] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, et J. L. Goldman, « Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, p. 1687, 1999.
- [84] J. S. Wilkes, « Properties of ionic liquid solvents for catalysis », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 214, n<sup>o</sup>. 1, p. 11–17, 2004.
- [85] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, et R. G. Compton, « Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry—A review », *ChemPhysChem*, vol. 5, n<sup>o</sup>. 8, p. 1106–1120, 2004.
- [86] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A. C. Gaumont, et J. C. Plaquevent, « Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 14, n<sup>o</sup>. 20, p. 3081–3093, 2003.
- [87] « Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1, 3-Dimesityl-4, 5-dihydroimidazol-2-ylidene

Ligands \S ».

- [88] Y. Chauvin, L. Müßmann, et H. Olivier, « Flüssige 1, 3-Dialkylimidazoliumsalze als Lösungsmittel für die Katalyse in Zweiphasensystemen: durch Rhodiumkomplexe katalysierte Hydrierung, Isomerisierung und Hydroformylierung von Alkenen », *Angewandte Chemie*, vol. 107, n°. 23–24, p. 2941–2943, 1995.
- [89] P. A. . Suarez, J. E. . Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, et J. Dupont, « The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes », *Polyhedron*, vol. 15, n°. 7, p. 1217–1219, 1996.
- [90] A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, et J. Dupont, « Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 8, n°. 2, p. 177–179, 1997.
- [91] J. F. Liu, J. A. Jonsson, et G. B. Jiang, *Trac-Trends Anal. Chem*, 2005.
- [92] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, et G. T. Wei, « Ionic liquids in analytical chemistry », *Analytical chemistry*, vol. 78, n°. 9, p. 2892–2902, 2006.
- [93] J. Liu, Y. Chi, et G. Jiang, « Screening the extractability of some typical environmental pollutants by ionic liquids in liquid-phase microextraction », *Journal of separation science*, vol. 28, n°. 1, p. 87–91, 2005.

**CHAPITRE II**

***PHENOMENE DE  
POLARISATION ET DE  
RELAXATION  
DIELECTRIQUE***

.

## **INTRODUCTION**

Les comportements électriques que l'on observe dans les dispositifs électroniques trouvent Leur origine dans les propriétés physico-chimiques des matériaux qui les composent. Pour Comprendre ces comportements il est donc utile de connaître la nature de matériaux.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principaux phénomènes physiques qui ont lieu dans les diélectriques solides :

La première partie: traitera des phénomènes de polarisation. On s'attardera notamment sur leurs origines physiques et on donnera l'expression mathématique de la permittivité et de ses termes non-linéaires pour chacun d'eux.

La deuxième partie : description du phénomène de relaxation diélectrique basée sur la mesure des variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence. Cette partie nous permettra de présenter les différents modèles de relaxation diélectrique reportés dans la littérature.

## **II.1 Description du phénomène de polarisation**

### **II.1.1 Notion de polarisation, susceptibilité et permittivité [1]**

En partant du principe particulièrement évident qu'aucun matériau ne peut répondre instantanément à une consigne (seul le vide peut répondre instantanément), on comprend pourquoi la réponse d'un diélectrique dépend toujours du temps et donc de la fréquence. En effet, tout type de matériau soumis à une sollicitation (électrique, mécanique...) présente une inertie.

En appliquant cette constatation à un composant basé sur deux électrodes parallèles espacées d'une distance  $d$  entre lesquelles se retrouve un diélectrique, si on applique une tension  $V(t)$  sur ce composant alors la charge induite aux électrodes sera la somme de deux contributions. La première est la contribution instantanée du vide et la seconde la polarisation qui dépend du temps. On a ainsi la relation :

$$\overrightarrow{D}(t) = \varepsilon_0 \vec{E} + \overrightarrow{P}(t)$$

(II.1.1)

$D$  est le déplacement diélectrique et donne la densité de charge totale induite aux électrodes par unité de surface,  $E$  est le champ électrique appliqué entre les électrodes,  $P$  est la polarisation et  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.

Afin de calculer la polarisation, la fonction de réponse diélectrique  $f(t)$  est introduite. Cette fonction caractérise la réponse du matériau diélectrique pour une excitation électrique donnée.

En intégrant cette fonction et le champ électrique, on obtient alors la polarisation.

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) \cdot E(t - \tau) \cdot d\tau$$

(II.1.2)

Le calcul de la transformée de Fourier de cette équation permet d'obtenir la polarisation en fonction de la fréquence.

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^*(\omega) \cdot E(\omega)$$

(II.1.3)

Où  $\chi^*$  est appelée la susceptibilité électrique, une fonction complexe qui permet d'obtenir l'amplitude et l'argument de la polarisation. On peut l'écrire sous la forme :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cdot e^{-i\omega t} dt$$

(II.1.4)

$\chi'$  représente l'amplitude de la polarisation en phase avec le champ électrique  $E(\omega)$ .  $\chi''$  représente quant à elle l'amplitude de la polarisation en quadrature avec le champ électrique  $E(\omega)$ .

$$\chi'(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cdot \cos(\omega t) dt$$

(II.1.5)

$$\chi''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cdot \sin(\omega t) dt$$

(II.1.6)

Il est alors possible de calculer à nouveau la densité de charge totale induite aux électrodes dans le domaine fréquentiel.

$$D(\omega) = \epsilon_0 \cdot \{1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)\} E(\omega)$$

(II.1.7)

En introduisant la fonction  $\epsilon^*(\omega)$  comme étant la permittivité:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)}$$

(II.1.8)

On trouve alors :  $\chi_n$

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_0 \cdot \{1 + \sum_n \chi'(\omega) - i \sum_n \chi''(\omega)\}$$

(II.1.9)

Les sommes proviennent du fait que plusieurs types de polarisation peuvent apparaître dans un diélectrique.

**La permittivité** est donc la somme de ces différentes polarisations. Il est alors possible de calculer la permittivité relative :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega)}{\epsilon_0} = \left\{ 1 + \sum_n \chi'_n(\omega) - i \sum_n \chi''_n(\omega) \right\} \quad (\text{II.1.10})$$

Et en décomposant  $\epsilon_r^*$  en une partie réelle  $\epsilon'$  et une imaginaire  $\epsilon''$  on obtient :

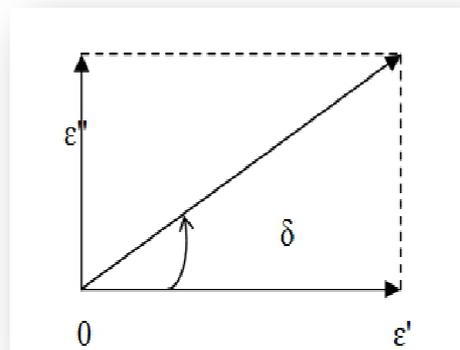
$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \quad (\text{II.1.11})$$

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \sum_n \chi'_n(\omega) \quad (\text{II.1.12})$$

$$\epsilon''(\omega) = \sum_n \chi''_n(\omega) \quad (\text{II.1.13})$$

Dans la suite de ce manuscrit  $\epsilon'$  sera appelé la permittivité réelle (ou permittivité relative) et  $\epsilon''$  les pertes diélectriques.

Nous pouvons d'ores et déjà introduire l'angle de perte  $\delta$  qui est couramment utilisé (figure.II.1).



**Figure II.1.1:** Visualisation de l'angle de perte  $\delta$  en fonction de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{II.1.14})$$

Ce terme permet de comparer très simplement les pertes diélectriques par rapport à la permittivité réelle. Il représente le ratio de l'énergie dissipée par radian dans le diélectrique sur l'énergie accumulée.

Il peut être intéressant de remarquer que  $\tan(\delta)$  est égal à l'inverse du facteur de qualité particulièrement utilisé dans le domaine des fréquences HF.

Nous allons maintenant définir la capacité d'un condensateur en fonction du ratio de la charge  $Q$  induite sur les électrodes divisée par la tension appliquée entre ces mêmes électrodes :

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (\text{II.1.15})$$

A partir de l'équation (II.1.7) on peut exprimer la valeur de la charge  $Q$  comme suit :

$$Q = S \cdot D = S \cdot \epsilon' \cdot E = S \cdot \epsilon' \cdot \frac{V}{d} \quad (\text{II.1.16})$$

Avec  $S$  la surface en regard des électrodes et de l'épaisseur du diélectrique.

On obtient donc une valeur de capacité égale à :

$$C = \frac{\epsilon' \cdot S}{d} \quad (\text{II.1.17})$$

En développant la permittivité complexe on trouve alors :

$$C(\omega) = \frac{\varepsilon \cdot [\varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega)] \cdot S}{d} = C'(\omega) - i \cdot C''(\omega)$$

(II.1.18)

Ces équations nous ont permis d'introduire les concepts de permittivité, susceptibilité, polarisation... Elles serviront de base pour ce manuscrit, dans lequel les phénomènes à l'origine de la relaxation diélectrique seront appréhendés dans le détail.

## **II.1.2 Polarisation d'un milieu : origines physiques**

Dans la partie précédente, nous avons introduit de manière très générale les notions de « polarisation » et de « dipôle » comme des grandeurs issues de la séparation spatiale de charges électriques de signes opposés. Nous allons maintenant présenter les quatre grandes classes de polarisation et préciser leurs origines physiques :

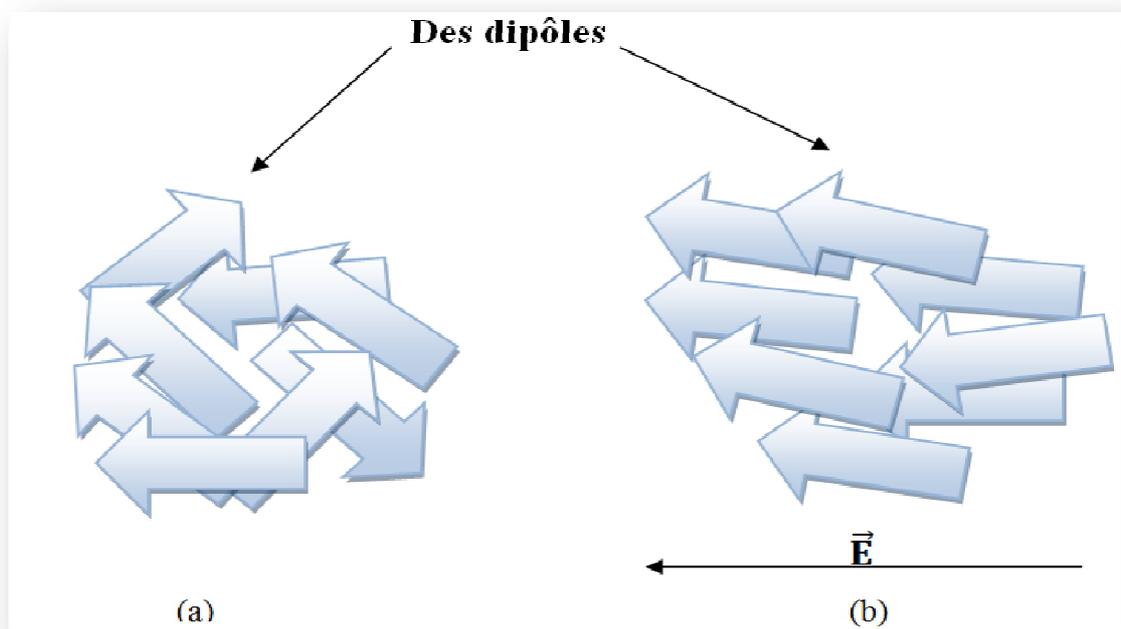
1. la polarisation dipolaire
2. la polarisation ionique
3. la polarisation électronique
4. la polarisation de charge d'espace

### **II.1.2.1 Polarisation dipolaire**

La polarisation dipolaire résulte de l'existence de moments électriques permanents, non nuls même sans l'application d'un champ électrique extérieur. On appelle souvent dipôles d'orientation les particules portant de tels moments permanents, puisque sous l'effet du champ électrique extérieur, les dipôles vont plus ou moins s'orienter suivant la direction du champ. Un milieu contenant des dipôles d'orientation est dit polaire. Il existe différents types de milieux polaires.

Dans de nombreux solides, cristallins et amorphes, on peut également trouver différentes sources extrinsèques de moments permanents. Par exemple la rupture de périodicité dans un cristal ou un poly cristal peut créer un dipôle permanent. La présence de liaisons pendantes peut également générer de tels dipôles. D'autres défauts présents dans les diélectriques réels peuvent aussi être à l'origine d'une polarisation dipolaire. Par exemple, des agglomérats de molécules (appelés « clusters » en anglais) portants un moment électrique permanent et dont la taille augmente lorsque la température diminue peuvent se former dans un matériau [2].

**Figure II.1.2:**(a) des dipôles en l'absence de champ électrique;



(b) l'orientation des dipôles dans le sens du champ électrique  $\vec{E}$ .

Comme pour la polarisation de charge d'espace, la réponse en fréquence d'une polarisation dipolaire se caractérise par une diminution de la permittivité réelle et par l'apparition d'un pic de pertes. Lorsqu'ils ont lieu, les phénomènes de polarisation dipolaire se manifestent pour des fréquences inférieures au gigahertz.

### **II.1.2.2 Les polarisations induites : polarisation électronique et polarisation ionique**

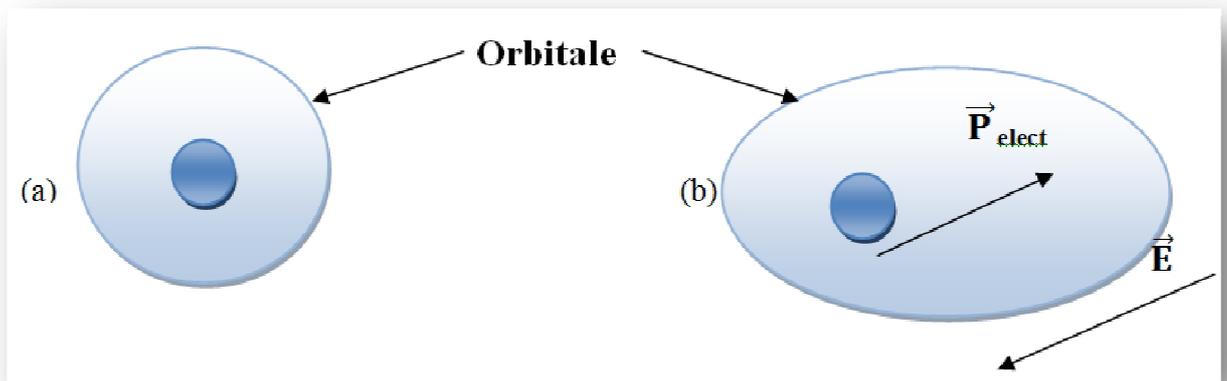
De nombreux diélectriques n'ont pas de polarisation spontanée à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, lorsqu'on les soumet à un champ électrique extérieur, ils présentent tous une polarisation induite par le champ appliqué. Cette polarisation

résulte de la réponse des atomes au champ électrique, et on distingue deux types de polarisation induite : la polarisation électronique et la polarisation ionique.

### 1.2.2.i Polarisation électronique

Considérons l'orbital sphérique d'un électron. Sous l'effet d'un champ électrique extérieur  $\vec{E}$ , les électrons sont soumis à une force  $-e\vec{E}$ : l'orbitale se déforme (figure. II.3). Par la suite, les centres de gravité des charges positives et négative, initialement confondus, ne le sont plus: c'est la polarisation électronique. Ceci entraîne la formation d'un dipôle électrostatique donc un moment dipolaire interne à l'atome caractérisé par:

$$\vec{P}_{elect} = \epsilon_0 \alpha_{elect} \vec{E} \quad (\text{II.1.19})$$



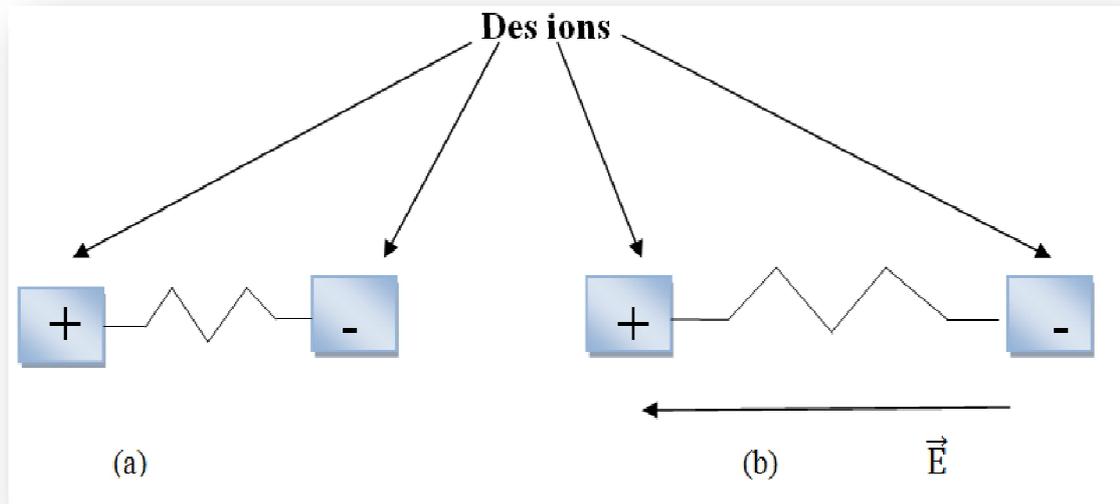
**Figure. II.1.3:** (a) orbitale en l'absence de champ électrique; (b) déformation de l'orbitale et apparition de la polarisation électronique  $\vec{P}_{elect}$  en présence d'un champ  $\vec{E}$ .

Qui s'oppose au champ  $\vec{E}$ ;  $\alpha_{elec}$  est appelé polarisabilité électronique. La polarisation disparaît si le champ est supprimé [3]

Cette polarisation intervient pour des fréquences supérieures aux fréquences optiques (de l'ordre de  $10^{15}$  Hz c'est à dire l'ultra-violet lointain) et d'après les équations de Maxwell elle donne une permittivité réelle égale au carré de l'indice de réfraction du matériau :  $\epsilon' = n^2$ . [1].

### II.1.2.2.ii Polarisation ionique

La polarisation ionique (ou polarisation atomique): l'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs. [1]



**Figure. II. 4:** (a) l'absence de champ électrique;

(b) l'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs.

Supposons l'ion parfaitement rigide dans sa globalité. L'action du champ électrique sera de le déplacer d'une quantité  $\vec{l}$  par rapport à un repère fixe centré en O; d'où une variation du moment dipolaire:

$$\vec{P}_{ion} = q\vec{l} = \epsilon_0 \alpha_{ion} \vec{E} \quad (II.1.20)$$

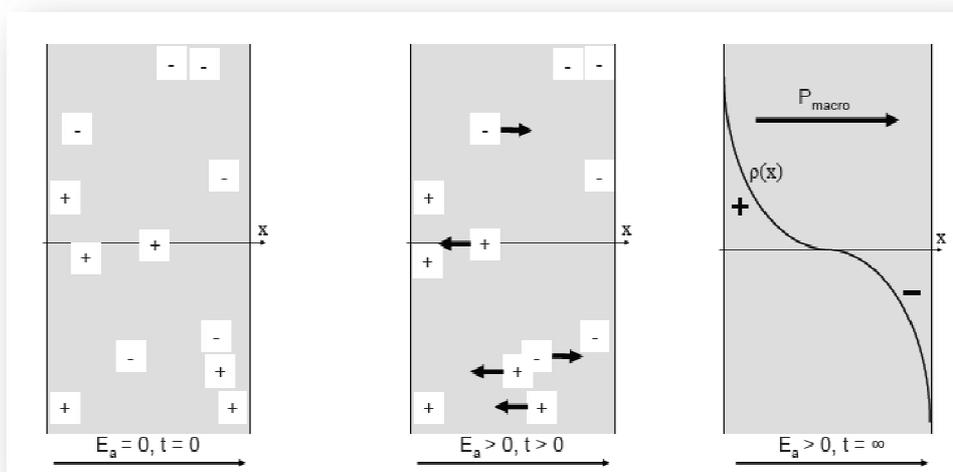
C'est la polarisation ionique induite, proportionnelle au champ électrique (déformations élastiques)  $\alpha_{ion}$  étant la polarisabilité ionique.

Le moment dipolaire total attaché au déplacement de l'ion et à la déformation des orbitales électroniques est en première approximation la somme de deux (II.1.17) et (II.1.18), soit:  $\vec{P}_t = \vec{P}_{ion} + \vec{P}_{elect}$  [3]

Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Téra Hertz ( $f < 10^{12}$  Hz).

### II.1.2.3 Polarisation de charge d'espace

On appelle polarisation de charge d'espace, les effets de polarisation résultants du mouvement de porteurs de charge sous l'influence d'un champ électrique appliqué. Les espèces concernées par ce type de polarisation peuvent être des électrons piégés (dans le volume du diélectrique ou aux interfaces), ou des ions qui diffusent dans le diélectrique [4]. On assiste à la formation d'un « dipôle macroscopique » dans un échantillon qui, initialement homogène, devient hétérogène sous l'action du champ électrique (voir figure.II.5).



**Figure. II.1.5:** Formation d'un « dipôle macroscopique » due à la migration d'espèces chargées dans le diélectrique soumis à un champ électrique extérieur. A gauche : pas de champ électrique appliqué ; au centre : état du système juste après l'application du champ électrique ; à droite : état d'équilibre après l'application du champ électrique.  $\rho(x)$  est la densité de charges.

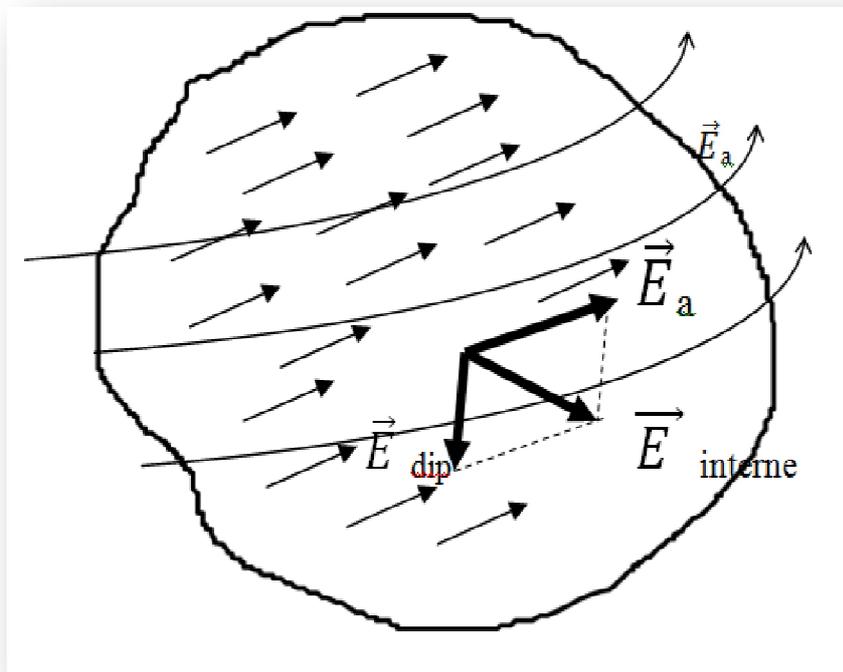
Généralement les effets de polarisation de charge d'espace sont très lents à s'établir, et sont observés dans des gammes de fréquences comprises entre le millihertz et la centaine de Hertz.

### II.1.3 Aspects macroscopique de la polarisation[3]

#### II.1.3.1 Polarisation des solides iono-covalent

Contrairement aux métaux il n'y a pas de charges libres dans un solide iono-covalent parfait: il n'y a donc pas d'écrantage du champ appliqué et chaque ion du motif structural élémentaire subit une polarisation, bien que le solide présente une structure dipolaire à l'échelle atomique ou moléculaire (voir la figure.II.6). Le solide étant neutre, le champ interne en un point est la somme du champ appliqué et du champ créé par l'ensemble des dipôles.

$$\vec{E}_{\text{interne}} = \vec{E}_{\text{dip}} + \vec{E}_a \neq \vec{0} \quad (\text{II.1.19})$$



**Figure. II.1.6** : polarisation d'un solide iono-covalent.

Ce champ interne est appelé champ local ( $\vec{E}_{\text{interne}} = \vec{E}_{\text{loc}}$ ). C'est ce champ qui est responsable de la polarisation du milieu.

Si chaque atome  $i$  d'un solide à maille cubique de paramètre  $a$  est porteur d'un moment dipolaire  $\vec{P}_i$ , le vecteur de polarisation est défini par:

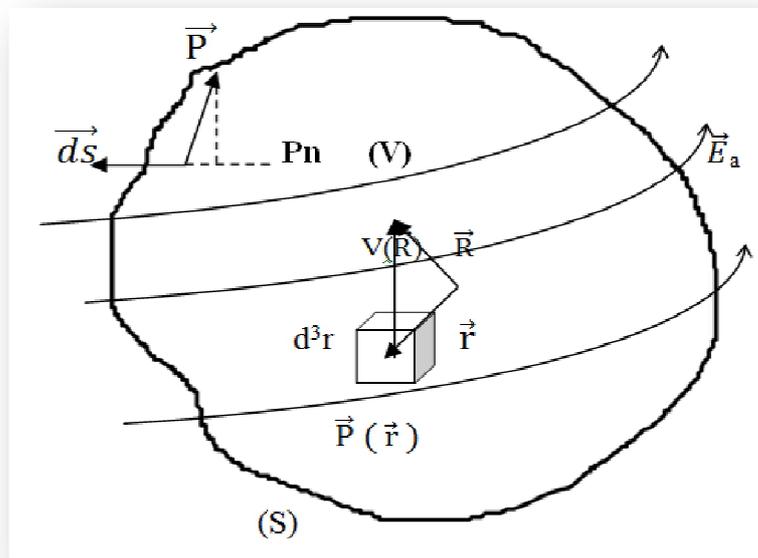
$$\vec{P}_i = \frac{Na}{a^3} \vec{P}_i \quad (II.1.21)$$

Ou N est le nombre d'atome par maille.

Si  $\vec{P}(\vec{r}) d^3r$  est le moment dipolaire au point  $\vec{r}$  d'un élément de volume  $d^3r$ , continu, le potentiel  $dV(\vec{R})$  créé par ce moment dipolaire en un point  $\vec{R}$  (voir la figure 6) est:

$$dV(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{P}(\vec{r}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} d^3r \quad (II.1.22)$$

Considérons un solide continu de volume  $v$  et de surface  $S$ , totalement neutre (pas de charge en excès dans le milieu), soumis à un champ extérieur  $\vec{E}_a$  (voir figure. II.1.7). Il présente une polarisation  $\vec{P}(\vec{r})$ . Le potentiel  $V(\vec{R})$  créé au point  $\vec{R}$  par le moment dipolaire  $\vec{P}(\vec{r}) d^3r$  est d'après (II.1.22):



**Figure. II.1.7 :** représentation d'un solide (V), de surface (S) soumis à un champ extérieur  $\vec{E}_a$ .

$$V(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \vec{P}(\vec{r}) \cdot \frac{\vec{R} - \vec{r}}{|\vec{R} - \vec{r}|^3} d^3r \quad (II.1.23)$$

Et le champ créé a pour valeur:

$$\vec{E}(\vec{R}) = -\text{grad} V(\vec{R}) \quad (II.1.24)$$

Par des opérations mathématiques (Ostergradski et Green), on obtient:

$$V(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} d^3r + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint_S \frac{\vec{P} \cdot \vec{ds}}{|\vec{R} - \vec{r}|} \quad (II.1.25)$$

### **II.1.3.2 Notion de charges de polarisation**

Les deux intégrales de (II.1.25) s'interprètent comme étant des intégrales de coulomb. En effet on peut poser dans la deuxième intégrale de (II.1.25) :  $\vec{P} \cdot \vec{ds} = P_n ds$  étant la projection de  $\vec{P}$  suivant la direction de l'élément de surface orienté vers l'extérieur (voir figure. II.7).  $P_n$  a la dimension d'une densité de charges surfacique  $\sigma_p$ . De même pour la première intégrale  $\rho_p = -\text{div} \vec{P}$  représente une densité volumique de charges. Les densités  $\sigma_p$  et  $\rho_p$  sont dites densités de charges de polarisation.

Ces charges de polarisation, dans un milieu neutre (sans charges en excès) ne sont pas des charges électriques réelles; c'est une équivalence commode.

### **II.1.3.3 Champ moyen dans un milieu neutre**

Au potentiel  $V(\vec{R})$  donné par (II.1.25), du à la polarisation il faut ajouter le potentiel  $V_a(\vec{R})$  du au champ électrique appliqué. Le potentiel en  $\vec{R}$  est donc:

$$V_M(\vec{R}) = V(\vec{R}) + V_a(\vec{R}) \quad (II.1.26)$$

Et le champ en  $\vec{R}$  est donné, en utilisant les charges de polarisation, par:

$$\vec{E}_M(\vec{R}) = \vec{E}_a(\vec{R}) + \vec{E}_{dep}(\vec{R}) + \vec{E}_{pp}(\vec{R}) \quad (II.1.27)$$

$\vec{E}_{dep}(\vec{R})$  est le champ du aux charges de polarisation de surface dont l'effet à l'intérieur du diélectrique est de s'opposer au champ appliqué  $\vec{E}_a$ . Il est appelé pour cela champ de dépolarisation.  $\vec{E}_{pp}(\vec{R})$  est le champ créé par les charges de polarisation de volume.

$\vec{E}_M(\vec{R})$  est le champ moyen. C'est le champ macroscopique usuel défini en tout point du milieu et que l'on mesure (capacité par exemple). Par analogie à (II.1.3) on peut écrire:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E}_M = \epsilon_0\chi\vec{E}_M \quad (II.1.28)$$

Où  $\chi$  est la susceptibilité diélectrique.

Les charges de polarisation de volume découlant de (II.1.28) ont pour densité:

$$\rho_p = -div \vec{P} = -div (\epsilon_0 \chi \vec{E}_M) = -\epsilon_0 \chi div \vec{E}_M - \epsilon_0 \vec{E}_M grad \chi \quad (II.1.29)$$

Avec , d'après (II.1.27)  $div \vec{E}_M = div \vec{E}_a + div \vec{E}_{dep} + div \vec{E}_{pp}$

Les sources des champ  $\vec{E}_a$  et  $\vec{E}_{dep}$  sont soit à l'extérieur, soit à la périphérie du milieu, par suit:

$$div \vec{E}_a = div \vec{E}_{dep} = 0 \quad (II.1.30)$$

Quant au champ  $\vec{E}_{pp}$  du aux charges de polarisation, sa divergence a pour expression:

$$div \vec{E}_{pp} = \rho_p / \epsilon_0 \text{ et, par conséquent :}$$

$$div \vec{E}_M = \rho_p / \epsilon_0 \quad (II.1.31)$$

en reportant (II.1.31) dans (II.1.30) , la charge de polarisation s'écrit

$$\rho_p = -\epsilon_0 \frac{E_M}{1+\chi} \overrightarrow{\text{grad}} \chi$$

(II.1.32)

Par conséquent, dans un milieu neutre, les charges de polarisation sont dues au gradient de susceptibilité. En d'autres termes, un milieu dans lequel la susceptibilité varie, présente des charges de polarisation de volume.

L'induction électrique est définie par:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_M + \vec{P}$$

(II.1.33)

Soit en tenant compte de:

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1+\chi) \vec{E}_M \text{ et on posant } \epsilon = \epsilon_0 (1+\chi)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}_M$$

(II.1.34)

$\epsilon$  est la permittivité diélectrique du matériau appelé parfois constante diélectrique.

D'après (II.1.31) et (II.1.33), il vient:

$$\text{div} \vec{D} = \epsilon_0 \text{div} \vec{E}_M + \text{div} \vec{P} = \rho_p - \rho_p = 0$$

(II.1.35)

Dans un milieu neutre la divergence de l'induction est nulle ( $\vec{D}$  est à flux conservatif).

#### **II.1.3.4 Milieu contenant des charges en excès**

Soit  $\rho_a$  la densité de charges et  $\vec{E}_{\rho_a}$ , le champ qu'elles produisent. Ce champ doit être ajouté à l'expression (1.28) , soit:

$$\vec{E}_M(\vec{R}) = \vec{E}_a(\vec{R}) + \vec{E}_{dep}(\vec{R}) + \vec{E}_{\rho p}(\vec{R}) + \vec{E}_{\rho a}(\vec{R})$$

(II.1.36)

La présence de charges dans le milieu impose  $\text{div} \vec{D} \neq 0$ .

Le problème peut être abordé de deux façons:

- On peut traiter ces charges en excès comme des charges extérieures au diélectrique et associer leur champ au champ appliqué  $\vec{E}_a$  dont les sources sont à l'extérieur du milieu. On posera donc:  $\vec{E}'_a = \vec{E}_a + \vec{E}_{\rho a}$  et par suite  $\text{div} \vec{E}'_a = \rho_a / \epsilon_0$
- On peut aussi intégrer ces charges au milieu, car comme nous le verrons ces charges en excès sont généralement des charges piégées, ce qui affecte considérablement les caractéristiques physique du milieu. On pose alors:

$$\vec{E}'_{ch} = \vec{E}_{\rho p} + \vec{E}_{\rho a} \quad \text{et} \quad \text{div} \vec{E}'_{ch} = (\rho_a + \rho_p) / \epsilon_0$$

(II.1.37)

Le résultat final est identique selon les deux approches avec:

$$\text{div} \vec{E}'_M(\vec{R}) = (\rho_a + \rho_p) / \epsilon_0 = \rho / \epsilon_0$$

(II.1.38)

$\rho$  étant la densité total de charges (charges de polarisation plus charges en excès).

L'application de (II.1.33) donne l'expression de l'induction:

$$\text{div} \vec{D} = \epsilon_0 \text{div} \vec{E}_M + \text{div} \vec{P} = \rho_p - \rho_a - \rho_p = \rho_a$$

(II.1.39)

Ainsi dans un milieu chargé la divergence de l'induction est égale à la densité de charges en excès.

### II.1.3.5 Champ local

Nous avons vu (II.1.20) qu'à l'intérieur d'un diélectrique soumis à un champ appliqué,  $\vec{E}_a$  règne un champ interne, dit champ local tel que:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{dip} + \vec{E}_a \neq 0$$

(II.1.40)

$\vec{E}_{dip}$  étant le champ créé par l'ensemble des dipôles.

Chaque ion d'un solide est donc sollicité par ce champ local différent du champ appliqué. Le moment dipolaire qui apparaît sur un site  $j$  du réseau s'exprime donc par:

$$\vec{P}_j = \epsilon_0 \alpha_j \vec{E}_{loc}(j)$$

(II.1.41)

$\alpha_j$  étant la polarisabilité induite ou orientationnelle, selon le matériau. Le champ créé par l'ensemble des dipôles en  $j$  est la somme vectorielle des champs de chaque dipôle soit:

$$\vec{E}_{loc}(j) = \sum_{i \neq j} \vec{E}_i(j)$$

Chaque dipôle  $i$  va créer au point  $j$  un potentiel dont l'expression est similaire à (II.1.22).

### II.1.3.6 Réponse en fréquence d'un diélectrique

Lorsque le champ appliqué varie au cours du temps (champs harmonique  $E(\omega, t)$ ), ce champ induit une polarisation  $P(\omega, t)$ , définie à partir de l'expression (II.1.28):

$$P(\omega, t) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega, t)$$

(II.1.42)

Cette polarisation est la somme de chaque type de polarisation. Or la réaction d'un matériau à un type de polarisation n'est pas instantanée. Ainsi il existe un déphasage  $\delta$  entre un champ électrique alternatif ( $E = E_0 \sin \omega t$ ) et la polarisation  $P = P_0 \sin(\omega t - \delta)$ . En notation complexe on peut écrire  $P^* = P_0 \exp(i(\omega t - \delta))$  et  $E^* = E_0 \exp(i\omega t)$ . Les valeurs de la polarisation et de la constante diélectrique de la plus ou moins grande facilité avec laquelle les moments dipolaires se réorientent lorsque la direction du champ varie. Le temps requis pour que cette réorientation ait lieu est appelé temps de relaxation  $\tau$  et son inverse la fréquence de relaxation  $f$ .

Étant donné que les relaxations sont liées à l'agitation thermique, la fréquence  $f$  du matériau est fonction de la température ( $f$  augmente avec  $T$ ). Lorsque la fréquence du champ électrique est beaucoup plus élevée que la fréquence de relaxation d'un type de polarisation, cette polarisation ne peut pas se produire. A l'inverse, si la fréquence du champ est très inférieure à la fréquence de relaxation, la polarisation se produit instantanément et le déphasage entre  $P$  et  $E$  est nul. Mais si la fréquence du champ et la fréquence de relaxation sont voisines, le déphasage  $\delta$  augmente pour atteindre une valeur maximale. Dans ce cas, les courbes  $D = f(E)$  ou  $P = f(E)$  forment une boucle d'hystérésis. L'aire de cette boucle représente la perte d'énergie par cycle et par volume du matériau.

Les polarisations électronique et ionique, qui entraînent des réarrangements à court distance persistent dans une large gamme de fréquence. Par contre, pour les matériaux moléculaires, la polarisation d'orientation impose des réorientations des dipôles à l'échelle moléculaire. Elle ne peut pas avoir lieu au-dessus d'une certaine fréquence, déterminée par la taille des molécules et par les moments dipolaires. Il faut donc tenir compte des variations de la constante diélectrique et du facteur de perte en fonction de la fréquence.

## II.2 Description du phénomène de relaxation diélectrique et de ces méthodes de caractérisation

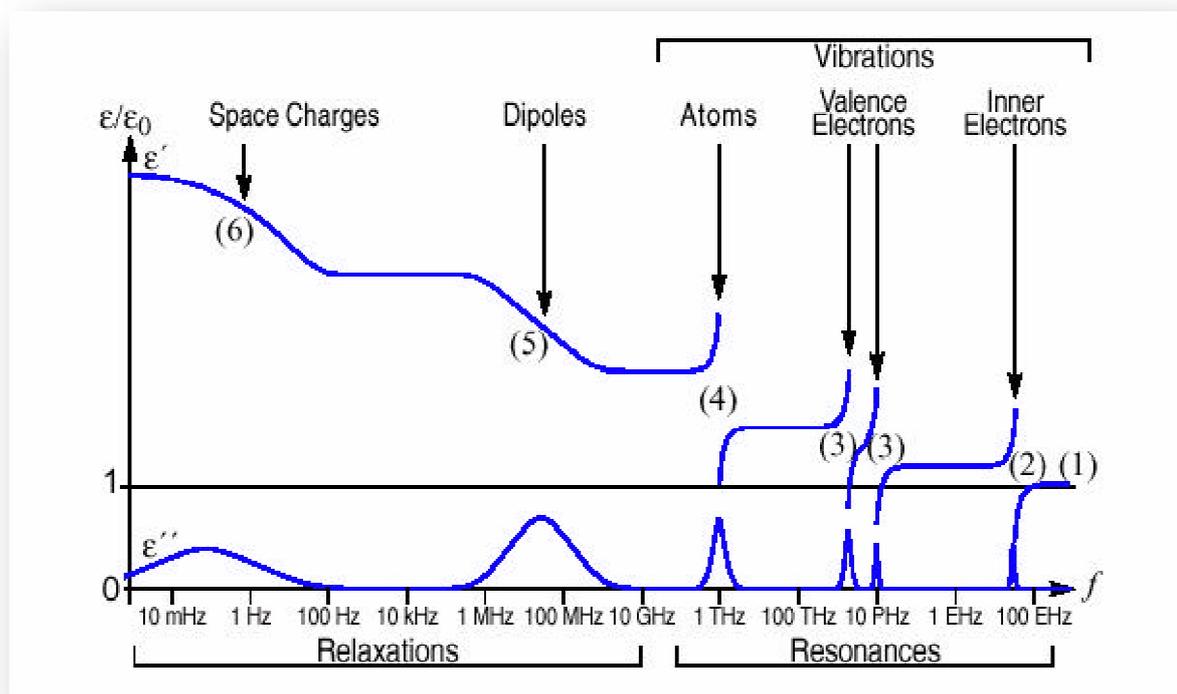
### II.2.1.1 Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Comme nous l'avons défini dans le chapitre I, la constante diélectrique est une fonction complexe ( $\epsilon^*$ ) de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ).

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \cdot \epsilon''$$

(II.2.1)

La figure présente les différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.



**Figure II.2.1:** Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance. <sup>[1]</sup>

On peut remarquer sur la figure II.2.1 qu'une variation de permittivité réelle induit un pic sur les pertes diélectriques.

On retrouve sur cette figure le fait que la permittivité dans les fréquences supérieures aux fréquences optiques est égale à 1 (contribution du vide). Puis en suivant les fréquences décroissantes : les polarisations électroniques et atomiques qui sont des phénomènes de résonance et les polarisations dipolaires et charges d'espace qui sont des phénomènes de relaxation. Ces polarisations ont déjà été présentées dans le chapitre précédent. Notre travail portant sur l'étude des phénomènes de relaxation, nous nous concentrerons sur la gamme de fréquences « basses » allant du kHz au MHz.

### **II.2.1.2 Loi de Kramers-Kronig**

La figure montre que chaque type de polarisation induit une diminution de la permittivité avec la fréquence ainsi qu'un pic de pertes diélectriques. Cette imbrication entre la permittivité réelle et les pertes diélectriques est décrite par les relations de Kramers-Kronig [1].

En effet, à partir des équations (II.1.5) et (II.1.6) présentées auparavant, on peut constater que  $\chi'(\omega)$  et  $\chi''(\omega)$  sont dérivées de la même fonction  $f(t)$ . La fonction  $f(t)$  a donc été supprimée de ces équations ce qui a permis d'exprimer la partie réelle de la susceptibilité complexe  $\chi'(\omega)$  en fonction de la partie imaginaire de la susceptibilité complexe  $\chi''(\omega)$  et inversement. Les équations (II.2.2) et (II.2.3) sont appelées relations de Kramers-Kronig. Ces relations sont la conséquence du principe de causalité.

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\chi''(x)}{x^2 - \omega^2} dx$$

(II.2.2)

$$\chi''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x^2 - \omega^2} dx$$

(II.2.3)

A partir de ces relations, il est possible d'obtenir les variations de la permittivité à partir des pertes diélectriques ou inversement. Il est vrai que généralement lors d'une mesure de permittivité en fonction de la fréquence, la mesure des pertes diélectriques se fait automatiquement. Néanmoins, ces relations peuvent

permettre d'identifier la cohérence entre ces deux mesures. Par exemple, dans le cas de la mesure de la relaxation diélectrique d'une capacité présentant des fuites importantes, la conductivité peut masquer totalement les pertes diélectriques. A ce moment là, le calcul à partir de l'équation (II.2.3) peut fournir une représentation des pertes diélectriques sans la conductivité.

En appliquant l'équation (2.2) dans le cas d'une fréquence nulle, on obtient :

$$\chi'(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(x)}{x} dx = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \chi''(x) d(\ln x)$$

(II.2.4)

Cela relie l'augmentation de permittivité à la somme des pertes diélectriques tracées en échelle fréquentielle logarithmique.

### II.2.1.3 Relaxations du type Debye

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre I, la permittivité est due à des dipôles présents dans le diélectrique, qui sous l'action d'un champ électrique vont s'orienter. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, en s'inspirant de diélectriques liquides, Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation  $\tau$  et n'interagissent pas entre eux [5], la permittivité complexe  $\epsilon^*$  en fonction de la fréquence suit la loi suivante :

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}$$

(II.2.5)

Avec  $\Delta\epsilon = \epsilon_{BF} - \epsilon_{HF}$

$\epsilon_{BF}$  est la permittivité basse fréquence,  $\epsilon_{HF}$  est la permittivité haute fréquence,  $\tau$  est le temps caractéristique de relaxation et  $\omega$  est la pulsation (en rad/s).

Cette réponse est dite idéale, car tous les dipôles participant au phénomène de relaxation ont le même temps de relaxation  $\tau$ . Ce comportement a été principalement observé dans des diélectriques liquides tels que l'eau [1]. En pratique, il est assez rare d'observer une telle relaxation dans des diélectriques solides. En effet, généralement

les interactions entre les dipôles ne peuvent pas être négligées dans ces matériaux, ce qui induit une dispersion du temps de relaxation  $\tau$ .

### **II.2.1.4 Distribution des temps de relaxation**

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

#### **II.2.1.4.1 Relation de Cole-Cole**

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}}$$

(II.2.6)

Avec  $0 < \alpha \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. Il est la plupart du temps utilisé dans des diélectriques solides amorphes.[6]

#### **II.2.1.4.2 Relation de Davidson-Cole**

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + i\omega\tau]^{\beta}}$$

(II.2.7)

Avec  $0 < \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences. Il est assez souvent utilisé dans des diélectriques liquides.[7]

### II.2.1.4.3 Relation de Havriliak-Negami

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad (\text{II.2.8})$$

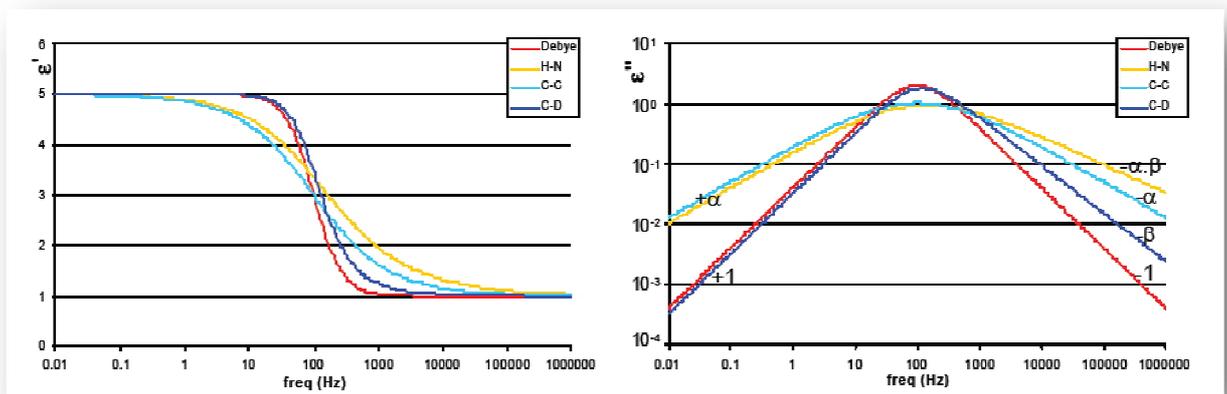
Avec  $0 < \alpha \leq 1$  et  $\alpha.\beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique,  $\alpha$  et  $\beta$  permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour  $\alpha=\beta=1$  on retrouve une réponse du type Debye. [8]

Citons aussi les modèles empiriques de Fuoss-Kirkwood [9] et de Jonscher [1] qui sont légèrement plus complexes et qui permettent de paramétrer indépendamment le comportement en haute fréquence de celui en basse fréquence.

### II.2.1.4.4 Comparaison des quatre modèles présentés avec le modèle de Debye

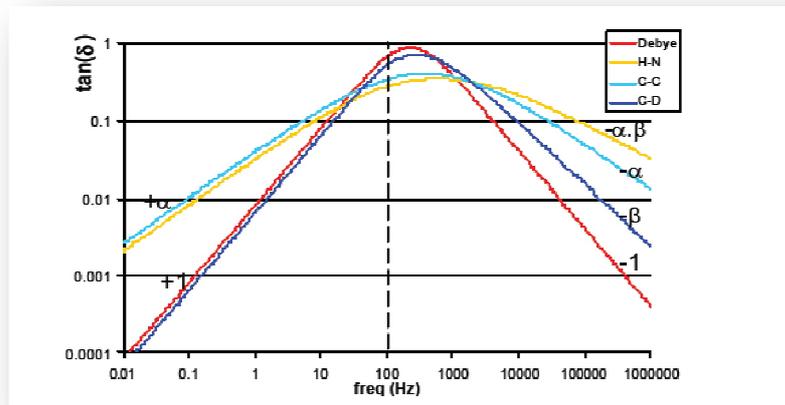
Ces modèles ont été simulés dans le domaine fréquentiel afin d'identifier chaque comportement. Ces résultats sont présentés pour la permittivité réelle  $\varepsilon'$ , les pertes diélectriques  $\varepsilon''$  sur la figure .II.2.2a et  $\tan(\delta)$  sur la figure .II.2.2b.



**Figure. II.2.2a** : Variation de la permittivité réelle et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les différents modèles.  $\varepsilon_{\text{HF}}=1$ ,  $\varepsilon_{\text{BF}}=5$ ,  $t=10^{-2}/(2*\pi)$  en secondes,  $\alpha=0.6$  et  $\beta=0.8$ .

On peut remarquer sur la figure. II.2.2a que les modèles empiriques permettent d'avoir des variations de permittivité réelle sur une gamme de fréquence plus large que lors d'une réponse du type Debye pure.

Sur la figure. II. 2.2b, dans le domaine des basses et hautes fréquences, la pente (dans un repère log- log) est reportée. Comme on peut le remarquer, le modèle d'Havriliak-Negami permet d'ajuster chaque pente (haute fréquence et basse fréquence) indépendamment l'une de l'autre.



**Figure. II.2.2b :** Variation de la tangente de l'angle de perte en fonction de la fréquence pour les différents modèles.  $\square_{HF}=1$ ,  $\square_{BF}=5$ ,  $t=10^{-2}/(2*\pi)$  en secondes,  $\alpha=0.6$  et  $\beta=0.8$ .

Un autre point essentiel, important à identifier, est le comportement du  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence qui est très proche du comportement des pertes diélectriques  $\epsilon''$ . Néanmoins, on voit facilement que le pic n'est pas positionné à 100Hz i.e. à  $1/(\tau.2\pi)$ . En faisant le calcul du  $\tan(\delta)$  à partir du modèle de Debye on trouve :

$$\tan(\delta) = \frac{\square''}{\square'} = \frac{(\square_{BF} - \square_{HF}) \cdot \tau \cdot \omega}{\square_{BF} + \square_{HF} (\tau \omega)^2} \quad (II.2.9)$$

En calculant la fréquence du maximum du  $\tan(\delta)$ , on obtient :

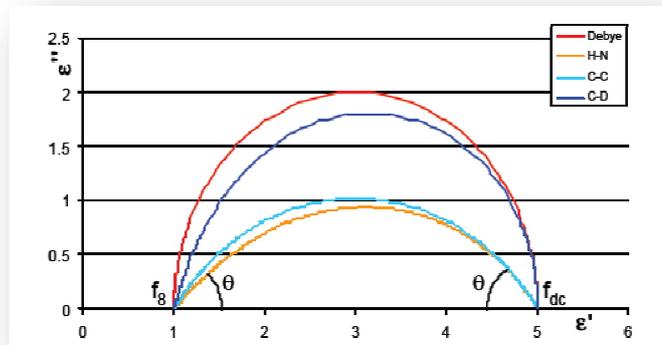
$$\omega_{MAX} = \frac{1}{2\pi\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_{BF}}{\epsilon_{HF}}}$$

(II.2.10)

On trouve donc que la fréquence du pic du  $\tan(\delta)$  dépend à la fois de  $\tau$ , mais aussi de  $\epsilon_{BF}$  et de  $\epsilon_{HF}$ . Pour les autres modèles, la fréquence du pic dépend quant à elle des mêmes paramètres, avec en plus les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ .

Ainsi tout raisonnement sur la fréquence du pic de relaxation visible sur le  $\tan(\delta)$  doit être fait avec la plus grande prudence. En particulier extraire une énergie d'activation sur le pic du  $\tan(\delta)$  pour déduire celle du phénomène de relaxation peut être fait si et seulement si les paramètres  $\epsilon_{BF}$ ,  $\epsilon_{HF}$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  restent constants quelle que soit la température.

La figure. II. 2.3 représente le graphe de Cole-Cole qui donne les pertes diélectriques en fonction de la permittivité réelle pour les modèles présentés précédemment.



**Figure II.2.3 :** Diagramme de Cole-Cole  $e''(e')$ .

Le modèle de Debye dans une représentation du type Cole-Cole est un demi-cercle de diamètre  $\epsilon_{BF} - \epsilon_{HF}$  et de centre situé à  $1/2(\epsilon_{BF} + \epsilon_{HF})$  sur l'axe des  $\epsilon'$ . Le maximum des pertes diélectriques est égal au rayon et intervient pour une fréquence égale à  $1 / (2\pi\tau)$ .

L'angle  $\theta$ , qui correspond à l'angle entre la courbe et l'axe des x lorsque les pertes sont proches de 0, est égal à  $\pi/2$ . D'une façon générale, et donc pour les autres modèles, la valeur de cet angle est égale à :

$$\theta = 2.\pi.p$$

(II.2.11)

Avec p la pente de la courbe  $\varepsilon''$  à cette fréquence en échelle log-log. Ce type de représentation permet de mettre clairement en évidence le fait que le maximum des pertes diélectriques est toujours corrélé au maximum des variations de permittivité.

#### **II.2.1.4.5 Effet de la température sur le temps de relaxation $\tau$**

Plusieurs dépendances du temps de relaxation  $\tau$  dans tous les diélectriques ont déjà été reportés, la principale est une dépendance suivant une loi d'Arrhenius.

Cette loi permet à l'origine de décrire, en fonction de la température, la variation de vitesse d'une réaction chimique. Dans le cas du temps de relaxation, la fluctuation thermique permet de fournir l'énergie suffisante à un dipôle (au sens général, qu'il soit d'origine moléculaire, interfacial...) pour franchir la barrière de potentiel d'une position vers une autre position d'équilibre [5]. Le temps de relaxation suit alors la loi en température suivante:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \frac{E_a}{k T}$$

(II.2.12)

Avec  $\tau_0$  une constante en secondes,  $E_a$  l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann.

#### **II.2.1.5 Origines de la relaxation diélectrique**

Plusieurs mécanismes ont été reportés dans la littérature comme étant à l'origine du phénomène de relaxation diélectrique, nous allons en présenter ici quelques uns qui seront rediscutés dans ce manuscrit :

- La conduction par saut

- La polarisation d'électrode
- Relaxation inter faciale

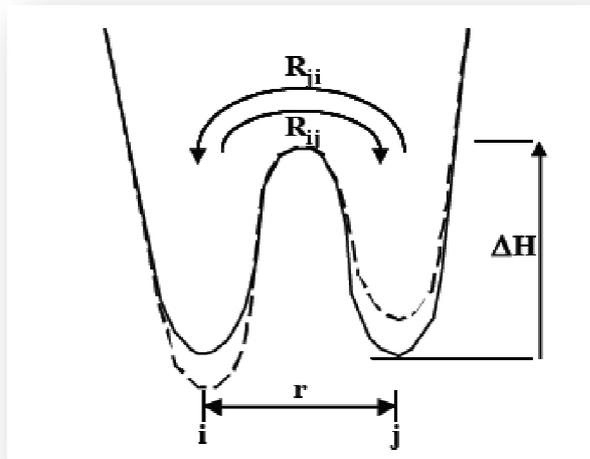
### II.2.1.5.1 Contribution de la transition par saut dans le comportement fréquentiel

La présence de défauts dans le diélectrique peut mener à des variations de permittivité avec la fréquence <sup>[1]</sup>. En effet, ces défauts constituent des puits de potentiel qui peuvent contenir des charges. Sous certaines conditions, ces charges peuvent passer d'un piège à l'autre et donc se déplacer dans le diélectrique. On peut retrouver dans la figure.II. 2.4 Une représentation de ce modèle de transition par saut.

Sans champ électrique la probabilité des transitions entre les puits  $R_{ij}$  et  $R_{ji}$  sont égales et la hauteur de barrière à vaincre pour passer d'un piège vers l'autre est de  $\Delta H$ . On voit bien que l'application d'un champ électrique a pour effet de diminuer la hauteur de barrière pour sauter du point  $j$  vers  $i$  ou augmenter la hauteur de barrière pour sauter du point  $i$  vers  $j$ . Cela a pour effet d'augmenter la probabilité de saut  $R_{ij}$  et de diminuer  $R_{ji}$ . A partir de ce modèle, Jonscher a réussi à montrer que quand le champ électrique est sinusoïdal une contribution du « hopping » à la polarisation apparaît.

$$\chi(\omega) = \frac{N\mu^2}{3kT\epsilon_0} r \frac{1}{1+i\omega\tau}$$

(II.2.13)



**Figure II.2.4** : Modèle de transition par saut sans champ électrique (trait plein) et avec champ électrique (trait pointillé).

On peut remarquer qu'elle est de type Debye pure.

A partir de cette théorie de transition, Jonscher a proposé un concept de réponse de type « power-law frequency » (PLF) qui suit la loi suivante :

$$\chi(\omega) \propto \varepsilon(\omega) = B (i\omega)^{c-1} \quad (\text{I})$$

I.2.14)

Avec B une constante et c un coefficient compris entre 0 et 1. En décomposant la permittivité en partie réelle et partie imaginaire on obtient :

$$\varepsilon'(\omega) = B \sin\left(\frac{c\pi}{2}\right) \omega^{c-1} \quad (\text{I})$$

I.2.15)

$$\varepsilon''(\omega) = B \cos\left(\frac{c\pi}{2}\right) \omega^{c-1}$$

(II.2.16)

On peut remarquer que les parties réelle et imaginaire de la permittivité ont toutes deux les mêmes dépendances fréquentielles. Cela induit que le  $\tan(\delta)$  est indépendant de la fréquence :

$$\text{Tan}(\delta)(\omega) = \cot\left(\frac{c\pi}{2}\right)$$

(II.2.17)

Dans la suite de cette étude nous poserons le changement de variable  $n=1-c$ . Cela permet d'obtenir :

$$\chi(\omega) \propto \varepsilon(\omega) = B (i\omega)^{-n} \quad (\text{I})$$

I.2.18)

$$\text{Tan}(\delta)(\omega)=\tan\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

(II.2.19)

Avec n compris entre 0 et 1.

Jonscher a aussi discuté du coefficient n. Lorsqu'il est proche de 0 (ou c proche de 1), les variations de permittivité réelle et des pertes diélectriques avec la fréquence sont très faibles. Ce cas intervient uniquement dans les diélectriques de très bonne qualité présentant peu de défauts. Il est appelé le comportement « flat loss » (pertes diélectriques plates).

L'introduction de ce comportement en puissance est très importante dans l'étude du phénomène de relaxation diélectrique. En effet, jusqu'ici nous avons présenté les pics de perte comme étant à l'origine des variations de la permittivité en fonction de la fréquence. Néanmoins, entre deux pics de relaxation diélectrique, les capacités n'étant jamais parfaites, les pertes diélectriques ne sont pas nulles. Et comme la loi de Kramers-Kronig le stipule, toutes les pertes diélectriques induisent des variations de permittivité en fonction de la fréquence. C'est pour cette raison que lorsque l'on mesure n'importe quel diélectrique à une fréquence, on va obtenir une valeur de  $\tan(\delta)$  non nulle même si aucun pic de relaxation n'en est à l'origine [10].

### **II.2.1.5.2 Contribution des effets d'interface dans le comportement fréquentiel**

D'autre part, dans la littérature, il a été montré qu'à l'interface entre deux matériaux des mécanismes de relaxation peuvent apparaître.

#### **a) La polarisation d'électrode**

C'est justement le cas de la *polarisation d'électrode* qui intervient lorsqu'une couche de forte impédance apparaît entre l'électrode et le diélectrique. Cette apparition peut être due à l'accumulation de charges qui ont migré dans l'échantillon ou on a un mauvais contact entre le diélectrique et l'électrode. Cela a pour effet une forte augmentation de la capacité mesurée en basse fréquence (équation II.2.20) et une

dépendance de la permittivité apparente en  $\omega^{-2}$  dans le cas où la couche de forte impédance est de l'air [11].

$$\epsilon'_{app} = \epsilon' + \frac{\sigma^2 C_0}{\omega^2 \epsilon_0^2 C_e}$$

(II.2.20)

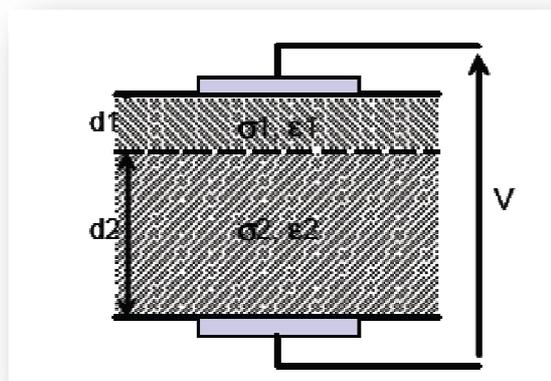
Avec  $C_0$  la capacité de la couche entre l'électrode et le diélectrique,  $C_e$  la capacité de la l'échantillon et  $\sigma$  la conductivité du matériau.

Le phénomène de polarisation d'électrode a été aussi attribué à la dimension fractale de l'électrode. En effet, Liu a montré qu'en simulant la rugosité de l'interface entre une électrode et un diélectrique par un modèle fractal, on obtenait un phénomène de relaxation diélectrique [12].

#### b) La polarisation interfaciale

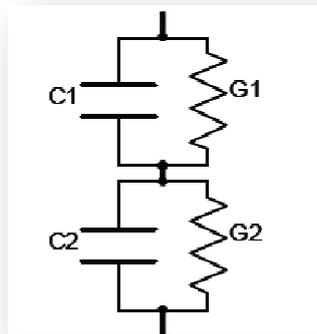
Le même comportement que la polarisation d'électrode mais cette fois entre deux diélectriques a été présenté par Maxwell [13]. Ce comportement est appelé le phénomène de *polarisation interfaciale*. Elle peut notamment apparaître quand des espèces ou des charges s'accumulent à une électrode créant une capacité composée de deux diélectriques de composition et donc de caractéristiques électriques différentes.

Il a montré que cette association de deux diélectriques de permittivité et conductivité différentes induit inévitablement une relaxation du type Debye. Ce modèle est appelé le modèle de Maxwell-Wagner [14] (aussi appelé fonctionnement de double capacité), il est décrit d'un point de vu physique dans la figure .II.2.5.



**Figure. II. 2.5:** Présentation du modèle de Maxwell-Wagner d'un point de vue physique.

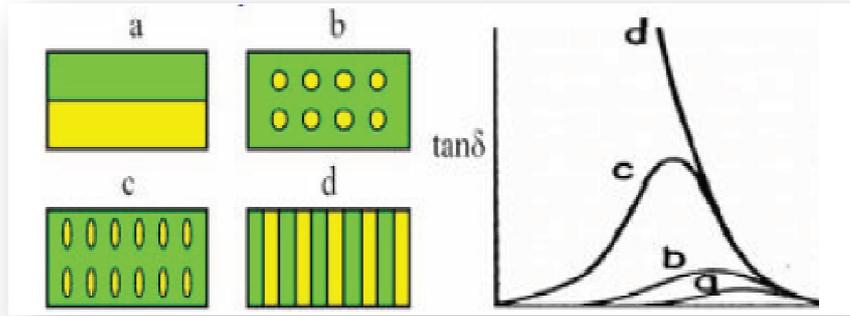
Ce modèle physique peut être traduit en un modèle électrique présenté en figure II.2.6. Ce modèle est composé de deux impédances en série où chacune des impédances est composée d'une capacité en parallèle avec une conductance. La capacité et la conductance peuvent être exprimées en fonction des paramètres physiques  $C_i = \varepsilon_i \cdot \varepsilon_0 \cdot S / d_i$  et la conductance  $G_i = s_i / d_i$ . Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $S$  la surface de la capacité.



**Figure .II.2.6:** Présentation du modèle de Maxwell-Wagner d'un point de vu électrique.

La permittivité basse fréquence, la permittivité haute fréquence, le pic de relaxation et la fréquence du pic de relaxation sont évidemment dépendants des variables du système. Suivant ces variables ( $\varepsilon_i$  la permittivité,  $\sigma_i$  la conductivité et  $d_i$  l'épaisseur), il peut être de très faible amplitude et intervenir dans des fréquences extrême ment basses et non mesurables.

Notons aussi le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars [15] [13] qui s'inspire directement de celui de Maxwell-Wagner, mais en travaillant sur le comportement d'un diélectrique contenant des impuretés de différentes formes. Ces impuretés ont comme le diélectrique principal une permittivité et une conductivité propre. Sillars à montré que suivant la forme de ces impuretés la permittivité apparente totale peut présenter de très fortes variations en basse fréquence, parfois bien plus fortes que celles du modèle de Maxwell-Wagner (voir figure .II.2.7).

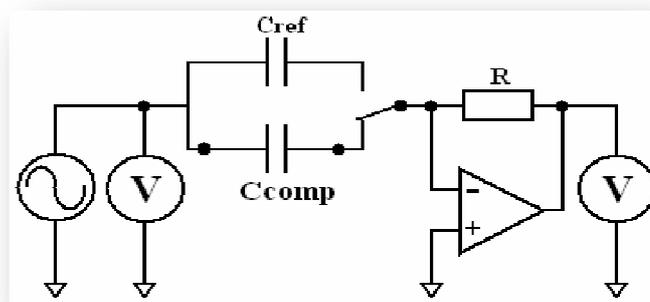


**Figure 2.7 :** Modèle de Maxwell-Wagner (a) et Maxwell-Wagner Sillars (b, c, d).

### **II.2.1.6 Spectroscopie diélectrique**

Le principe d'un spectroscopie diélectrique est basé sur le principe de la mesure du courant parcourant une capacité excitée par un champ électrique alternatif. On à un corrélateur qui permet d'extraire parmi le bruit de mesure la partie du signal .Néanmoins, outre le fait que cet appareil est spécialement dédié à la mesure capacitive, deux différences majeures permettent au spectroscopie diélectrique d'atteindre des performances de mesures en termes de largeur de gamme de fréquence et de précision de mesure :

La première est qu'après chaque mesure de l'échantillon, le spectroscopie diélectrique mesure un condensateur de référence (figure. II.2.8). Cette mesure permet de réaliser en quelque sorte une calibration durant la mesure du convertisseur courant/tension. Cette technique améliore fortement la précision de mesure puisqu'elle permet d'annuler une grande part des dérivations de l'appareil de mesure. Afin de rendre cette technique de calibration particulièrement efficace, plusieurs condensateurs de référence de différentes valeurs sont intégrés dans l'appareil de mesure, afin que l'appareil sélectionne celui le plus proche possible de la capacité à mesurer.



**Figure. II.2.8:** schéma de fonctionnement d'un spectroscopie diélectrique.

La deuxième différence majeure est l'excellente précision de mesure de courant qui est de l'ordre du pA. Cette précision est atteinte grâce à l'utilisation de convertisseurs courant/tension haute performance, d'une tête de mesure déportée du reste de l'appareil afin de réduire le bruit.

Avec de telles performances deux possibilités s'offrent à nous :

- La première est d'utiliser cet appareil pour mesurer des capacités très faibles. En effet théoriquement il serait possible de mesurer des capacités de l'ordre du femto Farad à 10Hz.
- La seconde, et c'est là l'intérêt principal des spectroscopies diélectrique, est de permettre l'obtention de mesures dans des fréquences très basses, largement inférieure au Hertz sur des capacités de valeur supérieure au pF.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectroscopie diélectrique Novocontrol Alpha.

Les mesures très basses fréquences peuvent fournir des informations intéressantes sur les matériaux étudiés, en particulier identifier le ou les mécanisme (s) à l'origine des réponses fréquentielles des diélectriques.

Afin d'identifier les différents phénomènes présents dans un diélectrique, il est particulièrement intéressant de mesurer ce diélectrique à plusieurs températures. Un autre point est que les diélectriques sont susceptibles d'être recuits s'ils restent trop longtemps à haute température et de voir donc leurs propriétés physiques évoluer avec le temps. La qualité des contacts entre la pointe et les contacts peuvent aussi fortement se dégrader.

### **II.2.1.6.1 Etude des propriétés diélectriques**

La spectroscopie diélectrique dynamique et une technique isotherme d'analyse diélectrique à champ électrique variable. Elle permet de mesurer les propriétés diélectriques des matériaux L'objectif de cette technique est de déterminer l'impédance complexe  $Z^*$  du matériau étudié. L'échantillon est placé entre deux électrodes aux bornes des quelles est appliquée une tension sinusoïdale  $U(t)$  ( $U^*$  en notation complexe). C'est une tension de faible amplitude  $U_0$  et de pulsation  $\omega$ .

$$U^*(\omega) = U_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II. 2.21})$$

Cette tension sinusoïdale induit un courant sinusoïdal I(t) (I\* en notation complexe). Ce courant possède la même pulsation que la tension U(t).

$$I^*(\omega) = I_0 e^{i(\omega t + \Phi)} \quad (\text{II. 2.22})$$

L'impédance complexe est déduite du rapport entre ces deux grandeurs :

$$z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (\text{II. 2.23})$$

La permittivité complexe peut alors s'écrire en fonction de l'impédance complexe et de la géométrie de l'échantillon et ne dépend que de ces paramètres.

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \times \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (\text{II. 2.24})$$

La surface de l'échantillon étant représentée par S et d son épaisseur.

### II.2.1.6.1 Etude de la conductivité dynamique

L'application d'un champ électrique macroscopique engendre par conséquent un courant de conduction ainsi qu'un courant de déplacement des charges liées dans le cas d'un champ électrique variable. Aux pertes diélectriques s'ajoutent donc des pertes d'origine ohmiques.

Soit un champ électrique harmonique

$$\vec{E}^*(t) = E e^{i\omega t} \quad (\text{II. 2.25})$$

La densité de courant résultante dans le milieu diélectrique s'exprime alors par où est la densité de courant de conduction et la densité de courant de déplacement

$$\begin{aligned} \vec{J}^* \\ &= \vec{J}_c \\ &+ \vec{J}_d \end{aligned} \quad (\text{II. 2.25})$$

$$\begin{aligned}
\vec{j}^* &= \sigma_{dc} \vec{E}^* \\
&+ \frac{\partial \vec{D}^*}{\partial t}
\end{aligned} \tag{II.2.26}$$

$$\begin{aligned}
\vec{j}^* &= \sigma_{dc} \vec{E}^* \\
&+ i\omega \vec{D}^*
\end{aligned} \tag{II.2.27}$$

$$\begin{aligned}
\vec{j}^* &= \sigma_{dc} \vec{E}^* \\
&+ i\omega \varepsilon^*(\omega) \vec{E}^*
\end{aligned} \tag{II.2.28}$$

D'autre part  $\vec{j}^* =$

$$\sigma^*(\omega) \vec{E}^* \tag{II.2.29}$$

Où  $\sigma^*(\omega)$  est la conductivité complexe.

$$\begin{aligned}
\sigma^*(\omega) &= \\
&\sigma_{dc} + i\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'')
\end{aligned} \tag{II.2.30}$$

$$\begin{aligned}
\sigma^*(\omega) &= \sigma_{dc} + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r' \\
&\quad + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''
\end{aligned} \tag{II.2.31}$$

$$\begin{aligned}
\sigma^*(\omega) &= (\sigma_{dc} + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r') \\
&\quad + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''
\end{aligned} \tag{II.2.32}$$

$$\begin{aligned}
\sigma^*(\omega) &= \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)
\end{aligned} \tag{II.2.33}$$

La partie réelle  $\sigma'(\omega) = (\sigma_{dc} + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r')$  de la conductivité complexe est associée aux pertes électriques d'origine ohmique et diélectrique dans le milieu. La partie imaginaire  $\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r''$  est liée au courant de déplacement, c'est-à-dire à la polarisation du matériau qui est déphasée de  $90^\circ$  par rapport au champ électrique appliqué. La conductivité complexe et la permittivité complexe sont donc liées par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (\text{II.2.34})$$

Il suffit de remplacer la permittivité complexe par son expression donnée précédemment :

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \times \frac{d}{S} \quad (\text{II.2.35})$$

La conductivité complexe comme la permittivité complexe, dépendent de la géométrie de l'échantillon et de l'impédance complexe. [16-17-18]

## **CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principaux mécanismes de relaxation dans les diélectriques solides en deux parties.

Premièrement, les propriétés diélectriques ont été décrites : concepts de polarisation, susceptibilité et permittivité, nous avons également présenté les principaux mécanismes de polarisation et les avons classés suivant quatre grandes familles :

- La polarisation de charge d'espace
- La polarisation dipolaire
- La polarisation électronique
- La polarisation ionique

Deuxièmement, nous avons présenté les variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence cette variation présente un phénomène de relaxation lorsque les dipôles ne peuvent plus suivre la variation du champ électrique appliqué.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] A. K. Jonscher, « Dielectric relaxation in solids. 1983 », *Chelsea Dielectric, London*, 1983.
- [2] H. Uwe, K. B. Lyons, H. L. Carter, et P. A. Fleury, « Ferroelectric microregions and Raman scattering in  $\text{KTaO}_3$  », *Physical Review B*, vol. 33, n° 9, p. 6436, 1986.
- [3] J. Martinez-Vega, « Matériaux Diélectriques pour le Génie Electrique— Propriétés, vieillissement et modélisation », *Hermès-Lavoisier*, vol. 1, p. p407, 2007.
- [4] J. R. Macdonald, « Theory of ac space-charge polarization effects in photoconductors, semiconductors, and electrolytes », *Physical review*, vol. 92, n° 1, p. 4, 1953.
- [5] P. J. . Debye, P. J. . Debye, et P. J. . Debye, *Polar molecules*. Dover New York, 1929.
- [6] K. S. Cole et R. H. Cole, « Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, p. 341, 1941.
- [7] D. W. Davidson et R. H. Cole, « Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, p. 1484, 1951.
- [8] S. Havriliak et S. Negami, « A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems », in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1966, vol. 14, p. 99–117.
- [9] R. M. Fuoss et J. G. Kirkwood, « Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems\* », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 63, n° 2, p. 385–394, 1941.
- [10] B. Seguin, J. P. Gosse, A. Sylvestre, P. Fouassier, et J. P. Ferrieux, « Calorimetric apparatus for measurement of power losses in capacitors », in *Instrumentation and Measurement Technology Conference, 1998. IMTC/98. Conference Proceedings. IEEE*, 1998, vol. 1, p. 602–607.
- [11] A. R. Blythe et D. Bloor, *Electrical properties of polymers*. Cambridge Univ Pr, 2005.
- [12] S. H. Liu, « Fractal model for the ac response of a rough interface », *Physical review letters*, vol. 55, n° 5, p. 529, 1985.
- [13] E. Tuncer, S. M. Gubański, et B. Nettelblad, « Dielectric relaxation in

dielectric mixtures: Application of the finite element method and its comparison with dielectric mixture formulas », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, p. 8092, 2001.

[14] E. Sentürk, « Two relaxation mechanisms in (Sr<sub>1-1.5</sub>xBix)TiO<sub>3</sub> (x: 0.0067) », *Solid-state electronics*, vol. 49, n<sup>o</sup>. 6, p. 935–939, 2005.

[15] R. W. Sillars, « The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes », *Wireless Section, Institution of Electrical Engineers-Proceedings of the*, vol. 12, n<sup>o</sup>. 35, p. 139–155, 1937.

[16] F. Kremer et A. Schönals, *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Verlag, 2003.

[17] J. P. Runt et J. J. Fitzgerald, *Dielectric spectroscopy of polymeric materials*. American Chemical Society Washington, DC, 1997.

[18] A. Schönals, B. für Materialforschung und-prüfung, et V. I. Fachgruppe, « Dielectric spectroscopy on the dynamics of amorphous polymeric systems », *Sta*, vol. 500, p. 2, 1998.

## CHAPITRE III

*DATAMINING  
(Technique  
d'exploitation des  
données).*

## **III.1 Datamining**

### **III.1.1 Introduction**

Le datamining est une technique d'exploration de données, aussi connue sous les noms fouille de données, ou Extraction de Connaissances (*ECD* en français, de l'anglais *KDD*), a pour objet l'extraction d'un *savoir* ou d'une connaissance à partir de grandes quantités de données, par des méthodes automatiques ou semi-automatiques [1].

Il a vocation à être utilisé dans un environnement professionnel, et se distingue de l'analyse de données par des techniques de la statistique par les points suivants :

- Contrairement aux méthodes statistiques, le Datamining ne nécessite jamais que l'on établisse une hypothèse de départ qu'il s'agira de vérifier. C'est à partir des données elles-mêmes que se dégageront les corrélations intéressantes, l'algorithme n'étant là que pour les découvrir et non pour les établir. Il se situe à la croisée des statistiques, de l'intelligence artificielle.

- Les connaissances extraites par le Datamining ont vocation à être intégrées dans un schéma organisationnel. Le Datamining impose donc d'être capable d'utiliser de manière opérationnelle les résultats des analyses effectuées, souvent dans des délais très courts. Le processus d'analyse doit permettre à l'organisation une réactivité (très) importante.

- Les données traitées sont issues des systèmes de stockage en place dans une base de données et sont ainsi hétérogènes, multiples, plus ou moins structurées. Pour résumer ce sont des données dont la raison d'être n'est *a priori* pas l'analyse. Cela impose de disposer de systèmes performants de préparation ou de manipulation de données.

Le Datamining se propose donc de transformer en information, de grands volumes de données qui peuvent être stockées dans des bases de données

relationnelles, mais qui peuvent aussi être récupérées de sources riches plus ou moins structurées comme Internet.

### **III.1.2 Définition**

Le Datamining est l'ensemble des méthodes, et algorithmes destinés à l'exploitation et l'analyse de données, en vue de détecter dans ces données des règles, des associations, des tendances inconnues des structures particulières restituant de façon concise l'essentiel de l'information utile pour aider une décision, en d'autre terme c'est l'acquisition d'un nouveau savoir à partir d'un savoir déjà acquis.

### **III.1.3 Principe**

Le Datamining est un processus d'analyse dont l'approche est différente de celle utilisée en *statistique*. Cette dernière présuppose en général que l'on se *fixe une hypothèse* que les données vont nous permettre ou non de confirmer. Au contraire, le *Datamining* adopte une démarche beaucoup plus empirique et essaye ainsi de faire *émerger*, à partir des données brutes, des hypothèses que l'expérimentateur peut ne pas soupçonner, et dont il aura à valider la pertinence.

Plus qu'une théorie normalisée, le Datamining est un processus d'extraction de connaissances en suivant les étapes principales suivantes :

- Formaliser un problème que l'on cherche à résoudre en terme de données
- Accéder aux données idoines quelles qu'elles soient
- Préparer les données en vue des traitements et utilisations futurs
- Modéliser les données en leur appliquant des algorithmes d'analyse
- Evaluer et valider les connaissances ainsi extraites des analyses

Bien sûr ce processus n'est pas linéaire, il se veut cyclique, le Datamining participant dès lors à une rationalisation avancée du stockage de l'information et des données. Autrement dit, le Datamining ne consiste pas en une succession d'études ad hoc mais doit bien permettre de capitaliser des connaissances acquises sous forme de

connaissances explicites, donc de structurer les contenus nécessaires à l'ingénierie des connaissances.

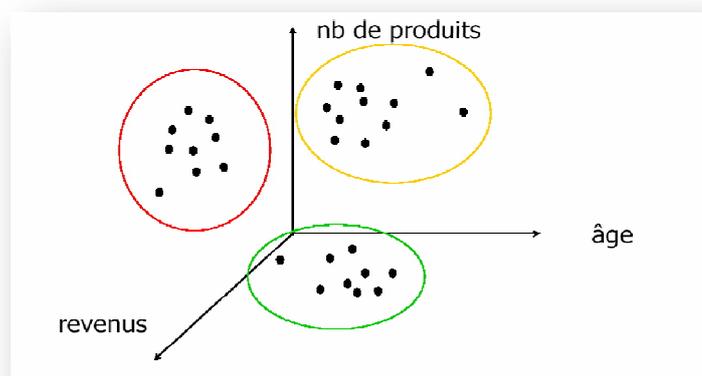
Le Datamining se propose Alors d'utiliser un ensemble d'algorithmes issus de disciplines scientifiques diverses (statistiques, intelligence artificielle, base de données) pour construire des modèles à partir des données, c'est-à-dire trouver des schémas « intéressants » (des 'patterns' ou motifs de conception en français) selon des critères fixés au départ, et extraire de ces données un maximum de connaissances utiles.

### **III.1.4 Type de techniques de datamining**

Résoudre une problématique avec un processus de Datamining impose généralement l'utilisation d'un grand nombre de méthodes et algorithmes différents. On peut distinguer deux grandes familles [2]:

#### **III.1.4.1 Techniques descriptives**

Elles permettent de travailler sur un ensemble de données dans lequel aucune des données n'a d'importance particulière par rapport aux autres, c'est-à-dire un ensemble de données dans lequel aucune variable n'est considérée comme la cible, elle est utilisée pour dégager d'un ensemble d'individus des groupes homogènes, afin de réaliser une compression d'informations (fig.I-1).



**Fig III-1** : Exemple de technique non-supervisé (Classification)

On peut citer quelques techniques disponibles pour ces méthodes:

- L'Analyse en Composantes principales ;
- Techniques utilisées classiquement dans le monde des statistiques : classification ascendante hiérarchique, k-means et les nuées dynamiques (Recherche des plus proches voisins), les classifications mixtes (Birch...), les classifications relationnelles...

#### **III.1.4.2 Techniques prédictives**

Ces méthodes servent à expliquer et/ou de prévoir un ou plusieurs phénomènes observables et effectivement mesurés. Concrètement, elles vont s'intéresser à une ou plusieurs variables de la base de données définies comme étant les cibles de l'analyse. Dont voici les principaux techniques existantes :

- Arbres de décision (Arbre de décision).
- Réseau de neurones ;
- Régressions linéaires et non linéaires au sens large :( Régression logistique binaire ou multinomiale, Analyse discriminante linéaire ou quadratique, modèle linéaire généralisé, régression PLS, régressions non paramétriques, équations structurelles ..).
- Les algorithmes génétiques.
- Inférence bayésienne (Réseau bayésien).

#### **III.1.5 Conclusion**

Le datamining est une discipline née en dehors de la statistique, dans la communauté des bases de données et de l'intelligence artificielle dans le but de valoriser les bases de données, il offre des perspectives nouvelles et répond au défi du traitement des giga bases de données, il cherche à découvrir des structures inconnus et utiles de modèle issus de l'exploitation des données et non d'une théorie, à l'aide de processus de recherche algorithmique, linéaire ou non, explicite ou implicite (*réseaux de neurones, Algorithmes génétiques, arbres de décision, réseaux Bayesiens, ...*) [3].

## III.2 Méthode d'Analyse en Composantes Principales

### (ACP)

#### III.2.1 Introduction

Les statistiques peuvent être vues en fonction de l'objectif fixé ; classiquement les méthodes statistiques sont employées soit pour explorer les données (nommée statistique exploratoire) soit pour prédire un comportement. La statistique exploratoire s'appuie sur des techniques descriptives et graphiques. Elle est généralement décrite par la statistique descriptive qui regroupe des méthodes exploratoires simples, uni- ou bidimensionnelle (moyenne, moments, quantiles, variance, corrélation, ...) et la statistique exploratoire multidimensionnelle. L'analyse de données s'inscrit dans ce cadre de la statistique exploratoire multidimensionnelle.

L'Analyse en Composante Principale (ACP) en anglais (*Principal Component Analysis PCA*) est une **technique descriptive** son utilisation remonte au début du siècle dernier pour l'exploitation des données ; Permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables, sans tenir compte, à priori, d'une quelconque structure [4].

Le but de l'ACP est d'identifier la structure de dépendance entre des observations multi variables afin d'obtenir une description ou une représentation compacte de ces derniers (variables). Son utilisation a été restreinte à une projection des données sur différents axes factoriels.

L'ACP est une technique de projection orthogonale linéaire qui projette les observations multidimensionnelles représentées dans un sous-espace de dimension  $m$  ( $m$  étant le nombre de variables observées) dans un sous-espace de dimension inférieur ( $l < m$ ) en maximisant la variable des projections.

L'ACP peut être considéré comme une technique de minimisation de l'erreur quadratique d'estimation ou une technique de maximisation de la variance des projections (ces deux critères sont équivalents).

L'ACP est utilisée comme un outil de modélisation des relations entre les différentes grandeurs représentant le comportement d'un processus quelconque.

L'estimation des paramètres du modèle *ACP* est effectuée par calcul des **valeurs** et **vecteurs** propres de la matrice de corrélation des données, cependant, pour la détermination de la structure du modèle, il faut déterminer le nombre de composante à retenir dans ce modèle, pour cette raison plusieurs critères de sélection du nombre de composante, dans notre travail le critère que nous adoptons est basé sur le principe de la variance de reconstitution, pour la sélection du nombre de composante à retenir dans le modèle *ACP* car il exploite les redondances entre les variables. Ce nombre permet d'identifier le modèle *ACP*.

### *Historique*

La représentation brute de l'information conduit à des vecteurs de caractéristiques de grandes dimensions, ce qui peut poser des problèmes de complexité de calcul et de capacité de stockage. Ainsi, il est parfois préférable de chercher à réduire la dimensionnalité d'un problème de classification pour améliorer ses performances. Le mathématicien Bellman, père de la programmation dynamique, a introduit l'expression «malédiction de la dimensionnalité » (curse of dimensionality), pour signifier que représenter les formes par des vecteurs de taille importante est source de problème <sup>[5]</sup>.

Il est évident que l'on se trouve d'emblée confronté à un problème de grande dimension. Plusieurs solutions sont préconisées dans la littérature pour réduire la taille de sa dimension Minami 1999[6]. Dans ce travail, nous avons utilisé l'analyse en composantes principales. L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique descriptive permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables, sans tenir compte, a priori, d'une quelconque structure [7],[8]. Son utilisation pour l'exploitation des données remonte au début du siècle dernier. Elle est principalement issue des travaux de psychologues américains [9], [10], [11]. Le but de l'ACP est d'identifier la structure de dépendance entre des observations multivariées, afin d'obtenir une description ou une représentation compacte de ces dernières. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu des données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelées composantes principales. Elles sont

obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles. L'analyse en composantes principales cherche à identifier les vecteurs propres orthonormaux et leurs valeurs propres correspondantes de la matrice de dispersion des variables originelles.

Les vecteurs propres orthonormaux sont utilisés pour construire les composantes principales et les valeurs propres sont les variances des composantes principales correspondantes [7].

### **III.2.2 Principe de l'Analyse en Composantes Principales**

Dans le cadre de mémoire, nous aborderons l'ACP comme une technique de réduction et de description des échantillons. La théorie sous-jacente à l'analyse en composantes principales est vaste, nous ne passerons donc en revue que les points les plus importants. Du point de vue géométrique l'ACP consiste à effectuer une certaine rotation du repère des variables autour de leurs valeurs moyennes.

Cette rotation transforme les  $n$  variables corrélées en  $l$  variables non corrélées. Notons que ce sont justement ces variables transformées que l'on a nommées les composantes principales. Supposons qu'on a un vecteur de données aléatoires  $X_K = [X_1, \dots, X_m]^t \in \mathbb{R}^m$  de moyenne nulle  $\varepsilon\{x(k)\} = 0$  et de matrice de covariance ou d'auto-corrélation :

$$\Sigma = \varepsilon\{xx^t\} \in \mathbb{R}^{m \times m}$$

(III.1)

Avec  $\varepsilon = \frac{1}{m-1}$

En analyse en composantes principales, un vecteur caractéristique  $t \in \mathbb{R}^l$  est associé à chaque vecteur de données dont il optimise la représentation au sens de la minimisation de l'erreur d'estimation de  $\mathbf{x}$  ou la maximisation de la variance de  $\mathbf{t}$ . Les vecteurs  $\mathbf{t}$  et  $\mathbf{x}$  sont liés par une transformation linéaire  $\mathbf{t} = \mathbf{P}^t \mathbf{x}$ ,

Où la matrice de transformation  $P \in \mathbb{R}^{m \times l}$  vérifie la condition d'orthogonalité  $P^t = I_l$ . Les colonnes de la matrice  $\mathbf{P}$  forment les vecteurs de base orthonormés d'un sous-espace  $\mathbb{R}^l$  de représentation réduite des données. La

transformation linéaire s'apparente ainsi à une projection de l'espace des données de dimension  $m$  vers un sous-espace orthogonal de dimension  $l$ .

Les composantes  $t_j$ , avec  $j = 1, \dots, l$ , du vecteur caractéristique  $\mathbf{t}$  représentent les composantes projetées du vecteur de données  $\mathbf{x}$  dans ce sous-espace.

Au sens de l'ACP, la projection  $\mathbf{P}$  est optimale si l'erreur quadratique d'estimation des vecteurs de données  $\mathbf{x}$  est minimale. Ce problème d'optimisation s'exprime par :

$$P_{opt} = \arg \min j_e(P)$$

(III.2)

Où  $J_e$  représente le critère d'erreur d'estimation de l'ACP. Sous la contrainte d'orthogonalité de la matrice de projection  $\mathbf{P}^t \mathbf{P} = \mathbf{I}_l$ , ce critère aura la forme :

$$\begin{aligned} J_e(P) &= \mathcal{E} \{ \|X - \hat{X}\|^2 \} \\ &= \mathcal{E} \{ \|X - PP^t X\|^2 \} \\ &= \mathcal{E} \{ (X - Pt)^t (X - Pt) \} \\ &= \mathcal{E} \{ (X^t X - 2t^t t + t^t P P^t t) \} \\ &= \mathcal{E} \{ \text{trace}(XX^t) - t^t t \} \\ &= \text{trace}(\Sigma) - \mathcal{E} \{ t^t t \} \end{aligned}$$

(III.3)

Notons que la trace d'une matrice carrée est définie par la somme de ces éléments diagonaux. Du fait que la matrice de covariance  $\Sigma$  est indépendante de la matrice des paramètres  $\mathbf{P}$ , minimiser  $J_e$  revient à maximiser le second terme  $J_v$  de son expression :

$$J_v(P) = \mathcal{E} \{ t^t t \} = \sum_{j=1}^l \mathcal{E} \{ t_j^2 \}$$

(III.4)

Ainsi, la minimisation de l'erreur quadratique d'estimation de  $\mathbf{x}$  est équivalente à la maximisation de la variance des projections  $t_j$  des données. En conséquence :

$$P_{opt} = \arg \min j_e(P) = \arg \max J_v(P)$$

(III.5)

Le problème de l'ACP, considéré sous l'angle de la maximisation de la variance de projection des données, est celui de la détermination des vecteurs propres de la matrice de covariance  $\Sigma$ .

### **III.2.3 Identification du modèle ACP**

Soit  $\mathbf{x}_k = [\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n]^t$  un vecteur d'observations de  $n$  variables aléatoires.

On notera  $\bar{X}$  le vecteur correspondant à la moyenne des observations de  $\mathbf{x}$  et  $\Sigma$  la matrice de covariance de ces  $m$  observations. L'estimation des paramètres du modèle ACP se résume en une estimation des valeurs et vecteurs propres de la matrice de covariance  $\Sigma$ . Puisque la matrice de covariance  $\Sigma$  est carrée de dimension  $n \times n$  et symétrique, on peut, selon l'algèbre linéaire, vérifier une relation de type :

$$P^t \Sigma P = L$$

(III.6)

Où  $L$  est une matrice diagonale et  $P$  est une matrice orthonormale. Les éléments diagonaux de  $L = \{l_1, \dots, l_n\}$  sont les valeurs propres de la matrice de covariance  $\Sigma$  alors que les vecteurs colonnes de  $P$  sont les vecteurs propres de  $\Sigma$ .

Les valeurs propres  $l_i$  peuvent être obtenues par la solution de l'équation caractéristique

$$\det [\Sigma - l_i I] = 0$$

(III.7)

Pour les  $n$  valeurs propres. Connaissant les valeurs propres  $l_i$ , on peut déduire les vecteurs propres de la matrice de covariance par la solution de

$$(\Sigma - l_i I)A_i = 0$$

(III.8)

Et puis,

$$u_i = \frac{A_i}{\sqrt{A_i^t A_i}}$$

(III.9)

Pour les  $n$  vecteurs propres. Notons que l'équation (III.9) est aussi appelée équation de normalisation. Il est intéressant de constater qu'ici les éléments des vecteurs propres  $u_i$  sont les cosinus directeurs des axes générés par une rotation dans l'espace des observations.

Nous pouvons donc calculer tout un ensemble de valeurs à partir des ces nouveaux axes. En d'autres termes, on peut transformer les variables  $\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_n]^t$  en un nouvel ensemble de variables  $\mathbf{y} = [y_1, \dots, y_n]^t$  par l'application de

$$y_i = u_i^t (X - \bar{X})$$

(III.10)

$y_i$  est la  $i^{\text{ème}}$  composante principale de l'ensemble des observations. Les nouvelles variables  $y_i$  ont évidemment une moyenne nulle et elles possèdent une variance donnée par  $l_i$  (valeur propre de  $\Sigma$ ). Les vecteurs de colonnes  $u_i$  de  $\mathbf{P}$  sont orthonormaux car ils sont orthogonaux et de modules unitaires. Donc, si l'on utilise ces vecteurs pour obtenir les composantes principales, tel que montré par l'équation (II.10), on obtiendra des composantes principales qui ne seront pas corrélées et de variances égales aux valeurs propres de la matrice de covariance  $\Sigma$ .

En appliquant une transformation sur les vecteurs colonnes  $u_i$ , on peut obtenir de nouvelles propriétés intéressantes. L'une de ces transformations consiste à effectuer une mise à l'échelle de  $u_i$  par les valeurs propres de la matrice de covariance  $\Sigma$  :

$$V_i = u_i \sqrt{l_i}$$

(III.11)

Les composantes obtenues par l'utilisation de  $\mathbf{V} = [v_1, \dots, v_n]^t$  seront de même unité que les variables originales. Nous retrouvons également une transformation dans laquelle les vecteurs  $u_i$  sont divisés par les valeurs propres de la matrice de covariance  $S$  :

$$W_i = \frac{u_i}{\sqrt{l_i}}$$

(III.12)

Dans ce cas, les composantes obtenues seront de variance unitaire. Enfin, nous soulignons que l'on peut avoir une mesure de variabilité expliquée par chacune des composantes principales en utilisant les vecteurs transformés de l'équation (III.11) selon

$$var = v_i v_i^t \quad \text{avec} \quad i=1, \dots, n.$$

(III.13)

Les valeurs obtenues par l'équation (III.13) peuvent être utilisées pour indiquer le pourcentage de la variabilité des caractéristiques représentées par chacune des composantes principales.

### **III.2.4 Détermination de la structure du modèle ACP**

L'analyse en composantes principales recherche une approximation de la matrice initiale des données  $X$  par une matrice de rang inférieur issue d'une décomposition en valeurs singulières.

La question qui se pose alors, et qui a été largement débattue dans la littérature, concerne le choix du nombre de composantes principales qui doit être retenu. De nombreuses règles sont proposées pour déterminer le nombre de composantes à retenir [8, 9, 10,11]. La plupart de ces règles sont heuristiques et donnent un nombre de composants subjectif. Toutefois, dans le cadre de l'application de l'ACP à la réduction des données, le nombre de composantes a un impact significatif sur la phase finale de classification. Si peu de composantes sont utilisées, on risque de perdre des informations contenues dans les données de départ en projetant certains échantillons dans le sous-espace des résidus et donc avoir des erreurs de modélisation, ce qui provoque une mauvaise caractérisation.

Si par contre beaucoup de composantes sont utilisées, il y a risque d'avoir des composantes retenues (les composantes correspondantes aux valeurs propres les plus faibles parmi celles retenues dans le modèle) qui sont porteuses de redondance, ce qui est indésirable.

### **III.2.4.1 Pourcentage cumulé de la variance totale (PCV)**

L'idée de base de cette approche est que chaque composante principale est représentative d'une portion de la variance des mesures de l'information étudiée. Les valeurs propres de la matrice de corrélation sont des mesures de cette variance et peuvent donc être utilisées dans la sélection du nombre de composantes principales. Pour faire ce choix, il faut estimer le pourcentage de la variance totale qu'on veut conserver. Le nombre de composantes est alors le plus petit nombre pris de telle sorte que ce pourcentage soit atteint ou dépassé; les composantes sont choisies successivement dans l'ordre des variances décroissantes. Le pourcentage de variance expliquée par les premières composantes est donné par :

$$PCV (l) = 100 \left( \frac{\sum_{j=1}^l \lambda_j}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \right) \%$$

(III.14)

La variance du bruit étant inconnue a priori, la décision basée seulement sur le pourcentage de la variance expliquée est un peu arbitraire. Sa capacité à fournir le nombre correct de composantes principales dépendra fortement du rapport signal sur bruit.

### **III.2.4.2 Moyenne des valeurs propres**

Cette règle consiste à ne prendre en considération que les composantes pour lesquelles la valeur propre est supérieure à la moyenne arithmétique de toutes les valeurs propres. En particulier, si on travaille sur les données centrées réduites, cela revient à négliger les composantes dont la variance est inférieure à l'unité

$$\left( \frac{1}{m} \text{trace}(\Sigma) = 1 \right)$$

(III.15)

Dans le cas du modèle de calcul à partir de la matrice de covariance, la moyenne arithmétique des valeurs propres est donnée par  $\frac{1}{m} \text{trace}(\Sigma)$

### **III.2.5 Conclusion**

Ce que nous pouvons retenir de cette méthode est que l'ACP est une technique utile pour la compression et la classification des données. Le problème consiste à réduire la dimensionnalité d'un ensemble des données (échantillon) en trouvant un nouvel ensemble de variables plus petit que l'ensemble originel des variables, qui néanmoins contient la plupart de l'information sur l'échantillon. Par information nous voulons parler de la variation présente dans l'échantillon et donnée par les corrélations entre les variables originelles. Les nouvelles variables, appelées composantes principales (PC), sont non corrélées, et sont ordonnées par fraction de l'information totale que chacune contient [7,8].

En termes précis, l'usage principal de l'ACP est la réduction de la dimensionnalité tout en conservant le plus d'information possible.

**1<sup>ère</sup> PC:** contient la plus grande quantité de variation.

**2<sup>nde</sup> PC:** contient en deuxième lieu la plus grande quantité de variation.

Quasiment toutes les techniques de datamining restent en suspens et ces méthodes ont encore beaucoup de progrès à faire.

Cependant, il est clair à la lumière des résultats incontestablement utiles de l'utilisation de ces techniques dans divers domaines de la recherche, qu'elles offrent un moyen puissant pour l'analyse dont on ne doit pas manquer l'utilisation en science des matériaux pour profiter de leurs prérogatives tout en demeurant prudents quant aux interprétations des résultats.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. T. Larose et J. Wiley, *Data mining methods and models*. Wiley Online Library, 2006.
- [2] S. Tufféry, « DATA MINING-SCORING », *Bases de données et gestion de la relation client*, 2002.
- [3] G. Saporta, « Liaisons entre plusieurs ensembles de variables et codage de données qualitatives », 1975.
- [4] M. F. Haraket, *Détection et Localisation de Défauts par Analyse en Composant Principales*. Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [5] R. E. Bellman, R. E. Bellman, R. E. Bellman, et R. E. Bellman, *Adaptive control processes: A guided tour*. Princeton University Press, 1966.
- [6] K. Minami, H. Nakajima, et T. Toyoshima, « Real-time discrimination of ventricular tachyarrhythmia with Fourier-transform neural network », *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, vol. 46, n°. 2, p. 179–185, 1999.
- [7] I. T. Jolliffe et MyiLibrary, *Principal component analysis*, vol. 2. Wiley Online Library, 2002.
- [8] K. I. Diamantaras et S. Y. Kung, *Principal component neural networks: theory and applications*. Wiley, 1996.
- [9] K. P. FRS, « LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 2, n°. 11, p. 559–572, 1901.
- [10] C. Spearman, « “ General Intelligence,” Objectively Determined and Measured », *The American Journal of Psychology*, vol. 15, n°. 2, p. 201–292, 1904.

[11] H. Hotelling, « Analysis of a complex of statistical variables into principal components. », *Journal of educational psychology*, vol. 24, n° 6, p. 417, 1933.



**ETUDE  
EXPERIMENTALE  
ET  
THEORIQUE**

## **INTRODUCTION**

Les liquides ioniques ont été ces dernières années le sujet des activités croissantes de recherches en raison de leurs propriétés physiques intéressantes (conductivité électrique élevée et très basse pression de vapeur).

Au début, les liquides ioniques ont été développés par les électrochimistes, qui cherchaient des électrolytes idéaux appropriés aux batteries. En raison de l'effet ionique d'environnement sur les réactions chimiques, le centre d'intérêt des électrochimistes a été orienté à la caractérisation des liquides ioniques en vue d'améliorer d'autres applications. Les liquides ioniques ont actuellement une grande variété de champs d'applications, qui continuent à augmenter en raison de leur utilisation comme électrolytes pour des dispositifs divers, et des solvants pour des processus séparation/extraction, organiques/catalytiques et catalyse. [1]

La polarité, la constante diélectrique, la fenêtre électrochimique, et la conductivité électrique sont des propriétés physiques importantes qui déterminent si un liquide ionique convient à une application donnée.

Un grand nombre d'attributs structurels, chimiques, thermodynamiques, ou physique peut être utilisé pour décrire toute la chimie d'un composé donnée. Ainsi, l'analyse des données préexistantes empiriques et théoriques ainsi que la conception virtuelle de nouveaux matériaux est un problème multivariée. Des outils d'analyse statistique doivent être utilisés pour trouver la combinaison inattendue de propriétés, microscopiques et macroscopiques, et de les corrélérer avec les performances du matériau. Résoudre des problèmes de cette classe de matériaux requiert une analyse appropriée et bien conçue des bases de données.

## **IV.1 ETUDE EXPERIMENTALE**

### **IV.1.1 Matériels et méthodes**

#### **IV.1.1.1 Spectroscopie Diélectrique Dynamique**

La spectrométrie diélectrique dynamique permet d'enregistrer les relaxations diélectriques des matériaux. Le comportement diélectrique est caractérisé en fonction de la température et de la fréquence. L'analyse des spectres isothermes donne accès à l'expression analytique de la permittivité diélectrique complexe. L'appareillage que nous avons utilisé est un spectromètre diélectrique large bande Novocontrol BDS 400. L'échantillon est placé dans une cellule à l'intérieur du cryostat. La gamme de température accessible s'étend de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$ . Le contrôle en température s'effectue à l'aide d'un flux d'azote préalablement chauffé à la température désirée par deux systèmes de chauffe consécutifs. Les mesures sont effectuées en mode isotherme. Gamme en fréquence couverte de  $10^{-2}$  à  $3 \times 10^6 \text{Hz}$  avec une excellente résolution. Ce système permet de mesurer les propriétés diélectriques de matériaux d'impédance comprise entre 10 et  $2 \times 10^{14} \Omega$ .

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant du matériau.

Pour l'analyse de données de conductivité, la conductivité complexe est définie comme :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (\text{IV.1})$$

Là où  $(\sigma')$  et  $(\sigma'')$  sont calculés à partir de la constante diélectrique complexe comme illustré de l'Eqs. (IV.2) et (IV.3), respectivement.

$$\sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' \quad (\text{IV.2})$$

$$\sigma'' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon' \quad (\text{IV.3})$$

Là où  $\varepsilon_0$  et  $\omega$  se rapportent à la constante diélectrique du vide et la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ ), respectivement.

Le constant diélectrique complexe peut être exprimé comme nombre complexe

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (\text{IV. 4})$$

#### **IV.1.1.2 L'impédance complexe**

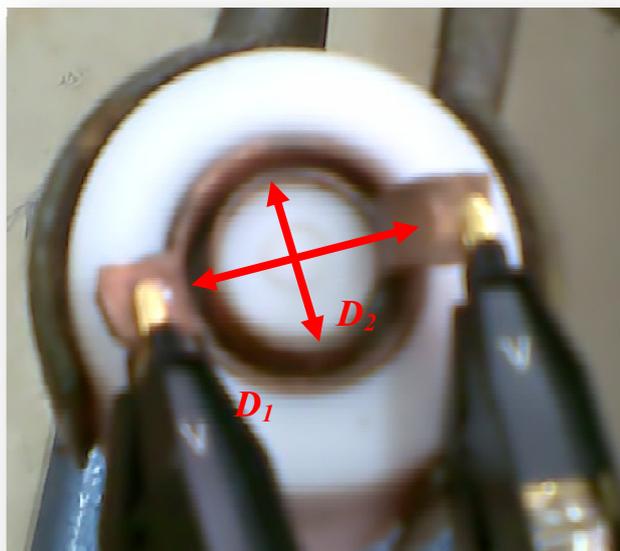
Le principe de fonctionnement d'un pont RLC est basé sur la mesure de l'impédance électrique  $Z$  du composé sous test. L'impédance électrique se définit généralement comme l'opposition que présente un composé ou un circuit face au flux d'un courant électrique alternatif de fréquence donnée. Cette impédance est une grandeur complexe, la partie réelle correspond à la résistance  $R$  et la partie imaginaire à la réactance  $X$ , on écrit

$$\text{Alors : } Z = Z' + i Z'' = R + i X \quad (\text{IV. 5})$$

Pour faire nos mesures nous avons utilisé aussi un pont RLC de marque AGILENT, modèle 4285A. Un pont RLC peut donc nous fournir une grande quantité d'informations concernant diverses grandeurs telles que la résistance, l'inductance, la capacité..., ce sont les mesures de capacité qui nous intéressent. L'appareil fonctionne sur une bande de fréquence allant de 75 kHz à 30 MHz.

Typiquement, l'appareil délivre un signal alternatif de fréquence  $f$  appliqué au composant sous test pour déterminer son impédance.

Les mesures de conductivité ionique ont été prises en utilisant une cellule de conductivité d'électrodes cylindriques coaxiales en cuivre fabriquée localement avec :  $h= 25,7\text{mm}$   $D_1=16 \text{ mm}$   $D_2= 19,4 \text{ mm}$ . La cellule a été préalablement lavée à l'acétone et séchée pendant dix minutes. À l'aide d'une seringue de 2ml, la solution à analyser a d'abord été prélevée, en s'assurant que toute bulle d'air est éliminée dans la seringue. Dans une atmosphère d'air sec, où la cellule de conductivité, la seringue sont maintenus, la solution est ensuite injectée dans la cellule.



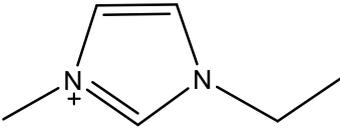
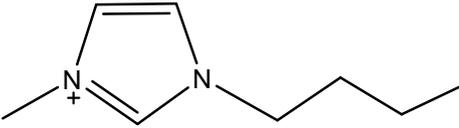
**Figure IV.1 :** cellule de mesure.

La cellule de conductivité utilisée est constituée d'électrodes cylindriques coaxiales en cuivre dans ce cas la constante de la cellule et calculé par :

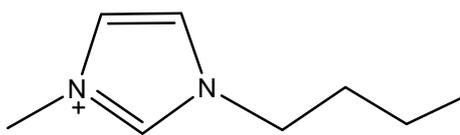
$$k = \frac{1}{2 \pi h} \ln \frac{R_1}{R_2} \quad (\text{IV. 6})$$

h, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> représentent respectivement la hauteur des électrodes (cm), rayons des deux électrodes de petit à grand (cm) et k constante de la cellule (cm<sup>-1</sup>).

### **IV.1.1.3 Définitions des échantillons**

Liquides ioniques	La formule structurale	Abréviation
1-Ethyl-3-méthylimidazolium chlorure	 Cl <sup>-</sup>	[EMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup>
1-Butyl-3-méthylimidazolium chlorure	 Cl <sup>-</sup>	[BMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup>

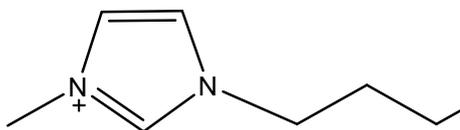
1-Butyl-3-  
méthylimidazolium  
bromure



$[\text{BMIM}]^+ [\text{Br}]^-$

$\text{Br}^-$

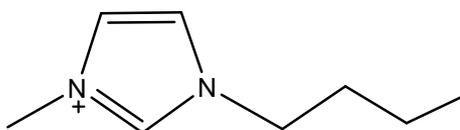
1-Hexa-3-  
méthylimidazolium  
bromure



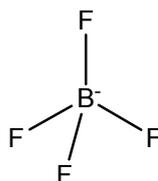
$[\text{HMIM}]^+ [\text{Br}]^-$

$\text{Br}^-$

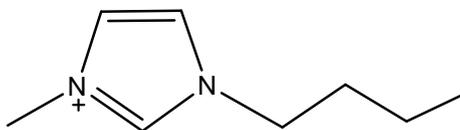
1-Butyl-3-  
méthylimidazolium  
tétrafluoroborate



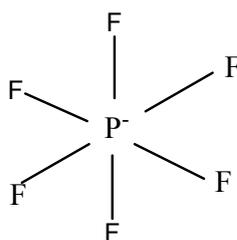
$[\text{BMIM}]^+ [\text{BF}_4]^-$



1-Butyl-3-  
méthylimidazolium  
hexafluorophosphate



$[\text{BMIM}]^+ [\text{PF}_6]^-$



#### **IV.1.2 Résultats et discussions**

Dans ce travail nous présentons les données expérimentales sur la dépendance de température de la conductivité électrique,  $\sigma$ , et l'énergie d'activation  $\Delta E$  dans six différents liquides ioniques à base d'imidazolium.

Nous avons effectué des mesures par spectroscopie diélectrique sur deux liquides ioniques 1 (chaîne alkylique)-3-méthyl imidazolium chlorure ( $C_n\text{MIM-Cl}$ ) avec  $C_n$  représente les chaînes éthyle, butyle, pour étudier la dépendance du  $\Delta E$  avec la longueur de cation.

Et deux autres liquides ioniques (chaîne alkylique)-3-méthyl imidazolium Bromure ( $C_n\text{MIM-Br}$ ) avec  $C_n$  représente butyl, hexyl, chaînes pour étudier la dépendance du  $\sigma$  avec la longueur de cation.

D'ailleurs, pour étudier l'influence de la taille d'anion dans la conductivité électrique, nous avons effectué des mesures sur trois liquides ( $\text{BMIM-X}$ ) différents, avec X étant, de plus petit à de plus grandes tailles,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ .

#### **IV.1.2.1 L'énergie d'activation :**

La partie imaginaire  $\epsilon''(\omega)$  des spectres complexes de constante diélectrique a été déterminé (Figure IV.2 et Figure IV.3).

En ce qui concerne les différentes températures, le temps de relaxation,  $\tau$ , est calculé selon l'état de résonance, qui est défini par des  $\omega\tau = 1$  du Pic maximum de  $\log \epsilon''(\omega)$ . On a un type équation d'Arrhenius pour la dépendance de la température du temps de relaxation pour les liquides ioniques  $[\text{EMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  et  $[\text{BMIM}]^+ [\text{Cl}]^-$  (Figure IV.4 et Figure IV.5).

On a calculé La barrière d'activation,  $\Delta E$ , à partir du temps de relaxation,  $\tau$ , basé sur la formule

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{\Delta E}{K_B T} \right] \quad (\text{IV. 7})$$

Où  $\Delta E$ ,  $\tau_0$  et  $K_B$  sont respectivement l'énergie d'activation pour la conduction électrique, le facteur de pré exponentiel et la constante de Boltzmann.

Selon la théorie de transport en sels fondus, un type équation d'Arrhenius pour la dépendance de la température de la conductivité électrique, est prévu:

Le logarithme népérien des deux membres de l'équation (IV.6) donne l'équation d'une droite de la forme :

$$Y = a X + b \quad (\text{IV.8})$$

$$\ln(\tau) = \frac{\Delta E}{k_B T} + \ln(\tau_0) \quad (IV.9)$$

La comparaison des équations (IV.8) (IV.9) permet d'identifier l'énergie d'activation

$$\Delta E = K_B T a \quad (IV.10)$$

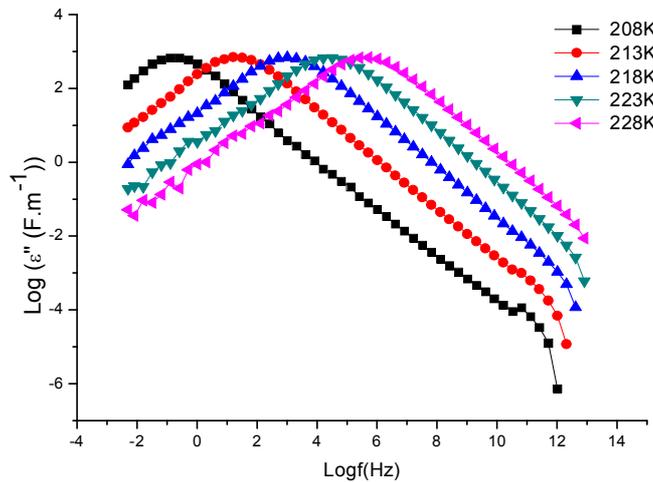
Avec la pente de la droite obtenue en traçant le logarithme népérien de la relaxation en fonction de l'inverse de la température. Pour des raisons pratiques on multiplie les valeurs des abscisses par 1000.

Les valeurs obtenues d'énergie d'activation  $\Delta E$  (Tableau IV.1) des  $[C_2 \text{ MIM}]^+[\text{Cl}]^-$  et  $[C_4 \text{ MIM}]^+[\text{Cl}]^-$  sont comparables, et peuvent être liées à la longueur du chaîne d'alkyl des deux ILs.

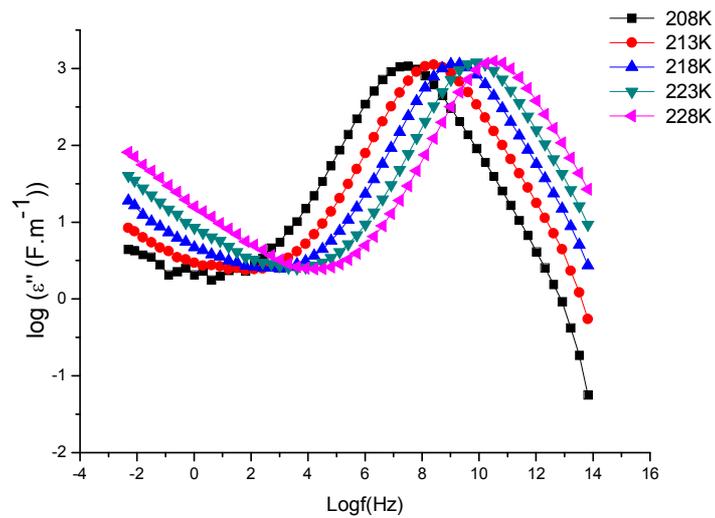
L'exploitation des résultats est basée sur la relation donnant la conductivité en fonction de la température du type :

$$\sigma = \sigma_\infty \exp \left[ -\frac{\Delta E}{k_B T} \right] \quad (IV.11)$$

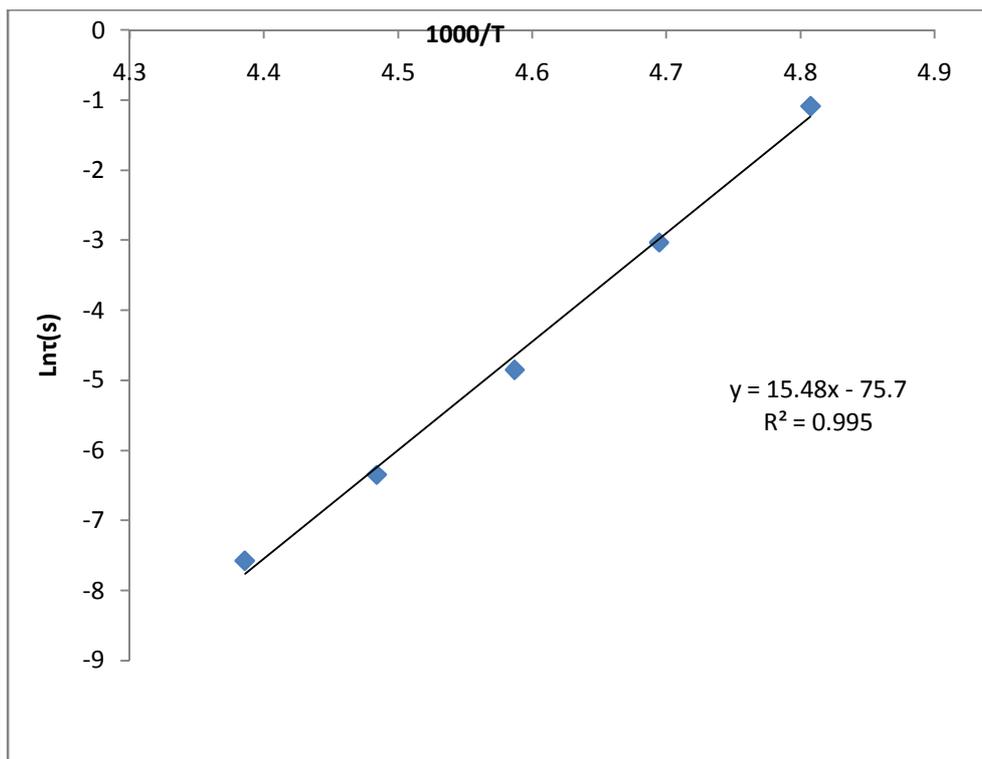
Dance si l'énergie d'activation augment la conductivité augment et vis versa.



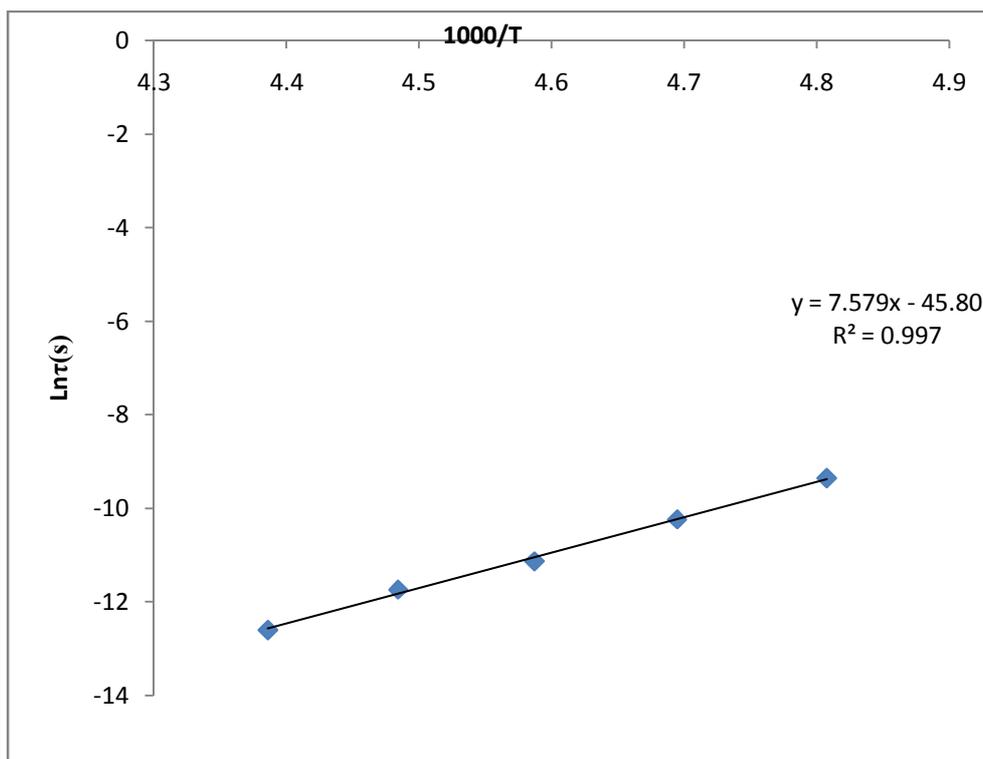
**Figure IV.2 :** La dépendance de fréquence de la partie imaginaire  $\varepsilon''(\omega)$  mesurée aux différentes températures  $[\text{EMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ .



**Figure IV.3 :** La dépendance de fréquence de la partie imaginaire  $\epsilon''(\omega)$  mesurée aux différentes températures du  $[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ .



**Figure IV.4 :** la dépendance de température des temps de relaxation diagramme d'Arrhenius de logarithme  $\text{Ln}(\tau)$  en fonction de  $1000/T$ . ( $R^2$ ) coefficient de corrélation pour  $[\text{EMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ .



**Figure IV.5 :** la dépendance de température des temps de relaxation diagramme d'Arrhenius de logarithme  $\text{Ln}(\tau)$  en fonction de  $1000/T$ . ( $R^2$ ) coefficient de corrélation pour  $[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ .

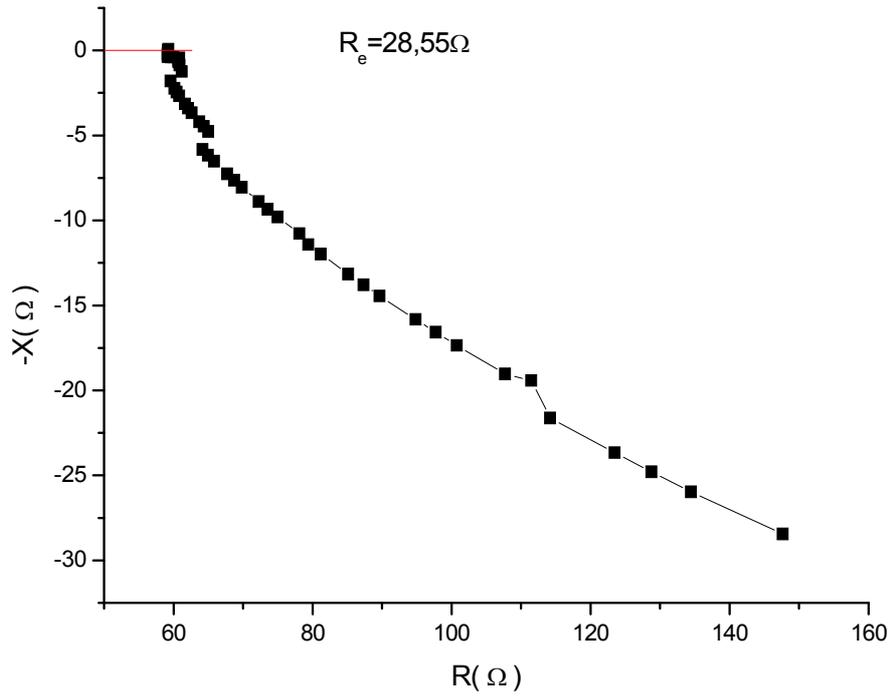
LI	$[\text{EMIM}]^+[\text{Cl}]^-$	$[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$
$\Delta E$ (eV)	1,33	0,65

**Tableau IV.1 :** Les valeurs d'énergie d'activation  $\Delta E$  des  $[\text{EMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  et  $[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ .

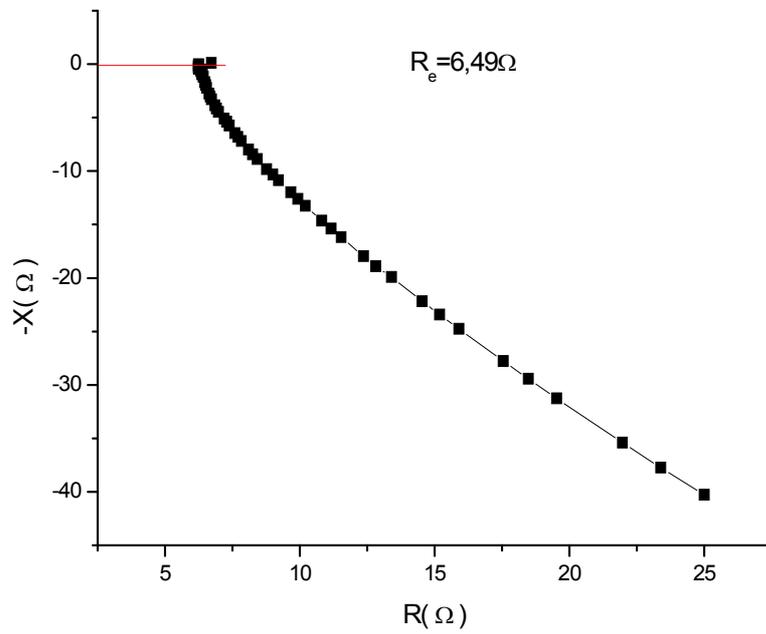
#### **IV.1.2.2 La conductivité :**

La conductivité ionique des électrolytes liquides à été mesurée par spectroscopie d'impédance complexe entre 75Hz et 14 MHz a une amplitude de 1V. La valeur de conductivité ( $\sigma$ ) a été déterminée a partir de la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) tirée du diagramme d'impédance grâce à la relation suivante:

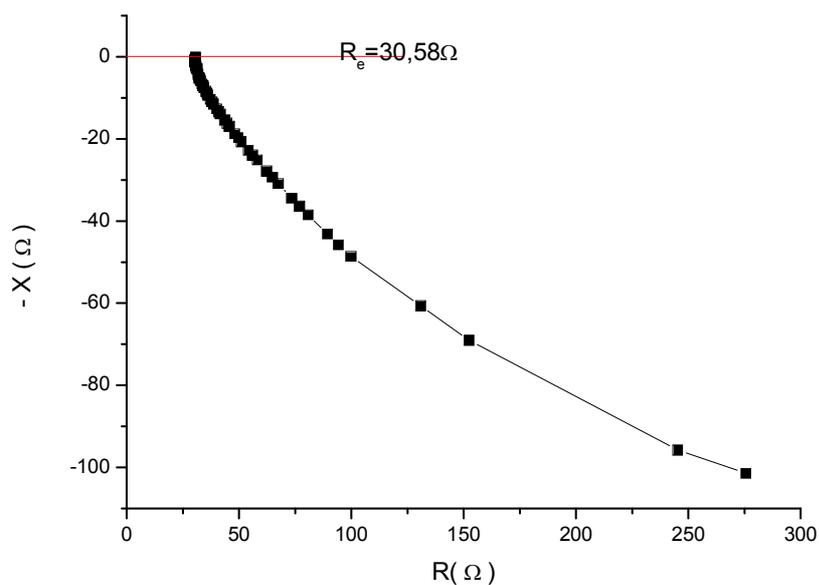
$$\sigma = \frac{k}{R_e} \quad (\text{IV.12})$$



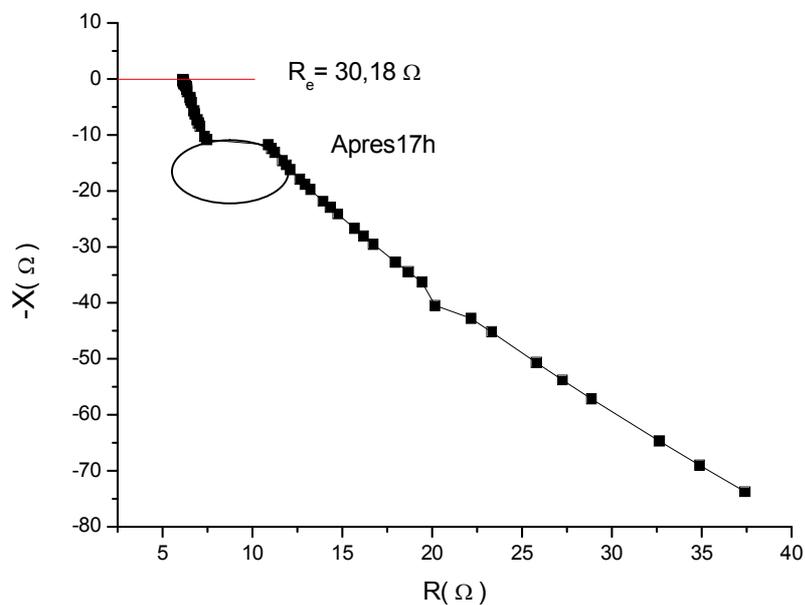
**Figure IV.8 :** Diagramme de Nyquist  $-X = f(R)$  du LI [HMIM][Br].



**Figure IV.9 :** Diagramme de Nyquist  $-X = f(R)$  du LI [BMIM][Br].



**Figure IV.10 :** Diagramme de Nyquist  $-X = f(R)$  du LI [BMIM][BF<sub>4</sub>].



**Figure IV.11 :** Diagramme de Nyquist  $-X=f(R)$  du LI [BMIM][PF<sub>6</sub>].

Les diagrammes de Nyquist (Figure IV 6.7.8.9) permet de déterminer la résistance de l'électrolyte  $R_e$  en utilisant le point d'intersection à haute fréquence avec l'axe des impédances réelles .

Les liquides ioniques traités par cette méthode à température ambiante sont :

- (C<sub>n</sub>MIM-Br) avec C<sub>n</sub> représente butyl, hexyl, l'influence de la longueur de la chaîne sur la conductivité a été étudiée.
- (BMIM-X) avec X peut présenter l'une des ions suivants (de plus petit à plus grandes tailles) Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. L'influence de la taille d'anion sur la conductivité électrique a été aussi étudiée.

#### **IV.1.2.2.1 La conductivité de [BMIM]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> et [HMIM]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup>**

D'après le diagramme de Nyquist (figure IV.6.7) et par l'application de l'équation (IV.12), la conductivité ( $\sigma$ ) et la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) de ses deux liquides ioniques sont mentionnés dans le tableau suivant (Tableau IV. 2) :

LI	[BMIM] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup>	[HMIM] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup>
<b>R<sub>e</sub> (Ω)</b>	6,49	28,55
<b>V(ml)</b>	1,2	2
<b>σ(mS.cm<sup>-1</sup>)</b>	3,75	0,5

**Tableau IV. 2 :** les valeurs de la ( $R_e$ ) résistance de l'électrolyte, (V) volume, ( $\sigma$ ) conductivité des LIs [BMIM]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> et [HMIM]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup>.

Si nous analysons maintenant le tableau (IV.2), nous observons cela, comme prévu, quand la longueur du cation de C<sub>n</sub>MIM<sup>+</sup> augmente la conductivité électrique du liquide diminue. Les longues chaînes alkyls rendent le mouvement des cations difficile et ainsi les LIs avec de plus longues chaînes contribuent faiblement la conductivité électrique.

#### **IV.1.2.2.2 La conductivité de [BMIM]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup>, [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> et [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>**

D'après le diagramme de Nyquist (figure IV 8.9) et par l'application de l'équation (IV .12), la conductivité ( $\sigma$ ) et la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) de ses trois liquides ioniques sont mentionner dans le tableau suivant :

LI	[BMIM] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup>	[BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[BMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>
R <sub>e</sub> (Ω)	6,49	30,58	30,18
V(ml)	1,2	0,5	1
σ(mS.cm <sup>-1</sup> )	3,75	1,9	0,96

**Tableau IV 3:** les valeurs de la (R<sub>e</sub>) résistance de l'électrolyte, (V) volume, (σ) conductivité des LIs [BMIM]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup>, [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> et [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

Discutons l'influence des tailles d'anion sur la conductivité électrique. Dans le tableau nous observons que lorsque la taille d'anion augmente (Br<sup>-</sup> < BF<sub>4</sub><sup>-</sup> < PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) la conductivité électrique diminue également, à cause de la densité de charge électrique extérieure s'elle diminue avec l'augmentation de la taille d'anion.

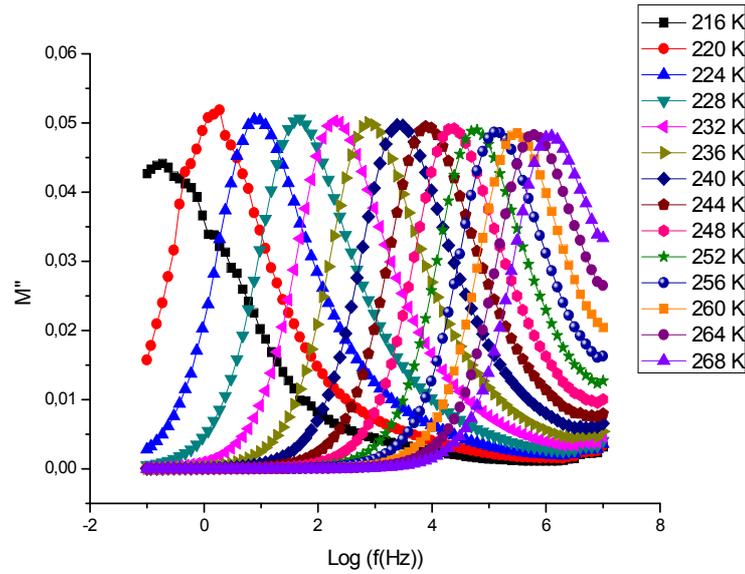
Du point de vue théorique, une connaissance détaillée des interactions moléculaires responsables du caractère ionique des liquides ioniques est d'être connue. En particulier, bien qu'il soit clair que la grande taille du cation soit la cause primaire de leur état liquide, l'influence exacte de la taille dans les propriétés de transport n'est pas connue.

#### **IV.1.2.3 Relaxations dipolaires dans 1-butyl-3-imidazolium tétrafluoroborate:**

Physiquement, le modulus diélectrique correspondant à la relaxation du flux électrique dans le matériau quand le déplacement électrique devenu constant, donc le modulus électrique présent le processus de relaxation diélectrique réel, qui est exprimé par la relation (IV. 13):

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = M' + M'' \quad (\text{IV. 13})$$

La partie imaginaire M''(ω) des spectres complexes de modulus diélectrique en fonction de la fréquence a été déterminé (Figure IV.10).



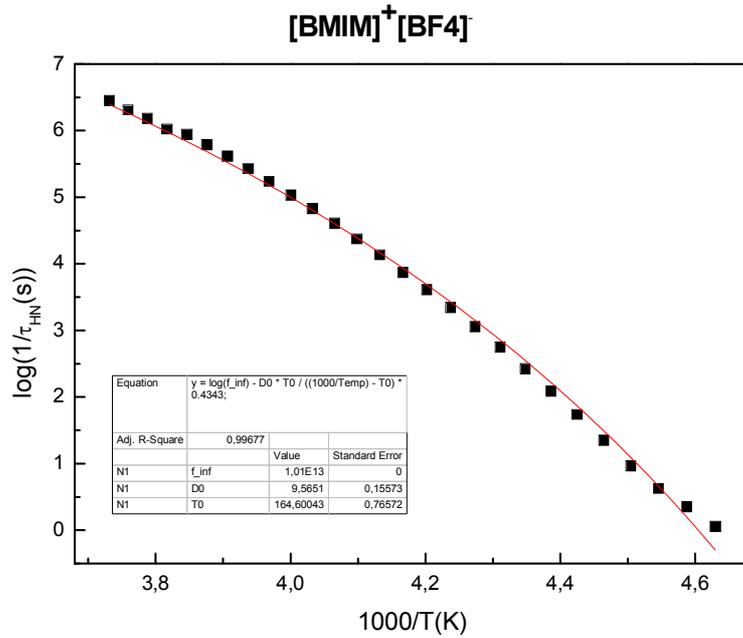
**Figure IV.10 :** La dépendance de fréquence de la partie imaginaire  $M''(\omega)$  mesurée aux différentes températures du  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ .

Des processus de relaxation secondaires sont observés dans ce liquide à hautes fréquences et basses températures. Ce sont les relaxations  $\beta$  qui sont modélisés par la fonction empirique de Havriliak-Negami

$$M^* = M_\infty + \frac{\Delta M}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma} \quad (\text{IV.14})$$

Où  $\tau_{HN}$  est le temps de relaxation Havriliak-Negami, et  $\beta$ ,  $\gamma$  sont les paramètres de la fonction diélectrique complexe et le module  $M$ .

En ce qui concerne les différentes températures, le temps de relaxation,  $\tau_{HN}$ , est calculé selon l'état de résonance, qui est défini par des  $\omega\tau_{HN} = 1$  du Pic maximum de  $\log M''(\omega)$  (la figure IV.10)



**Figure IV.11 :** Courbe de Vogel-Fulcher-Tammann pour le liquide ionique [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

L'évolution de la température du temps de relaxation est adéquaté en utilisant le phénoménologique Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) modèle

Le temps de relaxation est définie par l'équation

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{DT_0}{T - T_0} \right] \quad (IV.15)$$

L'équation (IV.15) est communément adoptée pour décrire la dynamique de relaxation à formation vitreux. Dans cette équation,  $\tau_0$  est la limite haute température de la détente rapide et  $T_0$  représente la température à laquelle la valeur moyenne des temps de relaxation diverge. Le coefficient D peut être considéré comme une mesure de la fragilité des systèmes à comportement vitreux. [5]

A partir de la dépendance en température de la relaxation modélisée par l'équation Vogel-Fulcher-Tammann (IV.15) on a les paramètres suivants :

$T_g$ (K)	$T_0$ (K)	<b>D</b>
209	<b>164.61</b>	<b>9.56</b>

Donc on conclut que la conductivité des liquides ioniques présente souvent un comportement linéaire classique d'Arrhenius ou dessus de la température ambiante. Cependant, quand la température de ces liquides ioniques s'approche de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) la conductivité affiche une déviation négative significative du comportement linéaire.

$$\sigma = A^{-1/2} \exp [-B / (T - T_g)] \quad (\text{IV.15})$$

où  $A$ ,  $B$ , et  $T_g$  sont des paramètres ajustés. Si l'on compare l'équation Arrhenius (IV.11) avec l'équation VFT (IV.14), nous pouvons observer que la seconde est égale au premier si  $T_g = 0$ . Ainsi, nous pouvons relier les paramètres d'ajustement de l'équation de type VFT avec les paramètres physiques de l'équation Arrhenius:  $A = \sigma_\infty$  et  $B = E_a / k_B$ .

L'équation (IV.16) c'est la version modifiée de l'équation Vogel-Fulcher-Tammann (IV.15) [4]

$$\sigma = \sigma_\infty^{-1/2} \exp [-E_a / k_B (T - T_g)] \quad (\text{IV.16})$$

## IV.2 ETUDE THEORIQUE

Dans l'étude expérimentale nous avons conclu que :

- Quand la taille de l'anion augmente la conductivité électrique augmente également.
- Quand la longueur de la chaîne alkylique du cation augmente ( $C_nMIM^+$ ) on a une diminution de la conductivité électrique du liquide.
- Le transport de charge et les relaxations dipolaires suivent l'équation VFT.

L'objectif de cette partie est de chercher des corrélations entre les paramètres de l'équation VFT ( $m$  : la fragilité,  $T_g$  : la température de transition vitreuse,  $\ln\sigma_\infty$  : logarithme de la conductivité à  $\infty$ ,  $B$  : constante,  $T_0$  : la température à laquelle la conductivité ( $\sigma$ ) tend vers zéro.,  $\sigma_{RT}$  ; la conductivité à température ambiante) d'une part et la longueur du cation et la taille d'anion d'autre part en utilisant la technique d'analyse en composante principale ACP.

### IV.2.1 Application de la méthode d'analyse de composantes principales

L'analyse en composante principale, ACP, qui est une technique descriptive, permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables, et d'identifier la structure de dépendance entre les observations, afin d'obtenir une description ou une représentation, sous une projection des données sur différents axes, appelés axes principaux.

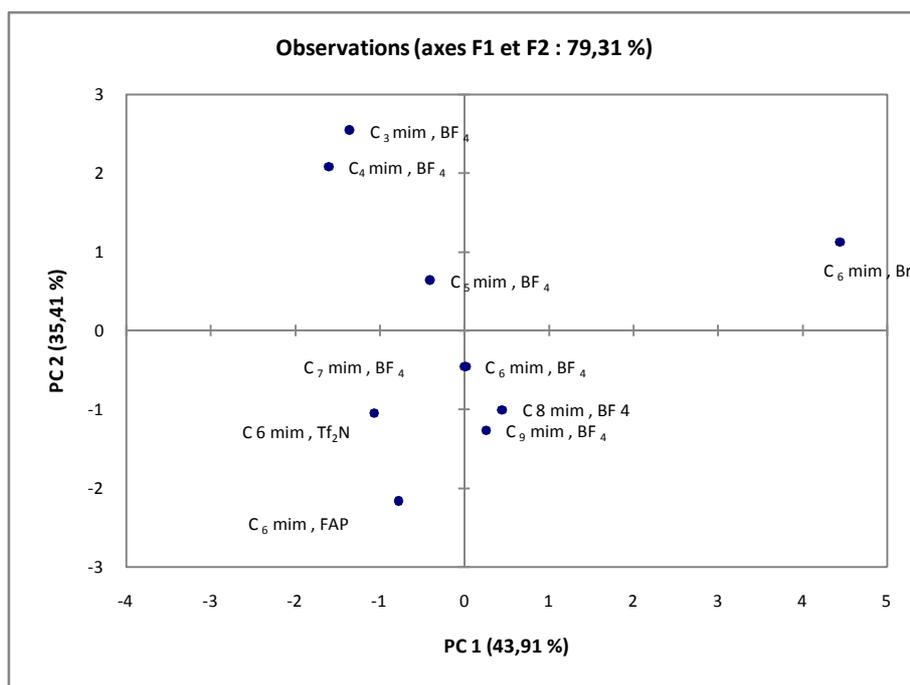
	$\sigma_{RT}$ (S/m)	$T_g(K)$	$\ln\sigma_\infty(S/m)$	$B$	$T_0(K)$	$m$
$C_3mim, BF_4$	0,159	175,1	7,86	1284	139,7	78
$C_4mim, BF_4$	0,364	177,9	6,89	1160	146,8	93
$C_5mim, BF_4$	0,163	182,8	6,69	1240	147,1	78
$C_6mim, BF_4$	0,118	187,6	6,37	1238	148,5	66
$C_7mim, BF_4$	0,067	186,1	6,03	1291	146,1	68
$C_8mim, BF_4$	0,059	189,7	6,1	1295	148,3	62

C <sub>9</sub> mim , BF <sub>4</sub>	0,042	190,5	5,8	1324	145,9	55
C <sub>6</sub> mim , Br	0,0074	187,8	7,47	1668	158,4	158
C <sub>6</sub> mim , Tf <sub>2</sub> N	0,17	187,1	5,59	1057	148,3	57
C <sub>6</sub> mim , FAP	0,096	184,7	3,86	965	152,2	73

**Tableau IV.4 :** [2] Tableau de données utilisées dans l'analyse en composantes principales.

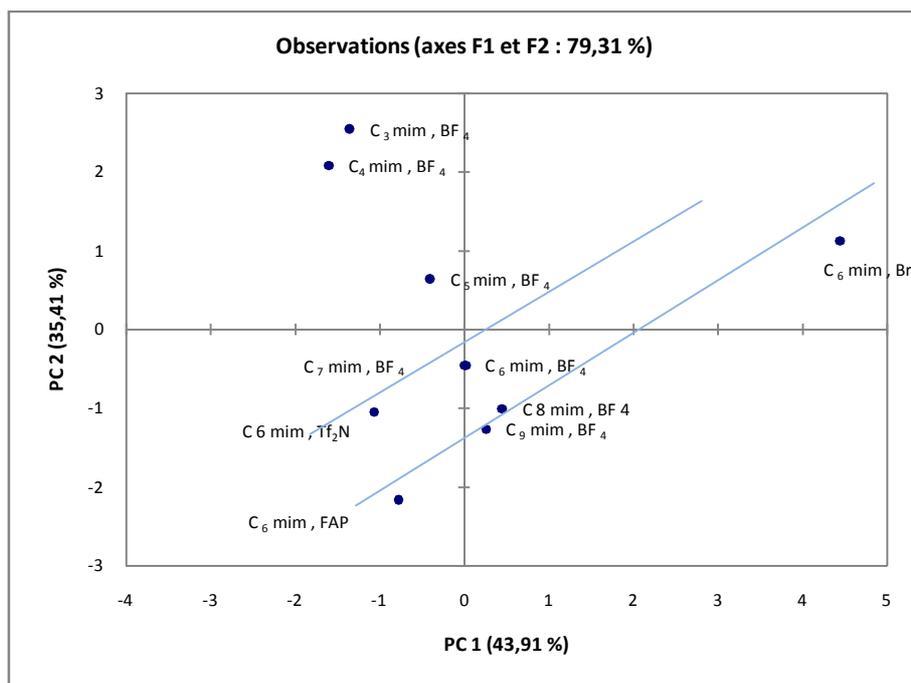
Le tableau III-1 contient les données utilisées, pour différents liquides ioniques.

La première analyse que nous faisons est d'examiner les différences entre les 10 liquides ioniques différents (logiciel XLSTAT). Le graphe des observations (scores plot) de cette analyse est donné par la figure (IV-12). Pour cette analyse, le signe de chaque composant principal n'a aucune signification. L'axe principal PC1 de la variance pour l'ensemble des données, et l'axe principal PC2 capture de la variance. Aucun autre axe principal (PC) n'est inclus du fait qu'ils ne fournissent pas des informations significatives.



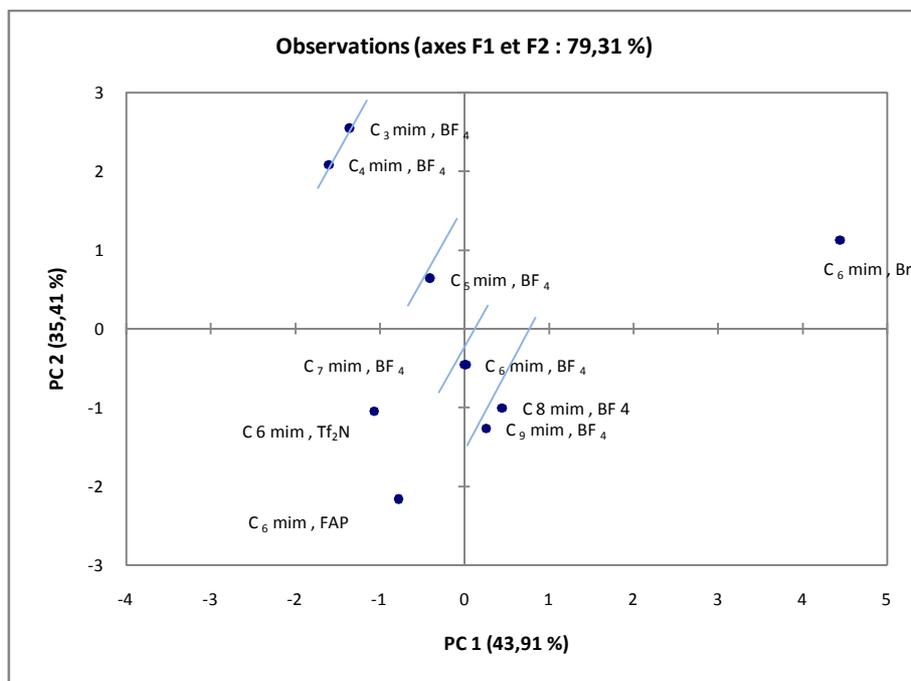
**Figure IV.12 :** graphe des observations (scores plot)

En observant la figure il s'avère que l'axe principale PC1 est fortement lié à la variation de la taille de l'anion, quand la valeur de l'axe PC1 augmente la taille des anions diminue (C<sub>6</sub> mim , FAP ; C<sub>6</sub> mim , Br ; C<sub>6</sub> mim , Tf<sub>2</sub>N ; C<sub>6</sub> mim , BF<sub>4</sub>) comme montre la figure (IV.13-a).



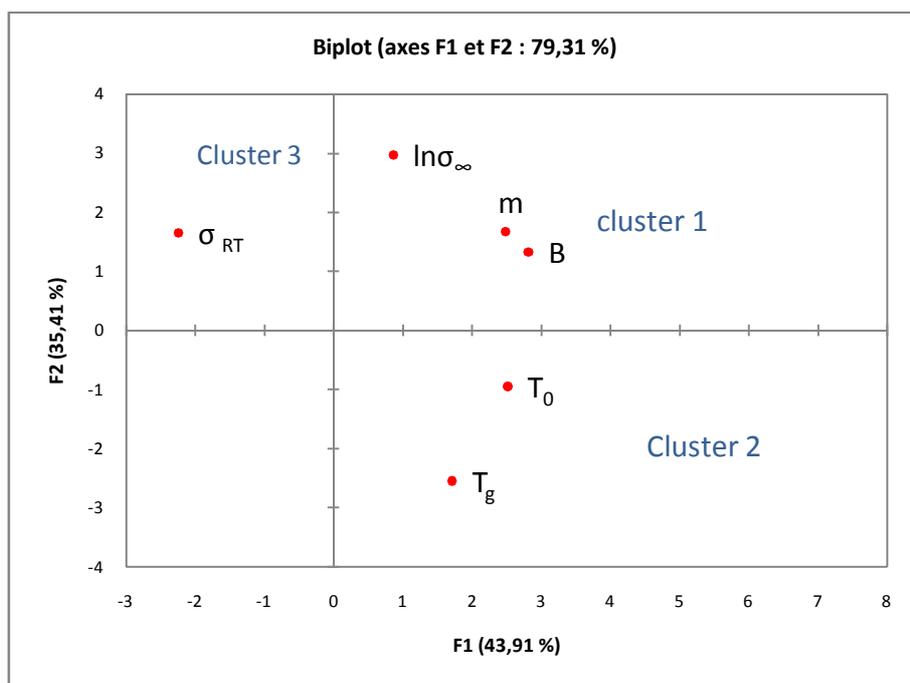
**Figure IV.13-a :** Variation des éléments en fonction de la taille de l'anion.

La même remarque pour l'axe PC2 qui capture la variation de la taille des cations, quand la valeur de l'axe PC2 augmente la taille des cations diminue (C<sub>6</sub> mim, BF<sub>4</sub>; C<sub>4</sub> mim, BF<sub>4</sub>; C<sub>5</sub> mim, BF; C<sub>7</sub> mim, BF<sub>4</sub>; C<sub>8</sub> mim, BF<sub>4</sub>; C<sub>9</sub> mim, BF<sub>4</sub>; C<sub>3</sub> mim, BF<sub>4</sub>) comme montre la figure (IV.13-b).



**Figure IV.13-b :** Variation des éléments en fonction de la taille de cation.

Le graphe qui représente les variables ou les descripteurs (loadings plot) correspond à l'axe qui représente les observations (scores plot), dans notre cas les observations sont les liquides ioniques. La figure (IV.14) représente la disposition des variables correspondants aux observations représentées sur la figure (IV.13). On peut classer les résultats en trois clusters, et les propriétés dans chaque cluster sont représentées dans le tableau (IV.5).



**Figure IV.14 :** Graphe des variables (loadings plot)

Cluster 1	<b>m, ln <math>\sigma_{\infty}</math>, B</b>
Cluster 2	<b><math>T_0</math>, <math>T_g</math></b>
Cluster 3	<b><math>\sigma_{RT}</math></b>

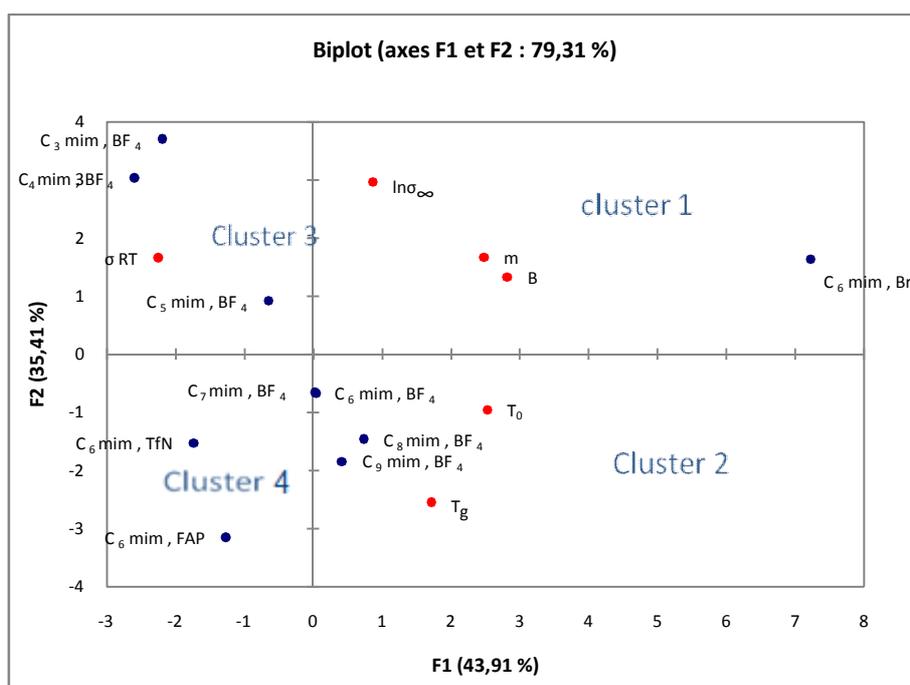
**Tableau IV.5 :** les propriétés dans chaque cluster.

Les axes principaux sont identiques pour le graphe des observations (scores plot) et le graphe des variables (loadings plot) donc l'information dans ces deux graphes peut être comparée directement.

Les clusters 1 et 3 contribuent aux valeurs d'axe PC1 des scores plot, ce sont fortement corrélées parce qu'ils sont des valeurs semblables dans le même axe principal PC.

Alors que les valeurs inverses dans l'axe PC indiquent des corrélations inverses. Par conséquent, les propriétés dans le cluster 2 sont inversement corrélées avec les propriétés dans le cluster 3 ( $\sigma_{RT}$ ,  $T_0$ ,  $T_g$ ). Il semble que les liquides ioniques  $C_n$  mim,  $BF_4$  sont des systèmes à comportement vitreux la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) augmente la conductivité à température ambiante diminue puisqu'ils sont inversement corrélés).

Nous notons également que la fragilité  $m$  est fortement corrélée avec  $B$  qui décrit la dépendance en température de  $\sigma$  dans le limite de température élevée (ils appartiennent au même cluster).



**Figure IV.15 :** Représentation du Score et Plot de l'ACP des liquides ioniques.

De la cluster 3 et 2 on conclut que les valeurs de  $\sigma_{RT}$  diminuent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Comme la conductivité est liée à la mobilité des porteurs de charge, cela peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité induite par les interactions fortes de Van der Waals entre les chaînes d'alkyle et par la grande taille des cations.

D'autre part, la série homologue montre une baisse assez faible de la fragilité en fonction de la croissance de la longueur de la chaîne alkyle. Les valeurs de la fragilité se situent à environ 70, qui est une valeur intermédiaire par rapport aux autres matériaux à comportement vitreux. La relation entre les paramètres moléculaires et fragilité n'est pas encore bien comprise. Cependant, il est connu pour LI que la fragilité, est étroitement liée à la morphologie à la coopérativité et du réarrangement du réseau. Elle dépend fortement des forces de Coulomb inter ionique locales.

Les clusters 1 et 4 vérifient l'importance de l'influence de l'anion sur la fragilité. Tableau des données contient une courte série des liquides ioniques dans différents anions ont été combinées avec  $C_6 \text{mim}^+$  Cation. Dans la série, la taille augmente à partir de l'anion brome jusqu'au grand anion FAP. Les résultats sont présentés dans figure. IV-15. Les valeurs de la conductivité à température ambiante et la fragilité des  $C_6 \text{mim}, \text{BF}_4$ ,  $C_6 \text{mim}, \text{Tf}_2\text{N}$ , et  $C_6 \text{mim}, \text{FAP}$  sont corrélées .

$C_6 \text{mim}, \text{Br}$  est une exception dans cette série. Sa fragilité est beaucoup plus grand que la fragilité des liquides ioniques avec les anions fluorés. Cette anomalie peut s'expliquer par le fait que le ion bromure est capable de former des liaisons hydrogène fortes avec les atomes d'hydrogène du cation l'imidazolium. Les forces inter ionique conduiront à la formation d'une liaison hydrogène et, par conséquent, à une plus grande fragilité. La présence de ce réseau rend également plus difficile pour les ions de se déplacer à travers l'échantillon, provoquant la conductivité beaucoup plus faible. Les anions fluorés ont une densité de charge inférieure, car la charge négative est répartie sur un volume beaucoup plus grand. L'interaction de ces anions avec le cation imidazolium est beaucoup plus faible que l'interaction entre l'anion bromure et le cation.

Le cluster 4 dans la figure. IV-15 montre que  $C_6 \text{mim}, \text{FAP}$  et  $C_6 \text{mim}, \text{Tf}_2\text{N}$ , pourraient être de bons candidats pour une haute conductivité électrique à température ambiante.

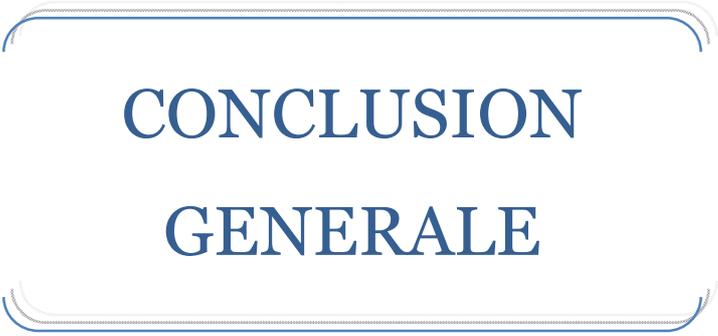
Donc on conclu que

- Si on change la nature de l'anion le paramètre le plus influençant sur la conductivité des liquides ioniques à température ambiante est la fragilité m.

- Si on change la longueur de la chaîne alkyle du cation le paramètre le plus influençant sur la conductivité des liquides ioniques à température ambiante est la température de transition vitreuse  $T_g$

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Haddad, d. Villemin, E. Belarbi, N. Bar, et M. Rahmouni, « New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, synthesis, characterization and dielectric measurements », *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.
- [2] J. Leys, M. Wübbenhorst, C. P. Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, et S. Longuemart, « Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids », *The Journal of chemical physics*, vol. 128, p. 064509, 2008.
- [3] C. Krause, J. R. Sangoro, C. Iacob, et F. Kremer, « Charge transport and dipolar relaxations in imidazolium-based ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, n° 1, p. 382–386, 2009.
- [4] ila, C. Franjo, J. M. Pico, et others, « Temperature Behavior of the Electrical Conductivity of Emim-Based Ionic Liquids in Liquid and Solid States », *Port. Electrochim. Acta*, vol. 25, no. 1, p. 163–172, 2007.
- [5] M. Pochylski, F. Aliotta, R. C. Ponterio, F. Saija, et J. Gapinski, « Some Evidence of Scaling Behavior in the Relaxation Dynamics of Aqueous Polymer Solutions », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 4, p. 1614–1620, 2010.



**CONCLUSION  
GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail nous a permis d'aborder un domaine original et novateur de la chimie des liquides ioniques qui est en plein développement.

Nous nous sommes intéressés essentiellement à l'étude des propriétés physico-chimique des liquides ioniques à base d'imidazolium.

Dans ce mémoire, nous avons étudié l'influence de la taille des anions et des cations sur les propriétés diélectriques des liquides ioniques à base d'imidazolium à des différentes températures.

Le travail expérimentalement présenté dans ce mémoire avait pour objectifs de faire des mesures physiques par spectroscopie diélectriques.

Nous avons observé que quand la taille de l'anion augmente la conductivité électrique augment également et la conductivité électrique observée diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du cation  $C_nMIM$ . La conductivité en fonction de la température observée est compatible avec celle des composés à comportement vitreux et elle est expliquée par l'équation Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).

L'objectif de l'étude théorique et de chercher des corrélations entre les paramètres de l'équation VFT et la longueur de la chaîne alkylique du cation et la taille de l'anion par datamining en utilisant l'analyse en composante principale ACP.

L'utilisation de la ACP montre comment les données peuvent être employées pour déterminer certaines corrélations utiles, et employer alors ces connaissances pour concevoir de nouveaux matériaux.

## **Résumé**

*Le présent travail a pour objectif l'étude des propriétés physico-chimique des liquides ioniques à base d'imidazolium et plus particulièrement des propriétés diélectriques.*

*Dans la première partie, nous avons réalisé les mesures par spectroscopie diélectriques pour avoir l'influence de la taille d'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation sur la conductivité et l'énergie d'activation des LI à des températures différentes est à l'équation Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).*

*Ensuite, nous avons fait une étude théorique par datamining, qui est une technique d'exploration des données par la méthode d'analyse en composantes principales (ACP), permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables..*

**Mot clés** : *Liquides ioniques (LI), Spectroscopie diélectrique, Conductivité électrique, Energie d'activation, Equation Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), Datamining, La méthode d'analyse en composantes principales (ACP).*