



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

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

Filière : **Industries Pétrochimiques**

Spécialité : **Génie du Raffinage**

Présentée par : **SEFRANI Yacine et NACHEM Said**

Thème

La synthèse des nanoparticules de CuO en présence du
chlorure 1- (hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium

Soutenu le, 08 Novembre 2020

Devant le Jury :

M.TAIBI Mohamed	Président	M.A.A.	CU-Tissemsilt
M.CHAKER Yassine	Encadreur	M.C.B.	CU-Tissemsilt
M ^{me} .ZEBBAR Souhila	Examinatrice	M.C.B.	CU-Tissemsilt
M ^{me} .KARAI Lila	Examinatrice	M.C.B.	CU-Tissemsilt
M.BOUHEKKA Ahmed	Invité	M.C.B.	CU-Tissemsilt

Année Universitaire : 2019-2020

Remerciements

On remercie dieu tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la santé et les moyens afin d'accomplir notre travail.

On tient à exprimer notre gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, nous a accompagnés et soutenus tout au long de ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à notre encadreur monsieur *Dr.CHAKER Yassine* pour sa disponibilité, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui nous a amené à réaliser ce travail.

Je tiens à adresser mes remerciements à l'équipe de Laboratoire de Synthèse et Catalyse à l'Université de Tiaret qui nous 'a beaucoup aidé pour d'accomplir notre travail.

Merci infiniment aux jurys qu'on estime beaucoup, autant pour leurs qualités humaines bien connues, qu'à leurs compétences scientifiques, on les remercie pour avoir accepté avec gentillesse de faire partie de ce jury.

Merci Aux responsables de la filière Industries Pétrochimiques qui par leur compréhension et leur aide, on a pu accomplir notre travail de recherche.

On adresse également nos profonds remerciements et toute notre reconnaissance à tous les enseignants du l'institut des sciences et de la technologie ainsi que tout le personnel du département.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

♥ A mes chers parents ♥

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. C'est à travers vos encouragements et vos critiques que je me suis réalisée ce travail.

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi.

Que Dieu tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.

A mon frère Djilali,

A mes sœurs Ahlem, Fatima et Houria,

Aux mes petits Mohamed Fateh , Abdelmalek, Amira et Maroua,

A mes amis Said, Abdou, Ilyes, Zaki, Anouar, Mabrouk, Ali, Mohamed, et Zoubir,

A tous mes collègues,

A tous qui connus,

À tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail au niveau du centre universitaire de Tissemsilt.

Yacine

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, pour leurs encouragements et sacrifices,

A mes frères

A mes sœurs

A mes amis

A tous qui connus

À tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la
réalisation de ce travail au niveau de centre universitaire de Tissemsilt.

Said

Résumé

Nous avons adopté dans ce mémoire l'étude d'un type spécifique des liquides ioniques à base imidazolium parce qu'elle est très efficace dans le domaine de la synthèse chimique.

L'objectif de notre recherche est d'associer les propriétés des liquides ioniques à celles des nanoparticules des oxydes métalliques, en synthétisant des nanoparticules de l'oxyde cuivrique en présence du chlorure 1- (hydroxyéthyl) -3- méthylimidazolium, et nous avons présenté les techniques de caractérisation des propriétés structurales, les compositions chimiques et les propriétés électriques y sont décrites par la diffraction des rayons X et l'analyse diélectriques.

Nous avons obtenu des résultats positifs car les nanoparticules synthétisées sont caractérisés par une petite taille et une conductivité élevée.

Mots clé : Liquides ioniques, Le cuivre, Nanoparticules, Oxydes métalliques, CuO, Cu₂O.

Abstract

We have adopted in this thesis the study of a specific type of ionic liquids based on imidazolium because it is very effective in the field of chemical synthesis.

The objective of our research is to associate the properties of ionic liquids with those of nanoparticles of metal oxides, by synthesizing nanoparticles of cupric oxide in the presence of 1- (hydroxyethyl) -3-methylimidazolium chloride, and we presented techniques for characterizing structural properties, chemical compositions and electrical properties are described by X-ray diffraction and dielectrics analysis.

We obtained positive results because the synthesized nanoparticles are characterized by small size and high conductivity.

Keywords: Ionic liquids, Copper, Nanoparticles, Metal oxides, CuO, Cu₂O.

المخلص

اعتمدنا في هذه المذكرة على دراسة نوع معين من السوائل الأيونية ذات أساس الإيميدازوليوم لأنه فعال للغاية في مجال التوليف الكيميائي.

الهدف من بحثنا هو ربط خصائص السوائل الأيونية بخصائص الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن عن طريق توليف الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس الثنائي في وجود السائل الأيوني 1- (hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium chlorure، حيث قدمنا تقنيات لوصف الخصائص التركيبية، التركيب الكيميائي والخصائص الكهربائية عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) وتحليل العزل الكهربائي.

تحصلنا على نتائج إيجابية حيث تتميز الجسيمات النانوية المُصنَّعة بصغر حجمها وناقليتها العالية.

الكلمات المفتاحية : السوائل الأيونية، النحاس ، الجزيئات النانوية ، أكسيد النحاس الأحادي، أكسيد النحاس الثنائي.

Liste des figures

Figure I.1 : Les frontières du nanomonde	03
Figure I.2 : Classification des nano-objets	04
Figure I.3 : Classification des nano-objets : (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D et (d) 0D	04
Figure I.4 : L'approches d'élaboration des nano-objets manufacturés	07
Figure II.1 : L'oxyde cuivreux Cu_2O	11
Figure II.2 : La structure cristalline de Cu_2O	11
Figure II.3 : L'oxyde cuivrique CuO	13
Figure II.4 : La structure cristalline de CuO	13
Figure II.5 : Structure en bandes d'énergie des matériaux	15
Figure III.1 : Schéma représentatif des cations des liquides ioniques.....	17
Figure III.2 : Schéma représentatif de quelques exemples d'anions	18
Figure III.3 : Schéma représentatif de la nomenclature utilisée pour le cation imidazolium et les substituants alkyle R_1 , R_2 portés par les azotes en positions 1 et 3	18
Figure III.4 : L'application des liquides ioniques.....	24
Figure IV.1 : Photographie représentatif de CuSO_4 et NaOH	26
Figure IV.2 : Photographie de la solution des NaOH , CuSO_4 et l'Acide Ascorbique.....	26
Figure IV.3 : Photographie représentatif de l'agitation du CuSO_4 et NaOH	27
Figure IV.4 : Photographie représentatif de la formation du Cu_2O	27
Figure IV.5 : Photographie représentatif de la centrifugation du Cu_2O	28
Figure IV.6 : Photographie représentatif du séchage par l'étuve.....	28
Figure IV.7 : Organigramme de la synthèse par voie hydrothermal de Cu_2O	29
Figure IV.8 : Photographie représentatif de la poudre du Cu_2O	30
Figure IV.9 : Photographie représentatif de la solution de CuSO_4 et NaOH	31
Figure IV.10 : Photographie représentatif de la formation du CuO	32
Figure IV.11 : Photographie représentatif de la filtration et le séchage du CuO	32
Figure IV.12 : Photographie représentatif de la poudre du CuO	33
Figure IV.13 : Organigramme de la synthèse du CuO	33

Figure IV.14 : Schéma général de la synthèse des liquides ioniques des dérivés imidazolium	34
Figure IV.15 : Schéma de la synthèse de chlorure 1- (hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium	36
Figure IV.16 : Photographie représentatif les étapes de la formation du CuO	36
Figure IV.17 : Photographie représente la distillation par évaporateur rotatif	37
Figure IV.18 : Photographie représente la récupération de CuO	38
Figure IV.19 : Photographie représentatif de CuO en présence du liquide ionique	38
Figure IV.20 : Schéma représente le principe de la diffraction des rayons X	39
Figure IV.21 : Résultats obtenu par appareil de DRX pour échantillon de CuO pur	41
Figure IV.22 : Diffractogramme de CuO pur.....	42
Figure IV.23 : Résultats obtenu par appareil de DRX pour CuO+LI filtré	43
Figure IV.24 : Diffractogramme de CuO+LI filtré	43
Figure IV.25 : Résultats obtenu par appareil de DRX pour échantillon de CuO+LI distillé.....	44
Figure IV.26 : Diffractogramme de CuO+LI distillé.....	45
Figure IV.27 : Diffractogramme de nos échantillons.....	46
Figure IV.28 : Variation de la permittivité EPSIL1 (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO Pur.....	47
Figure IV.29 : Variation de la permittivité EPSIL2 (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO Pur.....	48
Figure IV.30 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence en cas du CuO Pur	48
Figure IV.31 : Variation de la permittivité EPSIL1 (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO + LI.....	49
Figure IV.32 : Variation de la permittivité EPSIL2 (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO + LI.....	50
Figure IV.33 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence en cas du CuO + LI.....	50
Figure IV.34 : Variation de la conductivité SIGMA en fonction de la température pour la fréquence 100 kHz.....	51
Figure IV.35 : Variation de la conductivité SIGMA en fonction de la température pour la fréquence 100 Hz.....	51

Liste des tableaux

Tableau I.1 : L'évolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique.....	06
Tableau I.2 : Applications visées par l'utilisation des nanomatériaux	08
Tableau II.1 : La liste des principaux oxydes métalliques.....	09
Tableau II.2 : Les propriétés physiques de Cu_2O	12
Tableau II.3 : Les propriétés physiques de CuO	14
Tableau IV.1 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses.....	25
Tableau IV.2 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses.....	30
Tableau IV.3 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses.....	34

Liste des abréviations

- SiO₂** : Dioxyde de silicium.
- ZnO** : Oxyde de zinc.
- TiO₂** : Dioxyde de Titane.
- Al₂O₃** : Oxyde d'Aluminium.
- Fe₂O₃** : Oxyde de Fer.
- SnO₂** : Oxyde d'Etain.
- BaTiO₃** : Titanate de Baryum.
- TeO₂** : Dioxyde de Tellure.
- PdO** : Oxyde de Plomb.
- NiO** : Oxyde de Nickel.
- WO₃** : Trioxyde de Tungstène.
- La₂O₃** : Oxyde de Lanthane.
- InO₂** : Oxyde d'Indium.
- Ta₂O₅** : Oxyde de Tantale.
- Cu₂O** : Oxyde Cuivreux.
- CuO** : Oxyde Cuivrique.
- HAP** : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- PVD** : Le dépôt physique en phase vapeur.
- CVD** : Le dépôt à vapeur chimique.
- LIs** : Liquides Ioniques.
- [EtOHMIM⁺][Cl⁻]** : Chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium.
- [BMIM⁺][Br⁻]** : Bromure 1-butyl-3-methylimidazolium.
- [BMIM⁺][BF₄⁻]** : Tetrafluoroborate 1-butyl-3-methylimidazolium.
- [BMIM⁺][CF₃SO₃⁻]** : Trifluoromethanesulfonate 1-butyl-3-methylimidazolium.
- BF₄⁻** : Tétrafluoroborate.
- PF₆⁻** : Hexafluorophosphate
- SCN⁻** : Thiocyanate
- SO₄²⁻** : Sulfate.
- CF₃SO₃⁻** : Triflate ou Trifluorométhylsulfonate.
- CF₃COOH** : Acide trifluoroacétique.
- LiNTf₂** : Trifluorométhylsulfonyl amidure de Lithium.
- DRX** : Diffraction des rayons X.
- UV** : Ultra-Violet.
- ASTM** : American Society for Testing and Materials.

SOMMAIRE

Remerciement.....	I
Dédicace	II
Résumé	IV
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux	VII
Liste des abréviations.....	VII
Sommaire.....	IX
Introduction général	01

Partie Bibliographique

Chapitre I : Généralité sur les nanoparticules

I.1 Introduction.....	03
I.2 Le nanomonde.....	03
I. 3 La nanotechnologie	03
I.4 L'échelle nanométrique et la classification des nano-objets.....	03
I.5 Les nanoparticules.....	05
I.5.1 Où trouve-t-on les nanoparticules ?	05
I.5.2 Les types des nanoparticules.....	05
I.5.3 Les propriétés des nanomatériaux	05
I.5.3.1 Les propriétés physiques	05
I.5.3.2 Les propriétés chimiques	05
I.6 Comment les nanoparticules sont-elles fabriquées ?	06
I.7 Les applications industrielles et les domaines de l'utilisation.....	08
I.7 Conclusion	08
Références bibliographiques	

Chapitre II : Les oxydes métalliques et les oxydes de Cuivre

II.1 Introduction.....	09
II.2 Les oxydes métalliques	09
II.2.1 Définition d'un oxyde métallique	09
II.2.2 Les types des oxydes métalliques	09
II.2.3 Les oxydes métalliques simples et complexes.....	10
II.2.4 Les propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques.....	10

II.2.5 Les applications des oxydes métalliques	10
II.3 Généralités sur les oxydes de cuivre	10
II.3.1 L'oxyde cuivreux Cu_2O	11
II.3.1.1 Définition de l'oxyde cuivreux	11
II.3.1.2 La propriété structurale du Cu_2O	11
II.3.1.3 Les propriétés physiques de l'oxyde cuivreux Cu_2O	12
II.3.1.4 Les applications de l'oxyde cuivreux Cu_2O	12
II.3.2 L'oxyde cuivrique CuO	12
II.3.2.1 Définition de l'oxyde cuivrique	12
II.3.2.2 La propriété structurale du CuO	13
II.3.2.3 Les propriétés physiques de l'oxyde cuivrique CuO	14
II.3.2.4 Les applications de l'oxyde de cuivrique CuO	14
II.4 Généralités sur les semi-conducteurs	15
II.4.1 Qu'est-ce qu'un semi-conducteur ?	15
II.4.2 Les différents types des semi-conducteurs	15
II.4.3 La conductivité électrique d'un semi-conducteur	16
II.4.4 L'électrochimie des semi-conducteurs	16
II.5 Conclusion	16
Références bibliographiques	

Chapitre III : Les liquides ioniques

III.1 Introduction	17
III.2 Généralité sur les liquides ioniques	17
III.2.1 Qu'est-ce que les liquide ionique ?	17
III.2.2 La nomenclature et l'acronyme des liquides ioniques	18
III.2.3 Les propriétés des liquides ioniques	19
III.2.3.1 Propriétés physico-chimiques	19
III.2.3.2 Propriété électrochimique des liquides ioniques	21
III.3 La synthèse des liquides ioniques	21
III.3.1 La synthèse de liquide ionique d'imidazolium	21
III.3.1.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole	21
III.3.1.2 Réaction d'échange de l'anion	22
III.3.2 La purification et la pureté des liquides ioniques	23
III.4 Les applications des liquides ioniques	24
III.5 Conclusion	24
Références bibliographiques	

Partie expérimentale

Chapitre IV : Etudes expérimentales

IV.1 Introduction	25
IV.2 Techniques expérimentales	25
IV.2.1 La synthèse des nanoparticules des oxydes de cuivre en absence du liquide ionique	25
IV.2.1.1 La synthèse du Cu ₂ O	25
IV.2.1.1.1 Mode opératoire	25
IV.2.1.1.2 Préparation des nanoparticules de l'oxyde cuivreux Cu ₂ O	26
IV.2.1.1.3 La formation du Cu ₂ O	29
IV.2.1.2 La synthèse du CuO	30
IV.2.1.2.1 Mode opératoire	30
IV.2.1.2.2 Préparation des nanoparticules de l'oxyde cuivrique CuO	31
IV.2.2 La synthèse des nanoparticules des oxydes de cuivre en présence du liquide ionique	34
IV.2.2.1 La synthèse de liquides ioniques à base d'imidazolium (N-alkyl imidazolium)	34
IV.2.2.2 Purification	34
IV.2.2.3 La synthèse des nanoparticules de CuO en présence du chlorure 1- (hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium	34
IV.2.2.3.1 Mode opératoire	34
IV.2.2.3.2 La préparation de liquide ionique chlorure 1- (hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM][Cl]	36
IV.2.2.3.3 Purification	36
IV.2.2.4 La synthèse des nanoparticules de CuO en présence du liquide ionique	36
IV.2.2.4.1 La synthèse de l'oxyde cuivrique CuO	36
IV.2.2.4.2 La synthèse des nanoparticules de CuO en présence du chlorure 1- (hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium	37
IV.2.2.4.3 Purification	38
IV.3 Techniques de caractérisation	39
IV.3.1 Spectroscopie diffraction des rayons X (DRX)	39
IV.3.2 Spectroscopie diélectrique	40
IV.4 Résultats et discussions	41
IV.4.1 Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX)	41
IV.4.1.1 Les résultats du 1 ^{er} échantillon : Cas du CuO pur	41
IV.4.1.2 Les résultats du 2 ^{eme} échantillon : Cas du CuO avec liquide ionique filtré	42
IV.4.1.3 Les résultats du 3 ^{eme} échantillon : Cas du CuO avec liquide ionique distillé	44

IV.4.1.4 Interprétation des résultats	45
IV.4.2 Les résultats de l'analyse diélectriques	47
IV.4.2.1 Les résultats du 1 ^{er} échantillon : Cas du CuO pur	47
IV.4.2.1.1 Interprétation des résultats	49
IV.4.2.2 Les résultats du 2 ^{eme} échantillon : Cas du CuO avec liquide ionique	49
IV.4.2.2.1 Interprétation des résultats	51
IV.4.3 Etude de la conductivité à la haute et la basse fréquence.....	51
IV.4.3.1 Le 1 ^{er} cas : A la haute fréquence 100 kHz	51
IV.4.3.2 Le 2 ^{eme} cas : A la basse fréquence 100 Hz	52
IV.4.3.3 Interprétation des résultats	52
IV.5 Conclusion	52
Références bibliographiques du chapitre IV	
Conclusion général	53
ANNEXES	54

Introduction général

Actuellement, la nanotechnologie est le domaine de recherche majeur dans le monde entier concerne principalement la synthèse, la caractérisation, l'exploration et l'exploitation des matériaux nanostructures [01].

La possibilité d'élaborer des matériaux nanostructures, avec différentes morphologies et tailles, a permis le développement de nouvelles propriétés, ainsi que l'amélioration de celles plus conventionnelles, qu'elles soient physique ou chimique, permis ces matériaux, les nanostructures de semi-conducteur des oxydes métalliques [02].

En particulier, les oxydes de cuivre car leur caractérisations physicochimique, elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse,... [03].

D'autre part, les liquides ioniques sont considérés comme des alternatives prometteuses aux solvants volatils conventionnels qui présentent des risques. Ces composés possèdent des caractéristiques spécifiques et leurs propriétés physico chimiques remarquables. Ces composés sont devenus un sujet d'études intensives ces dernières années. De nombreuses recherches ont vu le jour sur la synthèse des nanoparticules en présences de ces liquides ioniques [04].

L'objectif de notre recherche est d'associer les propriétés des liquides ioniques à celles de nanoparticules des oxydes métalliques.

Notre mémoire comporte quatre chapitres

Chapitre I : Généralités sur les nanoparticules.

✓ Le premier chapitre est constitué d'une introduction à la théorie générale des nanoparticules , les différents aspects et les propriétés caractérisant, nous avons aussi parlé a les différentes méthodes de synthèse et de stabilisation des nanoparticules, puis nous avons donné quelques avantages et les applications pratiques de ces nanoparticules dans les différentes domaine.

Chapitre II : Les oxydes métalliques et les oxydes de cuivre.

✓ Dans Le deuxième chapitre nous décrirons ensuite un état technique sur les oxydes métalliques, en particuliers les oxydes de cuivre, leurs propriétés fonctionnelles et ses différentes techniques d'élaboration ainsi que les principaux domaines de son application. En dernier lieu, nous ferons une présentation de quelques paramètres influents sur les propriétés des nanostructures de Cu_2O et CuO . Nous présenterons aussi un rappel sur les notions de base sur les semi-conducteurs.

Chapitre III : Les liquides ioniques.

✓ Dans le troisième chapitre nous avons présenté une étude bibliographique sur les liquides ioniques, la nature de leurs constituants et leurs propriétés physico-chimique. Avant de terminer ce chapitre, nous avons parlé de stratégie de la synthèse organique des plusieurs liquides ioniques spécifiques susceptibles d'avoir des propriétés intéressantes.

Chapitre IV : Etudes expérimentales.

✓ Dans le quatrième chapitre nous présentons décrit les procédures et les conditions de synthèses des oxydes de cuivre puis la synthèse des nanoparticules de l'oxyde cuivrique en présence de liquide ionique de Chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium, les techniques de caractérisation des propriétés structurales, les compositions chimiques et les propriétés électriques y sont décrites par la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse diélectriques.

Nous terminons par une conclusion général où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

Références de l'introduction générale

[01] C. Bouet, Synthèse et caractérisation de nano plaquettes Semi-conductrices : contrôle des dimensions, de la forme et de la composition, thèse doctorat Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013 ,17.

[02] Q. Zhang et al, « CuO nanostructures : Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications » Progress in Materials Science 60 (2014) 208–337.

[03] R. Waclawik, F. Zappa, N. Comini, G. Motta, G. Faglia and G. Sberveglieri, “Functionalised zinc oxide nanowire gas sensors : Enhanced NO₂ gas sensor response by chemical modification of nanowire surfaces” Beilstein .J. of Nanotechnol, vol. 3, pp. 368–377, (2012).

[04] V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç, “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices” Superlattices and Microstructures, vol. 48, pp. 458–484, (2010).

I.1 Introduction

Aujourd'hui, la nanoscience et la nanotechnologie sont l'un des développements les plus prometteurs dans la science des matières. L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique.

I.2 Le nanomonde

Actuellement de nombreuses recherches s'orientent vers l'infiniment petit : le nanomonde. Le préfixe « nano » est relié au nanomètre. Dans la nature, cette échelle est courante : un assemblage d'atomes de 0,1 nm forme les molécules, les protéines, la matière,... etc. Pour l'homme, la manipulation de la matière à cette taille est récente et rend possible la manipulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux, on parle alors de nanotechnologie [01].

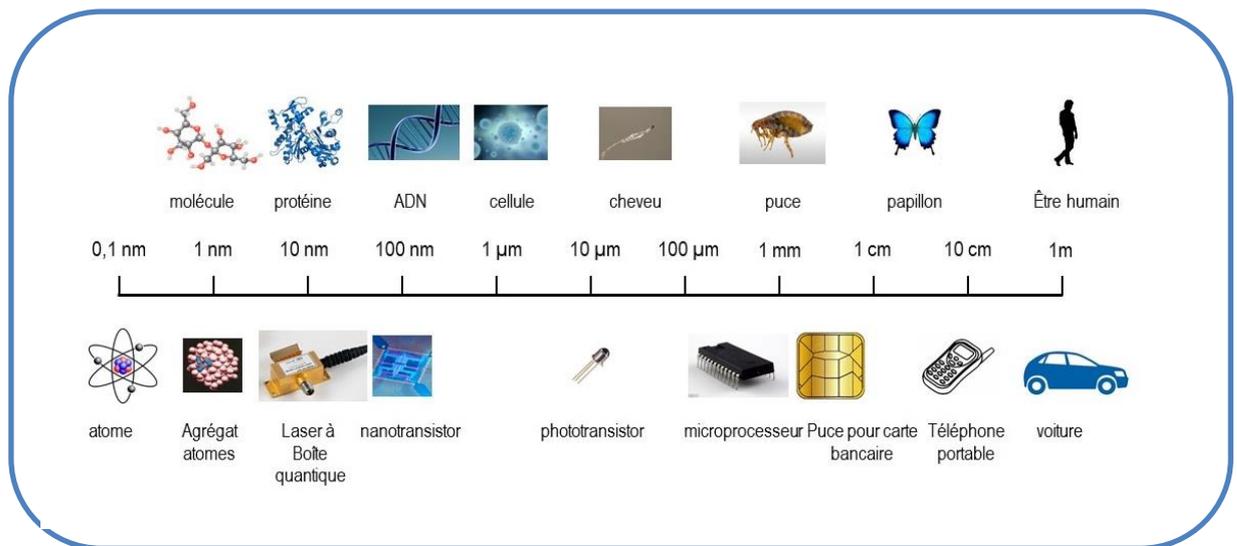


Figure I.1 : Les frontières du nanomonde [02].

I.3 La nanotechnologie

La nanotechnologie peut être définie comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm) [03].

I.4 L'échelle nanométrique et la classification des nano-objets

Un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre. Plus spécifiquement, l'échelle dite nanométrique se situe entre 1 et 100 nm.

Il s'agit de l'ordre de grandeur caractéristique des processus nanométriques dans lesquels le ratio surface volume à un rôle prépondérant. En outre les particules dont les dimensions sont comprises entre 100 et 500 nm présentent également de potentielles caractéristiques nano-spécifiques [04].

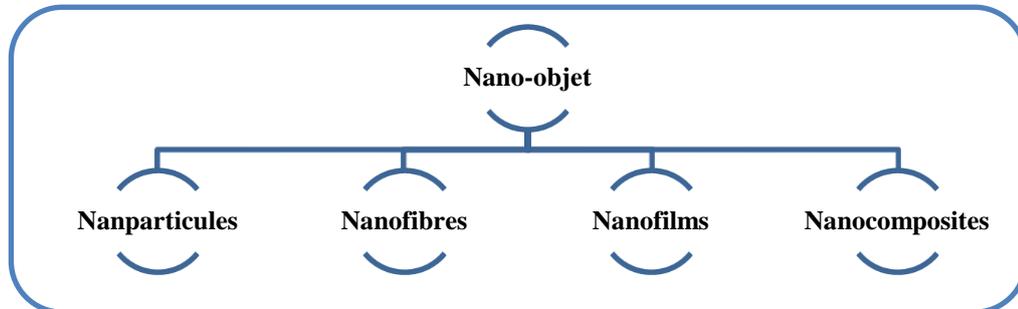


Figure I.2: Classification des nano-objets [05].

Les nano-objets peuvent être classés selon le nombre de dimensions possédées à l'échelle nanométrique, comme ci-dessous [05] :

- a- Nanopoudres** (Trois dimensions nanométriques 3D) : Nanoparticules plus ou moins sphériques.
- b- Nanofibres** (Deux dimensions nanométriques 2D) : Nanotube, nanofilament ou nanobâtonnet. La longueur supérieure à 100 nm est en général comprise entre 500 nm et 10 μm et le rapport de cette longueur sur le diamètre à l'échelle nanométrique est supérieur à 3D.
- c- Nanofilms** (Une dimension nanométrique 1D) : Revêtement de surface d'épaisseur de quelques nanomètres.
- d- Nanomatériaux** (Aucune dimension nanométrique 0D) : Matériau possédant une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique comme les matériaux nanoporeux avec des pores et les nanocomposites constitués de nano-objets de dimension inférieure, ou les solides nanocristallins contenant des nanocristaux [05].

Les nano-objets sont donc classés selon la Figure I.3 ci-dessous :

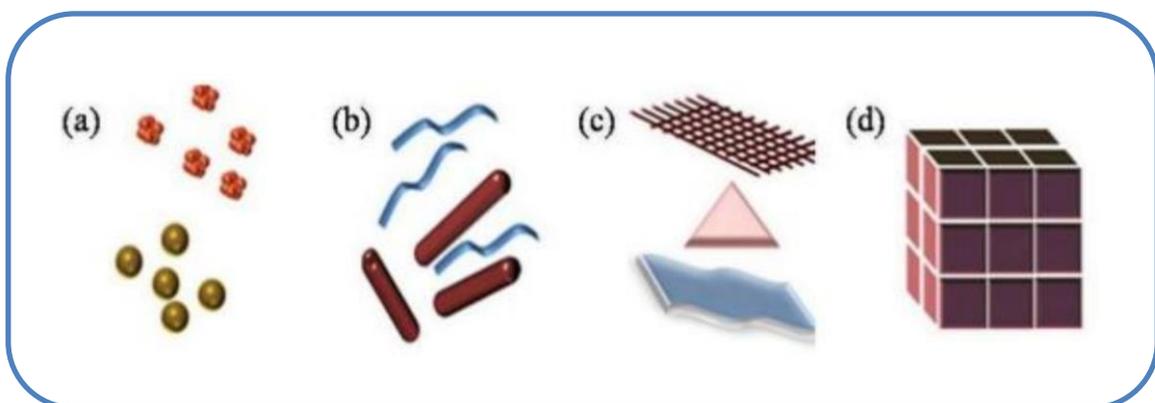


Figure I.3 : Classification des nano-objets : (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D et (d) 0D [06].

I.5 Les nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [07].

I.5.1 Où trouve-t-on les nanoparticules ?

Les nanoparticules, des particules nouvelles, oui mais pas toutes ! En effet, certaines sont émises depuis longtemps même si nous ne le réalisons pas. Les particules de taille nanométriques constituent une grande partie de l'aérosol atmosphérique, elles sont le résultat de combustions naturelles comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêt, mais aussi les aérosols marins. Elles peuvent aussi être générées par l'homme, on retrouve ces particules ultras fines principalement dans les fumées industrielles, la combustion de chauffage et les gaz d'échappement. Enfin elles peuvent provenir de nanomatériaux manufacturés qui sont fabriqués dans le cadre d'un processus Industriel et qui font l'objet de nombreuses recherches technologiques [08].

I.5.2 Les types des nanoparticules

Une nanoparticule peut être organique ou inorganique. Pour résumer, il existe [09] :

- Les naturelles (ex : résultant essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère).
- Les sous-produits (ex : provenant d'une soudure ou de la combustion du diesel).
- Les traditionnelles (ex : oxyde de titane, silice, noir de carbone...).
- Les synthétiques (ex : les nanotubes, les fullerènes...).

I.5.3 Les propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont des propriétés très différentes de celles des autres matériaux. Elles leurs sont spécifiques, et nous permettent de les classer. Les principales propriétés des nanomatériaux sont : Les propriétés physiques et les propriétés chimiques [10].

I.5.3.1 Les propriétés physiques

Les propriétés physiques importantes sont incluses dans des propriétés électriques, optiques magnétiques et mécaniques [10].

Le Tableau I.1 énumère quelques propriétés pertinentes des nanoparticules :

Tableau I.1 : Evolution des propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique [10].

Propriétés	Exemple
Catalytique	Efficacité catalytique élevée due au rapport surface/volume élevé.
Electronique	Augmentation de la conductivité électrique des céramiques et des nanocomposites magnétiques, Augmentation de la résistance électrique des métaux.
Magnétique	Augmentation de la coercivité magnétique, comportement super-paramagnétique.
Mécanique	Augmentation de la dureté et la solidité des métaux et des alliages, de la ductilité et de la superplasticité des céramiques.
Optique	Changement spectral de l'absorption optique et des propriétés fluorescentes, augmentation de l'efficacité quantique des cristaux semi-conducteurs.

I.5.3.2 Les propriétés chimiques

Un nanomatériau est formé d'au moins un groupe d'atomes, souvent un groupe de molécules. Il s'ensuit que tous les types de liaison qui sont importants en chimie sont également importants en nanoscience. Ils sont généralement classés comme suit [11] :

- **Liaison intramoléculaire** (Interactions chimiques): ce sont des liaisons qui impliquent des changements dans la structure chimique des molécules et comprennent des liaisons ioniques, covalentes et métalliques.
- **Liaison intermoléculaire** (Interaction physique): ce sont des liaisons qui n'impliquent pas de changements dans la structure chimique des molécules et qui incluent les interactions ion-ion et ion-dipôle; les interactions de Van der Waals; des liaisons hydrogène; les interactions hydrophobes; forces répulsives (telles que les répulsions stériques).

I.6 Comment les nanoparticules sont-elles fabriquées ?

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches. Ils peuvent être obtenus par une approche ascendante (Bottom-up), un assemblage atome par atome, ou par une approche descendante (Top-down), une déstructuration d'un matériau massif par attaque physique ou chimique [12].

Ces deux approches regroupent à l'échelle industrielle peuvent être séparés en cinq (05) grands types de production selon les procédés physiques, chimiques et mécaniques utilisés [13] :

- 1- Les procédés physiques par évaporation/condensation en phase gazeuse basés sur une nucléation de vapeur sursaturée suivie d'une croissance de particules par condensation, coagulation et capture. Ils regroupent entre autres : la pyrolyse laser, la pyrolyse de flamme, l'évaporation à haute température et les synthèses dans un plasma (plasma de micro-ondes, plasma thermique).
- 2- Les dépôts physiques en phase vapeur (PPV).
- 3- Les procédés chimiques par réactions et précipitations en milieu liquide et en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes), les procédés sol-gel (la plupart des polymères) en microémulsion (le solvant permet la formation de micelle encapsulées où va se produire la polymérisation en chaîne), les fluides supercritiques avec réaction chimique.
- 4- Les dépôts chimiques en phase vapeur (CPV).
- 5- Les procédés mécaniques par attrition (torsion, friction, laminage) qui consistent en une réduction mécanique de la taille du matériau à l'aide de frottements et d'impacts à haute énergie. Les procédés 1, 2, 3 et 4 sont des approches ascendantes et le procédé 5 est une approche descendante.

Ces deux approches sont représentées dans la Figure I.4.

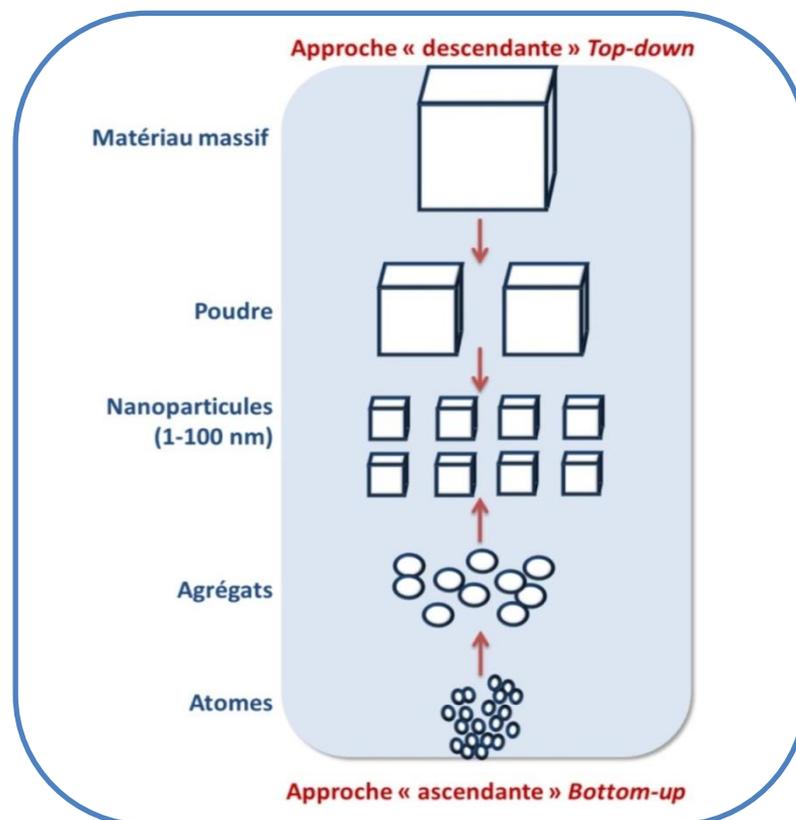


Figure I.4 : L'approche d'élaboration des nano-objets manufacturés [14].

I.7 Les applications industrielles et les domaines de l'utilisation des nanoparticules

Les domaines de l'application des nanotechnologies sont nombreux, les chercheurs seront capables de développer des structures inexistantes dans la nature, au-delà de ce que la chimie peut nous offrir [15].

Comme représenté dans le Tableau I.2 les divers domaines d'application selon les propriétés recherchées dans ces secteurs d'activités :

Tableau I.2 : Applications visées par l'utilisation des nanomatériaux [15].

Secteur	Application visées
Industries chimiques	Développement de : céramique, poudre catalyseur, fils plus léger et résistance, les peinture les vitres, vêtements, isolation thermique, anticorrosion.
Electronique	Matériau isolant, polissage de wafer et disque durs, polymère nanostructure pour électronique souple.
Automobile	Revêtement auto lubrifiant, anti rayure et anticorrosion pneu vert, pot catalytique, vitrage autonettoyant hydrophobe, athermique.
Environnement	Traitement de pollutions, traitement de l'eau potable.
Energie	Amélioration de système de production et d'utilisation de l'énergie, stockage d'hydrogène, production des batteries et de cellules de combustion.
Cosmétique	Anti UV, anti bactérie, anti vieillissent.
Santé, Pharmacie	Délivrance ciblé de médicaments, réparation et implants.
Agroalimentaire	Revêtement imperméable, membrane pour traitement de liquide alimentaire, marquage pour traçabilité.

I.8 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre un aperçu sur la nanotechnologie et les nanoparticules, nous avons vu aussi que la diminution de la taille des particules entraîne des modifications importantes de plusieurs propriétés par rapport à leurs homologues massifs à cause de la forte proportion des atomes à la surface et la réduction de taille.

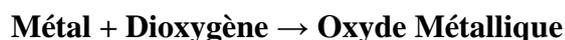
Références bibliographiques du chapitre I

- [01] M.C. Roco , W. Bainbridge « Les nanomatériaux, au cœur de la galaxie nano », Hitachi Research Institute, Personal Communication” « Societal implications of nanoscience and nanotechnology », National Science Foundation, février 2004, page 2.
- [02] D. Belfennache, Thèse Elaboration et etude de nanoparticules Au/TiO₂ ET Ag/TiO₂ par Université Mentouri de Constantine, page 4 ,6.
- [03] M .Benariba « Élaboration de nanostructures », Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2008.
- [04] S. Moison « Nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2006.
- [05] L. Song « Structural design, characterization, and property investigation of iron oxide nanoparticles with visible light photoactivity », Thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine-Metz et Northeastern, 2009.
- [06] V. Pokropivny, R. Lohmus, I. Hussainova et A. Pokropivny ; « Introduction to nanomaterials and nanotechnology, University of Tartu Institute of Physics», 2007, page 17,18.
- [07] J. Minker « Les nanoparticules et leurs déchets », Projet de recherche, Laboratoire de génie chimique de l'Ensiacét, 2013.
- [08] M. Benariba « Élaboration de nano structures», Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2008.
- [09] F. Monfort, J. Lecomte « Les applications des nanotechnologies », Revue Sirris driving industry by technology 2 Bruxelles, Janvier 2008.
- [10] A. Hadjdj, Thèse Doctorat « Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques », 2014, page 70.
- [11] S. Deckers «Effets biologiques de nanoparticules manufactures: influence de leurs caractéristiques», Thèse de doctorat, Institut des Sciences et Industries du vivant et de l'environnement, 2008.
- [12] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, B. Soucy «Les nanoparticules de synthèse, Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST», Rapport – 646, Université de Montréal, 2010.
- [13] D. Ung « Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés », Thèse de Doctorat, Université Paris 7, (2005).
- [14] I. Khan, « Nanoparticles : Properties, applications and toxicities », Center of Research Excellence in Nanotechnology (CENT), King Fahd University of Petroleum and Minerals (KFUPM), Saudi Arabi, 2017, page3.
- [15] A. Kurtz, « internalisation cellulaire et effets biologiques de nanoparticules fluorescentes de silice », Thèse Doctorat ; Université de Mines, 2014, page 22.

II.1 Introduction

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire, il est malléable et ductiles, il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation des oxydes et des hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [01].

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



II.2 Les oxydes métalliques

II.2.1 Définition d'un oxyde métallique

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_xM_yO_z$), où M est le symbole chimique de l'atome de métal considéré, (O) le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles [02].

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , Alumine.
- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Cuivre : CuO , Oxyde de Cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , Oxyde de Fer III.

II.2.2 Les types des oxydes métalliques

Il existe deux grandes familles des oxydes métalliques :

- La première concerne les types **p** (conductions par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air.
- La seconde famille regroupe les types **n** (conductions par électrons). Ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption [02].

Tableau II.1 : La liste des principaux oxydes métalliques [02].

Oxyde métallique de type (n)	Oxyde métallique de type (p)
SnO_2 , WO_3 , ZnO , TiO_2 , InO_2 , Ta_2O_5 ...	NiO , PdO , La_2O_3 , TeO_2 , Ag_2O , $BaTiO_3$, CuO

II.2.3 Les oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories :

- Les oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 .
- Les oxydes métalliques complexes ou mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO_3 , CaTiO_3 , Mg_2SiO_4 ,... [03].

II.2.4 Les propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous nous intéressons dans l'équipe (TiO_2 , ZnO ...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption- désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité. Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt [04].

La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisées comme la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes [04].

II.2.5 Les applications des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie [05].

Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrons jamais être en mesure de citer tous ces systèmes [05].

II.3 Généralités sur les oxydes de cuivre

Ils existent deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cu_2O) et à l'état d'oxydation II (CuO). Les deux matériaux sont deux semi-conducteurs de type p avec une bande interdite 1,2 eV pour le Cu_2O et 2,09 eV pour CuO [06].

II.3.1 L'oxyde cuivreux Cu_2O

II.3.1.1 Définition de l'oxyde cuivreux

L'oxyde de cuivre (I), ou oxyde cuivreux est un composé du cuivre et de l'oxygène, de formule chimique Cu_2O . C'est un solide rouge, il existe sous forme naturelle la cuprite.

Le cuivre s'oxyde en Cu_2O sous air entre 170 et 200 °C, la phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [07].



Figure II.1 : L'oxyde cuivreux Cu_2O [07].

II.3.1.2 La propriété structurale du Cu_2O

L'oxyde cuivreux Cu_2O a une structure cubique assez simple (Figure II.2). Il peut être décrit Comme une cellule cubique avec une constante de réseau $a = 0.427 \text{ nm}$, dont les atomes d'oxygène sont aux angles. Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre [08].

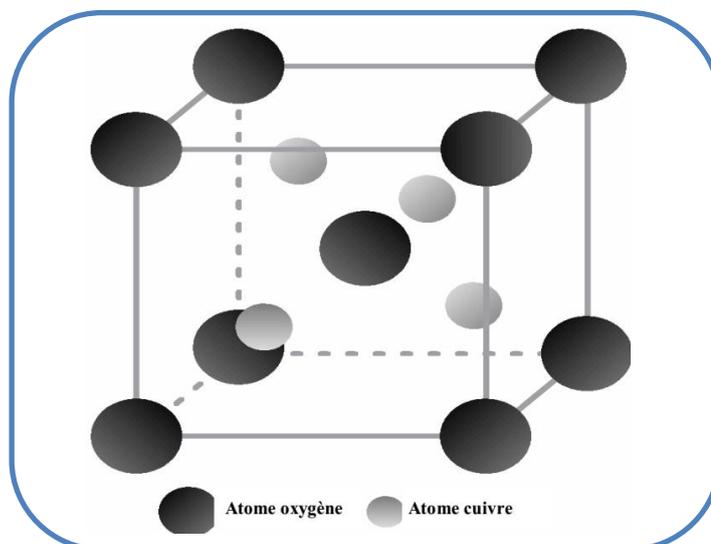


Figure II.2 : La structure cristalline de Cu_2O [08].

II.3.1.3 Les propriétés physiques de l'oxyde cuivreux Cu₂O

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de 6,0 g.cm⁻³. Il a un point de fusion de 1235° C et ne se dissout pas dans l'eau. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, Cu₂O est un semi-conducteur de type p. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1,9~ 2,1 eV et peut être préparé par oxydation thermique, par oxydation anodique, dépôt par pulvérisation et par déposition électrochimique. Les propriétés électriques de l'oxyde cuivreux varient considérablement avec les méthodes de préparation, qui résultent de la grande variation de la résistivité [09]. D'autres propriétés physiques du Cu₂O sont données dans le Tableau II.2 suivant:

Tableau II.2 : Les propriétés physiques de Cu₂O [08].

Densité	6.0
Masse moléculaire	143.092 g.mol ⁻¹
Constantes de réseau à température ambiante	4.27 Å
Point de fusion	1235 °C
Permittivité relative	7.5
Masse de la bande de conduction	0.98
Masse de la bande de Valence	0.58
Longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å
Longueur de la liaison O-O	3.68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Énergie de bande interdite à T ^o _{amb} (E _g)	2.09 eV

II.3.1.5 Les applications de l'oxyde cuivreux Cu₂O

Les applications de Cu₂O sont principalement la photovoltaïque et l'électronique. La bande interdite de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photothermie et les photo-électrodes dans les cellules solaires. Elles concernent divers domaines de la technologie grâce à son inertie chimique et une excellente stabilité, son faible coût de production, de bonnes propriétés électriques [10].

II.3.2 L'oxyde cuivrique CuO

II.3.2.1 Définition de l'oxyde cuivrique

L'oxyde cuivrique est un composé du cuivre et de l'oxygène, de formule chimique CuO (le cuivre y est à son état d'oxydation +2). C'est un solide noir de structure ionique, qui fond vers 1200 °C en dégageant un peu d'oxygène, il existe sous forme naturelle la ténorite [11].

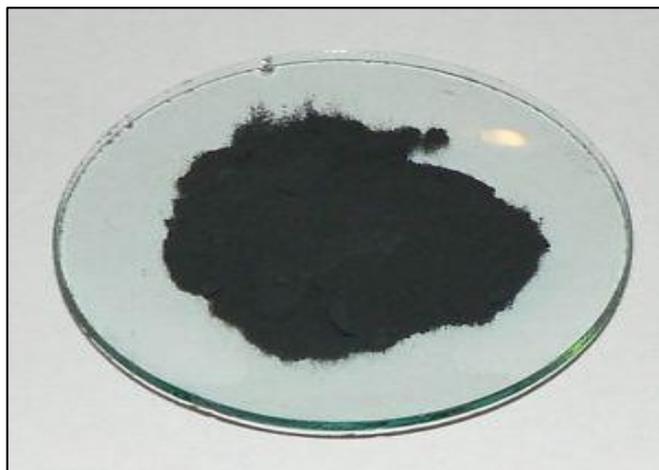


Figure II.3 : L'oxyde cuivrique CuO [10].

II.3.2.2 La propriété structurale du CuO

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules de CuO. Ces constantes de réseau sont (Figure II.4) :

$$a = 0,47 \text{ nm}, b = 0,34 \text{ nm}, c = 0,51 \text{ nm} \text{ et } \beta = 99,54^\circ$$

Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [12].

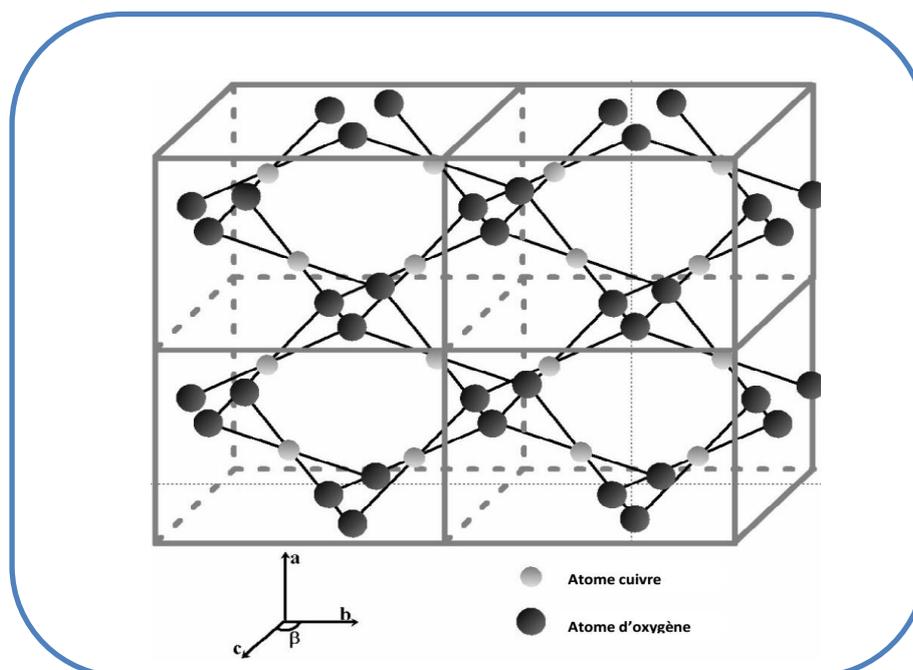


Figure II.4 : La structure cristalline de CuO [13].

II.3.2.3 Les propriétés physiques de l'oxyde cuivrique CuO

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de $6,4 \text{ g.cm}^{-3}$. Il dispose également d'un point de fusion élevé (1330° C) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1,4 eV à 1,9 eV) [14,15].

Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [15]. D'autres propriétés physiques CuO sont indiquées dans le Tableau II.3 suivant :

Tableau II.3 : Les propriétés physiques de CuO [13].

Densité	6.4
Masse moléculaire	79.55 g.mol^{-1}
Constantes de réseau à T_{amb}°	$a = 4.69 \text{ \AA}, b = 3.42 \text{ \AA}, c = 5.13 \text{ \AA}, \beta = 99.54^\circ$
Point de fusion	1134°C
Permittivité relative	12.0
Masse de la bande de Conduction	0.16-0.46 me
Masse de la bande de Valence	0.54-3.7 me
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 \AA
Longueur de la liaison O-O	2.62 \AA
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 \AA
Énergie de bande interdite à T_{amb}° (E_g)	1.2 eV

II.3.2.4 Les applications de l'oxyde de cuivrique CuO

Le développement important d'appareils électroniques, la multiplication de leurs fonctionnalités et leur miniaturisation explique l'intérêt croissant porté au micro sources d'énergie parmi lesquelles figurent les micros batteries au lithium , Les applications de CuO sont principalement envisagées pour les microbatteries sont nombreuses, telles que l'alimentation de systèmes permettant le stockage de données, l'alimentation des étiquettes dites intelligentes, la sécurisation des cartes à puce, l'alimentation de microcapteurs autonomes ,de plus, les microbatteries sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent être envisagés pour certaines applications (suivi de colis, alimentation d'horloge à temps réel,...) [16].

II.4 Généralités sur les semi-conducteurs

II.4.1 Qu'est-ce qu'un semi-conducteur ?

Le semi-conducteur se situe entre les métaux conducteurs et les isolants est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants ; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux. Ils sont caractérisés par trois principales bandes, la bande de conduction des électrons, la bande interdite de largeur E_g appelée aussi « gap » et la bande de valence [17].

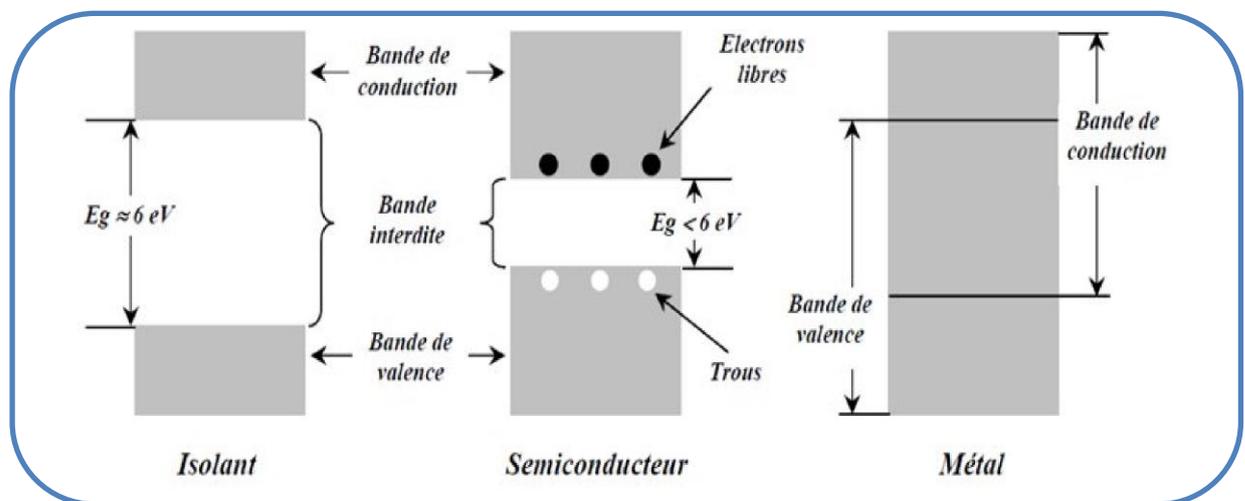


Figure II.5 : Structure en bandes d'énergie des matériaux [18].

Ces matériaux semi-conducteurs sont caractérisés aussi par une résistivité qui varie entre 10^{-3} et $10^{+4} \Omega \cdot \text{cm}$ et d'une énergie du gap comprise entre 1 et 6 eV, avec une bande de valence presque pleine et la bande de conduction presque vide. Après excitation, un électron peut acquérir une énergie suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, un trou est alors généré dans la bande de valence donc une paire électron-trou est créée « c'est l'exciton ».

II.4.2 Les différents types des semi-conducteurs

Il existe deux types de semi-conducteurs [19] :

- a- Les semi-conducteurs intrinsèques, sont des semi-conducteurs très purs. Ils se comportent comme des isolants à $T = 0^\circ \text{ K}$ et leur conductivité augmente avec la température (conducteur).
- b- Les semi-conducteurs extrinsèques de type n ou p avec des atomes d'impuretés, possédant des défauts électroniques. Ces défauts sont dus à la présence d'un excès d'électrons dans la bande de conduction et des trous électroniques dans la bande de valence.

II.4.3 La conductivité électrique d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur pur les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libre pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés «trous» ou «lacunes» participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière [20].

II.4.4 L'électrochimie des semi-conducteurs

La naissance de l'électrochimie des semi-conducteurs en tant que nouvelle branche de l'électrochimie est due à deux principaux facteurs :

Premièrement, le nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode s'effectuent, de fait, sur une surface présentant des propriétés semi-conductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matériaux de ce genre. La mise en évidence du mécanisme de ces réactions et la conduite de ces processus ne deviennent possible qu'à condition d'une étude électrochimique des semi-conducteurs [21].

Deuxièmement, dans la technique même de fabrication de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques et les piles solaires...etc., un rôle important qui revient à des phénomènes qui sont électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs, la déposition de minces couches de métal sur la surface des semi-conducteurs [21].

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique liée à notre sujet sur les oxydes métalliques en général, en particulier les nanostructures d'oxydes de cuivre et leurs intérêts dans le domaine pratique. En s'appuyant sur les informations, les aspects théoriques liés aux liés à l'électrochimie des semi-conducteurs ont été également largement évoqués afin de nous permettre de fait les travaux pratiques.

Références bibliographiques du chapitre II

- [01] A. M. Wrobel, I. Blaszczyk-Lezak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, T. Aoki and J. Kulpinski «Hard and High-Temperature-Resistant Silicon Carbonitride Coatings Based on N-Silyl-Substituted Cyclodisilazane Rings » Electrochemical Society 155 (2008), 66-76 page.
- [02] N. Touka, Thèses doctorat « Dispersion des nanocristaux semi-conducteurs dans des matrices à large bande interdite », université de Constantine 1, 2014, 106 page.
- [03] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ particulaire, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2009.
- [04] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang « CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications » Progress in Materials Science 60 (2014) 208–337.
- [05] M. Bakou, Thèse Magistère « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborés par spray ultrasonique », 2010,, page 157.
- [06] R. Behera, G.S. Roy. "Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR". Researcher 2012; 4(12):26-29. ISSN: 1553-9865.
- [07] P. Korzhavyi, B.Johansson « Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation » Technical Report SKB TR-11-08, Institute royale de technologie de suède, 2011.
- [08] A. Chapelle « Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂ » Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, France, 2012.
- [09] J.K. Rajput, P. Arora, G. Kaur, M. Kaur « Cu₂O heterogeneous nanocatalyst : Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds» Ultrasonics Sonochemistry 26 (2015) 229–240 page
- [10] T. Imloul, Thèse de doctorat «Elaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par électrodéposition », Université de Bejaia, (2017) 157 page.
- [11] Y. Ohya, S. Ito, T. Ban and Y.Takahashi (2000) Preparation of CuO thin films and their electrical conductivity. Eng. Mater, 181, 113-116.
- [12] M. Kidwai, S. Bhardwaj, R. Poddar. (2010), C-Arylation reactions catalyzed by CuO nanoparticles under ligand free conditions, Beilstein Journal of Organic Chemistry 2010, 1-6, Hydrogen storage ability, journal of nanomaterials vol 2011, 43916, page 6.
- [13] C.M. Shen, Z.X. Zhang, J.X. Gong and T. Yu. (2009) Multifunctional CuO nanowires devices: p-type field effect transistors and selective CO gas sen-sors Nanotechnology.
- [14] G. Amin « ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications” institute de Technologie (ITN), Sweden, 2012.
- [15] Y. Nan, A. Chang et al, the toxic effects and mechanics of CuO and ZnO nanoparticles materials 2012,2850-2871.
- [16] S. Belatrach, Thèses Doctorat « caractérisation des dispositifs dans les technologies MOS avancées », Université de Boumerdes, 2013, page 14.

[17] A. Cheurfa, Thèses magistère « Electrodeposition des couches minces de ZnO : Application en réduction de l'eau oxygénée », Université de Bejaia, 2015, 97 page.

[19] F. Serdouk, Thèses Doctorat « Etude des propriétés électroniques des semi-conducteurs amorphes par les photo-courants transitoires », Université de Annaba, 2015 114 page .

[18] Z. Li, S. Yan, H. Fan « Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by microwave irradiation for liquid phase methanol synthesis» Fuel 106 (2013) 178–186.

[20] N. Touka, Thèses Doctorat « Dispersion des nanocristaux semi-conducteurs dans des matrices à large bande interdite », université de Constantine 1, 2014, 106 pages.

[21] N. Ikrelf, Thèses Doctorat « Etude du transport Electroniques dans les polymères conducteur et les matériaux organiques », Université d'Oran 2011 ,124 p.

III.1 Introduction

La plupart des solvants organiques sont toxiques et certains sont inflammables et dangereux à transporter et à manipuler. Les chimistes recherchent des solvants de remplacement, qui seraient aussi efficaces que les solvants organiques, et qui n'en auraient pas les mêmes inconvénients. Ils ont découvert une nouvelle classe de solvants, moins polluants et moins volatils qui s'appelle « les liquides ioniques » [01].

III.2 Généralité sur les liquides Ioniques

III.2.1 Qu'est-ce que les liquides ioniques ?

Les liquides ioniques (LIs) sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « liquides ioniques à température ambiante » et 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 [02].

Les liquides ioniques sont constitués d'un cation souvent organique et un anion organique ou inorganique, généralement les cations sont volumineux et dissymétriques, les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, mais de nombreux liquides ioniques sont à base de systèmes hétéro-aromatiques comme alkylpyridiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone [03].

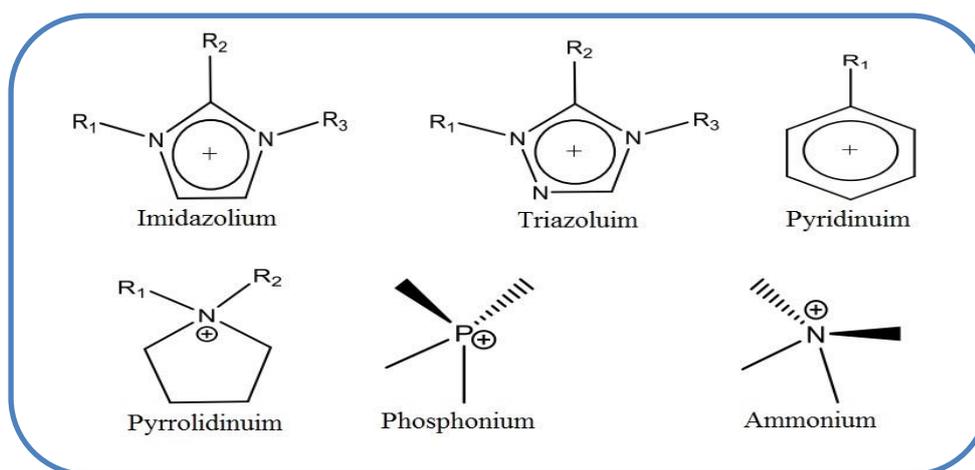


Figure III.1 : Schéma représentatif des cations des liquides ioniques [03].

Par contre la plupart des anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme (F⁻), (Cl⁻), (I⁻) et (Br⁻) ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme : (BF₄⁻), (PF₆⁻), (SCN⁻), (SO₄²⁻), (NO₃⁻), on trouve aussi les anions organiques comme : (CF₃SO₃⁻), (C₄F₉SO₃⁻), (CH₃SO₄⁻), (C₆H₅SO₃⁻) [04].

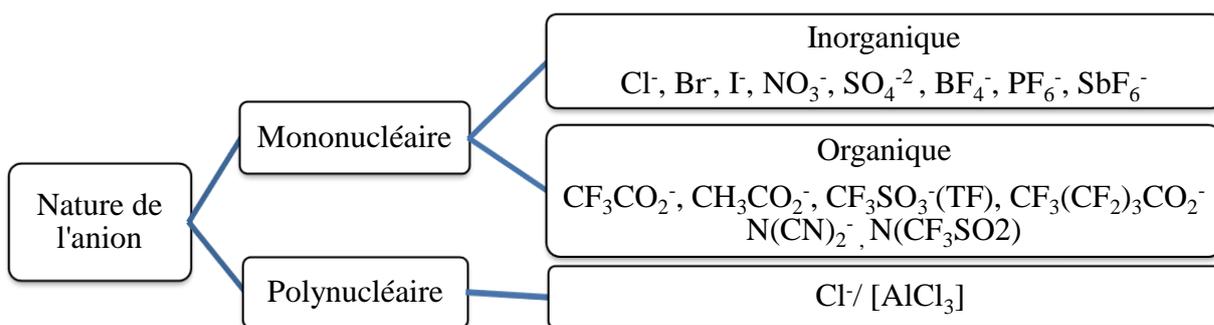


Figure III.2 : Schéma représentatif de quelques exemples des anions [04].

Les liquides ioniques sont regroupés en trois familles [03,04] :

- Les liquides ioniques de 1^{ère} génération sont caractérisés par la nature de leurs anions qui sont des chloroaluminates, en général les liquides ioniques à anion-halogénure (ex : AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- ...).
- Les liquides ioniques de 2^{ème} génération appelés également liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau, ils possèdent des anions qui sont inorganiques ou organiques (ex : Cl^- , Br^- , BF_4^- ...).
- Les liquide ionique de 3^{ème} génération ou a tache spécifique caractérisés par le fait que le cation et/ou l'anion comportent un groupe fonctionnel (ex : OH, NH_2 , Ether couronne ...).

III.2.2 La nomenclature et l'acronyme des liquides ioniques

La nomenclature pour représenter les liquides ioniques essentiellement à base de cations imidazolium utilisés dans cette partie est détaillée sur la Figure III.3. Le cation imidazolium est noté par le suffixe « Im » et les substituants alkyle sur les azotes en positions 1 et 3 et notés de manière génériques R_1 et R_2 seront notées « M » pour méthyl, « E » pour éthyl, « B » pour butyl ...etc., de telle manière que le cation 1- butyl-3-méthylimidazolium sera dénoté « $[\text{BMIm}^+]$ » [05].

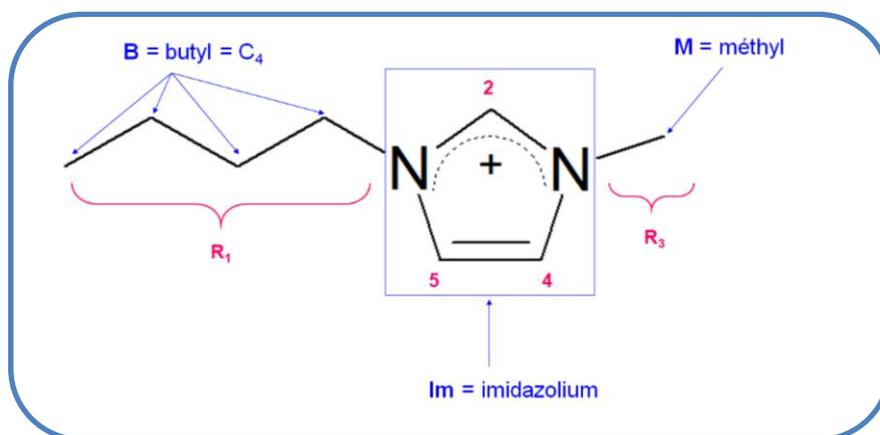


Figure III.3 : Schéma représentatif nomenclature utilisée pour le cation imidazolium et les substituants alkyle R_1 , R_2 portés par les azotes en positions 1 et 3 [05].

III.2.3 Les propriétés des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques et électrochimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur. Les premiers travaux sur les propriétés des liquides ioniques purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés électrochimiques. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés [06].

III.2.3.1 Propriétés physico-chimiques

◆ Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement des liquides incolores avec une grande viscosité. Cette dernière est déterminée par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par leur force d'interaction de Van der Waals. La viscosité des liquides ioniques est plus élevée que celle des solvants moléculaires. Elle augmente avec la longueur des chaînes des cations, et peut être diminuée en augmentant légèrement la température ou bien en ajoutant de faibles quantités de co-solvant organiques [07].

◆ Densité

La majorité des LIs sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Dans le cas des liquides ionique alkylimidazolium, les densités diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion $\text{Cl}^- < \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{CO}^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$. Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. La présence d'impuretés comme l'eau ou les ions halogénures entraîne une diminution de la densité [08].

◆ 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°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. La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence

sur leur point de fusion. Il apparait, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques [09].

◆ Solubilité

Les liquides ioniques possèdent un grand pouvoir solvates, qui leur permet de solubiliser une large gamme de composés organiques, inorganiques et également organométalliques, et sont liquides dans une large gamme de température. Ces deux dernières propriétés permettent de les envisager facilement comme solvants de réaction. Plusieurs liquides ioniques sont non miscibles à l'eau selon la nature de l'anion, les sels hydrophiles $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$, $[\text{BMIM}^+][\text{CF}_3\text{COO}^-]$, $[\text{BMIM}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ et $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ sont très solubles dans l'eau par contre les sels ioniques avec le même cation mais les anions hydrophobes tel que $[\text{PF}_6^-]$ et $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2^-$ à 20°C forment un mélange biphasique [10].

◆ Volatilité

Les liquides ioniques sont des solvants dont la pression de vapeur saturante est négligeable à température ambiante. Cela permet de les recycler facilement en distillant les autres produits directement à partir du mélange.

Cependant cette pression de vapeur saturante est négligeable, et non nulle. Ainsi, dans certains cas précis, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très faible pression et très haute température. Ces cas sont extrêmement rares et la majorité des liquides ioniques se dégradent au chauffage avant de pouvoir être distillé [11].

◆ Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation des liquides ioniques est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décompositions supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C [12]. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition [13].

III.2.3.2 Propriété électrochimique des liquides ioniques

◆ Conductivité

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1} . Elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique. D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [14] :

Imidazolium > Sulfonium > Ammonium > Pyridinium.

◆ Stabilité électrochimique

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3V et 5,4V et peuvent atteindre 6V pour des tétraalkylammoniums, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazolium. Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion [15].

III.3 La synthèse des liquides ioniques

Ces dix dernières années connaissent une croissance importante du nombre de liquides ioniques synthétisés. Cependant, ils sont constitués pour la plupart d'un cation imidazolium, d'autres sont des sels de phosphonium ou de sulfonium mais leurs synthèses sont semblables.

La synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes [16] :

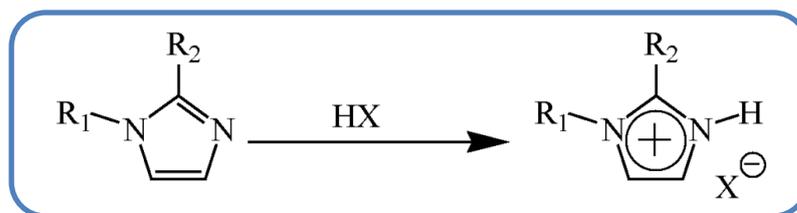
- La première est une réaction de quaternisation afin d'obtenir le cation souhaité.
- La seconde, est une réaction d'échange d'anions.

III.3.1 La synthèse des liquides ioniques d'imidazolium

III.3.1.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole

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

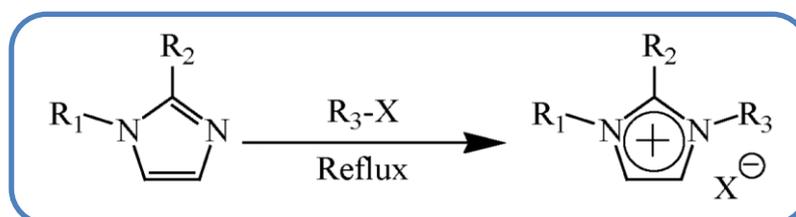
◆ La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazolium désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazolium alkylé en position 3 [17].



R_1 et R_2 = alkyl, H

X = Cl, NO_3 , BF_4 , PF_6^-

♦ La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazolium correspondants. 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 chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes, des ultrasons ou en opérant sous pression [17].



R_1 , R_2 et R_3 = alkyl

X = Cl, Br, I

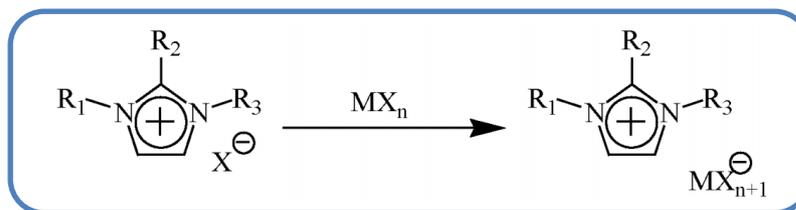
La réactivité des halogénures d'alcanes croit dans l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant 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 [17].

En fin de réaction, on procède à une décantation afin 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 préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [17].

III.3.1.2 Réaction d'échange de l'anion

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

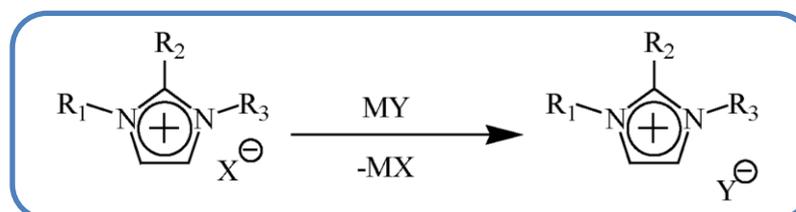
♦ Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre ion métallique [18].



$M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn$

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 [18].



$MY = LiNTf_2, NaOTf, NaPF_6, NaBF_4$

Cette réaction conduit au liquide ionique avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du liquide ionique. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du liquide ionique [18].

III.3.2 La purification et la pureté des liquides ioniques

La pureté des est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI. Comme les liquides ioniques sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [19].

III.4 Les applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées.

Les liquides ioniques interviennent dans les processus de séparation, dans la synthèse des nano-objets comme les nano-fils d'argent, dans le stockage de l'hydrogène, dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones, et finalement en pharmaceutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes [20].

La Figure III.4 représente quelques exemples des applications des liquides ioniques dans les différents domaines :

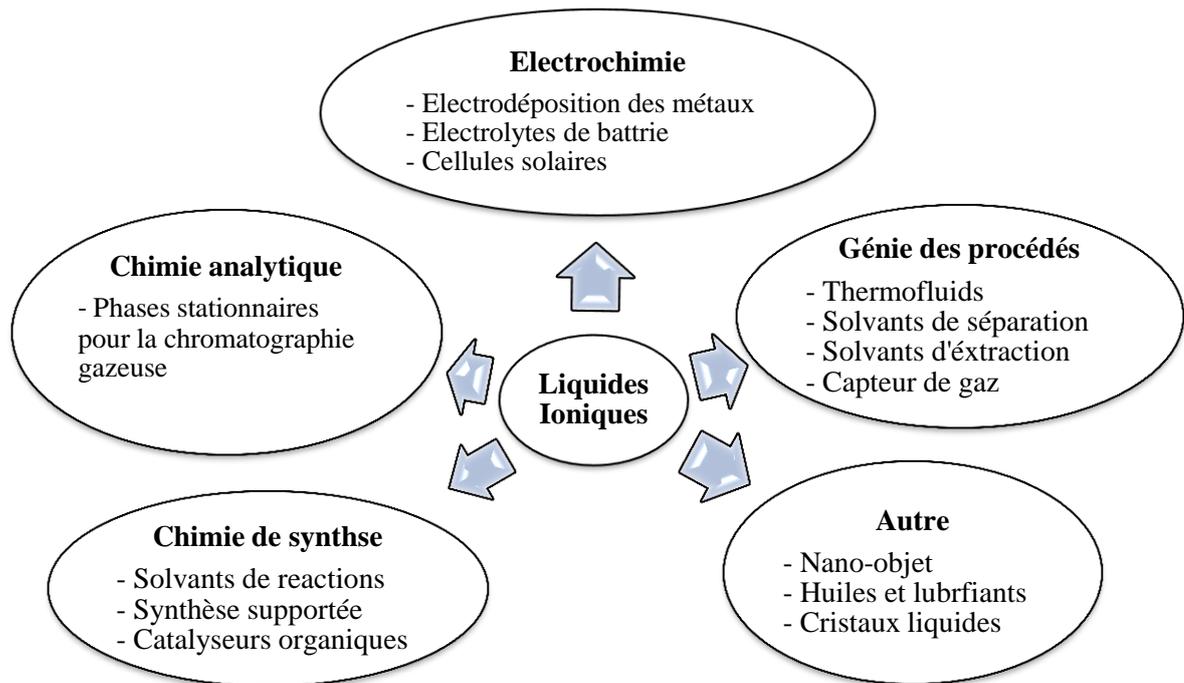


Figure III.4 : Les applications des liquides ioniques [20].

III.5 Conclusion

À partir de ce chapitre nous avons conclu que les liquides ioniques sont une nouvelle classe d'électrolytes qui fait partie de la famille des sels fondus. Cette étude bibliographique a souligné les avantages des liquides ioniques, ses applications dans les différents domaines et leurs propriétés (physiques, chimiques et électrochimiques). Ces 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 de publications les concernant paraissant dans les revues scientifiques.

Références bibliographiques du chapitre III

- [01] G. Moutiers, I. Billard, « Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie », Techniques de l'Ingénieur, 2007.
- [02] M. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, et A. Vioux, « Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks », *Chemistry of materials*, vol. 18, no. 17, p. 3931–3936, 2006.
- [03] M. Anouti, P. Porion, C. Brigouleix, H. Galiano, D. Lemordant : « Transport properties in two pyrrolidinium-based protic ionic liquids as determined by conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements », *Fluid Phase Equilibria* 299 (2010) 229–237.
- [04] Y. Chaker, H. Ilikti, M. Debdab, T. Moumene, E.H Belarbi, A. Wadouachi, S. Bresson, (2016). Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1113, 182-190.
- [05] J. Kiefer, et al, (2007), Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate », *Applied Spectroscopy*, vol. 61, no 12, p.
- [06] L. Jing-fu, J.A. Jonsson, J. Gui-Bin, Application of ionic liquids in analytical chemistry, *Trends in Analytical chemistry*, 24(1), (2005), 1-74.
- [07] F. Kenta. S. Shiro, I. Shin-ichi, Liquid structure and conformation of a low viscosity ionic liquid, N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium bis (fluorosulfonyl) imide studied by high-energy X-ray scattering. *Journal of Molecular Liquids* 143 (2008) 64-69.
- [08] L.C. Tomé, M. Isik, C.S.R. Freire, D. Mecerreyes, I. Marrucho «New pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids with cyano counter-anions: High performance membrane materials for post-combustion CO₂ separation» *Membrane Science* 483 (2015) 155–165.
- [09] J.D. Holbrey, R. Wareing, (2001). A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chemistry*, 3(1), 33-36.
- [10] S. Wang, J, Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 1206–1214.
- [11] Sigma-Aldrich. Chemfiles Enabling Technologies Ionic Liquids. Available from www.sigmaaldrich.com/ionicliquids (accessed 2 October) 2009, 5, 6, 18.
- [12] P. Wasserscheid, Eds., *Ionic Liquids In Synthesis*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [13] W. Pitner, B. Jastorff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 9, (2007), 1170-1179.
- [14] N. Jain, A.Kumar, S. Chauhan, & S. M. S. Chauhan, (2005). Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61(5), 1015-1060.
- [15] G. Shen, (2007). Theoretical study on ionic liquid based on 1-ethyl-3-methylimidazolium cation and hexafluorophosphate. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16(4), 428-436.
- [16] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, second edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany. (2008). 357-360.

- [17] V. Namboodiri, R. S. Varma, An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves, *Tetrahedron Lett.*, 43, (2002), 5381-5383.
- [18] V. Lecocq, A. Graille, C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.M. Basset, D. Bouchu, B. Fenet, Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂, *New J. Chem.*, 29, (2005), 700-706.
- [19] A.P. Abbott, K.S. Ryder, U. Nig, Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 86, (2008), 196-204.
- [20] S. José, F. RojoRodr .Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 182–194.

IV.1 Introduction

Il a été montré, dans le chapitre précédent, que les liquides ioniques sont des solvants de choix pour mener à bien les objectifs préalablement fixés de la synthèse des nanoparticules. Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques utilisées, pour réaliser ce travail, la synthèse et la caractérisation des nanostructures des oxydes de cuivre.

IV.2 Techniques expérimentales**IV.2.1 La synthèse des nanoparticules des oxydes de cuivre en absence du liquide ionique****IV.2.1.1 La synthèse du Cu₂O**

Le Cu₂O avec une petite bande interdite d'environ 2 eV est un p-type semi-conducteur. Il est considéré comme prometteur matériel en électronique, conversion d'énergie solaire et catalyse. Selon Hu et al. Le conducteur le degré de poudre de cuivre-pâte dépend de la morphologie et taille du précurseur Cu₂O [1].

Des efforts variés ont également été consacrés à la préparation de Cu₂O avec diverses morphologies telles que cube, sphère, tubulaire, et octaèdre. Néanmoins, la majorité des approches utilise des techniques peu pratiques telles qu'irradiation par micro-ondes ou additif organique comme modificateur. Dans cette étude, la nanoparticule de Cu₂O était préparée en réduisant Cu (II) en milieu alcalin en utilisant l'acide ascorbique comme agent réducteur sans gabarit. L'influence de la concentration de NaOH sur la forme des nanoparticules de Cu₂O a été étudiée [2].

IV.2.1.1.1 Mode opératoire**Le choix des réactifs**

Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses sont cités dans le Tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses [3].

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire
Sulfate de cuivre hydraté	CuSO ₄ . 5H ₂ O	249.69 g.mol ⁻¹
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g.mol ⁻¹
Acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	176,12 g.mol ⁻¹
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,07 g.mol ⁻¹
Eau distillée	H ₂ O	18,02 g.mol ⁻¹
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08 g.mol ⁻¹



Figure IV.1 : Photographie représentatif de CuSO_4 et NaOH .

IV.2.1.1.2 Préparation des nanoparticules de l'oxyde cuivreux Cu_2O

Dans différentes séquences de l'expérience, les volumes de solutions CuSO_4 , NaOH et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ont été maintenus constants à 20 ml, 40 ml et 50 ml, respectivement.



Figure IV.2 : Photographie de la solution des NaOH , CuSO_4 et l'Acide Ascorbique.

La concentration de CuSO_4 et l'acide ascorbique est respectivement de 0,5 M et 0,1 M. Alors que la concentration de NaOH 1,5 M.

Premièrement, le précurseur a été préparé par déposer 40 ml de solution de NaOH et 20 ml de la solution de CuSO_4 sous agitation dans un bécher de 200 ml à la température ambiante.



Figure IV.3 : Photographie représentatif de l'agitation du CuSO_4 et NaOH.

Deuxièmement, 50 ml d'une solution d'acide ascorbique a été ajoutée au mélange en tombant à la surface de la précurseur solution sous agitation vigoureuse pour former un mélange stable de couleur rouge brique.



Figure IV.4 : Photographie représentatif de la formation du Cu_2O .

Troisièmement, les produits ont été recueillis par centrifugation, lavés cinq fois avec de l'eau distillée et trois fois avec éthanol.



Figure IV.5 : Photographie représentatif de la centrifugation du Cu_2O .

Enfinement le séchage de produit récupéré à 60 °C pendant 24 heures.



Figure IV.6 : Photographie représentatif du séchage par l'étuve.

Le mode opératoire suivi pour élaborer les nanoparticules est résumé dans l'organigramme représenté par la Figure IV.7 ci-dessus :

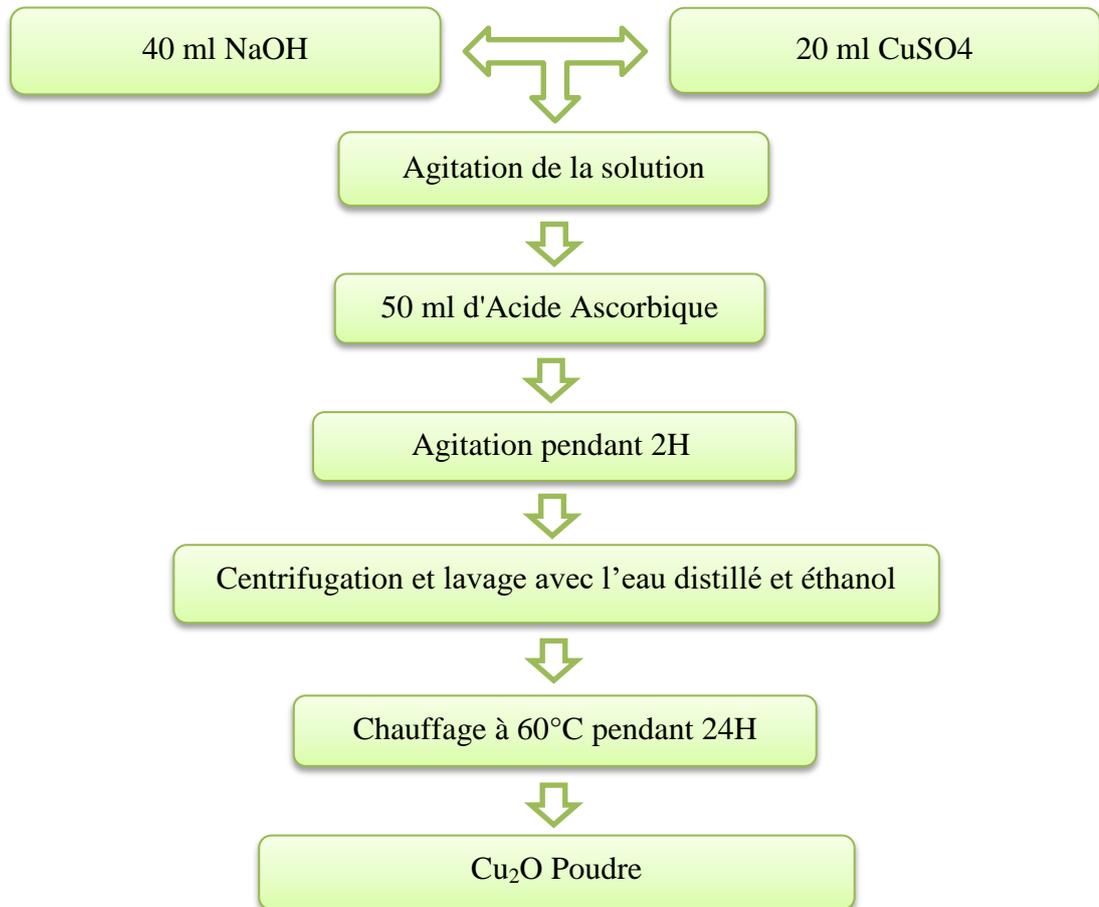


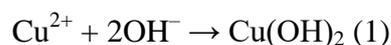
Figure IV.7 : Organigramme de la synthèse par voie hydrothermale du Cu₂O.

IV.2.1.1.3 La formation du Cu₂O

La formation de Cu₂O comme le montre sur la Figure IV.4, il y a un changement de couleur pendant la réaction. Il est évident que l'initiale solution CuSO₄ est bleue et NaOH transparente lorsque a été ajouté, la couleur de la réaction le mélange est devenue bleue foncée, la couleur caractéristique de Cu(OH)₂ [4].

Caractéristique de rouge brique la couleur de Cu₂O est apparue après que l'acide ascorbique déversé dans le mélange réactionnel. Dans ce processus, les ions Cu²⁺ sont réduits par l'acide ascorbique pour former des nanoparticules de Cu₂O.

Les réactions sont comme suit [5] :



La réaction finale devient :

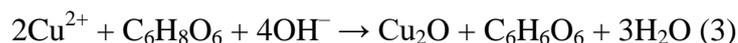


Figure IV.8 : Photographie représentatif de la poudre du Cu_2O .

IV.2.1.2 La synthèse du CuO

Les méthodes chimiques permet d'élaboré des grandes variétés des oxydes sous différents configurations (nanotube, films minces, fibres, poudres). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des films minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats. De plus des technologies de production de masse [06].

IV.2.1.2.1 Mode opératoire

Le choix des réactifs

Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses sont cités dans le Tableau IV.2 suivant :

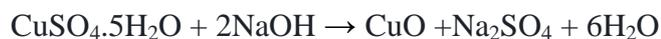
Tableau IV.2 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses [07].

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire
Sulfate de cuivre hydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$249.69 \text{ g.mol}^{-1}$
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g.mol^{-1}
Eau distillé	H_2O	18.02 g.mol^{-1}
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58.07 g.mol^{-1}

Le solvant utilisé est l'eau dés ionisée et l'acétone pour le nettoyage des outils d'élaboration.

IV.2.1.2.2 Préparation des nanoparticules de l'oxyde cuivrique CuO

Pour la préparation de l'oxyde cuivrique à grain nanométrique nous avons choisi cette méthode simple suivant la réaction [08] :



La réaction finale devient :



Dont les étapes sont :

♦ Nous avons choisi une solution aqueuse de volume bien défini (20 ml d'eau des ionisée) contenant un précurseur CuSO_4 d'une masse 2g, dans un verre nous faisons homogénéiser cette solution avec un agitateur magnétique à l'ambiante pendant 2 min à 3 min.

♦ Nous choisissons une deuxième solution de volume bien défini (200 ml d'eau des ionisée +8g de NaOH) on fait l'homogénéisation de même façons que la première solution.



Figure IV.9 : Photographie représentatif de la solution de CuSO_4 et NaOH .

♦ On fait l'addition des deux solutions aqueuses préparées précédemment et ont mis l'ensemble dans une plaque chauffante sous l'agitation magnétique à température de 100 °C pendant 1 heure, on remarque au début de chauffage une transformation de couleur très brève vers le noir. Après ce traitement thermique nous avons transféré la solution dans un verre pour le refroidissement et la précipitation, après nous avons filtré l'ensemble dans un autre verre.

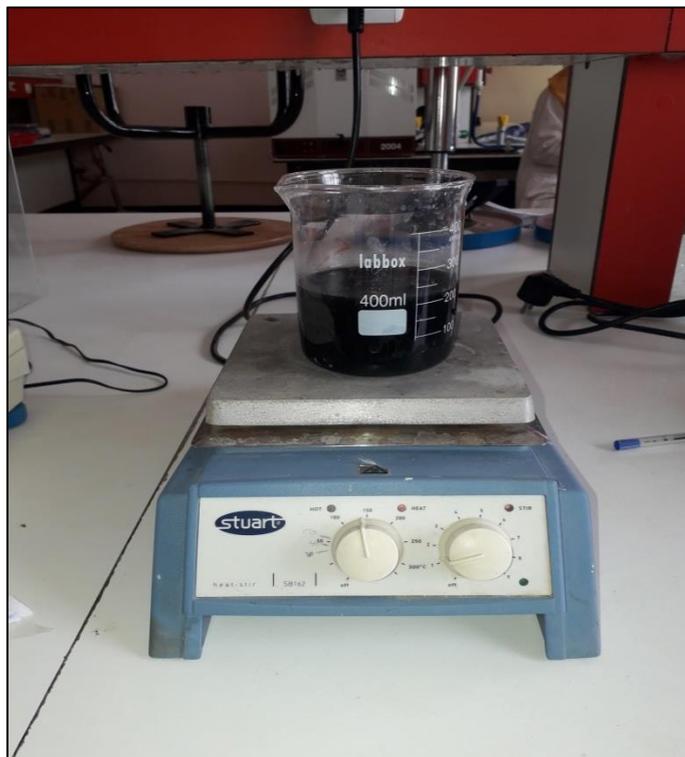


Figure IV.10 : Photographie représentatif de formation du CuO.

♦ Le séchage à 100 °C pendant 1 heure du matériau solide qui reste dans le papier filtre pour obtenir l'oxyde de cuivrique puis on fait le broyage pour obtenir CuO nanométrique.



Figure IV 11 : Photographie représentatif de la filtration et le séchage du CuO.

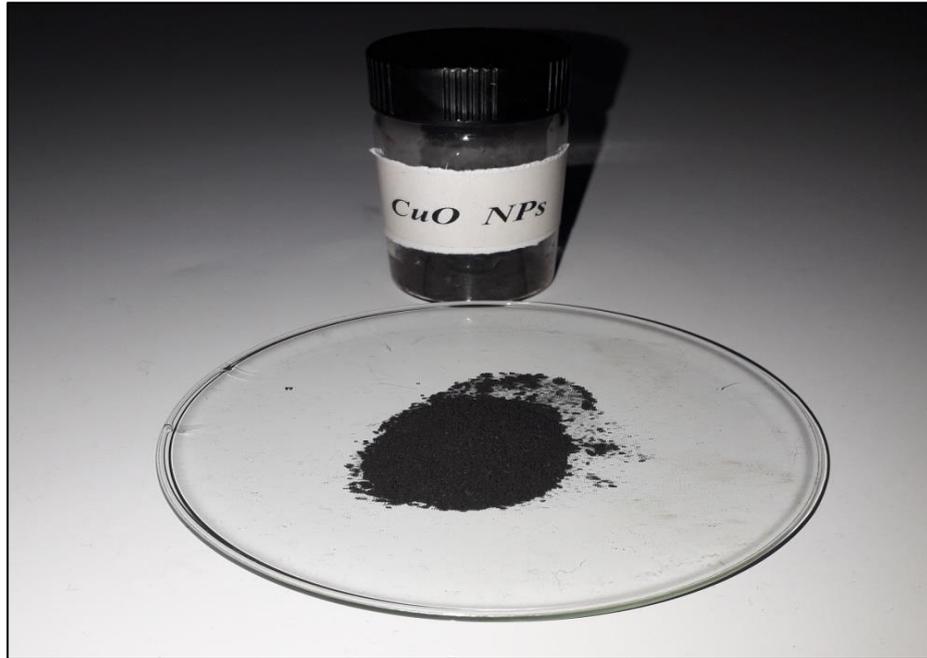


Figure IV.12 : Photographie représentative de la poudre de CuO.

Le mode opératoire suivi pour élaborer les nanoparticules est résumé dans l'organigramme représenté par la Figure IV.13 ci-dessus :

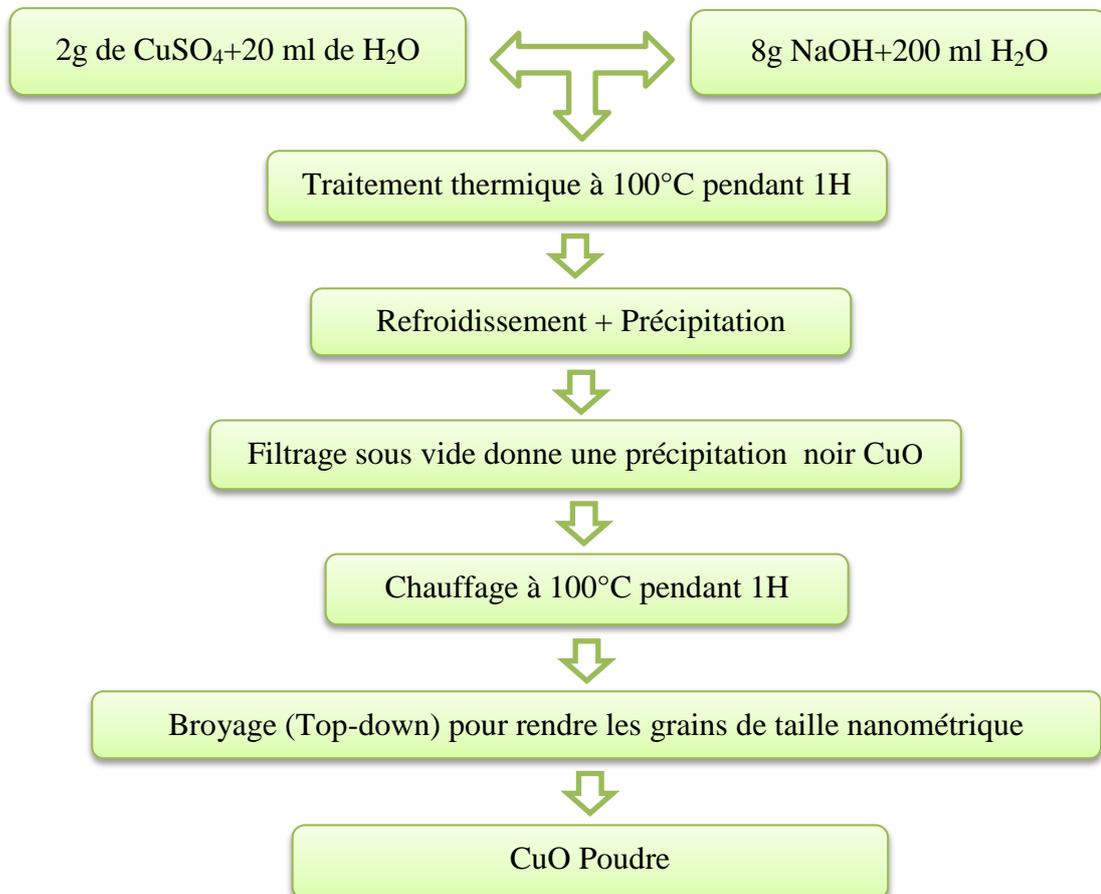


Figure IV.13 : Organigramme de la synthèse du CuO.

IV.2.2 La synthèse des nanoparticules des oxydes de cuivre en présence du liquide ionique

IV.2.2.1 La synthèse de liquides ioniques à base d'imidazolium (N-alkyl imidazolium)

D'une façon générale, la première étape réactionnelle fait intervenir une réaction de quaternarisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé imidazole, aboutissant au sel d'halogénure. Ce dernier donne ensuite le sel ionique via une réaction de métathèse par un échange mutuel d'anion, selon le schéma réactionnel suivant [09] :

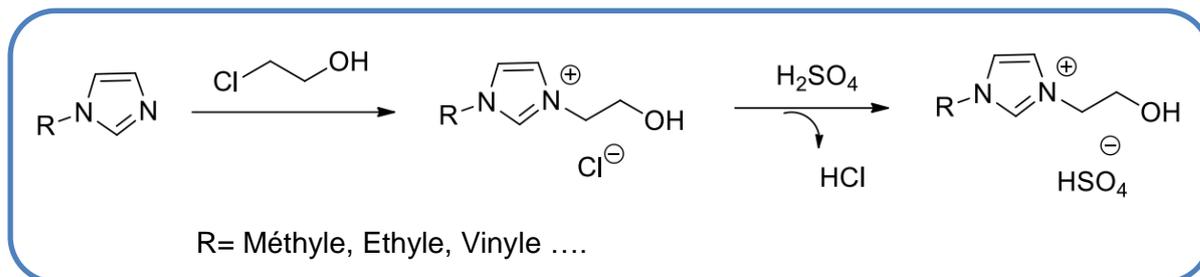


Figure IV.14 : Schéma général de la synthèse des liquides ioniques des dérivés Imidazolium [09].

IV.2.2.2 Purification

Pour les sels liquides à température ambiante, le liquide est lavé plusieurs fois avec 100 ml d'éther. Une fois le solvant évaporé, le sel est séché également à 60 °C sous vide. Les sels solides à température ambiante sont purifiés par recristallisation. La recristallisation a eu lieu généralement par CH₃CN/éther, le produit final est séché à 60 °C sous vide [10].

IV.2.2.3 La synthèse des nanoparticules de CuO en présence du chlorure 1- (hydroxyéthyl) - 3-méthylimidazolium

IV.2.2.3.1 Mode opératoire

Le choix des réactifs

Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses sont cités dans le Tableau IV.3 suivant :

Tableau IV.3 : Les réactifs utilisés lors des différentes synthèses [11].

Nom commercial	Formule chimique	Propriétés
Sulfate de cuivre	CuSO ₄	<p>Masse molaire : 249.69 g.mol⁻¹</p> <p>Masse volumique : 2,3 g.cm⁻³</p> <p>Solubilité : dans l'eau à 0 °C 317 g.L⁻¹ ; à 100 °C : 2033 g.L⁻¹</p> <p>T° ébullition : 650 °C</p>

Hydroxyde de sodium	NaOH	<p>Masse molaire : 40 g.mol⁻¹</p> <p>Masse volumique : 2,13 g.cm⁻³</p> <p>Solubilité : dans l'eau 1090 g.L⁻¹ à 20 °C</p> <p>T° ébullition : 1390 °C</p>
Eau distillé	H ₂ O	<p>Masse molaire : 18 g.mol⁻¹</p> <p>Masse volumique : 998,30 kg m⁻³</p> <p>Solubilité : 1 g.L⁻¹</p> <p>T° ébullition : 100 °C</p>
Hydroxyde de cuivre	Cu(OH) ₂	<p>Masse molaire : 97,56 g.mol⁻¹</p> <p>Masse volumique : 3,37 g.cm⁻³</p> <p>Solubilité : négligeable, soluble dans NH₄OH, dans le KCN</p> <p>T° ébullition : 595°C</p>
Acétone	C ₃ H ₆ O	<p>Masse molaire : 58.07 g.mol⁻¹</p> <p>Solubilité : miscible avec l'eau, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle, les esters¹, le benzène, le chloroforme, la plupart des huiles</p> <p>T° ébullition : 56,05 °C</p>
Chloroéthanol	C ₂ H ₅ ClO	<p>Masse molaire : 80.53 g.mol⁻¹</p> <p>Masse volumique : 1.201 g.mL⁻¹</p> <p>Solubilité : Miscible</p> <p>T° ébullition : 625 °C</p>
1-Methylimidazole	C ₄ H ₆ N ₂	<p>Masse molaire : 82.1 g.mol⁻¹</p> <p>Masse volumique : 1.03 g.cm⁻³</p> <p>Solubilité : 1E + 006 mg.L⁻¹ à 20 °C</p> <p>T° ébullition : 198 °C</p>
Éther diéthylique	(C ₂ H ₅) ₂ O	<p>Masse molaire : 74,12 g.mol⁻¹</p> <p>Masse volumique : 0,714 g.cm⁻³</p> <p>Solubilité : 60,4 g.L⁻¹ dans eau, 25 °C; miscible avec le benzène, le chloroforme et la plupart des huiles</p> <p>T° ébullition : 35 °C</p>

IV.2.2.3.2 La préparation du liquide ionique chlorure 1- (hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM][Cl]

Un mélange équimolaire de 2-chloroéthanol (10 mmol, 0,67 ml) et de 1-méthylimidazole (10 mmol, 0,8 ml) est porté à 120°C (milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique [12].

IV.2.2.3.3 Purification

Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (cristallin à température ambiante) est finement broyé, lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 80 ml) puis filtré avec papier filtre. Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant ce dernier à une couleur beige [12].

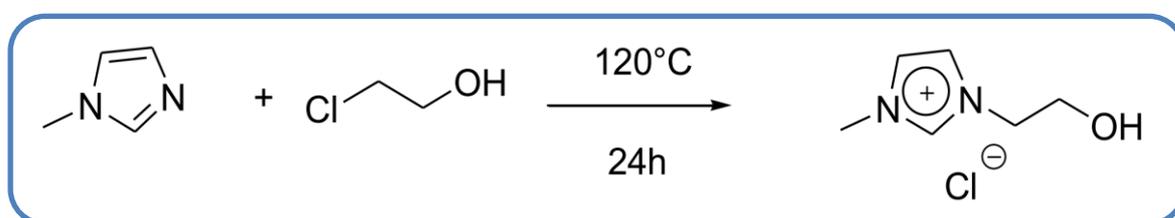


Figure IV.15 : Schéma de la synthèse de chlorure de 1- (hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium [12].

IV.2.2.4 La synthèse des nanoparticules de CuO en présence du liquide ionique

IV.2.2.4.1 La synthèse de l'oxyde cuivrique CuO

Le précurseur a été préparé par déposer dans un erlenmeyer 40 ml de solution de NaOH de concentration 0,5 M et 20 ml de la solution de CuSO₄ de concentration 0,1 M, sous agitation dans un bécher de 200 ml, une solution bleu foncé se forme instantané, qui est de l'oxyde cuivrique après l'agitation à la température 100 °C, une formation d'un précipité de couleur noir est le CuO.

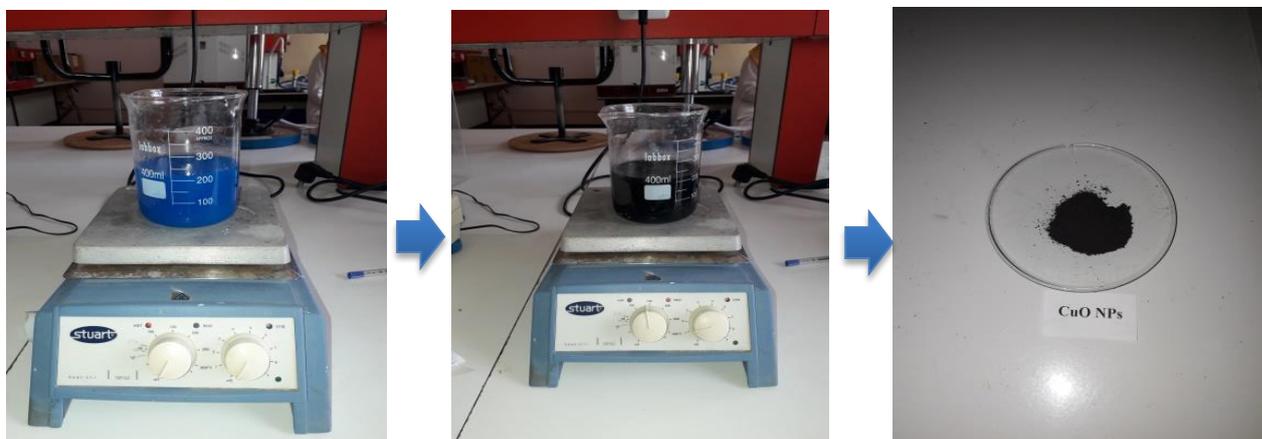


Figure IV.16 : Photographie représentative des étapes de la formation du CuO.

Finalement, le produit a été recueilli par filtration, lavés avec de l'eau distillée et éthanol, puis séché à 100 °C pendant 1 heure. (Les étapes plus détaillées ont été mentionnées dans l'expérience précédente).

IV.2.2.4.2 La synthèse des nanoparticules de CuO en présence du chlorure 1- (hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium

Premièrement dans un bécher de 100 ml introduit de 2,5g de CuO et 40 ml de l'eau distillée sous l'agitation puis ajoute de 5 ml du liquide ionique chlorure 1- (hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium et agitée durant 1 heure à la température ambiante, la réaction produit directement et donne un couleur noir puis filtrer le produit par un papier filtre, séché et broyage.

Après avoir terminé la synthèse de CuO en présence de liquide ionique, le placer le mélange de liquide résultat de la filtration dans un ballon d'évaporateur rotatif a fin de distiller rapidement des solvants, dans le but de concentrer à sec des nanoparticules de CuO produise en présence ce liquide ionique (On enlève tout le solvant) [13].

La solution est mise en rotation dans un ballon adapté pour éviter des bulles d'ébullition trop grosses, pour augmenter la surface en contact avec l'air ainsi que pour éviter l'aspiration de la solution lors de la baisse de pression (grâce à la force centrifuge qui la plaque contre les parois du ballon). Ensuite, la pression est diminuée grâce, généralement, à une trompe à eau ou à une pompe à vide et la solution est chauffée en fonction du solvant à éliminer [14].

Le processus se fait sous 70 °C jusqu'à évaporation du solvant.



Figure IV.17 : Photographie représente la distillation par évaporateur rotatif.

Afin de déterminer la distillation par rota-vapeur, les nanoparticules de CuO avec liquide ionique resté dans le ballon.

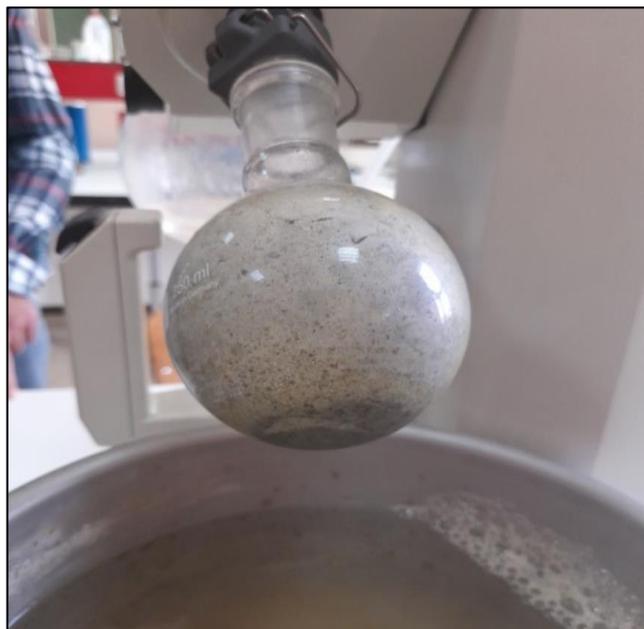


Figure IV.18 : Photographie représente la récupération de CuO en présence du LI.

IV.2.2.4.3 Purification

Les nanoparticules de CuO et le liquide ionique produise laver avec l'eau distillé plusieurs fois sous vide ensuite laver avec éthanol pour éliminer tous l'impureté. Le produit est finalement séché à 60 °C pendant 24 heures.



Figure IV.19 : Photographie représentatif de CuO en présence du LI.

IV.3 Techniques de caractérisation

IV.3.1 Spectroscopie diffraction des rayons X (DRX)

◆ Principe et appareillage

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés, elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent, les atomes s'organisent en plans réticulaires par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [15].

En éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant. Cet angle vérifie la relation de Bragg [16] :

$$2d_{h,k,l} \cdot \sin \theta_{h,k,l} = n\lambda \dots\dots\dots (IV.1)$$

d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : L'angle de diffraction.

n: L'ordre de la diffraction.

La Figure IV.22 donne le schéma de principe de la diffraction X par une famille de plans réticulaires (hkl).

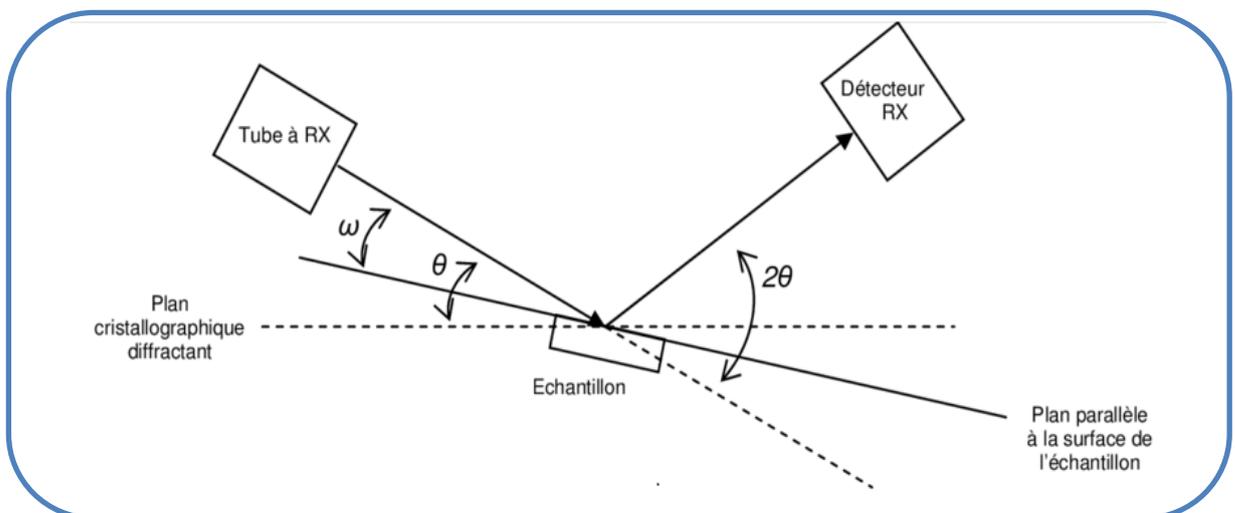


Figure IV.20 : Schéma représente le principe de la diffraction des rayons X [18].

IV.3.2 Spectroscopie diélectriques

◆ Principe et appareillage

L'étude par spectroscopie diélectrique est globalement le même que celui du LCR-Mètre ; est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces. L'analyse par cette technique spectroscopique à permet d'analyser la conductivité de complexe .On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ' (permittivité réelle), de ϵ'' (permittivité imaginaire) et de σ' (la conductivité) [17].

Les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électriques d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif de fréquence variable. L'orientation des dipôles et l'étude de leurs mouvements sous l'effet d'un champ alternatif permettent d'avoir des informations sur le temps de relaxation de leurs orientations.

Quand un isolant est soumis à un champ électrique $E(t)$ dépendant du temps, un courant $I(t)$ traverse le matériau. Ce courant est une image de la polarisation mais également de la conduction du matériau. La densité de courant $J(t)$ est la somme des densités du courant de conduction $\sigma_0 E(t)$ et du courant de déplacement, le courant de diffusion est négligeable devant les autres courants [17] :

$$\mathbf{J}(t) = \sigma_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{D}(t) / dt \dots\dots\dots (IV.2)$$

σ_0 : Représente la conductivité qui correspond au courant de conduction.

\mathbf{D} : Est le déplacement diélectrique et donne la densité de charge totale induite aux électrodes par unité de surface.

Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Dans de nombreux matériaux isolants, la conduction est dominée par le transport des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau. Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$ [17].

Les mesures sont réalisées au Laboratoire de Synthèse et Catalyse à l'Université de Tiaret à l'aide de :

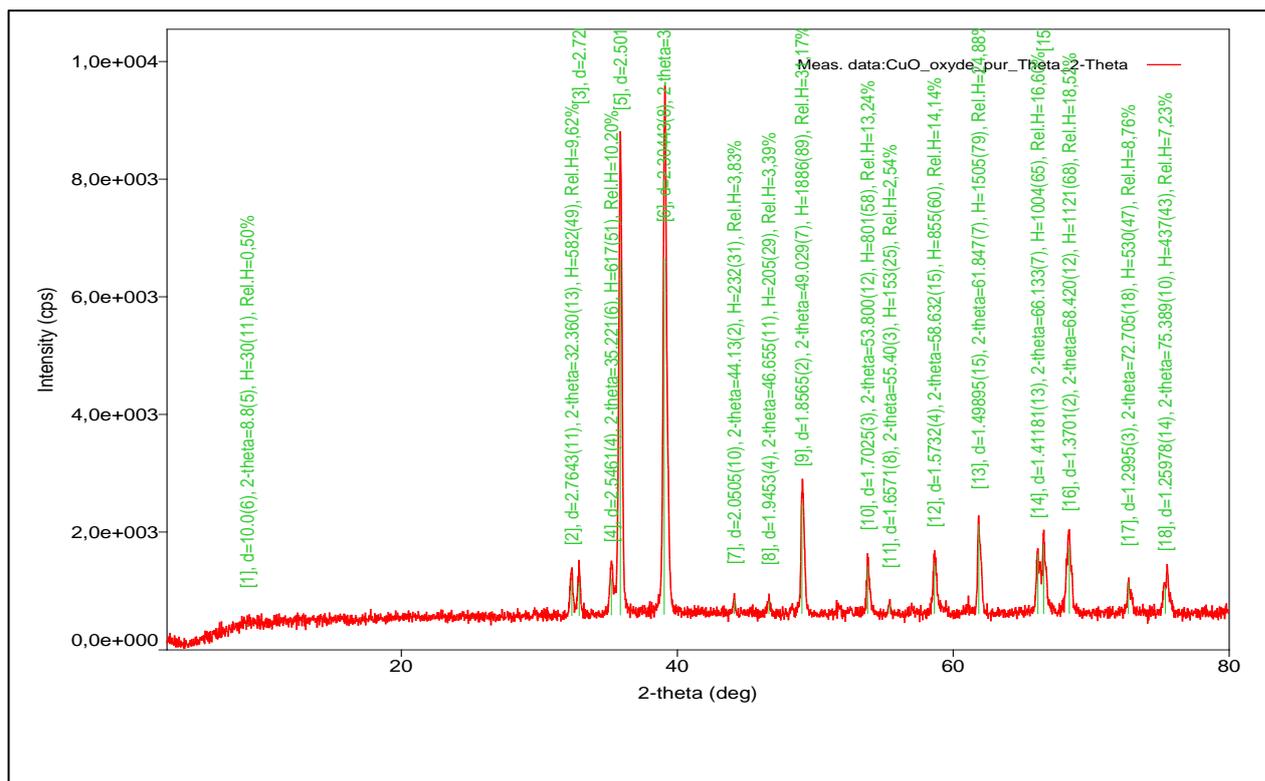
- ◆ **DRX** : Un Diffract AT V3.1 Siemens Instrument associé à un programme graphique EVA.
- ◆ **Diélectriques** : Une Impédance mètre de type GWINSTEK, LCR-821.

IV.4 Résultats et discussions

(Nous avons utilisé le CuO commerciales dans les analyses, En raison de sa grande pureté afin de donner des bons résultats).

IV.4.1 Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX)

IV.4.1.1 Les résultats du 1^{er} échantillon : Cas du CuO pur



No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Int. I(cps deg)	Int. W(deg)	Asym. Factor
1	8.8(5)	10.0(6)	30(11)	1.7(8)	87(26)	2.9(19)	0.7(11)
2	32.360(13)	2.7643(11)	582(49)	0.207(16)	144(6)	0.25(3)	2.7(10)
3	32.897(12)	2.7204(10)	554(48)	0.194(16)	129(6)	0.23(3)	2.7(10)
4	35.221(6)	2.5461(4)	617(51)	0.209(12)	160(7)	0.26(3)	1.37(9)
5	35.875(4)	2.5012(3)	6028(158)	0.226(3)	1681(13)	0.279(9)	1.37(9)
6	39.0560(15)	2.30443(8)	6049(159)	0.272(4)	2021(21)	0.334(12)	0.61(5)
7	44.13(2)	2.0505(10)	232(31)	0.15(3)	39(6)	0.17(5)	2.1(15)
8	46.655(11)	1.9453(4)	205(29)	0.18(4)	46(7)	0.22(7)	4(6)
9	49.029(7)	1.8565(2)	1886(89)	0.197(7)	458(8)	0.243(16)	0.53(8)
10	53.800(12)	1.7025(3)	801(58)	0.167(16)	183(8)	0.23(3)	1.0(3)
11	55.40(3)	1.6571(8)	153(25)	0.14(3)	23(5)	0.15(6)	3(3)
12	58.632(15)	1.5732(4)	855(60)	0.21(2)	268(11)	0.31(3)	1.1(4)
13	61.847(7)	1.49895(15)	1505(79)	0.180(8)	338(9)	0.224(18)	0.81(14)
14	66.133(7)	1.41181(13)	1004(65)	0.188(12)	269(10)	0.27(3)	1.5(3)
15	66.568(7)	1.40363(13)	1187(70)	0.175(10)	297(10)	0.25(2)	1.5(3)
16	68.420(12)	1.3701(2)	1121(68)	0.295(12)	405(11)	0.36(3)	3.4(9)
17	72.705(18)	1.2995(3)	530(47)	0.174(18)	140(7)	0.26(4)	0.8(4)
18	75.389(10)	1.25978(14)	437(43)	0.43(3)	199(13)	0.46(7)	0.8(3)

Figure IV.21 : Résultats obtenu par appareil de DRX pour échantillon de CuO pur.

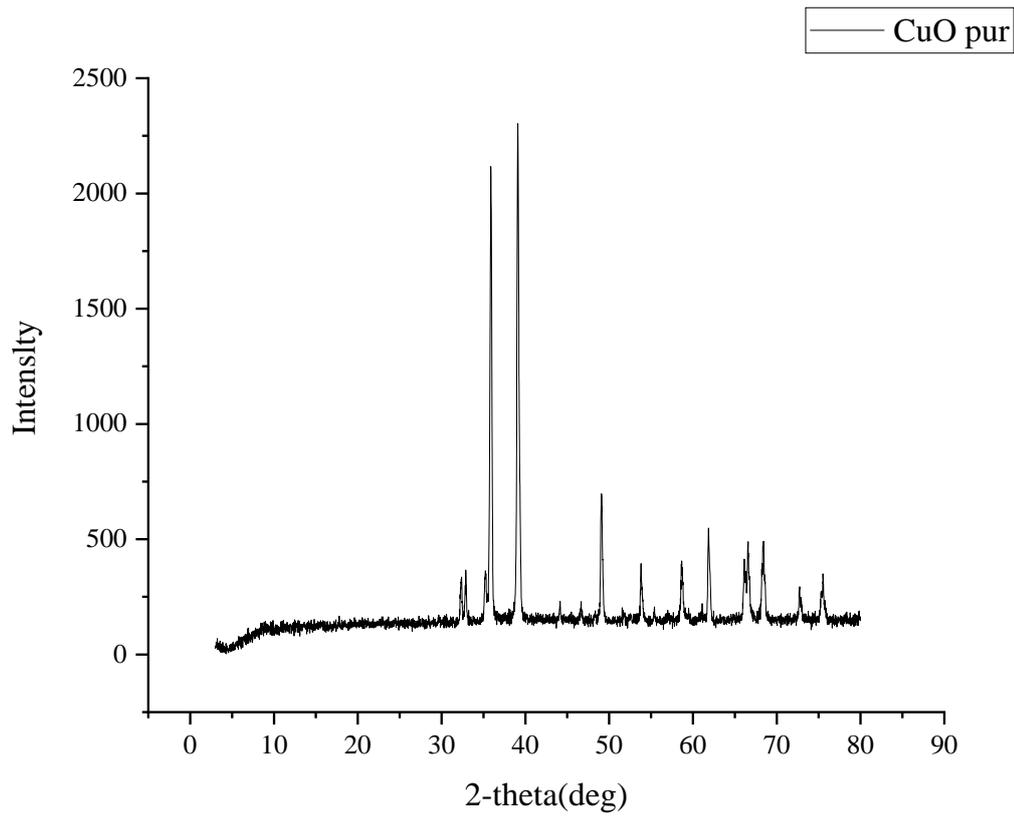
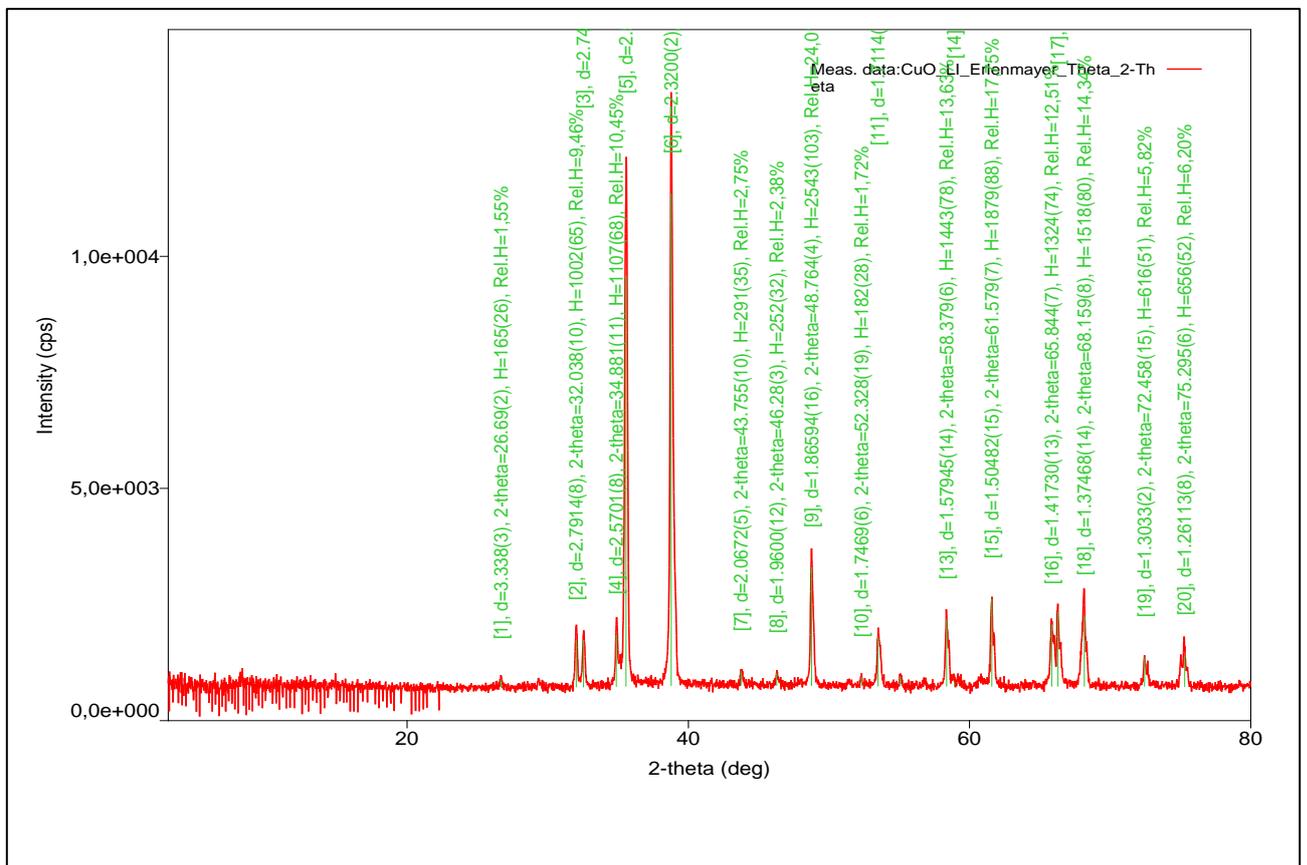


Figure IV.22 : Diffractogramme de CuO pur.

IV.4.1.2 Les résultats du 2^{ème} échantillon : Cas du CuO avec liquide ionique filtré



No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Int. I(cps deg)	Int. W(deg)	Asym. Factor
1	26.69(2)	3.338(3)	165(26)	0.12(4)	23(5)	0.14(5)	2.0(16)
2	32.038(10)	2.7914(8)	1002(65)	0.144(10)	169(7)	0.169(18)	2.3(7)
3	32.544(10)	2.7491(9)	1003(65)	0.143(15)	218(7)	0.22(2)	1.0(3)
4	34.881(11)	2.5701(8)	1107(68)	0.136(18)	228(10)	0.21(2)	0.9(4)
5	35.571(4)	2.5218(3)	8834(192)	0.176(3)	1981(16)	0.224(7)	1.42(13)
6	38.783(4)	2.3200(2)	10590(210)	0.154(7)	2547(37)	0.241(8)	1.44(19)
7	43.755(10)	2.0672(5)	291(35)	0.15(4)	63(7)	0.22(5)	0.6(6)
8	46.28(3)	1.9600(12)	252(32)	0.12(4)	54(7)	0.21(5)	0.8(11)
9	48.764(4)	1.86594(16)	2543(103)	0.145(6)	510(8)	0.201(11)	0.99(14)
10	52.328(19)	1.7469(6)	182(28)	0.11(3)	22(5)	0.12(5)	4(5)
11	53.501(10)	1.7114(3)	1036(66)	0.186(12)	260(8)	0.25(2)	0.68(17)
12	55.064(15)	1.6664(4)	200(29)	0.13(3)	28(8)	0.14(6)	1.0(10)
13	58.379(6)	1.57945(14)	1443(78)	0.154(7)	263(10)	0.182(16)	1.6(2)
14	58.94(6)	1.5658(13)	89(19)	0.7(2)	77(9)	0.9(3)	1.6(2)
15	61.579(7)	1.50482(15)	1879(88)	0.144(7)	376(10)	0.200(15)	1.1(3)
16	65.844(7)	1.41730(13)	1324(74)	0.182(10)	344(11)	0.26(2)	1.07(19)
17	66.290(5)	1.40884(10)	1600(82)	0.143(7)	326(10)	0.204(17)	1.07(19)
18	68.159(8)	1.37468(14)	1518(80)	0.256(8)	468(10)	0.31(2)	3.5(6)
19	72.458(15)	1.3033(2)	616(51)	0.153(15)	136(8)	0.22(3)	0.9(5)
20	75.295(6)	1.26113(8)	656(52)	0.323(19)	234(12)	0.36(5)	4.4(16)

Figure IV.23 : Résultats obtenu par appareil de DRX pour échantillon de CuO+LI filtré.

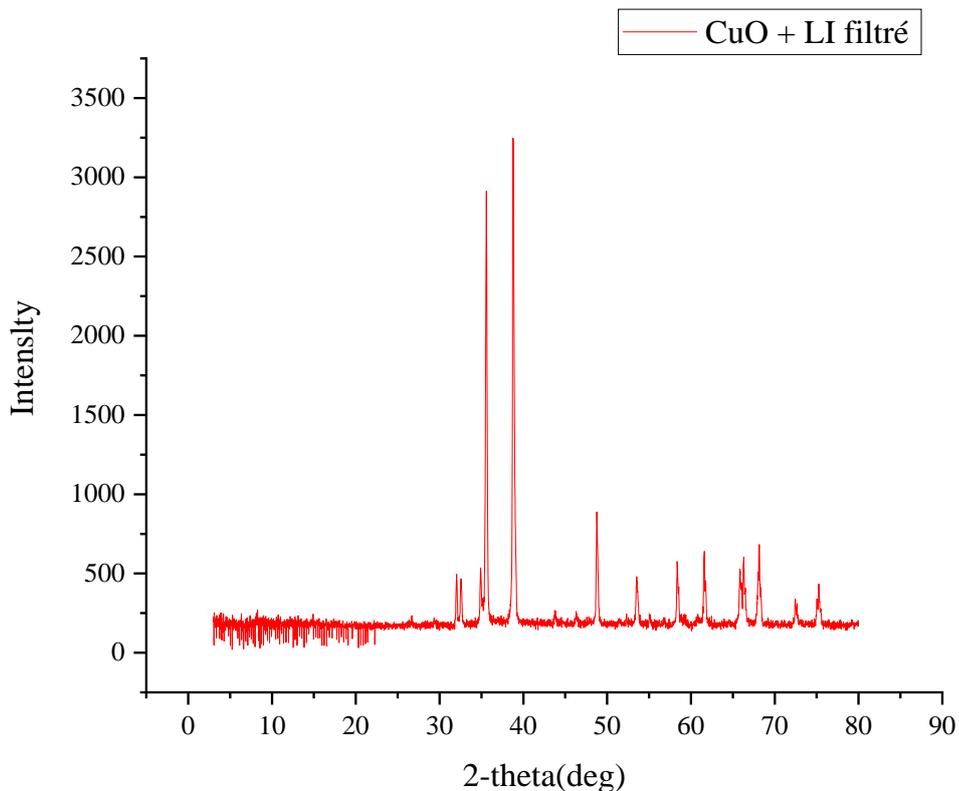
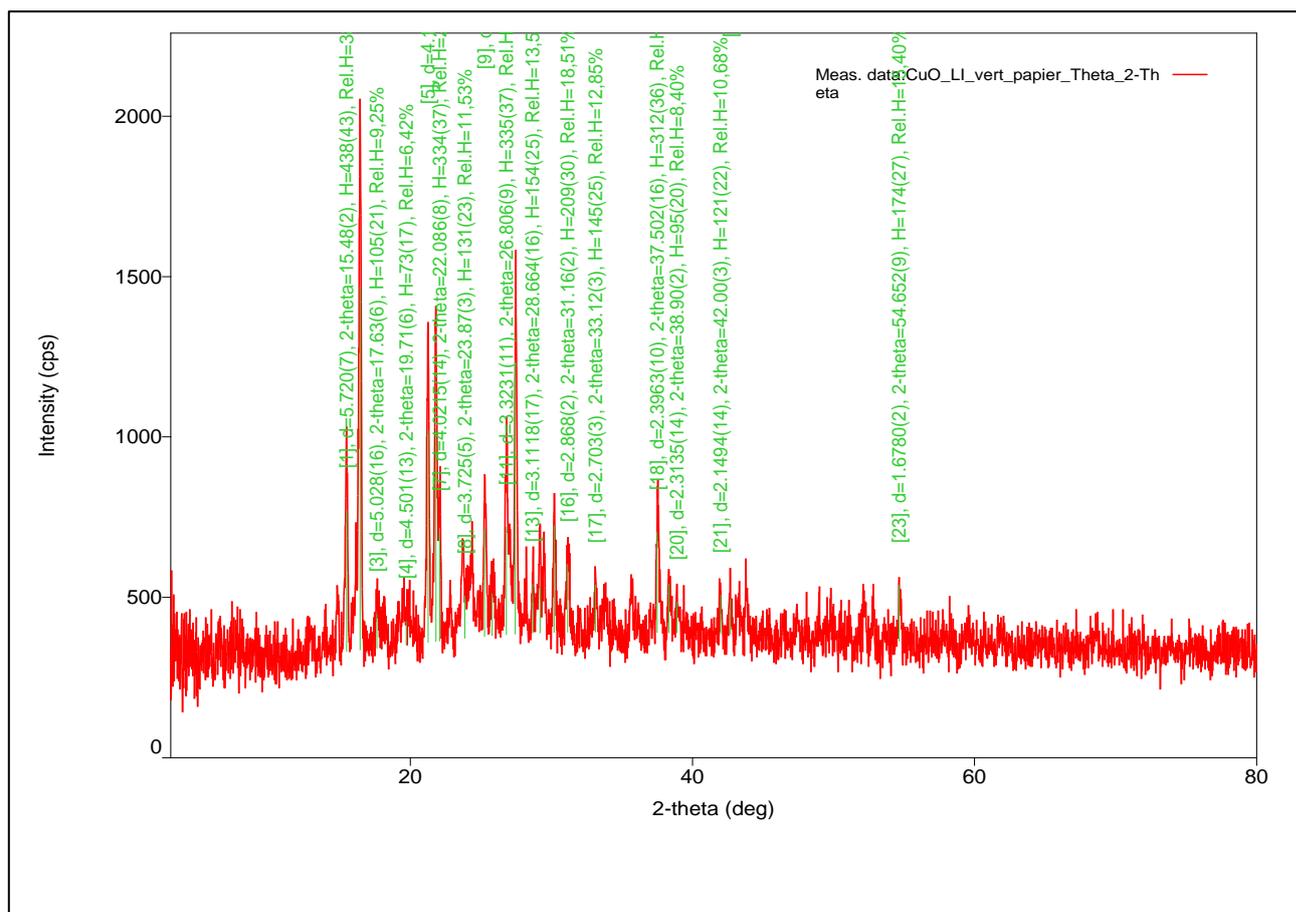


Figure IV.24 : Diffractogramme de CuO+LI filtré.

IV.4.1.3 Les résultats du 3^{ème} échantillon : Cas du CuO avec liquide ionique distillé



No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Int. I(cps deg)	Int. W(deg)	Asym. Factor
1	15.48(2)	5.720(7)	438(43)	0.180(17)	93(8)	0.21(4)	1.5(8)
2	16.441(8)	5.387(3)	1132(69)	0.192(9)	293(7)	0.26(2)	1.4(3)
3	17.63(6)	5.028(16)	105(21)	0.33(8)	65(8)	0.6(2)	0.6(5)
4	19.71(6)	4.501(13)	73(17)	0.83(10)	72(7)	1.0(3)	1.5(3)
5	21.250(10)	4.178(2)	661(52)	0.184(10)	144(5)	0.22(3)	1.5(3)
6	21.814(11)	4.0709(19)	666(53)	0.204(13)	161(8)	0.24(3)	1.5(3)
7	22.086(8)	4.0215(14)	334(37)	0.14(2)	56(7)	0.17(4)	1.5(3)
8	23.87(3)	3.725(5)	131(23)	1.18(11)	194(15)	1.5(4)	0.5(2)
9	25.256(7)	3.5235(9)	332(37)	0.18(2)	74(6)	0.22(4)	0.5(2)
10	25.791(16)	3.452(2)	130(23)	0.25(5)	41(6)	0.31(10)	0.5(2)
11	26.806(9)	3.3231(11)	335(37)	0.34(3)	155(9)	0.46(8)	0.6(2)
12	27.446(4)	3.2471(4)	847(59)	0.138(13)	158(7)	0.19(2)	0.6(2)
13	28.664(16)	3.1118(17)	154(25)	0.07(5)	14(5)	0.09(5)	0.7(4)
14	29.19(2)	3.057(3)	144(25)	0.55(7)	107(11)	0.7(2)	0.7(4)
15	30.193(8)	2.9576(7)	333(37)	0.12(3)	55(5)	0.17(3)	0.7(4)
16	31.16(2)	2.868(2)	209(30)	0.17(3)	55(7)	0.26(7)	0.7(3)
17	33.12(3)	2.703(3)	145(25)	0.14(7)	35(5)	0.24(8)	0.9(15)
18	37.502(16)	2.3963(10)	312(36)	0.19(2)	82(6)	0.26(5)	0.51(16)
19	38.32(2)	2.3469(12)	151(25)	0.13(3)	30(4)	0.20(6)	1.3(6)
20	38.90(2)	2.3135(14)	95(20)	0.14(5)	20(4)	0.21(9)	1.3(6)
21	42.00(3)	2.1494(14)	121(22)	0.11(3)	15(4)	0.12(6)	3(4)
22	42.682(14)	2.1167(6)	107(21)	0.15(4)	18(5)	0.17(8)	4(8)
23	54.652(9)	1.6780(2)	174(27)	0.11(2)	22(4)	0.13(4)	0.5(6)

Figure IV.25 : Résultats obtenu par appareil de DRX pour échantillon de CuO+LI distillé.

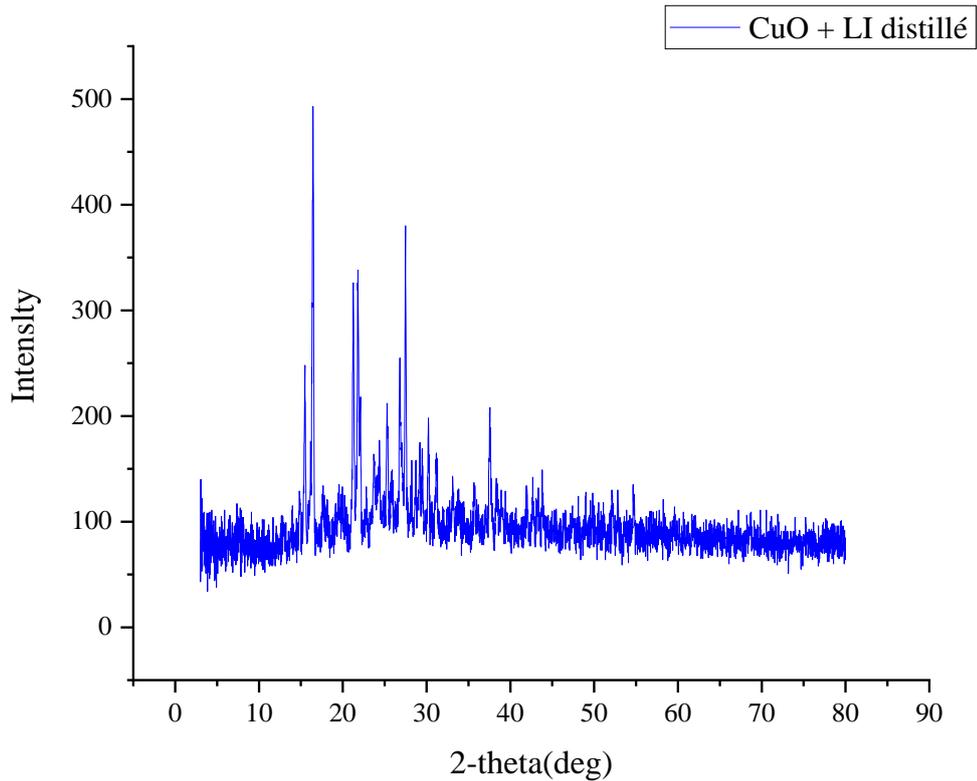


Figure IV.26 : Diffractogramme de CuO+LI distillé.

IV.4.1.4 Interprétation des résultats

La diffraction des rayons X est une technique utilisée à l'étude des caractéristiques des composés et leurs formes cristallisées. Nous avons utilisées lors de l'analyse de nos échantillons un diffractomètre de poudre Burker AT V3.1, dans notre caractérisation en utilisant les paramètres diffraction en 2 thêta (2θ) dans le domaine $[20^\circ - 80^\circ]$.

La **Figure IV.21** illustre les résultats de l'analyse par la DRX de premier échantillon (CuO pur), le diffractogramme (**Figure IV.22**) obtenus montrent la présence de plusieurs pics témoignant d'une structure polycristalline, les spectres présentent des pics élargi aux environ de l'angle $2\theta = 35.5^\circ$, 38.7° et 53.5° qui correspondent aux indices de Miller (002), (111) et (020), respectivement relatifs au nanoparticule d'oxyde cuivrique CuO, on se référant à la fiche ASTM on conclut que le CuO est sous forme d'une phase cristallisée monoclinique.

Dans le deuxième échantillon (CuO+LI filtré), les analyses illustrés par DRX représenté dans la **Figure IV.23** nous remarquons a partir le diffractogramme (**Figure IV.24**) qu'il ayant une concordance a le diffractogramme précédente (**Figure IV.22**), qui indique a la présence des particules d'oxyde cuivrique de grande taille qui nous avons filtrées par le papier filtre.

Quant aux nanoparticules de l'oxyde cuivrique et le liquide ionique, elles seraient passées avec le solvant à travers le papier en raison de leur petite taille.

Par contre au troisième échantillon (CuO+LI distillé) les analyses illustrés par DRX représenté dans la **Figure IV.25**, nous remarquons a partir le diffractogramme (**Figure IV.26**) la présence des particules de petite taille récupéré du solvant filtré par distillation, Cela indique que ces nanoparticules appartiennent à l'oxyde cuivrique et le liquide ionique.

La Figure IV.27 ci-dessus résume les résultats obtenus par la DRX :

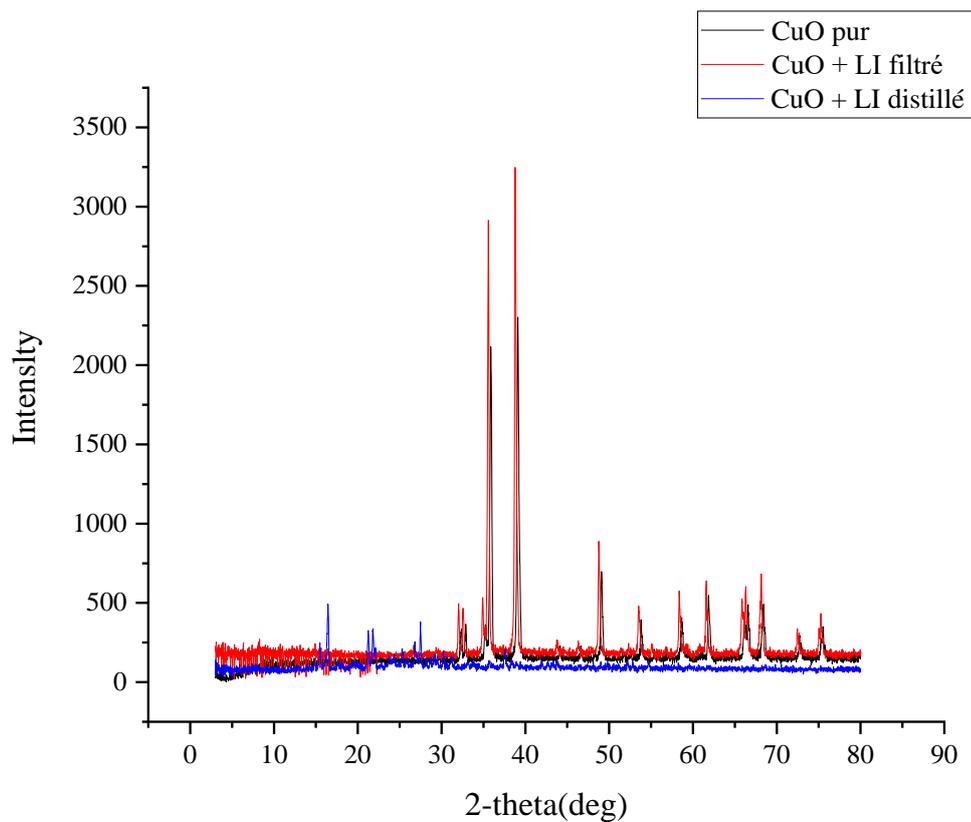


Figure IV.27 : Diffractogramme de nos échantillons.

IV.4.2 Les résultats de l'analyse diélectriques

Les mesures diélectriques ont été réalisées dans une large gamme de fréquences (100 Hz à 100 kHz) et permettent de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ électrique ainsi qu'en fonction de la température. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ_1 (permittivité relative réelle), de ϵ_2 (permittivité relative imaginaire) qui représentent la permittivité complexe ϵ^* . A partir de ces mesures, plusieurs modèles vont pouvoir être utilisés pour remonter aux caractéristiques diélectriques du matériau étudié.

IV.4.2.1 Les résultats du 1^{er} échantillon : Cas du CuO pur.

Les (Figures IV.28, IV.29 et IV.30) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, (ϵ_1), imaginaire (ϵ_2) et la variation du logarithme de la conductivité $\log(\sigma(\Omega^{-1}m^{-1}))$ en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.

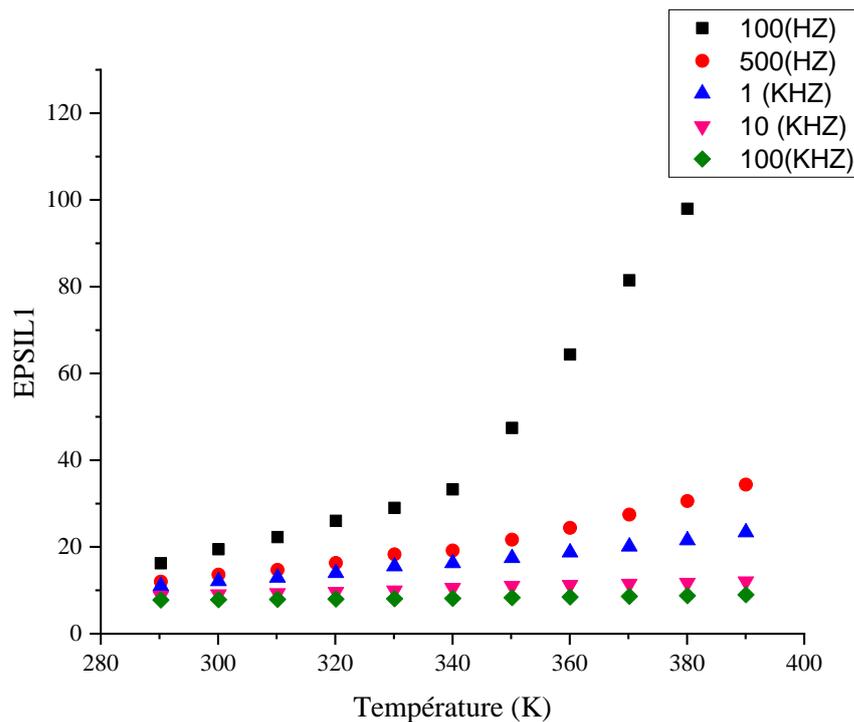


Figure IV.28 : Variation de la permittivité EPSIL1 (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO pur.

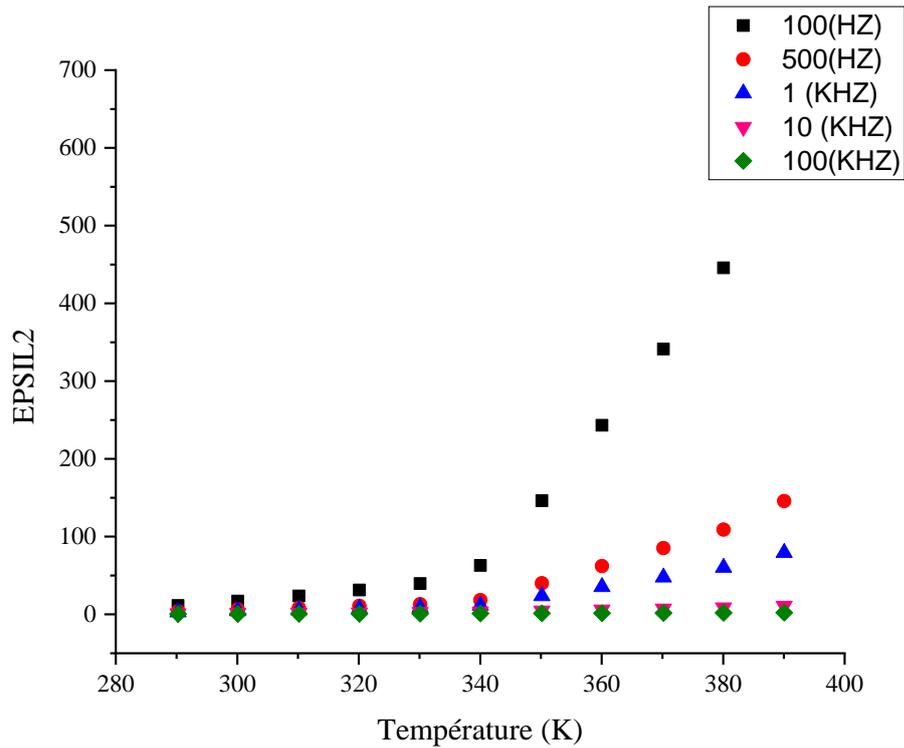


Figure IV.29 : Variation de la permittivité EPSIL2 (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO pur.

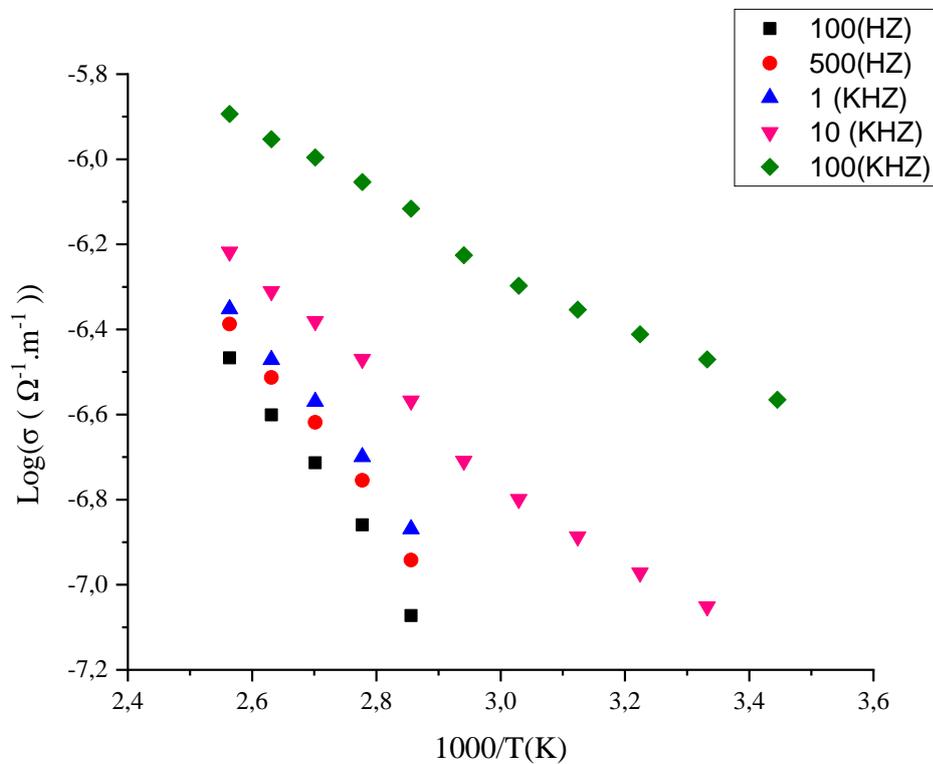


Figure IV.30 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO pur.

IV.4.2.1.1 Interprétation des résultats

A partir des deux figures (Figure IV.28) (Figure IV.28), nous remarquons une augmentation importante de la permittivité relative réelle, (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) pour les fréquences 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz après la température du début de fusion T_f . Cette augmentation est associée à l'apparition du phénomène de polarisation des électrodes.

Nous remarquons aussi que la conductivité de CuO pur pour les cinq (05) fréquences (Figure IV.30), a été jugée très élevée entre la température ambiante et 400 K. L'énergie d'activation mesurée à partir de la conductivité est de 0.8 eV. Pour Les cinq fréquences Déterminé par l'équation d'Arrhenius, cette énergie est associée à la mobilité des ions.

IV.4.2.2 Les résultats du 2^{ème} échantillon : Cas du CuO avec liquide ionique

Les (Figures IV.31, IV.32 et IV.33) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, (ϵ_1), imaginaire (ϵ_2) et la variation du logarithme de la conductivité $\log(\sigma(\Omega^{-1}m^{-1}))$ en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.

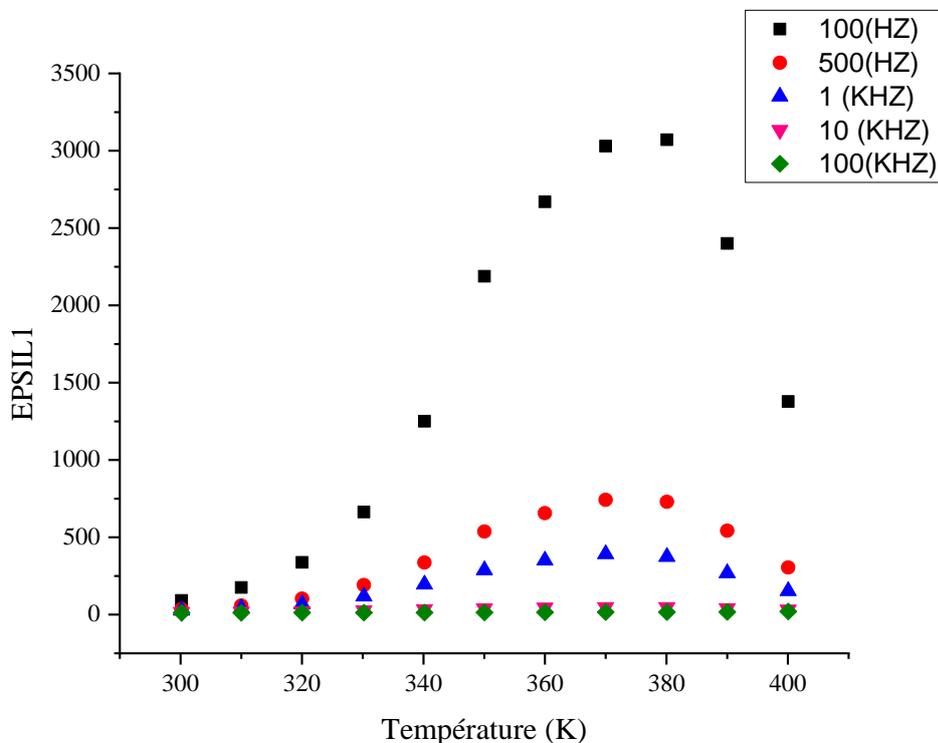


Figure IV.31 : Variation de la permittivité EPSIL1 (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO+LI.

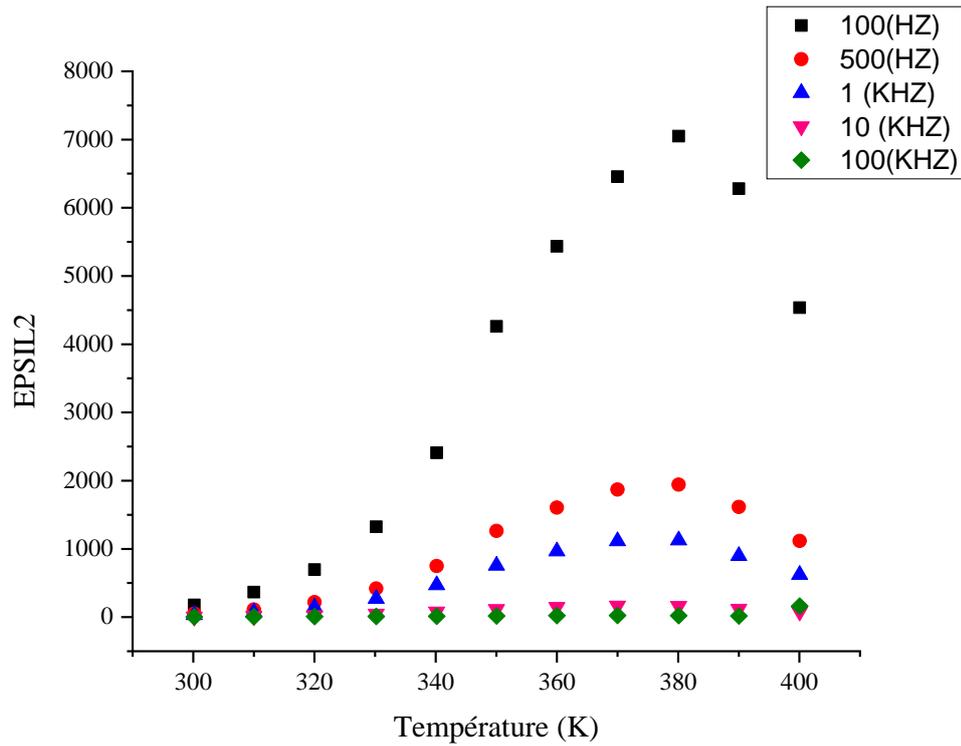


Figure IV.32 : Variation de la permittivité EPSIL2 (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO+LI.

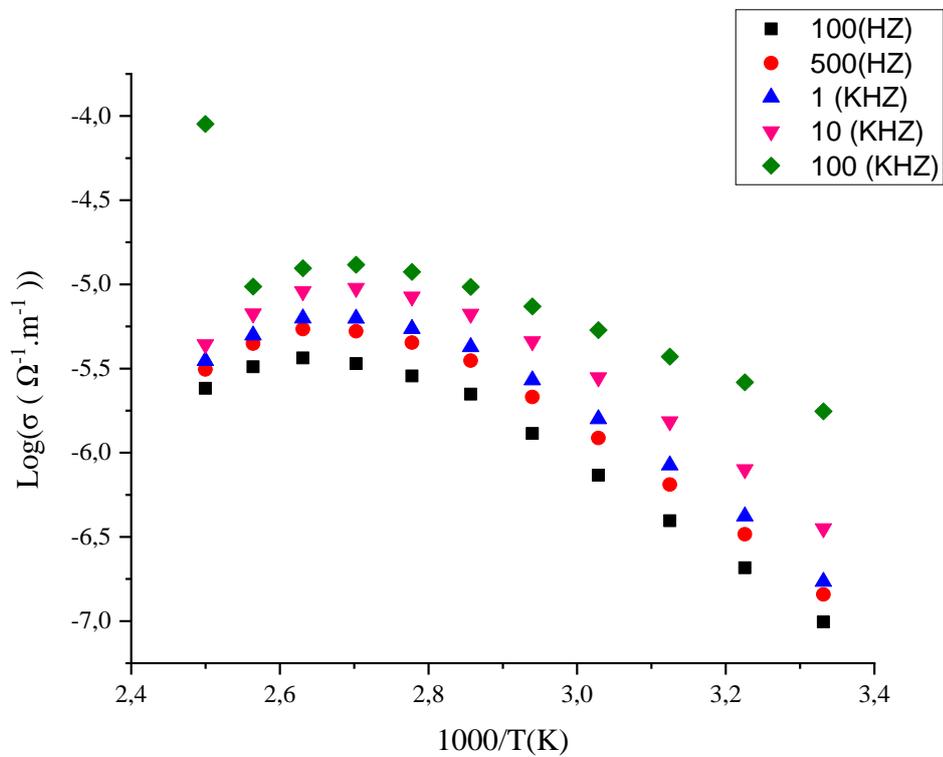


Figure IV.33 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences en cas du CuO+LI.

IV.4.2.2.1 Interprétation des résultats

A partir des deux figures (**Figure IV.31**) (**Figure IV.32**), nous remarquons une augmentation importante de la permittivité relative réelle, (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) pour les fréquences 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz après la température du début de fusion T_f . Cette augmentation est associée à l'apparition du phénomène de polarisation des électrodes.

Nous remarquons aussi que la conductivité de CuO avec chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium pour les cinq (05) fréquences (**Figure IV.33**), a été jugée très élevée entre la température ambiante et 400 K. L'énergie d'activation mesurée à partir de la conductivité est de 0.8 eV. Pour Les cinq fréquences déterminées par l'équation d'Arrhenius, cette énergie est associée à la mobilité des ions.

IV.4.3 Etude de la conductivité à la haute et la basse fréquence

IV.4.3.1 Le 1^{er} cas : A la haute fréquence 100 kHz

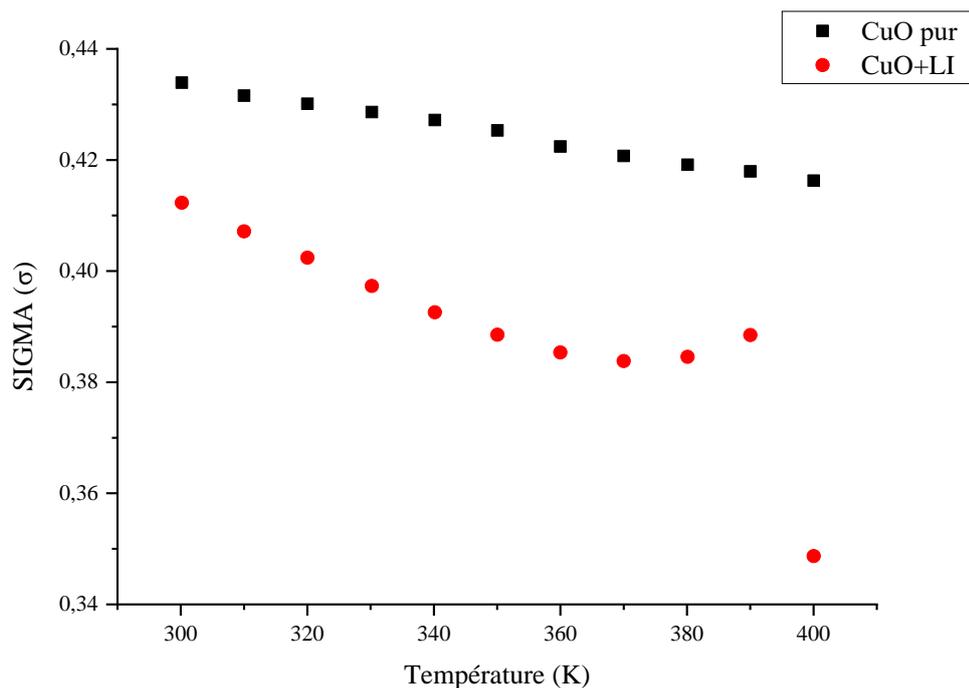


Figure IV.34 : Variation de la conductivité (SIGMA) en fonction de la température pour la fréquence 100 kHz.

IV.4.3.2 Le 2^{ème} cas : A la basse fréquence 100 Hz

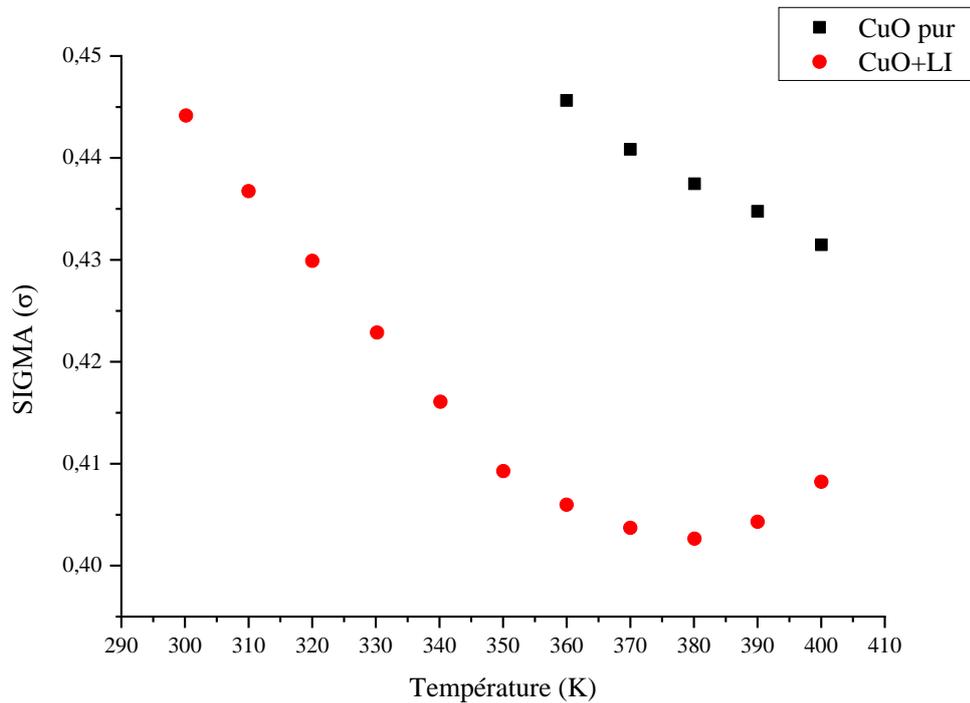


Figure IV.35 : Variation de la conductivité (SIGMA) en fonction de la température pour la fréquence 100 Hz.

IV.4.3.3 Interprétation des résultats

A partir la (Figure IV.34), nous remarquons qu'il y a une réponse de la conductivité dans les deux échantillons CuO pur et CuO avec liquide ionique a la haute fréquence, dans lequel nous remarquons une diminution des valeurs de connectivité dans le domaine 298 K jusqu'à 400 K,

Dans la (Figure IV.35), nous remarquons qu'il y a une réponse de la conductivité dans l'échantillon CuO avec liquide ionique à la basse fréquence, dans lequel nous remarquons une diminution de la connectivité dans le domaine 298 K jusqu'à 400 K, par contre nous remarquons qu'il y a une réponse tardive de la conductivité dans l'échantillon CuO pur par une diminution des valeurs de la connectivité dans le domaine 360 K jusqu'à 400 K,

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé les nanoparticules de CuO, et CuO en présence de [EtOHMIM][Cl], ou les particules synthétisées se caractérisé par une petite taille et une conductivité élevée, C'est ce que nous avons conclu lorsque nous avons fait nos analyses par la diffraction des rayons X et l'analyse diélectriques.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [01] Y. Liu, N. Xiao, N. Gong "One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobe" *International Journal of Nanomedicine*.2014.
- [02] K. Bae, J. Kim, C. Lim, "Colloidal zinc oxide-copper (I) oxide nanocatalysts for selective aqueous photocatalytic carbon dioxide conversion into methane " *nature communications* 2015.
- [03] A. Wang, D. Chu, L.M. Wang, G. Mao, H. Suna, Z. Mab "hydrothermal synthesis of copper hollow microspheres: microstructure" *RSC Adv.* 2014.4. 7545.
- [04] S. Kakuta, T. Abe. Photocatalytic activity of Cu₂O nanoparticles prepared through novel synthesis method of precursor reduction by of thiosulfate. *Solid State Sciences*.2009.
- [05] Z. Wu, M. Shao, W. Zhang, Y. Ni. Large scale synthesis of uniform Cu₂O stellar crystals via microwave assisted route. *Journal of Crystal Growth*. 2004.
- [06] N. Suramwar, Synthesis and catalytic properties of nano CuO prepared soft chemical méthode, *Int J .Nano Dimens* .3(1):75-80, Summer 2012.
- [07] A. Wang, D. Chu, L. Wang, G. Mao, H. Suna, Z. Mab "hydrothermal synthesis of copper hollow microspheres: microstructure" *RSC Adv.* 2014.
- [08] A. Muhammad, A. Mutalib, C. Wilfred, T. Murugesan, et A. Shafeeq, « Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anions », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, no 9, p. 1433–1438, 2008.
- [09] Y. Chaker, H. Ilikti, M. Debdab, T. Moumene, E.H Belarbi, A. Wadouachi, S. Bresson, (2016). Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1113, 182-190.
- [10] J. Obliosca, S. Arco, et M. Huang, « Synthesis and optical properties of 1- alkyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids », *Journal of fluorescence*, vol. 17, 2007.
- [11] W. Xu, E. Cooper, et C. A. Angell, « Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no 25, p. 6170–6178, 2003.
- [12] Y. Chaker. Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques et de poly (liquides ioniques) à base d'imidazolium » Université d'Oran 2016.
- [13] H. Sajjadi, thèse de doctorat « Étude des extractions de composés organiques à l'aide de liquides ioniques et nanoparticules d'oxydes de métaux », Université de Lorraine, vol 145 ,2013 .
- [14] A. El Haib, Thèse de doctorat « Valorisation de terpènes naturels issus de plantes marocaines par transformations catalytiques », Université de Toulouse, 2011, page 102.
- [15] H. Kluget al, X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials ,wiley New York 1974.
- [16] R. Behera, G. Roy. "Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR". *Researcher* 2012. ISSN: 1553-9865.
- [17] H. Belarbi. Thèse de doctorat « étude par relaxation diélectrique du système eau montmorillonite », Université de Montpellier 2 .1997 .p11

Conclusion général

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Synthèse et Catalyse à l'Université de Tiaret, nous sommes fixés pour objectif l'étude de la synthèse des nanoparticules de l'oxyde cuivrique en présence d'un liquide ionique chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium.

Dans cette étude, nous avons expérimenté de l'associer des propriétés du liquide ionique chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium avec les propriétés les nanoparticules de l'oxydes cuivrique dans des différentes étapes :

La première étape, une étude des caractéristiques des composés et leurs formes cristallisées par la diffraction de rayons X.

La seconde étape de ce travail, l'étude des propriétés diélectriques, nous a permis de conclure que l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence.

Et à la fin nous avons obtenu les résultats suivants :

- Nous avons synthétisé des particules à l'échelle nanométriques pour l'oxyde cuivrique et le liquide ionique du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium.
- Les nanoparticules synthétisées sont caractérisés par une petite taille (taille nanométrique) et une conductivité élevée.
- Les nanoparticules de CuO synthétisées en présence du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium ont une bonne réponse de la conductivité à la haute et la basse fréquence.

Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM

Sub-File Name:													
Formula:		Cu O											
Name:		Tenorite										I/Ic (RIR)= 3,98	
Crystal System:		Space Group: C 1 2/c 1(15)					Dmeas:						
Cell Parameters:		a= 4,6833		b= 3,4208		c= 5,1294							
		Alpha= 90,000		Beta= 99,567		Gamma= 90,000							
		Volume= 81,033		Z= 1									
Reference:													
Radiation:		Wavelength=											
2Theta range:		32,55 - 99,88											
Database comments:													
Relative Intensity													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	32,55	2,749	7,1	1	1	0	21	73,04	1,261	6,8	2	2	-2
2	35,47	2,529	27,7	0	0	2	22	75,06	1,265	6,3	0	0	4
3	35,57	2,522	76,7	1	1	-1	23	75,30	1,261	6,8	2	2	-2
4	38,77	2,321	100,0	1	1	1	24	79,81	1,201	0,2	0	2	3
5	38,97	2,309	21,4	2	0	0	25	80,19	1,196	2,2	2	0	-4
6	46,28	1,960	2,0	1	1	-2	26	80,31	1,195	0,2	1	1	-4
7	48,74	1,867	29,5	2	0	-2	27	82,40	1,169	5,1	3	1	-3
8	51,42	1,776	1,3	1	1	2	28	83,18	1,160	4,9	2	2	2
9	53,53	1,710	10,9	0	2	0	29	83,63	1,155	0,2	3	1	2
10	56,77	1,620	0,9	0	2	1	30	83,70	1,155	4,4	4	0	0
11	58,38	1,580	15,6	2	0	2	31	86,60	1,123	1,7	4	0	-2
12	61,57	1,505	21,2	1	1	-3	32	86,81	1,121	0,2	2	2	-3
13	65,87	1,417	16,7	0	2	2	33	88,10	1,108	0,2	1	1	4
14	66,29	1,409	16,2	3	1	-1	34	88,19	1,107	0,0	1	3	0
15	66,56	1,404	0,5	3	1	0	35	89,88	1,091	7,2	1	3	-1
16	67,99	1,378	9,7	1	1	3	36	91,81	1,073	3,0	1	3	1
17	68,17	1,374	14,8	2	2	0	37	95,73	1,039	1,4	2	0	4
18	68,95	1,361	0,4	2	2	-1	38	96,90	1,029	0,0	1	3	-2
19	71,72	1,315	0,3	3	1	-2	39	98,15	1,020	0,1	3	1	-4
20	72,50	1,303	7,7	3	1	1	40	98,45	1,017	0,1	2	2	3
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1,54059													
41	98,50	1,017	3,3	0	2	4							
42	99,88	1,006	4,8	3	1	3							