

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

M. FETOUHI Bekhal ed

Spécialité : *Chimie*

Option : *Matériaux organiques*

Intitulée

Etude d'un liquide ionique à base
d'imidazolium, synthèse et applications

Soutenue le

Devant le jury composé de :

Président : M. MOUFFOK Benali Pr. Université Djilali Liabes Sidi Bel-abbes

Examineurs :

- M. BENGHALEM Abderrazak Pr. Université Djilali Liabes Sidi Bel-abbes
- M. HAOUZI Ahmed Pr. Université IBN Khaldoun Tiaret
- M. BELLEBIA Sohbi MCA Université Djilali Liabes Sidi Bel-abbes
- M. DEBDAB Mansour MCA Université IBN Khaldoun Tiaret

Directeur de thèse : M. BELARBI El-Habib Pr. Université IBN Khaldoun Tiaret

Co-Directeur de thèse :

Année universitaire 2015/2016

Dédicace

*A la mémoire de mes très chers parents que DIEU garde leurs
âmes dans son vaste paradis*

A ma très chère femme

A toute ma famille

*A tous mes professeurs pour leur précieuse enseignement qu'ils
m'ont prodigué durant les années de mes études.*

A ceux qui m'ont aidé et témoigner leur sympathie

R *emerciement*

Allah le bénéfique soit loué et qu'il nous guide sur la bonne voie

Mes profonds remerciements et mes vives reconnaissances s'adressent à mon directeur de thèse, Monsieur **BELARBI El-Habib**, Professeur à l'Université de Tiaret, pour son encadrement, ses précieux conseils, sa patience et bienveillance, sa disponibilité et pour tout l'intérêt qu'il a accordé à ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **MOUFFOK Benali**, Professeur à l'université de Sidi Bel-abbés, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse

Mes gratitude et mes profonds remerciements s'adressent à Monsieur **HAOUZI Ahmed**, Professeur et Directeur du laboratoire synthèse et Catalyse à l'Université de Tiaret, qui a bien voulu examiner et discuter ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur. **BENGHALEM Abderrezak** Professeur à l'Université de Sidi-Bel-abbes et Monsieur **BELLEBIA Sohbi**, Maitre de conférences A à l'Université de Sidi-Bel-abbes d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **DEBDAB Mansour** Maitre de conférences A à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je lui remercie et qu'il trouve mon profond respect.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi au Professeur **Gilbert KIRSCH** de l'université de Lorraine, et au Professeur **Didier VILLEMIN** de l'ENSCM de Caen, pour leur aide et assistance pour la réalisation d'une partie du travail expérimental.

Je remercie par la même occasion, M. Benabdellah Abdelkader, Maitre de conférence B à l'université de Tiaret et M. Hatti Mustapha, Directeur de recherche à l'UDES, de Bousmail, Tipaza pour leur collaboration.

Enfin, Je souhaite remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Liste des Abréviations

LI	liquide ionique
ES[BF₄]⁻	Émeraaldine sel tétrafluoroborate
I-V	Intensité Voltage (Tension)
C-V	Capacité Voltage (Tension)
PIL	Protic ionic liquids
RTIL	Liquide ionique à température ambiante
AlCl₃	Chlorure d'aluminium
RMN	Résonance magnétique nucléaire
°C	degré Celsius
US	United states
[PF₆]⁻	hexafluorophosphate
[BF₄]⁻	tétrafluoroborate
[CF₃CO₂]⁻	trifloroacétate
[CF₃SO₃]⁻ (=NTf)	trifluorométhanesulfonate
[C₄H₉SO₃]⁻	butylsulfonate
(CF₃SO₂)₂N⁻ (=NTf₂)	bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
(CF₃SO₂)₂C⁻	bis(trifluoromethylsulfonyl)methanide
SbF₆⁻	hexafluoroantimoine
AsF₆⁻	hexafluoroarsenic
CH₃CO₂⁻	acétate
CH₃SO₄⁻	Methylsulfate
C₆H₅SO₃⁻ = (OTs)	Trifluoromethanesulfonate ou Triflate
C(CF₃SO₂)₃⁻	tri(trifluoromethylsulfonyl)methanide
[HSO₄]	Hydrogénosulfate
[EtSO₄]	Ethylsulfate
g	gramme
Å	Angström
XRD	Diffraction des rayons X
TSILs	les liquides ioniques à tache spécifiques
mim	méthylimidazole
C₄mim	1-butyl-3-méthylimidazolium

$[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{Cl}]^-$	1-Alkyl-3-méthylimidazolium chloride
$[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{BF}_4]^-$	1-Alkyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate
$[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{PF}_6]^-$	1-Alkyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate
$[\text{bmim}]^+[\text{Cl}]^-$	Chlorure de butylméthylimidazolium
$[\text{C}_4\text{P}_y]^+[\text{Br}]^-$	Bromure de butylpyridinium
$[\text{N}_{1114}]^+[\text{I}]^-$	Iodure de triméthyl-butylammonium
UV	Ultraviolet
IR	Infra rouge
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
T_d	Température de décomposition
$[\text{N}(\text{CN})_2]$	Dicyanamide
cP	Centipoise
THF	Tetrahydrofurane
ACN	acetonitrile
MeOH	methanol
Acet	Acétone
EtOAc	Acétate d'éthyle
P_2O_5	Pentoxyde de phosphore
$\text{XX}^{\text{ème}}$	vingtième
S.cm^{-1}	Siemens par centimètre
EDTA	acide éthylène diamine tétraacétique
PANI	polyaniline
%E	Pourcentage d'extraction
pH	potentiel d'hydrogène
EB	Éméraldine Base
K	degré Kelvin
MHz/g	méga hertz par gramme
org	phase organique
aq	phase aqueuse
ln	logarithme népérien
log	logarithme décimale
K_{ex}	constante d'extraction
K_{ass}	constante d'association

R	rendement
D	coefficient de dissociation
Cyanex 923	quatre trialkylphosphine oxides
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
CDCl₃	chloroforme deutéré
LCR	impédance mètre
SA	Salicylideneaniline
μA	micro ampère
mV/s	milli volt par seconde
s	singuliet
q	quintuplet
d	doublet
m	multiplet
t	triplet
δ	déplacement chimique
J	constant de décalage
ppm	partie par millions
min	minute
ev	électron volt
SCLC	la charge d'espace de conduction limitée
PS	polystyrène

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Exemples d'anions de LI.....	5
Tableau I.2. Exemples de points de fusion de liquides ioniques	16
Tableau I.3. Propriétés thermiques des liquides ioniques de la famille des dialkyle- imidazolium	18
Tableau I.4. Densité de quelques liquides ioniques	19
Tableau I.5. Différents types de coordination du sel ionique.....	20
Tableau I.6. Viscosité de quelques liquides ioniques	22
Tableau I.7. Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques	25

Chapitre II

Tableau II.1. Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs.....	51
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1. Réactifs utilisés dans les expériences.....	98
Tableau IV.2. Conductivité électrique de la poudre de PANI à différentes températures de synthèse en milieu aqueux	107

Chapitre V

Tableau V.1. Constantes d'extraction et les Constante d'association du complexe métallique dans le liquide ionique	125
Tableau V.2. Propriétés électriques et mécaniques de polyaniline et son composite	129
Tableau V.3. Paramètres de la jonction pour dispositif Al/ES[BF ₄] ⁻ /Ag et Al/ES[BF ₄]PS/Ag..	131

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Structure du sel d'héptadichloroaluminate	3
Figure I.2. Exemples d'ions constituant les liquides ioniques.....	6
Figure I.3. Représentation schématique de la fonction de distribution radiale des liquides ioniques en général.....	7
Figure I.4. Intensité de diffraction de rayons-X pour une série de LI $[C_n\text{mim}]^+ [\text{Cl}]^-$	8
Figure I.5. Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium.....	9
Figure I.6. La protonation des imidazoles	10
Figure I.7. La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes.....	10
Figure I.8. Synthèse par alkylation d'halogénure d'onium	11
Figure I.9. Synthèse de sels d'onium sans halogénures	12
Figure I.10. Traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis	12
Figure I.11. Echange de l'anion des sels d'imidazoliums	13

Chapitre II

Figure II.1. Formation d'un polymère.....	48
Figure II.2. Différentes sollicitations mécaniques	49
Figure II.3. Représentation des principaux polymères organiques conducteurs	52
Figure II.4. Dopage du polyacétylène par I_2	53
Figure II.5. Différents polymères conducteurs intrinsèques.....	53
Figure II.6. Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes	55
Figure II.7. Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction	56
Figure II.8. Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes	57
Figure II.9. Processus du dopage et du dédopage d'un polymère conducteur dans le cas du dopage -p et -n.....	58
Figure II.10. Structure des différentes formes de la polyaniline	59
Figure II.11. Mécanisme de la réaction de polymérisation de l'aniline.....	60

Chapitre III

Figure III.1. Présentation d'une extraction liquide-liquide	79
Figure III.2. Le principe de l'extraction liquide-liquide	80

Figure III.3. Structure dimérique du RCO ₂ H	82
Figure III.4. D _{Sr} en fonction de la concentration d'acide nitrique pour DCH ₁₈ C ₆ (0.10M) dans le 1-octanol, C ₅ mimNTf ₂ et C ₁₀ mimNTf ₂	89
Figure III.5. Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse.....	90
Figure III.6. Evolution du coefficient de distribution de l'uranium D(U) en fonction de la concentration en acide nitrique pour différents liquides ioniques C _n mimNTf ₂	91

Chapitre IV

Figure IV.1. Synthèse de quelques liquides ioniques à base imidazolium.....	100
Figure IV.2. Voltamogramme de [BMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻	103
Figure IV.3. Voltamogramme de [BMIM] ⁺ [PF ₆] ⁻	103
Figure IV.4. Voltamogramme de la PANI à 5°C	108
Figure IV.5. La relation entre les différentes formes de la polyaniline.....	109
Figure IV.6. Protocole de la synthèse de l'émeraldine sels dopés	110
Figure IV.7. Voltamogramme de la PANI à 5°C dopée par [BMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻ à différentes vitesses de balayages	111
Figure IV.8. Oxydoréduction de la polyaniline par dopage en protonation par liquides ioniques.....	113

Chapitre V

Figure V.1. Effet du pH sur l'extraction de Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ et Pb ²⁺ dans différents solvants ..	119
Figure V.2. Le pourcentage d'extraction (E%) pour Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ et Cu ²⁺ à 0,1 M, HNO ₃ en fonction de la concentration de SA.....	120
Figure V.3. Effet de la durée d'extraction sur l'extraction des ions métalliques	121
Figure V.4. L'allure de log D en fonction de la concentration de ligand dans le liquide ionique	124
Figure V.5. Les Caractéristiques (I-V) de Ag/ ES [BF ₄] ⁻ /Ag et Ag/ ES [BF ₄] ⁻ PS/Ag	128
Figure V.6. Caractéristiques (J-V) des jonctions de ES [BF ₄] ⁻ et de ES [BF ₄] ⁻ PS avec l'Aluminium.....	129
Figure V.7. Courbe de Log (J) en fonction de V des jonctions ES [BF ₄] ⁻ et ES [BF ₄] ⁻ PS avec l'Aluminium.....	130
Figure V.8. Courbe (C-V) de la jonction de ES [BF ₄] ⁻ /PS avec l'Aluminium à différentes températures.....	132

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 01

Chapitre I

Les liquides ioniques

I.1. Introduction	03
I.2. Définition des liquides ioniques.....	04
I.3. Structure des liquides ioniques	07
I.4. Dynamique des liquides ioniques.....	08
I.5. Synthèses des liquides ioniques	09
I.5.1 Réaction de quaternisation.....	10
I.5.2 Réaction d'échange de l'anion.....	12
I.5.2.1. Traitement avec un acide de Lewis	13
I.5.2.2. Métathèse anionique.....	13
I.6. Purification et impureté des liquides ioniques	14
I.7. Propriétés physico – chimiques des liquides ioniques	15
I.7.1. Propriétés thermiques	15
I.7.2. Densité	19
I.7.3. Pression de vapeur.....	20
I.7.4. Acidité	20
I.7.5. Viscosité	21
I.7.6. Polarité.....	23
I.7.7. Conductivité ionique	24
I.7.8. Solubilité dans les autres solvants.....	25
I.7.8.1. Solubilité dans l'eau	25
I.7.8.2. Solubilité dans les solvants organiques	26
I.8. Propriétés électrochimiques	26
I.9. Applications des liquides ioniques.....	28
I.9.1. Applications dans le domaine des procédés de séparation.....	28

I.9.2. Applications en synthèse organique et en catalyse	28
I.10. Impact des liquides ioniques à l'environnement	29
I.10.1. Biodégradabilité des liquides ioniques	29
I.10.2. Ecotoxicité des liquides ioniques	30

Chapitre II

Les Polymères Conducteurs

II.1. Les polymères	47
II.1.1. Introduction.....	47
II.1.2. Classes de polymères	47
II.1.2.1. Polymères naturels	47
II.1.2. 2. Polymères synthétiques	47
II.1.3. Propriétés des polymères.....	48
II.1.3.1. Propriétés physiques	48
II.1.3.2. Propriétés mécaniques.....	49
II.1.3.3. Propriétés optiques.....	49
II.1.4. Polymères conducteurs	49
II.1.4.1. Historique des polymères conducteurs.....	50
II.1.4.2. Principaux types de polymères conducteurs.....	52
a. Polymères conducteurs ioniques	52
b. Polymères conducteurs électroniques.....	52
II.1.4.3. Synthèse des polymères conducteurs	53
a. Synthèse chimique	54
b. Synthèse électrochimique.....	54
II.1.4.4. Conductivité des polymères.....	55
II.1.4.5. Applications potentielles des polymères conducteurs organiques.....	56
– Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques	56
– Transport électrique	57
– Electrochromisme	57
II.1.4.6. Dopage du polymère conducteur.....	57
II.2. Polyaniline	58
II.2.1. Définition	58
II.2.2. Différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation.....	59

II.2.3. Polymérisation de la polyaniline	59
II.2.4. Méthodes de synthèse de la polyaniline	61
II.2.4.1. Synthèse par voie chimique	61
II.2.4.2. Synthèse par voies électrochimiques	63
II.2.5. Influence des paramètres sur le dépôt des films de polyaniline.....	65
II.2.5.1. Effet de l'humidité	65
II.2.5.2. Effet du type de substrat.....	66
II.2.5.3. Effet de la température et de la durée du recuit	66
II.2.6. Applications de la polyaniline	66
II.2.6.1. Polyaniline comme matériaux électroluminescents.....	67
II.2.6.2. Polyaniline comme cellules photovoltaïques	67
II.2.6.3. Polyaniline comme supercapacités	67
II.2.6.4. Polyaniline en électrocatalyse, comme électrodes modifiées.....	68
II.2.6.5. Polyaniline comme couches de revêtement antistatique	68

Chapitre III

Extraction liquide-liquide

III.1. Introduction	78
III.2. Définition	78
III.3. Principe de base de l'extraction liquide – liquide	78
III.4. Paramètres de l'extraction	80
III.4.1. Expression du partage.....	80
III.4.2. Dimérisation de la molécule extractante en phase organique	82
III.4.3. Rendement ou efficacité d'une extraction.....	82
III.4.4. Facteur de séparation	82
III.4.5. Constante d'extraction (K_{ex}).....	83
III.4.6. Coefficient de distribution dans le cas des liquides ioniques.....	83
III.5. Différents types d'extraction liquide-liquide	84
III.5.1. Simple équilibre	84
III.5.2. Extraction multiple.....	84
III.6. Classification et mécanisme des systèmes d'extraction.....	84
III.6.1. Extraction par solvataion	84
III.6.2. Extraction par échange cationique.....	85

III.6.3. Extraction par échange d'anion.....	85
III.6.4. Extraction par chélation.....	86
III.6.5. Extractions non compensée.....	86
III.7. Application de l'extraction liquide-liquide aux liquides ioniques	87
III.8. Paramètres influençant les processus d'extraction	87
Conclusion.....	92

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV. 1. Introduction.....	98
IV. 2. Matériels et méthodes.....	98
IV.2.1. Les Réactifs	98
IV.2.2. Appareils utilisés	99
IV. 3. Synthèses et Caractérisations	99
IV.3.1. Préparation de ligand (SA)	99
IV.3.2. Caractérisation	99
IV.3.3. Synthèse et caractérisation de liquide ionique à base imidazolium.....	100
IV.3.4. Synthèse et caractérisation de 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.....	101
IV.3.4.1. Procédé de Synthèse.....	101
IV.3.4.2. Caractérisation du liquide ionique [BMIM] ⁺ [PF ₆] ⁻	101
IV.3.5. Synthèse et caractérisation de 1-butyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate.....	101
IV.3.5.1. Procédé de Synthèse.....	101
IV.3.5.2. Caractérisation du Liquide ionique [BMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻	102
IV.3.6. Caractérisation électrochimique.....	102
IV.3.6. 1. Mesure des potentiels d'oxydo-reduction des liquides ioniques	102
IV.4. Procédé d'Extraction liquide-liquide... ..	104
IV.4.1. Extraction liquide-liquide d'ions métalliques dans un liquide ionique (IL) ou le chloroforme.....	104
IV.4.2. Effet du pH :.....	105
IV.4.3. Effet de la concentration du ligand.....	105
IV.4.4. Effet du temps de contact	105

IV.5. Les hétérojonctions :	106
IV.5.1. Synthèse de la polyaniline par voie chimique en milieu aqueux	106
IV.5.2. Caractérisations de la polyaniline synthétisée.....	106
IV.5.2.1. Caractérisation par la méthode des quatre pointes	106
IV.5.2.2. Caractérisation électrochimique de la polyaniline	107
IV.5.3. Synthèse chimique de la polyaniline dans les liquides ioniques	109
IV.5.4. Caractérisation par spectroscopie Raman de la polyaniline dopée par les liquides ioniques.....	111
IV.5.5. Caractérisations électrochimiques de la polyaniline en présence de liquide ionique.....	111
IV.5.5.1. Caractérisation de la polyaniline synthétisée par voie chimique.....	111
IV.5.6. Mécanisme d'oxydoréduction de la polyaniline dopé par les liquides ioniques.....	112
IV.5.7. Préparation du composite organique ES(BF ₄) avec polystyrène	113

Chapitre V

Résultats et Applications

V. 1. Extraction des métaux	117
V.1.1. Introduction :	117
V.1.2 Effet du pH sur l'extraction des métaux.....	117
V.1.3. Effet de la variation de la concentration d'extractant :	120
V.1.4. Influence de la durée d'extraction sur l'efficacité d'extraction :	121
V.1.5. Mécanisme d'extraction, Stoechiométrie des espèces extraire et les constantes d'association dans les liquides ioniques	121
V.1.5.1. Extraction du Co ²⁺	125
V.1.5.2. Extraction du Ni ²⁺	126
V.1.5.3. Extraction du Pb ²⁺	126
V.1.6. Conclusion	126
V.2. Hétérojonctions	127
V.2.1. Introduction	127
V.2.2. Propriétés électriques et mécaniques de ES [BF ₄] ⁻ et son composite.....	127
V.2.3. Caractéristiques électriques des ES [BF ₄] ⁻ et son composite	127

V.2.4. Paramètres de jonction Al/ES[BF ₄] ⁻ /Ag et Al/ES[BF ₄]PS(60%ES[BF ₄])/Ag dérivées de J-V et les caractéristiques C-V	130
V.2.5. Caractéristiques capacité-tension	131
V.2.6. Discussion.....	133
V.2.7. Conclusion.....	135
Conclusion générale.....	138
Annexes	

Introduction Générale

Introduction générale

Les liquides ioniques à température ambiante sont des composés qui suscitent de plus en plus l'intérêt des chercheurs et des industriels dans différents domaines d'applications vu leur caractère respectueux de l'environnement et leurs propriétés physico chimiques remarquables.

Parmi ces propriétés, on peut citer leur stabilité thermique, leur pression de vapeur négligeable et leur ininflammabilité.

Depuis quelques décennies, les liquides ioniques (LI) susceptibles de remplacer les solvants organiques classiques et qui sont devenus incontournables dans des domaines variés tels que l'électrochimie, notamment pour le dépôt électrolytiques des métaux et les électrolytes de batteries, le génie des procédés avec des utilisations en tant que thermofluides, comme solvants de séparation ou d'extraction et en méthode de synthèse et catalyse en tant que solvant de réaction organique, catalytique ou biochimique.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est la synthèse de quelques liquides ioniques à base d'imidazolium qui seront utilisés dans deux applications différentes. En premier lieu ce type de composés sera utilisé comme milieu de séparation pour l'extraction des cations métalliques d'une solution aqueuse polluée par des métaux lourds (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}) en associant le N-Salicylidèneaniline comme extractant. L'effet du pH., de la concentration du l'extractant et du temps de contact seront pris en compte dans cette étude afin d'optimiser les conditions expérimentales. Le rendement de l'extraction sera comparé à celui réalisé dans un solvant classique qui est le chloroforme.

Dans un autre volet, les polymères conducteurs sont très utilisés dans les dispositifs électrochimiques et électroniques, en particulier s'ils sont dopés par des agents chimiques permettant l'amélioration de leur performance. Dans cet objectif, nous avons pensé à utiliser l'un des liquides ioniques synthétisés comme solvant et agent dopant de la polyaniline dans la conception d'une barrière de Schottky d'une diode composée de la polyaniline ($\text{ES} [\text{BF}_4]^-$) et de la polyaniline composite ($\text{ES} [\text{BF}_4]^-$) contenant du polystyrène en utilisant de l'aluminium en tant que contact de Schottky et l'argent comme contact ohmique.

Cette étude vise à mettre en évidence l'influence des liquides ioniques sur la qualité de la jonction entre deux semi-conducteurs organiques. Les caractéristiques I-V et C-V des jonctions réalisées ont été déterminées en faisant varier la température. Les différents paramètres tels que la conductivité électrique, la concentration des porteurs de charge, les énergies d'activation ont été calculés. Les propriétés mécaniques du dispositif conçu ont aussi été abordées dans cette étude.

Introduction générale

La présente thèse est subdivisée en cinq chapitres. Les chapitres I et II sont consacrés respectivement aux généralités sur les liquides ioniques et les polymères. Le chapitre III résume l'état de l'art concernant la technique d'extraction liquide-liquide. Le chapitre IV est réservé à la synthèse des échantillons et aux techniques expérimentales utilisées tout au long de ce travail. Le chapitre V rassemble l'ensemble des résultats et discussions relatifs aux deux applications réalisées, à savoir l'extraction des métaux lourds d'une solution aqueuse d'une part et la conception d'une hétérojonction à base de semi-conducteurs organiques d'autre part.

Chapitre I

Les liquides ioniques

I.1. Introduction

Historiquement, le nitrate d'éthanol-ammonium fut le « premier » liquide ionique découvert en 1888 par **Gabriel**, lequel possède un point de fusion compris entre 52 et 55°C. Ce type de liquide ionique est d'ailleurs un liquide ionique dit protique (Protic Ionic liquids « PILs »). Ces LIs se distinguent par leurs méthodes de synthèse qui mettent en jeu un acide et une base de Brönsted, laquelle induit un proton sur le cation du PIL [1].

Cependant, le nitrate d'éthyl-ammonium $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ est un liquide ionique à température ambiante ($T_{\text{fusion}} = 12^\circ\text{C}$) (RTIL) qui par ailleurs, un liquide ionique protique fut synthétisé par **Walden** durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs [2].

La description du premier LI au milieu du 19^{ème} siècle, lors de la réaction de Friedel et Craft entre le Benzène et le Chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl_3 , une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'héptadichloroaluminate **Figure I.1**.

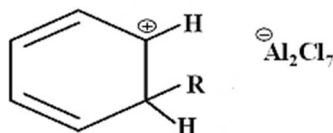


Figure I.1. Structure du sel d'héptadichloroaluminate.

Des travaux s'orientèrent rapidement vers les Chloroaluminates qui constituent la première génération de LIs. Ce sont des mélanges de chlorure d'aluminium (AlCl_3) et de chlorure alcalin possédant une composition eutectique qui offre une faible température de fusion (par exemple : AlCl_3 , NaCl , 107°C). Ces milieux apparaissent également intéressants par leurs acidité de Lewis due à la présence en solution des ions Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , selon les compositions et les acidités [3, 4]. Dans un second temps, un autre mélange de chloroaluminates, basé cette fois sur AlCl_3 et un halogénure de 1-alkylpyridinium, fut étudié [5], [6]. Cependant, le cation pyridinium présente l'inconvénient d'être trop facilement réductible, ce qui restreint fortement son champ d'application [7].

L'utilisation des ions chloroaluminates pour former des liquides ioniques a été introduite par Hurley et Wier en 1948 [8].

En 1951, **Hurley et al.**, ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloraluminates ($\text{Al}_x\text{Cl}_{3x+1}^-$) dans le développement d'électro-dépôt de l'aluminium à basse température [9]. Ces liquides ioniques ont été initialement étudiés par l'US Air Force.

Progressivement, des solutions furent proposées portant sur les mélanges de AlCl_3 et de l'ion halogénure 1-éthylpyridinium [8, 10].

Durant les années 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Ce fut une importante avancée, cependant les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut d'une simple préparation des LIs stables à l'air, cas du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions [11].

Ce n'est qu'au début des années 1990 que les LIs furent utilisés comme solvants [12, 13]. Depuis ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie, l'extraction, la séparation ou encore la préparation de nanomatériaux.

I.2. Définition des liquides ioniques

Plusieurs nomenclatures ont été utilisées dans la littérature pour désigner les liquides ioniques (LIs) qui 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 [14].

Ce concept a été initialement décrit par **Davis et al.**, qui les définit comme des liquides ioniques possédant un groupe fonctionnel attaché de manière covalente soit à l'anion, soit au cation [15].

Généralement, les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique volumineux et d'un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) [16]. Le fait de choisir tels ou tels ions pour ainsi former un liquide ionique va également entraîner un changement de ses propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, acido-basicité...) et présentant des miscibilités sélectives avec de nombreux composés organiques ou inorganiques et des solvants polaires ou non-polaires.

Signalons que tout un domaine de recherche a été récemment dédié au développement des séries de cations et d'anions fonctionnalisés. Des cations portant des groupements amines

[17], alcools ou éthers [18], acides carboxyliques ou esters [19], thiols [20], vinyl et allyl [21], alcynes [22, 23] ou encore nitriles [24, 25].

Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LIs sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums [26, 27].

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (**Tableau I.1**). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. D'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [28, 29] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [30], des hydroxyborates [31] ou des bases de Lewis [32]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [33, 34, 35].

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	CH_3CO_2^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (=OTs)
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	CF_3CO_2^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	CF_3SO_3^- (=NTf)
$\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$, $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf ₂)
CuCl_2^- , AuCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^-	BR_4^- , R_3BOH^-

Tableau I.1. Exemples d'anions de LI.

Pour les cations, nous pouvons recenser six grandes familles issues de la chimie organique que nous pouvons séparer en deux catégories : Les non-cycliques (phosphoniums, sulfoniums et ammoniums) et les cycliques (pyridiniums, imidazoliums et pyrrolidiniums).

Exemples d'ions constituant les liquides ioniques. Actuellement près de mille liquides ioniques sont décrits dans la littérature. Les principaux anions et cations sont représentés dans la **Figure I.2**.

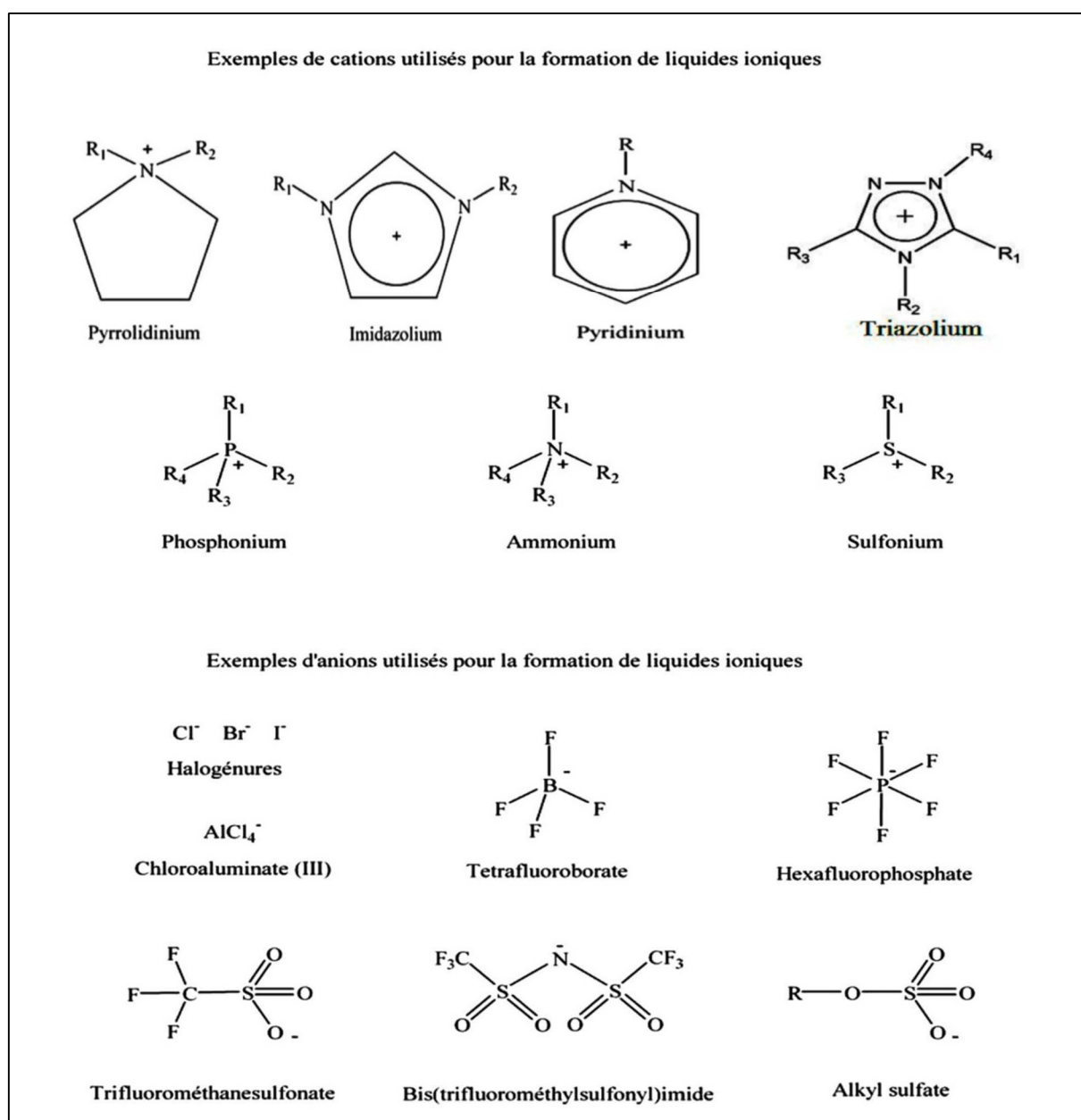


Figure I.2. Exemples d'ions constituant les liquides ioniques [35].

Pour les anions, le choix est beaucoup plus grand, les plus fréquemment employés sont les halogénures, les dérivés alkylsulfates, le nitrate, le dicyanamide, le thiocyanate, le trifluorométhanesulfonate, le tosylate, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate ou encore le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide.

D'un point de vue environnemental, les liquides ioniques sont considérés comme des fluides pour la "chimie verte" d'une part, puisqu'ils n'ont pas de tension de vapeur mesurable aux températures proches de l'ambiante et sont donc considérés comme non-volatils, donc non-polluants pour l'atmosphère [36]. D'autre part, puisque les liquides ioniques sont

généralement non-inflammables et non explosifs avec la possibilité de les recycler après leur utilisation.

I.3. Structure des liquides ioniques

Jusqu'à présent l'étude la plus complète est celle du groupe de **Hardacre** sur la structure de trois liquides contenant le cation 1,3-diméthylimidazolium en utilisant la diffraction des neutrons avec la substitution isotopique [37].

Les fonctions de distributions radiales obtenues ressemblent à celles des sels fondus et présentent des oscillations même à grandes distances. Les fonctions de distribution radiale entre paires d'ions de même charge sont déphasées vers les grandes distances par rapport à celles entre ions de charges différentes (**Figure I.3**). Ainsi les ions forment des couches de solvations de charges opposées. Des mesures de la structure en utilisant le rayonnement synchrotron ont montré de grandes similarités avec celles de la phase cristalline [38, 11].

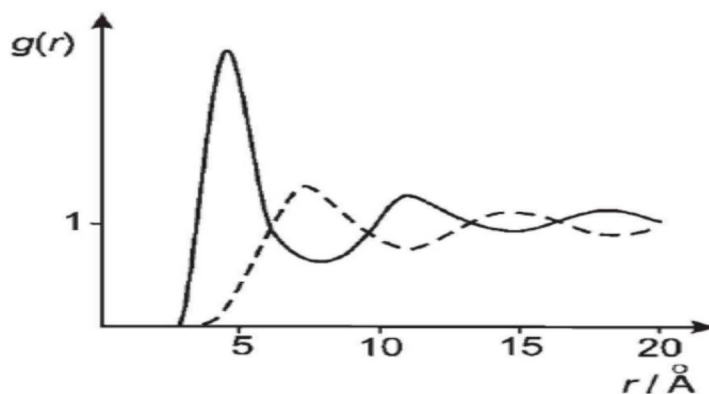


Figure I.3. Représentation schématique de la fonction de distribution radiale des liquides ioniques en général [39]. Entre paires d'ions de charges différentes (ligne pleine). Entre paires d'ions de même types de charges (En pointilles).

Triolo et al., [40] ont obtenu des résultats montrant la formation des ségrégations dans des LIs à base de cations 1-alkyl-3 méthylimidazolium ($4 < n < 10$, avec n le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyl).

La **Figure I.4** montre par la méthode de la diffraction des rayons X l'effet de la longueur de la chaîne alkyl sur l'intensité du pic de diffraction et son intensité.

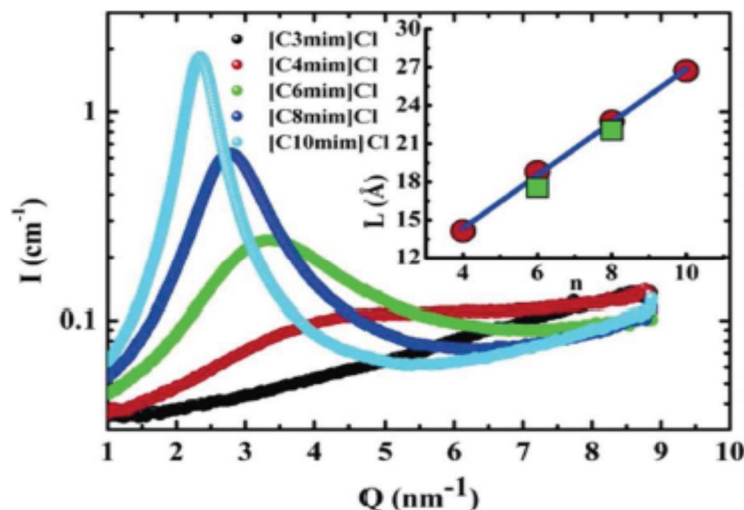


Figure I.4. Intensité de diffraction de rayons-X pour une série de LI $[C_n \text{mim}]^+ [\text{Cl}]^-$ ($n=3, 4, 6, 8, 10$) sur-refroidie [41] et LI $[C_n \text{mim}]^+ [\text{BF}_4]^-$ pour $n = 6$ et 8 , avec Q_{MAX} la position du pic d'interférence en fonction de n .

Des expériences de spectroscopie Raman sur des LI à base d'imidazolium ont montré la présence des ségrégations de régions aliphatique et ionique [42]. L'hétérogénéité spatiale peut être mise en évidence par d'autres expériences comme celles des spectres de fluorescence [43, 44]. Finalement des résultats obtenus à partir de la spectroscopie Raman anti-Stokes cohérent [45] révèlent l'existence de domaines d'inhomogénéités de taille nanométrique pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres.

Il existe également des structures de liquides ioniques sur lesquelles on introduit des groupes fonctionnels particuliers. Ce sont donc des liquides ioniques à tâche spécifique (TSILs) [46, 47]. Ce concept a été premièrement décrit par Visser et Wierzbicki en 2002 [48] et les définis comme des liquides ioniques possédant un groupe fonctionnel attaché de manière covalente soit à l'anion, soit au cation.

I.4. Dynamique des liquides ioniques

L'étude de la dynamique et la caractérisation des mouvements moléculaires des ions d'un LI est aussi importante que la structure. Une des difficultés inhérentes à l'étude de la dynamique des LIs est l'existence d'une grande gamme de mouvements moléculaires avec des temps caractéristiques qui s'étendent de la femto-seconde jusqu'à la nanoseconde [39].

De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier la dynamique des LIs, telles que la relaxation diélectrique, la RMN, la résonance de spin électronique, la fluorescence résolue dans le temps [49]. Cependant il reste difficile d'obtenir une vue détaillée sur la dynamique des LIs sans faire appel aux simulations.

Cadena et al., ont démontré que la diffusion des cations et des anions peut changer d'un système à un autre mais qu'ils sont quasi- identiques dans le même liquide.

Toutes ces observations peuvent s'expliquer si l'on assume que la diffusion se passe de manière à attribuer un aspect d'hétérogénéité à la dynamique dans les LIs [50].

L'existence de ces hétérogénéités spatiales a des effets conséquents sur la dynamique. Ainsi des simulations numériques sur un LI modèle, montrent que l'inhomogénéité structurale crée des régions plus stables énergétiquement que d'autres, ce qui génère de l'inhomogénéité dans la dynamique [51].

Les expériences d'effet Kerr optique [52, 53] montrent une distribution bimodale de la dynamique intermoléculaire qui est expliquée en évoquant l'inhomogénéité dans la dynamique. **Shirota et Castner** affirmèrent aussi à travers leurs expériences d'effet Kerr, que les interactions de Coulomb surgissent de l'inhomogénéité dans la dynamique des LIs [54].

La dynamique du 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate $[Bmim]^+ [PF_6]^-$ établie par des expériences de diffusion neutronique quasi-élastique fut la première étude sur ce sujet réalisée en 2003 par **Triolo et al.**, [55], puis les travaux de **Inamura et al.**, [56]

I.5. Synthèses des liquides ioniques

La synthèse des LIs est bien établie et nombreux sont les articles qui discutent de la fabrication et purification de ces matériaux.

La synthèse des liquides ioniques par échange de l'anion se fait en règle générale en deux étapes. Lors de la première étape, on introduit le cation désiré puis dans une seconde étape on incorpore l'anion choisi pour former notre liquide ionique par un échange anionique [16]. Un exemple illustrant ces deux voies de réactions est montré dans la **Figure I.5**

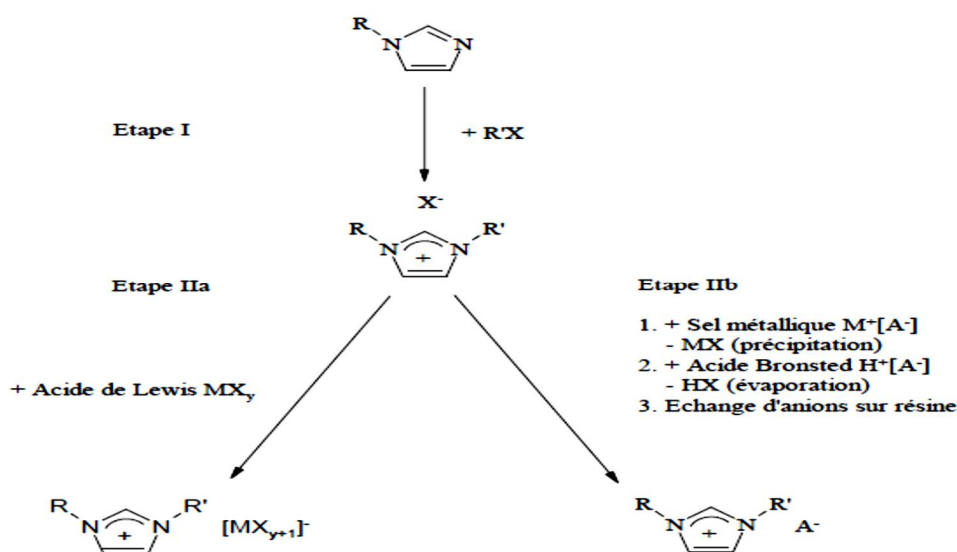


Figure I.5. Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium [16].

I.5.1 Réaction de quaternisation

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

- La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [16, 57].

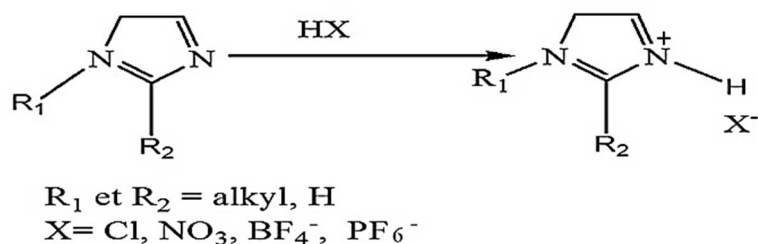


Figure I.6. Protonation des imidazoles.

- La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [16, 57]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [58, 59], des ultrasons [60] ou en opérant sous pression (**Figure I.7**).

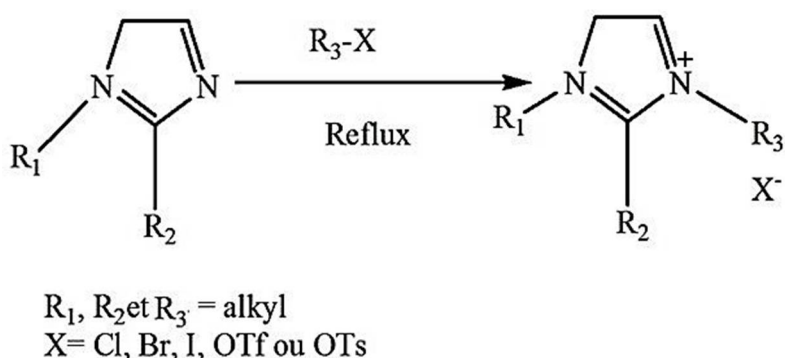


Figure I.7. Substitution nucléophile d'halogénures d'alcane.

La réactivité des halogénures d'alcane croît 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 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.

La décantation en fin de réaction permet d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [16, 57].

La méthode la plus utilisée pour la synthèse des cations est donc l'alkylation d'un atome possédant un doublet non liant. En présence d'halogénoalcanes au reflux de l'acetonitrile, les amines sont transformées en sels d'ammonium possédant un contre anion halogénures. Ainsi il est possible d'obtenir des sels d'onium tels que le chlorure de butylmethylimidazolium [bmim]⁺ Cl⁻, le bromure de butylpyridinium [C₄Py]⁺ Br⁻ ou encore l'iodure de trimethylbutylammonium [N₁₁₁₄]⁺ I⁻ (Figure I.8).

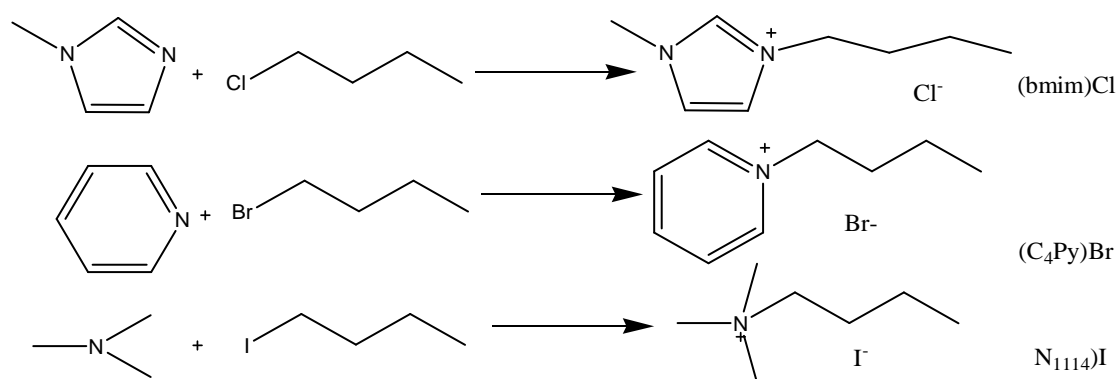


Figure I.8. Synthèse par alkylation d'halogénure d'onium [57] .

D'autres agents d'alkylations peuvent également être utilisés aux mêmes fins. Ainsi, les triflates d'alkyle, les sulfates de diméthyle et de diéthyle, le carbonate de diméthyle, les tosylates d'alkyle peuvent conduire à d'autres sels d'onium.

Lors de ces préparations, la présence d'halogénure est évitée, même à l'état de traces, ce qui peut avoir une importance cruciale en fonction de l'application. Dans ces cas, les réactions sont exothermiques et nécessitent un contrôle par refroidissement de la température du milieu afin d'éviter l'emballement de la réaction. Dans le cas du carbonate de diméthyle, le produit obtenu n'est pas stable et doit être mis en réaction avec un sel d'ammonium. Ainsi, après dégagement de CO₂ et de NH₃, le sel d'onium correspondant à l'ammonium choisi est obtenu (Figure I.9).

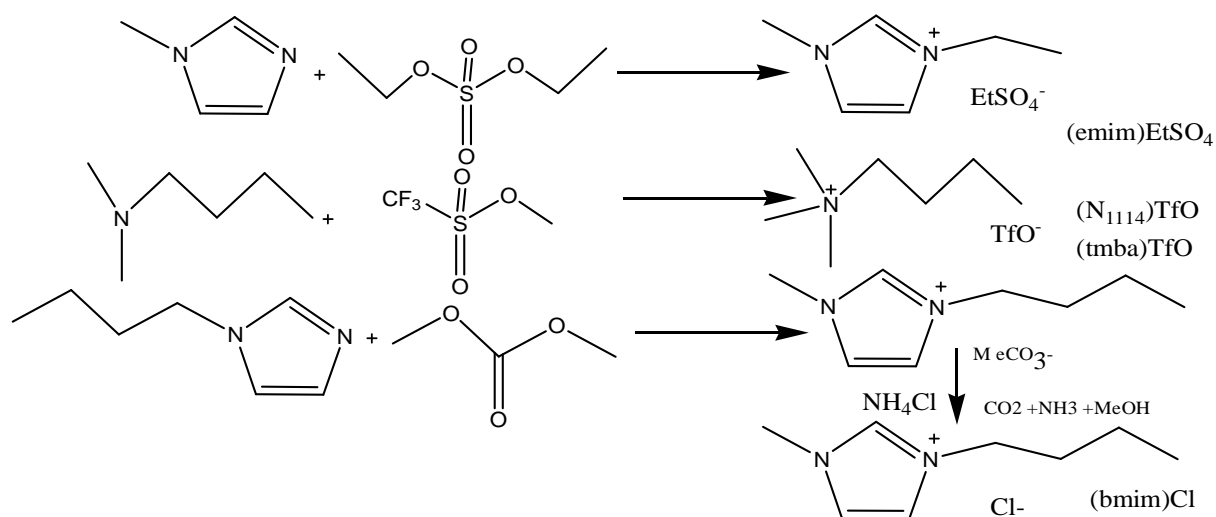


Figure I.9. Synthèse de sels d'onium sans halogénures [58].

I.5.2 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 [35, 61] (**Figure I.10**).

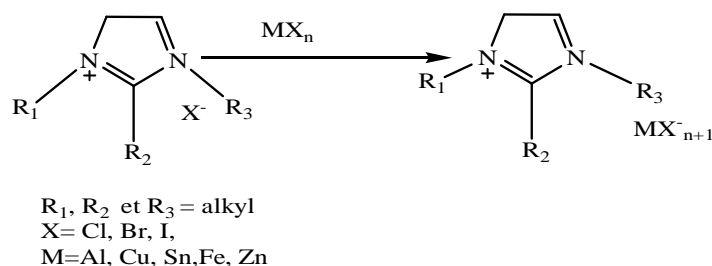


Figure I.10. Traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis.

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 [16, 57]. Cette réaction conduit aux LI avec de hauts rendements et une très bonne pureté (**Figure I.11**).

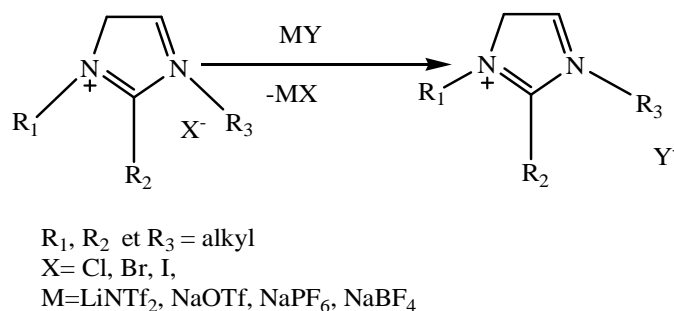


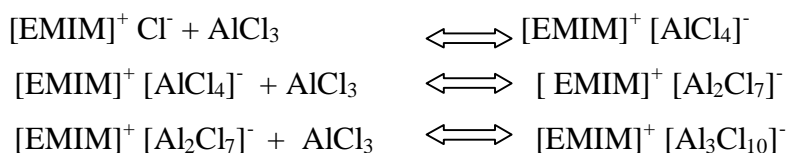
Figure I.11. L'échange de l'anion des sels d'imidazoliums.

L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI.

I.5.2.1. Traitement avec un acide de Lewis

La synthèse de liquides ioniques par traitement des sels d'halogénures avec des acides de Lewis (le plus communément AlCl_3) a été la méthode précurseur dans ce domaine de la chimie. Plus récemment, **Robinson et al.**, **Wilkes et al.**, ont développé des techniques pour synthétiser des liquides ioniques chloroaluminates à base de cation 1-alkylpyridinium [62] et 1,3-dialkylimidazolium [63].

Le paramètre principal de cette voie de synthèse est la proportion relative de sel d'halogénure et d'acide de Lewis. En effet, il est possible que l'excès d'acide de Lewis puisse impliquer la formation d'autres espèces anioniques comme le montrent les équations suivantes :



Ce schéma réactionnel met en jeu les anions chloroaluminates, mais d'autres acides de Lewis tels que AlEtCl_2 [64], CuCl_2 [65], SnCl_2 [66], permettent, par la même méthode, la synthèse de liquide ionique.

I.5.2.2. Métathèse anionique

La première synthèse de liquides ioniques stables à l'air et l'humidité à base de cations 1,3-dialkylmethylimidazolium (désignés parfois comme liquides ioniques de deuxième génération) a été rapportée par **Wilkes et al.**, cette préparation comprenait une réaction métathétique entre $[\text{EMIM}]^+[\text{I}]^-$ et une série de sels d'argent (AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 , Ag_2SO_4 et $\text{Ag}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$) dans le méthanol ou dans des mélanges eau/méthanol [67].

La très faible solubilité de l'iodure d'argent dans ces solvants permet sa séparation par simple filtration, et l'élimination des solvants permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés. Cette méthode reste la plus efficace pour la synthèse des liquides ioniques miscibles à l'eau mais elle est évidemment limitée par le coût relativement élevé des sels d'argent et les grandes quantités de sous-produits solides.

I.6. Purification et impureté des liquides ioniques

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut affecter gravement les propriétés physico-chimiques des LIs [68] et la réactivité des systèmes catalytiques [69, 70]. Elles peuvent chimiquement agir pour modifier un catalyseur [71] ou stabiliser des ligands [72].

Comme les LIs sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères [73]. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [74]. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LIs afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final.

La nature de ces impuretés varie suivant le chemin réactionnel emprunté pour la synthèse du liquide ionique. Ainsi, on retrouve principalement les réactifs organiques de départ (alkylimidazole), les cations alcalins, les ions halogénures ou l'eau [75, 76].

Les impuretés volatiles peuvent théoriquement être facilement éliminées du liquide ionique non volatil par évaporation mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire pour l'élimination de toutes les substances volatils sont leur quantité, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique et la viscosité du liquide ionique. En particulier, les alkyimidazole sont des composés difficiles à éliminer même à haute température et sous pression réduite en raison de leurs température d'ébullition élevées (par exemple, le méthylimidazole $T_{\text{ébullition}} = 198^{\circ}\text{C}$) et des fortes interactions avec le liquide ionique. La purification par distillation ne peut être envisagée que sous des conditions de températures élevées et sous un vide très poussé [77, 78].

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer [79], par spectroscopie infra-rouge [80], par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [81]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique, ou par électrophorèse capillaire [82].

La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II) [83]. D'autres impuretés peuvent être détectées de la métathèse

d'anions notamment les sels alcalins. Il est important de noter que la détection de ces cations dans les liquides ioniques n'est pas aisée en utilisant la spectroscopie RMN mais possible avec d'autres techniques plus précises telles que la chromatographie ionique.

De nombreuses méthodes analytiques ont été développées pour détecter la présence de ces impuretés dans le liquide ionique final. La spectroscopie RMN est utilisée par la plupart des groupes académiques, mais elle a une limite de détection d'environ 1% en mole. La spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV et la spectrométrie de masse ont été aussi utilisées. Ces méthodes, bien qu'elles soient très sensibles, sont soit coûteuses, soit peu convenables pour les analyses de routine.

Holbrey et al., ont développé une méthode colorimétrique pour évaluer la teneur en imidazoles dans les liquides ioniques à base des cations 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIM) [83]. Elle est fondée sur la complexation du 1-méthylimidazole par le chlorure cuivrique dans l'éthanol.

I.7. Propriétés physico – chimiques des liquides ioniques

La recherche, menée sur les propriétés des liquides ioniques purs, à portée dans un premier temps sur la compréhension de la relation entre la structure du cation et de l'anion, et leurs propriétés physico-chimiques. Très rapidement, il est apparu que la pureté des liquides ioniques était un paramètre influençant de façon très importante les mesures de leurs propriétés physico-chimiques. La présence des contaminants tels que l'eau ou/et les ions halogénures, a un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité [79, 84].

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physicochimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée telles que leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique [16] (qui les place avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température) ainsi qu'une pression de vapeur négligeable qui les rend non inflammables et facilement recyclables.

I.7.1. Propriétés thermiques

Les propriétés de stabilité thermique sont fondamentales pour répondre aux critères environnementaux et à la rentabilité du procédé. Deux aspects seront analysés, tout d'abord les températures de fusion qui peuvent avoir un coût énergétique non négligeable puis la température de décomposition qui peut être un élément rédhibitoire pour une application industrielle.

a. Température de fusion

Un paramètre essentiel pour un liquide ionique est son point de fusion (Θ_f). Il a été remarqué dans de nombreuses études que sa valeur dépendait à la fois du cation et de l'anion et il est le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique. Un sel fondu est défini comme un liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C.

Les liquides ioniques se différencient des sels fondus usuels par leur faible température de fusion. Cette dernière est gouvernée par la structure et les interactions entre ions. Le cation organique volumineux des liquides ioniques engendre peu d'interactions, d'où un point de fusion bas. Une étude a conclu que la raison principale des bas points de fusion des liquides ioniques était leur plus ou moins grande incapacité à s'ordonner en un réseau compact [85].

Lorsque les ions ont des charges équivalentes, les interactions électrostatiques diminuent avec l'augmentation du rayon, la densité de charge de surface diminue, le rayon ionique augmente et la distance entre ions s'accroît. En conséquence, la température de fusion diminue conjointement avec l'augmentation du rayon tel que (cation EMIM⁺): Cl⁻ > Br⁻ ≈ I⁻.

Cette observation a conduit à la formation d'eutectiques ou d'anions poly-atomiques (BF₄⁻, PF₆⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻) permettant de délocaliser la charge et d'affaiblir les interactions.

Bien que ce ne soit pas une règle générale, l'effet de la délocalisation de charge du cation est également à l'origine d'une plus faible température de fusion des composés aromatiques (imidazolium, pyridinium) en comparaison aux composés aliphatiques (ammonium, sulfonium) [86].

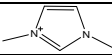
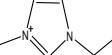
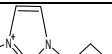
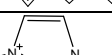
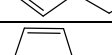

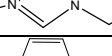
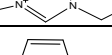
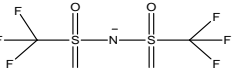
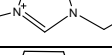

Cation	Anion	Point de fusion (°C)
	Cl ⁻	125
	Cl ⁻	87
	Cl ⁻	65
	NO ₃ ⁻	38
		-9
	BF ₄ ⁻	6
		-3
		-14

Tableau I.2. Exemples de points de fusion de liquides ioniques [86].

✓ Nature des cations

Un sel présentant une forte symétrie montre une température de fusion plus importante qu'un sel asymétrique [87]. La capacité à s'ordonner en un réseau compact est facilitée par la symétrie du cation. Pour autant, une dissymétrie ne conduit pas nécessairement à abaisser le point de fusion.

Ngo et al., ont aussi travaillé sur l'influence de la symétrie du cation plus particulièrement sur les N, N- alkylméthyl-imidazolium, et sur le point de fusion des liquides ioniques [73]. Les résultats de leurs études indiquent une diminution notable du point de fusion des liquides ioniques lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituant du cation imidazolium.

D'autres études ont mis en exergue l'effet de l'asymétrie du cation, celle-ci abaissant la température de fusion pour des cations imidazolium ou ammonium [73, 88] bien que ceci ne soit pas, là encore, une règle générale : certains liquides ioniques avec un cation symétrique à base d'imidazolium présentent des températures de fusion relativement basses, pouvant aller jusqu'à 27 °C pour une chaîne en C₁₀ [89]. Enfin, l'alkylation de la position 2 du cycle imidazolium conduit à une augmentation de la température de fusion [90, 91].

Inversement, à cation constant, l'anion Tf₂N⁻ abaisse fortement la température de fusion. Ceci n'est pas toujours suffisant pour obtenir des liquides ioniques (selon notre terminologie) dans le cas de tétraalkylammoniums symétriques ou non [92].

Seddon et al., [93] ont trouvé un optimum pour un nombre d'atomes de carbone sur la chaîne alkyle compris entre 4 et 9 pour des liquides ioniques 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium tétrafluoroborate. Au-delà de 9 carbones, les longues chaînes alkyles induisent des séparations de phase liées à des interactions de type Van der Waals entre les régions chargées (structures aromatiques) et les régions hydrophobes (chaînes alkyles).

En somme, il existe un optimum propre à la structure du cation et de l'anion. Dans le cas précis des cations 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium, l'optimum se situe généralement entre 2 et 4 atomes de carbone [94]. et explique pourquoi les cations éthyl et butyl méthyl-imidazolium sont les plus couramment étudiés (**Tableau I.3**).

Liquides ioniques				
cation	anion	T _f (°C)	T _g (°C)	T _d (°C)
EMIM ⁺	[Cl] ⁻	89	–	285
	[Br] ⁻	79	–	–
	[I] ⁻	79	–	303
	[BF ₄] ⁻	11, 15	-86	420
	[PF ₆] ⁻	62, 58	–	–
	[NO ₃] ⁻	11, 38	–	–
	[CH ₃ COO] ⁻	45	–	–
	[CF ₃ COO] ⁻	-14	–	150
	[CH ₃ SO ₃] ⁻	39	–	–
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	-9	–	440
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	-15	-98	455
	[(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N] ⁻	-1	–	423
	[(CN) ₂ N] ⁻	-21	-104	–
	[(CF ₃ SO ₂) ₃ Cl] ⁻	39	–	450
	[(CN) ₃ C] ⁻	-11	-95	–
BMIM ⁺	[Cl] ⁻	65	–	250
	[Br] ⁻	–	-50	273
	[I] ⁻	–	–	265
	[BF ₄] ⁻	-81	-97	403
	[PF ₆] ⁻	-8, 10	-80	349
	[NO ₃] ⁻	–	–	–
	[CH ₃ COO] ⁻	–	–	220
	[CF ₃ COO] ⁻	–	-78	176
	[CH ₃ SO ₃] ⁻	–	–	–
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	16	–	409
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	-4	-87	439
	[(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N] ⁻	–	–	402
	[(CN) ₂ N] ⁻	-6	-90	300
	[(CF ₃ SO ₂) ₃ Cl] ⁻	–	-65	413

Tableau I.3. Propriétés thermiques des liquides ioniques de la famille des dialkyle-imidazolium [94].

✓ Nature des anions

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction de la liaison hydrogène.

✓ Facteurs influençant le point de fusion

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 [95]. Le point de fusion sera également affecté par la longueur des chaînes alkyles. Ainsi, la nature des anions et l'existence d'impuretés ont une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. $PF_6^- > NTf_2^- \approx BF_4^- >$ ions halogénure

b. Température de décomposition

La température de décomposition est une donnée fondamentale puisqu'elle conditionne la température maximale d'emploi d'un électrolyte. À squelette organique constant, c'est essentiellement la nature de l'anion qui détermine cette décomposition et partiellement la longueur des chaînes alkyles. Globalement, les LIs sont thermiquement stables et se décomposent à températures élevées (entre 200 et 400°C) dans l'air ou dans une atmosphère inerte [96]. Pour des températures supérieures à 400°C, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée (par analyse calorimétrique différentielle).

I.7.2. Densité

La densité de certains liquides ioniques peut être très proche de celle de l'eau ($d = 1,08$ pour C_8C_1 -imBF₄ à 25 °C [85], voire 1,02 à 25 °C pour certains LI très spécifiques [97]).

Cependant, la plupart des liquides ioniques ont une densité située dans la gamme 1,20 à 1,50 (à 25 °C) (Tableau I.4)

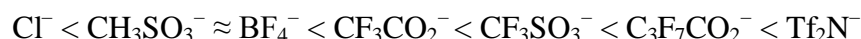
Valeurs de densités de quelques liquides ioniques	
Liquide ionique	Densité à T=25°C
C_2C_1 -imBF ₄	1.28
C_2C_1 -imTf ₂ N	1.52
C_2C_1 -imCF ₃ CO ₂	1.285
C_2C_1 -imCF ₃ SO ₃	1.39
C_4C_1 -imCl	1.08
C_4C_1 -imPF ₆	1.37
C_4C_1 -imTf ₂ N	1.44
C_4C_1 -imCF ₃ SO ₃	1.21
N(n-C ₆)(C ₁) ₃ Tf ₂ N	1.33 (20°C)
N(n-C ₆)(C ₂) ₃ Tf ₂ N	1.27 (20°C)
N(n-C ₆)(n-C ₄) ₃ Tf ₂ N	1.15 (20°C)
N(n-C ₈)(C ₁) ₃ Tf ₂ N	1.27 (20°C)
N(n-C ₈)(C ₂) ₃ Tf ₂ N	1.25 (20°C)
N(n-C ₈)(n-C ₄) ₃ Tf ₂ N	1.12 (20°C)

Tableau I.4. Densité de quelques liquides ioniques [97].

La densité à une température ambiante des liquides ioniques de la classe 1,3-dialkylimidazolium est en général plus grande que celle de l'eau (0,9 à 1,6 g.cm⁻³). Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes [98].

Il a été montré que la densité diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour un cation de type imidazolium [89, 99, 100] ainsi que pour les sels de type ammonium ou sulfonium. La densité est également affectée par l'anion et devient plus importante par l'introduction d'éléments lourds tels que les chaînes fluoroalkyles.

Une synthèse de différentes mesures permet de montrer que l'augmentation de la densité suit l'ordre [96], [101 -104] :



De façon classique, l'augmentation de la température induit une baisse de la densité.

1.7.3. Pression de vapeur

Les liquides ioniques n'ont pas une pression de vapeur mesurable, ceci permettra une séparation efficace des produits par simple distillation du mélange réactionnel et le problème de la formation d'azéotrope entre le solvant et les produits à éliminer. Ainsi, on récupère et on purifie facilement les produits de la réaction par distillation tant que le solvant ne s'évapore ou ne se dégrade au fil des distillations, comme c'est souvent le cas avec les solvants organiques classiques.

Lors des réactions en présence d'oxygène et à une température élevée, la formation potentielle de mélanges explosifs limite l'emploi des solvants organiques classiques, trop volatils. Leur remplacement par des liquides ioniques, non volatils et non inflammables, rend les procédés plus sûrs. A ce jour, les liquides ioniques ne semblent pas être toxiques, mais les études de toxicologie se poursuivent.

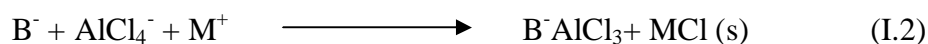
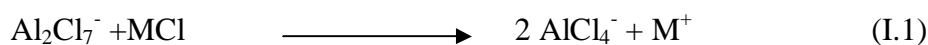
1.7.4. Acidité

L'acidité d'un liquide ionique est déterminée essentiellement par la nature de leur anion (Anion acide, anion neutre, anion basique). Ceci est illustré dans le tableau suivant :

Anion acide/ forte coordination	Anion neutre/ faible coordination	Anion basique /non coordination
Cl ⁻	Al Cl ₄ ⁻ , SbF ₆ ⁻	Al ₂ Cl ₇ ⁻
Ac ⁻	CuCl ₂ ⁻	AlCl ₁₀ ⁻
NO ₃ ⁻	BF ₄ ⁻	CuCl ₃ ⁻
SO ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	CuCl ₄ ⁻

Tableau I.5. Différents types de coordination du sel ionique

L'acidité du sel chloroaluminate neutre en présence d'une base faible tel que le pyrole ou la N, N-diméthyl aniline devient latente ou permanente. Ceci est mis en évidence par l'ajout d'un sel métallique.



Les liquides ioniques avec cette acidité latente ont été utilisés comme solvants dans les réactions d'oligomérisation de 1-butène, catalysées par le nickel. Les sels de chlorure d'aluminium sont superacides [105]. En effet, ces sels réagissent avec l'acide chlorhydrique en libérant des protons faiblement solvatés ce qui explique la forte acidité.



Les protons des cations en position 2 des liquides ioniques N, N- dialkylimidazolium possèdent une acidité de Bronsted significative.

1.7.5. Viscosité

La viscosité des liquides ioniques est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogènes et par la force des interactions de Van der Waals [95].

La délocalisation de la charge sur l'anion semble favoriser une viscosité faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple de l'anion NTf_2^-) [106, 107].

L'un des inconvénients majeurs des liquides ioniques est leur viscosité élevée, se situent entre 10 cP pour les faibles viscosités et 500 cP pour les hautes viscosités ce qui correspond à des valeurs 10 à 100 fois supérieures à celles de l'eau ou des solvants organiques [108].

La viscosité de la plupart des liquides ioniques du type 1,3-dialkylimidazolium reste considérablement plus élevée que celle des solvants moléculaires conventionnels. Les valeurs de viscosité des sels 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 cP à 1000 cP. Par comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement : 0,89, 16,1 et 934 cP.

Parmi les plus faibles viscosités recensées, on trouve $\text{C}_2\text{C}_1\text{imTf}_2\text{N}$ ($\eta = 25$ cP à $T = 25^\circ\text{C}$) [100] et les viscosités les plus fortes rapportées à ce jour, toujours à 25°C, sont de l'ordre de 800 cP pour $\text{C}_9\text{C}_1\text{imPF}_6$ [97] et 1110 cP pour $\text{C}_4\text{C}_1\text{imI}$ [96].

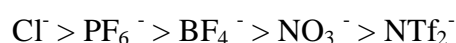
On peut regretter que certains articles ne précisent pas les teneurs en eau et en impuretés des solvants qu'ils ont étudiés. Inévitablement, ceci amène à de fortes variations des valeurs mesurées pour un même liquide ionique, selon les auteurs, comme on le voit sur quelques exemples dans le **Tableau I.6**.

Liquides ioniques	Viscosité (cP)
C ₂ C ₁ im Tf ₂ N	25
C ₂ C ₁ im BF ₄	66.5 (20°C)
C ₂ C ₁ im PF ₆	37.7 (22°C)
C ₂ C ₁ im CH ₃ CO ₂	160 (20°C)
C ₂ C ₁ im CF ₃ CO ₂	35 (20°C)
C ₂ C ₁ im CF ₃ SO ₃	45 (20°C)
C ₄ C ₁ im Cl	1110 (sec) (25°C)
C ₄ C ₁ im BF ₄	219 (sec) (25°C)
C ₄ C ₁ im PF ₆	207 (sec) (25°C)
C ₄ C ₁ im Tf ₂ N	52 (20°C)
C ₄ C ₁ im CF ₃ CO ₂	73 (20°C)
C ₄ C ₁ im CF ₃ SO ₃	90 (20°C)
C ₆ C ₁ im Tf ₂ N	-60 (25°C)
C ₆ C ₁ im PF ₆	-410 (25°C)

Tableau I.6. Viscosité de quelques liquides ioniques [95].

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due à des interactions de van der Waals plus fortes [96, 84, 98, 34].

À anion constant, la viscosité augmente si la chaîne latérale sur le cation augmente et les liquides ioniques basés sur PF₆⁻ semblent être toujours plus visqueux que ceux basés sur Tf₂N⁻ [100]. Dans le cas de BF₄⁻ les teneurs en eau dans les échantillons mesurés sont extrêmement variables mais le liquide ionique composé de ce contre-ion se situe vraisemblablement dans une gamme de viscosité légèrement inférieure à celle du liquide comportant PF₆⁻ (pour un même cation) [84], [96], [100, 101], [109, 110]. La viscosité diminue dans l'ordre:



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



Comme cela semble logique, quand la température augmente, la viscosité diminue.

La viscosité des liquides ioniques est donc modulable mais reste toujours élevée. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres).

- **Facteurs influençant la viscosité**

Comme tous les paramètres des liquides ioniques, la viscosité est très sensible à la quantité d'eau présente [111] et à la présence d'ions chlorures [112] ;

La longueur de la chaîne alkyle portée par le cation est un paramètre influent sur la viscosité.

Ces différences s'expliquent par des variations de teneur en eau ou d'autres impuretés, de la méthode de synthèse ou des méthodes de mesures des propriétés des liquides ioniques.

La seconde raison est en lien direct avec la complexité de ce type d'électrolyte dont la structure et la nature des ions influencent fortement leurs interactions mutuelles.

Les travaux de **Seddon et al.**, sur les alkyl-imidazolium ont montré l'omniprésence d'impuretés dans les liquides ioniques. Ces impuretés ont un impact drastique sur la viscosité causé par une faible quantité de chlorure, d'eau ou d'autres co-solvants tels que le toluène ou l'acétonitrile.

I.7.6. Polarité

La notion de polarité est difficile à appréhender car elle fait appel à des phénomènes tant microscopiques que macroscopiques. D'un point de vue qualitatif, on tente souvent de la définir sur la base des interactions entre le solvant et les espèces qui y sont dissoutes, tandis que d'un point de vue quantitatif, la constante diélectrique est souvent utilisée comme mesure de la polarité, bien que ceci soit réducteur.

Les liquides ioniques étant plus ou moins conducteurs, il n'est pas possible de mesurer directement leur constante diélectrique et c'est pourquoi tous les auteurs qui se sont intéressés à cette question ont employé diverses échelles relatives de polarité. Le principe est de comparer les caractéristiques de fluorescence d'une sonde (en général une molécule organique) dissoute dans le liquide ionique étudié et dans divers autres solvants bien connus par ailleurs. On trouvera une bonne présentation de certaines de ces échelles empiriques [113].

Dans ces études, diverses sondes fluorescentes ont été employées, dissoutes dans des liquides ioniques variés [96], [114, 115] et en particulier $C_4C_1imBF_4$ [116, 117] et $C_4C_1imPF_6$ [110]. Très souvent, les effets de l'eau (en tant qu'impureté) et de la température ont été étudiés.

Dans un travail, l'effet d'un faible ajout de méthanol a été étudié ainsi l'effet de CO_2 [96], [110]. Globalement, les divers auteurs s'accordent pour conclure que les liquides ioniques étudiés présentent une polarité proche de celle des alcools à courtes chaînes, bien qu'il soit difficile de dégager une tendance nette [118].

Un autre travail a donné une estimation de la constante diélectrique de $C_4C_1imPF_6$ ($\epsilon = 11,4$ à $20^\circ C$) [110] tandis qu'un autre fournit pour la constante diélectrique locale de $C_4C_1imPF_6$ une valeur entre 41 et 44 à $35^\circ C$ [118].

I.7.7. Conductivité ionique

La conductivité d'un électrolyte est une mesure du nombre de porteurs de charges (disponibles) et de leurs mobilités. Les liquides ioniques possèdent une forte concentration en ions ce qui suggère une haute conductivité, généralement de l'ordre de 10^{-1} S. m⁻¹ [90].

En réalité, ils sont significativement moins conducteurs que les électrolytes aqueux concentrés. La haute viscosité des LIs a un impact majeur sur la conductivité (inversement proportionnelle).

Bonhote et al., rapportent la relation entre la conductivité et différentes propriétés [96]

$$\sigma = \frac{y F^2 d}{(6\pi N_A M_W \eta)[(\xi_a r_a)^{-1} + (\xi_c r_c)^{-1}]}$$

où: (η) viscosité, (M_W) masse molaire, (N_A) nombre d'Avogadro, (F) nombre de Faraday, (d) densité, ($0 < y < 1$) degré de dissociation, (r_a , r_c) rayon de l'anion et du cation respectivement, (ξ_a , ξ_c) facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation respectivement.

Il apparaît que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité : A titre d'exemple, [EMIM]⁺ [OTf]⁻ et [BMIM]⁺ [NTf₂]⁻ montrent des viscosités et des densités similaires mais des conductivités qui diffèrent d'un facteur 2. Ainsi, d'autres facteurs contribuent aux fluctuations de conductivité telles que la taille et la masse moléculaire des ions [110, 88], la délocalisation de charge, la densité et l'agrégation des espèces [101, 119]. Autant de critères qui sont fonction de la nature et de la structure du cation, et de l'anion du liquide ionique.

Pour cette raison, il est difficile de dégager de grandes tendances. **Mac Farlane et al.**, ont observé que pour un même anion (NTf₂⁻) et différents cations, la conductivité diminue telle que : [120].

1-alkyl-3-methyl-imidazolium > N,N dialkyl-pyrrolidinium > tetraalkyl-ammonium

Ils expliquent ces diminutions par la baisse de la planéité du cœur cationique. La structure plane du cation imidazolium semble conférer une plus haute conductivité que l'arrangement tétraédrique d'un sel d'ammonium, alors que le pyrrolidinium adopte une géométrie et une conductivité intermédiaires. D'autres groupes se sont intéressés à la variation de la longueur de chaîne alkyle [121].

Dans la famille des dialkyl-imidazolium, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne simultanément l'augmentation de la viscosité et la diminution de la conductivité. En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité s'avère extrêmement délicate.

Avery et al., observent que l'augmentation de la taille de l'anion se traduit par une diminution de la viscosité mais une conductivité ionique similaire [122].

I.7.8. Solubilité dans les autres solvants

I.7.8.1. Solubilité dans l'eau

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concerne les sels à base de N, N'-dialkylimidazolium. La solubilité de ces liquides ioniques dans l'eau dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium. Le **tableau I.7** donne qualitativement la solubilité de quelques liquides ioniques dans l'eau et certains solvants organiques.

Liquides ioniques		Solvants					
		Eau	MeOH	ACN	THF	EtOAc	Acet
EMIM ⁺	PF ₆ ⁻	M	M				M
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M		M			M
	CF ₃ CO ₂ ⁻				M	PM	
BMIM ⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	I			M	M	
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	I	M	M			
	Cl ⁻	M	M				M
	PF ₆ ⁻	I					
	I ⁻	M					
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M		M			M
	BF ₄ ⁻	M	M			M	I
	CF ₃ CO ₂ ⁻				M	M	
CF ₃ SO ₃ ⁻	I	M	M				
(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	I	M	M				

Tableau I.7. Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques [123].

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

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber de l'eau contenue dans l'atmosphère [105]. **Cammarata et al.**, ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état libre en interaction par des liaisons hydrogènes avec PF₆⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻, ClO₄⁻, Tf et NTf₂⁻ avec des concentrations allant

de $0,2$ à 1.10^{-3} mol.l⁻¹ [80]. La force des interactions hydrogène entre l'anion du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre :



I.7.8.2. Solubilité dans les solvants organiques

Les liquides ioniques sont miscibles avec tous les solvants dont la constante diélectrique est supérieure à 7 [100] (les alcools, les cétones, le THF, le dichlorométhane...). Ils sont non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène. L'acétate d'éthyle apparaît comme le solvant « frontière ».

I.8. Propriétés électrochimiques

À l'origine, le développement des liquides ioniques basés sur des chloroaluminates est intimement lié à l'amélioration des propriétés électrochimiques des sels fondus, notamment dans le cadre d'applications pour les batteries [124, 125]. Les liquides ioniques possèdent en effet des propriétés qui les rendent très intéressants comme nouveaux électrolytes pour les procédés électrochimiques.

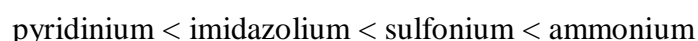
Les études électrochimiques sont classiquement menées par un système à 3 électrodes. Les électrodes de travail et auxiliaires les plus satisfaisantes par ordre croissant sont : platine < or < carbone vitreux, du fait des surtensions générées par le matériau d'électrode. C'est sur le carbone vitreux que sont atteints les plus grands domaines d'électro-activité, les courants résiduels les plus faibles et les systèmes les plus réversibles [126-128]. En ce qui concerne l'électrode de référence, plusieurs systèmes ont été utilisés dans la littérature :

- Utilisation d'une pseudo-référence composée d'un fil de platine plongeant directement dans le liquide ionique. L'inconvénient majeur est qu'il est difficile de comparer ensuite des voltampérogrammes dans des conditions opératoires différentes.
- Utilisation d'un fil métallique plongeant dans un compartiment séparé muni d'un fritté poreux contenant le liquide ionique considéré en présence ou en absence d'un sel du même métal [102], [129, 130].
- Utilisation d'une électrode de référence commerciale basée sur les systèmes Ag/AgCl ou Ag/Ag₂SO₄ plongeant dans un compartiment séparé muni d'un fritté poreux contenant le liquide ionique considéré [127], [131].

Afin de comparer les valeurs de potentiels obtenues dans différents liquides ioniques, l'utilisation d'une référence interne basée sur le couple du ferrocène ou du cobaltocène est tout à fait satisfaisante [132, 133].

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3V et 5,4V et atteignant jusqu'à 6V pour des tétraalkylammonium, qui sont de ce point de vue bien supérieurs aux imidazolium [88]. Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé [128], [134]. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre anion [129], [135].

On trouvera dans la référence [16] des indications sur les réactions d'électrolyse de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4]^-$. Plus précisément, la limite cathodique est déplacée dans les sens:



Dans la famille des imidazolium, cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible [96], [136, 137]. Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$: 4,1V ; $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$: 4,7V [110]. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures $< \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$ mais les différences d'un anion à l'autre peuvent être minimales.

La présence d'impuretés, y compris l'eau, peut considérablement modifier cette fenêtre électrochimique [126], [133]. Ainsi, lors de la synthèse, une attention toute particulière doit-elle être portée à l'élimination des traces d'halogénures résiduels qui peuvent abaisser la limite anodique. Les liquides ioniques doivent également être convenablement séchés, même pour les moins miscibles à l'eau d'entre eux, sous peine d'affecter les limites cathodiques et anodiques puisque l'eau est à la fois réductible et oxydable. Par exemple, le domaine d'électro activité de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4]^-$ après addition de 3 % en masse d'eau chute de 4,10 V à 1,95 V. De plus, l'eau est susceptible de réagir chimiquement sur le liquide ionique lui-même pour produire diverses espèces qui peuvent être électroactives. Ainsi, il est maintenant bien connu que les liquides ioniques basés sur un imidazolium d'hexafluorophosphate subissent une hydrolyse de l'ion PF_6^- pour donner de l'acide fluorhydrique [138, 139]. De ce fait, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{PF}_6]^-$, l'un des liquides ioniques les moins miscibles à l'eau et les plus étudiés en vue d'applications électrochimiques ou d'extraction liquide.

I.9. Applications des liquides ioniques

Les applications des liquides ioniques sont nombreuses, et on retrouve leur utilisation dans divers domaines, allant des applications analytiques [140, 141] aux processus de stockage d'énergie [142] à l'électrochimie [143] jusqu'aux sciences des polymères [144] en passant par les processus photochimiques [145]. Ils sont également utilisés dans les procédés sol-gel, permettant de former des composés hybrides appelés ionogels, dans lesquels ceux-ci sont confinés dans des matrices de silices poreuses [146, 147].

Ne possédant pratiquement pas de pression de vapeur, ils sont ainsi attractifs pour des processus gazeux. Par exemple, des sels d'imidazolium fonctionnalisés avec des amines primaires [148] peuvent capturer le CO₂ en formant des carbamates d'ammonium.

I.9.1 Applications dans le domaine des procédés de séparation

Les LIs sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries [149], et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées [150]. Les LIs interviennent dans les processus de séparation [151], dans la synthèse des nano-objets comme les nano-fils d'argent [152], dans le stockage de l'hydrogène [153], dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones [154], et finalement en industrie pharmaceutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes.

Les LIs sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides. Signalons finalement que les LIs sont aussi devenus incontournables dans le processus de recyclage et surtout dans les réactions de séparation des composés synthétiques du métal comme la séparation des polymères des déchets plastiques.

I.9.2. Applications en synthèse organique et en catalyse

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines telles que la réaction d'acylation de Fridel et Craft [155] pour la synthèse des parfums ou des médicaments (la synthèse de Pravadoline) [156] et la réaction de Diels-Alder [157-159]. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la radio sélectivité par rapport aux solvants organiques.

a. Réaction d'hydrogénation

La réaction catalytique d'hydrogénation d'une double liaison carbone – carbone par transition d'un complexe métallique, est l'une des réactions les plus étudiées en catalyse homogène. Cependant, la séparation des produits et des réactifs reste problématique. **Chauvin (Prix Nobel 2005) et al.**, ont évalué avec succès le potentiel de certains liquides ioniques à isoler le catalyseur [160- 163].

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique [164- 166]. Leur capacité à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives.

L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années.

I.10. Impact des liquides ioniques à l'environnement

Pour respecter les principes de la chimie verte, il est nécessaire de connaître la biodégradabilité, la toxicité et la recyclabilité des liquides ioniques. De nombreux travaux ont montré que les liquides ioniques sont recyclables [167, 168].

I.10.1. Biodégradabilité des liquides ioniques

La biodégradabilité est l'un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un produit xénobiotique. Les substances ou composés, peu ou difficilement biodégradables, constituent donc des polluants pour l'environnement. Ils peuvent en effet être persistants, cumulatifs et nuisibles pour la faune et la flore.

Scammeells et al., [169] ont observé que les liquides ioniques à base du cation 1,3-dialkylimidazolium (généralement le $C_4C_1im^+$) sont très difficilement biodégradés par des micro-organismes [170- 172]. Les liquides ioniques constitués de l'anion octylsulfate seraient les plus biodégradables. Afin d'accroître la biodégradation des liquides ioniques avec des microorganismes, ces auteurs ont montré qu'il était nécessaire de fonctionnaliser une des chaînes alkyle présente sur le 1,3-dialkylimidazolium. Si bien qu'en incorporant un groupement ester sur une des chaînes alkyle et en utilisant l'anion octylsulfate, le liquide ionique ainsi formé est biodégradable.

Actuellement, la biodégradabilité des liquides ioniques communément employés, comme le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$, $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ et $[C_4C_1IM]^+[NTf_2]^-$, n'a pas encore été prouvée, ce qui ne veut pas encore dire que ces liquides ioniques ne sont pas biodégradables.

I.10.2. Ecotoxicité des liquides ioniques

Les tests écotoxicologiques utilisés pour l'estimation de l'écotoxicité des liquides ioniques sont en grande partie des tests effectués sur des bactéries (Test Microtox) ou sur des algues. Depuis 2004, de plus en plus d'études portent sur la toxicité des liquides ioniques.

C'est l'équipe de **Jastorff et al.**, qui a émis les premières conclusions sur les risques potentiels environnementaux liés à l'utilisation des liquides ioniques [173].

La seule conclusion non réfutable est que le risque s'accroît avec l'augmentation de la chaîne alkyle présente sur le cation des liquides ioniques. Cette conclusion a été vérifiée par de nombreux auteurs [174- 176]. **Matsimoto et al.**, ont également montré dans leurs travaux que certaines bactéries pourraient se développer aussi bien en présence qu'en absence de liquide ionique et que l'augmentation de la chaîne alkyle présente sur le cation du liquide ionique provoque une baisse de l'activité microbienne [177, 178].

Le choix de l'anion a également un impact sur la toxicité mais il serait moins prononcé que celui du cation [179]. Cet impact serait lié à la nature hydrophobe ou hydrophile des liquides ioniques [180].

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] S. Gabriel et J. Weiner, « Ueber einige abkömmlinge des propylamins », *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 21, n° 2, p. 2669–2679, 1888.
- [2] P. Walden et others, « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, vol. 8, p. 405–422, 1914.
- [3] K. R. Seddon, « Ionic liquids for clean technology », *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 68, n° 4, p. 351–356, 1997.
- [4] B. Trémillon et G. Letisse, « Propriétés en solution dans le tetrachloroaluminate de sodium fondu I. systèmes “acide-base” », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 17, n° 3, p. 371–386, 1968.
- [5] R. J. Gale, B. Gilbert, et R. A. Osteryoung, « Raman spectra of molten aluminum chloride:1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures », *Inorganic Chemistry*, vol. 17, n° 10, p. 2728–2729, 1978.
- [6] R. J. Gale et R. A. Osteryoung, « Potentiometric investigation of dialuminum heptachloride formation in aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures », *Inorganic Chemistry*, vol. 18, n° 6, p. 1603–1605, 1979.
- [7] R. J. Gale et R. A. Osteryoung, « Electrochemical Reduction of Pyridinium Ions in Ionic Aluminum Chloride: Alkylpyridinium Halide Ambient Temperature Liquids », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, n° 10, p. 2167–2172, 1980.
- [8] T. P. Wier, f. H. Hurley ; *u.s. Patent 4*, pp 446 - 350 , 1948.
- [9] F. H. Hurley et T. P. Wier, « The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 98, n° 5, p. 207–212, 1951.
- [10] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 13, p. 965–967, 1992.
- [11] C. Baudequin, D. Brégeon, J. Levillain, F. Guillen, J.-C. Plaquevent, et A.-C. Gaumont, « Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 16, n° 24, p. 3921–3945, 2005.
- [12] D. A. Jaeger et C. E. Tucker, « Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low melting fused salt », *Tetrahedron Letters*, vol. 30, n° 14, p. 1785–1788, 1989.
- [13] Y. Chauvin, B. Gilbert, et I. Guibard, « Catalytic dimerization of alkenes by nickel

-
- complexes in organochloroaluminate molten salts », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 23, p. 1715–1716, 1990.
- [14] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, et J. S. Wilkes, « Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 51, n° 4, p. 480–483, 1986.
- [15] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, et J. H. Davis, « CO₂ capture by a task-specific ionic liquid », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 6, p. 926–927, 2002.
- [16] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, vol. 1. Wiley Online Library, 2008.
- [17] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, et G. R. Artus, « Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel, functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia », *Chemistry-A European Journal*, vol. 2, n° 12, p. 1627–1636, 1996.
- [18] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, et R. Rasheed, « Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures », *Inorganic chemistry*, vol. 43, n° 11, p. 3447–3452, 2004.
- [19] Z. Fei, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Ionic Solid-State Dimers and Polymers Derived from Imidazolium Dicarboxylic Acids », *Chemistry-A European Journal*, vol. 12, n° 15, p. 4014–4020, 2006.
- [20] H. Itoh, K. Naka, et Y. Chujo, « Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 10, p. 3026–3027, 2004.
- [21] S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids », *ChemPhysChem*, vol. 3, n° 2, p. 161–166, 2002.
- [22] H. Schottenberger, K. Wurst, U. E. Horvath, S. Cronje, J. Lukasser, J. Polin, J. M. McKenzie, et H. G. Raubenheimer, « Synthesis and characterisation of organometallic imidazolium compounds that include a new organometallic Ionic liquid », *Dalton Transactions*, n° 22, p. 4275–4281, 2003.
- [23] Z. Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Organometallic complexes derived from alkyne-functionalized imidazolium salts », *Organometallics*, vol. 23, n° 7, p. 1622–1628, 2004.
- [24] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Synthesis and characterization of ionic

-
- liquids incorporating the nitrile functionality », *Inorganic chemistry*, vol. 43, n° 6, p. 2197–2205, 2004.
- [25] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: synthesis, characterization, and their application in carbon-carbon coupling reactions », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 48, p. 15876–15882, 2004.
- [26] J. Neufeind, « High energy XRD investigations of liquids », *Journal of molecular liquids*, vol. 98, p. 87–95, 2002.
- [27] I.-K. Jeong, J. Thompson, T. Proffen, A. M. P. Turner, et S. J. L. Billinge, « PDFgetX: a program for obtaining the atomic pair distribution function from X-ray powder diffraction data », *Applied Crystallography*, vol. 34, n° 4, p. 536–536, 2001.
- [28] K. Fukumoto et H. Ohno, « Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids », *Chemical communications*, n° 29, p. 3081–3083, 2006.
- [29] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, et H. Ohno, « Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 8, p. 2398–2399, 2005.
- [30] Y. Yoshida, O. Baba, et G. Saito, « Ionic liquids based on dicyanamide anion: influence of structural variations in cationic structures on ionic conductivity », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 18, p. 4742–4749, 2007.
- [31] V. Gauchot, « Sels d'imidazolium avec des anions catalytiques: vers le développement de nouveaux catalyseurs bio-hybrides actifs en milieu liquide ionique », 2014.
- [32] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, et M. Forsyth, « Lewis base ionic liquids », *Chemical communications*, n° 18, p. 1905–1917, 2006.
- [33] T. Welton, « Ionic liquids in catalysis », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, n° 21, p. 2459–2477, 2004.
- [34] H. Olivier-Bourbigou et L. Magna, « Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182, p. 419–437, 2002.
- [35] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J. M. Basset, L. Arzel, D. Bouchu, et B. Fenet, « Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ $ZnCl_2$ », *New journal of chemistry*, vol. 29, n° 5, p. 700–706, 2005.
- [36] R. Sheldon, « Catalytic reactions in ionic liquids », *Chemical Communications*, n° 23, p. 2399–2407, 2001.

-
- [37] C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, et T. G. Youngs, « Structure and solvation in ionic liquids », *Accounts of chemical research*, vol. 40, n° 11, p. 1146–1155, 2007.
- [38] W. Bao, Z. Wang, et Y. Li, « Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids », *The Journal of organic chemistry*, vol. 68, n° 2, p. 591–593, 2003.
- [39] H. Weingärtner, « Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, n° 4, p. 654–670, 2008.
- [40] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, R. Triolo, et E. Di Cola, « Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids », *Chemical Physics Letters*, vol. 457, n° 4, p. 362–365, 2008.
- [41] R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, *Inorg Chem*, vol.17, p. 2728–2729, 1978.
- [42] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, L. G. Hines Jr, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, N. Plechkova, et K. R. Seddon, « Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis $\{(trifluoromethane) sulfonyl\}$ amide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n° 42, p. 424121, 2009.
- [43] P. K. Mandal, M. Sarkar, et A. Samanta, « Excitation-wavelength-dependent fluorescence behavior of some dipolar molecules in room-temperature ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, n° 42, p. 9048–9053, 2004.
- [44] A. P. Demchenko, « The red-edge effects: 30 years of exploration », *Luminescence*, vol. 17, n° 1, p. 19–42, 2002.
- [45] S. Shigetou et H. Hamaguchi, « Evidence for mesoscopic local structures in ionic liquids: CARS signal spatial distribution of C_n mim $[PF_6](n= 4, 6, 8)$ », *Chemical physics letters*, vol. 427, n° 4, p. 329–332, 2006.
- [46] C. Brochwitz, A. Feldhoff, U. Kunz, M. Vaultier, et A. Kirschning, « Comparison and Evaluation of Two Immobilisation Techniques for Task Specific Onium Salts (TSOS) in Mizoroki-Heck Cross Coupling Reactions », *Letters in Organic Chemistry*, vol. 3, n° 6, p. 442–446, 2006.
- [47] M. Berthod, J.-M. Joerger, G. Mignani, M. Vaultier, et M. Lemaire, « Enantioselective catalytic asymmetric hydrogenation of ethyl acetoacetate in room temperature ionic liquids », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 15, n° 14, p. 2219–2221, 2004.
- [48] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, et R. D. Rogers, « Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the

-
- coordination and extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : synthesis, characterization, and extraction studies », *Environmental science & technology*, vol. 36, n° 11, p. 2523–2529, 2002.
- [49] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, et R. D. Rogers, « Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation », *Green chemistry*, vol. 3, n° 4, p. 156–164, 2001.
- [50] C. Cadena, Q. Zhao, R. Q. Snurr, et E. J. Maginn, « Molecular modeling and experimental studies of the thermodynamic and transport properties of pyridinium-based ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 6, p. 2821–2832, 2006.
- [51] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, et F. H. Stillinger, « Inherent-structure view of self-diffusion in liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 21, p. 6772–6777, 2004.
- [52] M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki, et K. Nishikawa, « NMR study on relationships between reorientational dynamics and phase behaviour of room-temperature ionic liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium cations », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 12, p. 2959–2967, 2010.
- [53] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez, et H. Grimm, « Relaxation processes in room temperature ionic liquids: The case of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 46, p. 22061–22066, 2005.
- [54] H. Shirota et E. W. Castner, « Why are viscosities lower for ionic liquids with- $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ vs- $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ substitutions on the imidazolium cations? », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 46, p. 21576–21585, 2005.
- [55] A. Triolo, O. Russina, V. Arrighi, F. Juranyi, S. Janssen, et C. M. Gordon, « Quasielastic neutron scattering characterization of the relaxation processes in a room temperature ionic liquid », *The Journal of chemical physics*, vol. 119, n° 16, p. 8549–8557, 2003.
- [56] Y. Inamura, O. Yamamuro, S. Hayashi, H. Hamaguchi ; *physica b 732 - 734*, p. 385 – 386, 2006.
- [57] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 8, p. 2071–2084, 1999.
- [58] M. Deetlefs et K. R. Seddon, « Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 2, p. 181–186, 2003.
- [59] V. V. Namboodiri et R. S. Varma, *Tetrahedron lett.*, vol.43, p.5381-5383, 2002.

-
- [60] J.M. Leveque, J.L. Luche, C. Petrier, R. Roux et W. Bonrath, *Green chem*, vol. 4, p.357-360, 2002.
- [61] A. Abbott, « Electrochemistry in media of low dielectric constant », *Chemical Society Reviews*, vol. 22, n° 6, p. 435–440, 1993.
- [62] R.A. Robinson, J.A. Osteryoung, *Chem. Soc*, vol 101, p. 323,1979
- [63] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.I. Hussey, *inorg. Chem*, vol. 21, p.12- 63, 1982.
- [64] B. Gilbert, Y. Chauvin, H. Olivier, et F. Di Marco-Van Tiggelen, « Disproportionation of polynuclear chloroethylaluminate anions in acidic 1-butyl-3-methylimidazolium chloride–AlEtCl₂ molten salts in the presence of a hydrocarbon phase », *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n° 23, p. 3867–3871, 1995.
- [65] Y. Chauvin et H. Olivier-Bourbigou, « Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents », *Chemtech*, vol. 25, n° 9, p. 26–30, 1995.
- [66] G. W. Parshall, « Catalysis in molten salt media », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, n° 25, p. 8716–8719, 1972.
- [67] J. S. Wilkes et M.J. Zaworotko, *chem Commun*, 299, 1994.
- [68] J. D. Holbrey et K. R. Seddon, « The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals », *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n° 13, p. 2133–2140, 1999
- [69] C. Dagueuet et P. J. Dyson, « Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: implications for catalyst design and the effect of cosolvents », *Organometallics*, vol. 23, n° 26, p. 6080–6083, 2004.
- [70] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, et J.-M. Basset, « The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol », *Organometallics*, vol. 22, n° 22, p. 4418–4425, 2003.
- [71] Y. Chauvin, I. Musmann et H. Olivier, *angewandte chemie-international edition in English*, vol. 34, 2698-2700, 1996.
- [72] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. White, et D. J. Williams, « In situ formation of mixed phosphine-imidazolylidene Palladium complexes in room-temperature ionic liquids », *Organometallics*, vol. 20, n° 18, p. 3848–3850, 2001.
- [73] H. L. Ngo, K. Lecompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
- [74] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J.

-
- L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, et others, « Physicochemical properties », *Ionic Liquids in Synthesis*, vol. 2, p. 57- 174, 2008
- [75] T. Welton, Electrodeposition from Ionic Liquids. Edited by Frank Endres, Andrew P. Abbott, and Douglas R. MacFarlane. *Wiley Online Library*, 2008.
- [76] J. H. Davis Jr, C. M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, et T. Welton, « Ionic Liquids in Synthesis », *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, New York*, 2003.
- [77] M. J. Earle, J. M. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, et J. A. Widegren, « The distillation and volatility of ionic liquids », *Nature*, vol. 439, n° 7078, p. 831–834, 2006.
- [78] A. W. Taylor, K. R. Lovelock, A. Deyko, P. Licence, et R. G. Jones, « High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 8, p. 1772–1783, 2010.
- [79] K. R. Seddon, A. Stark, et M.-J. Torres, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, n° 12, p. 2275–2287, 2000.
- [80] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry*, vol. 3, n° 23, p. 5192–5200, 2001.
- [81] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, et P. Neta, « Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 377, n° 1, p. 159–164, 2003.
- [82] D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.-P. Lienemann, L. Magna, et H. Olivier-Bourbigou, « Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids », *Analyst*, vol. 129, n° 12, p. 1257–1261, 2004.
- [83] Holbrey, J. D.; Seddon, K. R.; Wareing, R. *Green Chem.*, vol. 3, p. 33-36, 2001.
- [84] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, et R. D. Rogers, « Chem Commun, 1765 », *CrossRef, CAS, Web of Science® Times Cited*, p.1113, 1998
- [85] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, et C. A. Reed, « Designing ionic liquids: imidazolium melts with inert carborane anions », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, n° 30, p. 7264–7272, 2000.
- [86] T. Welton, *Angewandte Chemie International Edition*, vol.47, p.4468, 2008.
- [87] J.D. Holbrey, R.D. Rogers, R.A. Mantz, P.C. Trulove, V.A. Cocalia, A.E.Visser, J.L. Anderson, J.L. Anthony, J.F. Brennecke, E.J. Maginn, T.Welton, *physicochemical Properties, Wiley-VCH Verlag GmbH et Co.KGaA*, p.57-174, 2008.
- [88] J. Sun, M. Forsyth, et D. R. MacFarlane, « Room-temperature molten salts based on the

-
- quaternary ammonium ion », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n° 44, p. 8858–8864, 1998.
- [89] S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « New room-temperature ionic liquids with C2-symmetrical imidazolium cations Electronic supplementary information (ESI) available: ¹H NMR and IR spectra and elemental analysis results consistent with the indicated structures for all of the [(C_n)₂-Im] Br and [(C_n)₂-Im] PF₆ compounds, *Chemical Communications*, n° 16, p. 1466–1467, 2001.
- [90] R. Hagiwara et Y. Ito, « Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions », *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 105, n° 2, p. 221–227, 2000.
- [91] K. Xu, M. S. Ding, et T. R. Jow, « Quaternary onium salts as nonaqueous electrolytes for electrochemical capacitors », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, n° 3, p. A267–A274, 2001.
- [92] J. Sun, D. R. MacFarlane, et M. Forsyth, « Synthesis and properties of ambient temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion », *Ionics*, vol. 3, n° 5-6, p. 356–362, 1997.
- [93] J. D. Holbrey et K. R. Seddon, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, p. 2133-2139, 1999.
- [94] H. Ohno, physical properties of ionic liquids for electrochemical Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH et Co. KGaA, p.47- 82, 2008.
- [95] A. R. Katritzky, R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser, et R. D. Rogers, « Correlation of the melting points of potential ionic liquids (imidazolium bromides and benzimidazolium bromides) using the CODESSA program », *Journal of chemical information and computer sciences*, vol. 42, n° 2, p. 225–231, 2002.
- [96] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 1168–1178, 1996.
- [97] J. Pernak, A. Czepukowicz, et R. Pozniak, « New ionic liquids and their antielectrostatic properties », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 40, n° 11, p. 2379–2383, 2001.
- [98] K. N. Marsh, J. A. Boxall, et R. Lichtenthaler, « Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219, n° 1, p. 93–98, 2004
- [99] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, et C. A. Afonso, « Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids », *Chemistry-A European Journal*, vol. 8, n° 16, p. 3671–3677, 2002.

-
- [100]S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids », *ChemPhysChem*, vol. 3, n° 2, p. 161–166, 2002.
- [101]A. Noda, K. Hayamizu, et M. Watanabe, « Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, n° 20, p. 4603–4610, 2001.
- [102]J. Fuller, R. T. Carlin, et R. A. Osteryoung, « The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n° 11, p. 3881–3886, 1997.
- [103]S. Chun, S. V. Dzyuba, et R. A. Bartsch, « Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether », *Analytical Chemistry*, vol. 73, n° 15, p. 3737–3741, 2001.
- [104]P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. De Souza, et J. Dupont, « Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation », *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 95, n° 7, p. 1626–1639, 1998.
- [105]W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman, et C. A. Angell, « Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 42, p. 11749–11756, 2003.
- [106]C. Chiappe et D. Pieraccini, « Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity », *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 275–297, 2005.
- [107]Y. François, K. Zhang, A. Varenne, et P. Gareil, « New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid–molecular solvent mixtures », *Analytica chimica acta*, vol. 562, n° 2, p. 164–170, 2006.
- [108]P. A. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, et R. S. Gonçalves, « Electrochemical behavior of vitreous glass carbon and platinum electrodes in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate », *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 13, n° 1, p. 106–109, 2002.
- [109]D. Swartling, L. Ray, S. Compton, et D. Ensor, « Preliminary investigation into

-
- modification of ionic liquids to improve extraction parameters », *SAAS Bull.: Biochem. Biotechnol.*, vol. 13, p. 1–2, 2000.
- [110] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. Lecompte, et J. L. Goldman, « Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, n° 5, p. 1687–1695, 1999.
- [111] C. J. Dymek, D. A. Grossie, A. V. Fratini et W. W. Adams, *Journal of Molecular Structure*, 213, 25-34. 1989
- [112] C. J. Dymek and J. J. P. Stewart, *Inorganic Chemistry*, vol. 28, p. 1472–1476, 1989.
- [113] S. N. Baker, G. A. Baker, et F. V. Bright, « Temperature-dependent microscopic solvent properties of ‘dry’ and ‘wet’ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: correlation with ET (30) and Kamlet–Taft polarity scales », *Green Chemistry*, vol. 4, n° 2, p. 165–169, 2002.
- [114] S. N. Aki, J. F. Brennecke et A. Samanta, how polar are room-temperature ionic liquids ? *Chem. Commun.*, p. 413, 2001.
- [115] A. J. Carmichael et K. R. Seddon, polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye Nile Red. *J. Phys. Org. Chem.* vol. 13, p. 591, 2000.
- [116] R. Karmakar et A. Samanta, « Steady-state and time-resolved fluorescence behavior of C153 and PRODAN in room-temperature ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, n° 28, p. 6670–6675, 2002.
- [117] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, et I. R. Dunkin, « Investigations of solvent–solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes », *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, n° 4, p. 433–435, 2001.
- [118] J. Lu, C. L. Liotta, et C. A. Eckert, « Spectroscopically probing microscopic solvent properties of room-temperature ionic liquids with the addition of carbon dioxide », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, n° 19, p. 3995–4000, 2003.
- [119] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, Et M. Watanabe, « Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 42, p. 16593–16600, 2004.
- [120] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, et M. Forsyth, « Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n° 20, p. 4164–4170, 1999.
- [121] H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Orädd, et M. Forsyth, « Transport

-
- properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids », *Physical chemistry chemical physics*, vol. 6, n° 8, p. 1758–1765, 2004.
- [122] S. Bhattacharyya, K. A. Neidigh, M. A. Avery, et J. S. Williamson, « Selective Monoalkylation of Ammonia: A High Throughput Synthesis of Primary Amines », *Synlett*, n° 11, p. 1781–1783, 1999.
- [123] C. F. Poole, « Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids », *Journal of Chromatography A*, vol. 1037, n° 1, p. 49–82, 2004.
- [124] J. S. Wilkes, a short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green chemistry*, vol 4, p. 73, 2002.
- [125] Y. S. Fung et R. Q. Zhou, « Room temperature molten salt as medium for lithium battery », *Journal of power sources*, vol. 81, p. 891–895, 1999.
- [126] V. M. Hultgren, A. W. Mariotti, A. M. Bond, et A. G. Wedd, « Reference potential calibration and voltammetry at macrodisk electrodes of metallocene derivatives in the ionic liquid [bmim][PF₆] », *Analytical chemistry*, vol. 74, n° 13, p. 3151–3156, 2002.
- [127] L. Gaillon et F. Bedioui, « First example of electroassisted biomimetic activation of molecular oxygen by a (salen) Mn epoxidation catalyst in a room-temperature ionic liquid », *Chem. Commun.*, n° 16, p. 1458–1459, 2001.
- [128] P. A. Suarez, V. M. Selbach, J. E. Dullius, S. Einloft, C. M. Piatnicki, D. S. Azambuja, R. F. de Souza, et J. Dupont, « Enlarged electrochemical window in dialkylimidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts », *Electrochimica Acta*, vol. 42, n° 16, p. 2533–2535, 1997.
- [129] L. Xiao et K. E. Johnson, « Electrochemistry of 1-butyl-3-methyl-1H-imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, n° 6, p. E307–E311, 2003.
- [130] J. Zhang et A. M. Bond, « Conditions required to achieve the apparent equivalence of adhered solid- and solution-phase voltammetry for ferrocene and other redox-active solids in ionic liquids », *Analytical chemistry*, vol. 75, n° 11, p. 2694–2702, 2003.
- [131] J. D. Wadhawan, U. Schröder, A. Neudeck, S. J. Wilkins, R. G. Compton, F. Marken, C. S. Consorti, R. F. de Souza, et J. Dupont, « Ionic liquid modified electrodes. Unusual partitioning and diffusion effects of Fe(CN)₆^{4-/3-} in droplet and thin layer deposits of 1-methyl-3-(2,6-(S)-dimethylocten-2-yl)-imidazolium tetrafluoroborate », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 493, n° 1, p. 75–83, 2000.
- [132] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, M. E. Hetherington, B. Lewin, R. C. Thied, et N.

-
- Ertok, « Group 15 quaternary alkyl bistriflimides: ionic liquids with potential application in electropositive metal deposition and as supporting electrolytes », *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n° 24, p. 4532–4534, 2002.
- [133]U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, et J. Dupont, « Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids », *New Journal of Chemistry*, vol. 24, n° 12, p. 1009–1015, 2000.
- [134]V. R. Koch, L. A. Dominey, C. Nanjundiah, et M. J. Ondrechen, « The Intrinsic Anodic Stability of Several Anions Comprising Solvent-Free Ionic Liquids », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, n° 3, p. 798–803, 1996.
- [135]C. D. Tran et S. H. De Paoli Lacerda, « Determination of binding constants of cyclodextrins in room-temperature ionic liquids by near-infrared spectrometry », *Analytical chemistry*, vol. 74, n° 20, p. 5337–5341, 2002.
- [136]G. E. Gray, J. Winnick, et P. A. Kohl, « Plating and Stripping of Sodium from a Room Temperature 1-Methyl-3-propylimidazolium Chloride Melt », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, n° 12, p. 3820–3824, 1996.
- [137]J. D. Vaughan, Z. Mughrabi, et E. C. Wu, « Kinetics of deuteration of imidazole », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 35, n° 4, p. 1141–1145, 1970.
- [138]A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, et R. D. Rogers, « Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 10, p. 3596–3604, 2000.
- [139]R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, et R. D. Rogers, « Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 4, p. 361–363, 2003.
- [140]A. Berthod et S. Carda-Broch, « Utilisation des liquides ioniques en analyse », *l'Actualité chimique*, n° 271, p. 24–30, 2004.
- [141]J. Ding, T. Welton, et D. W. Armstrong, « Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography », *Analytical chemistry*, vol. 76, n° 22, p. 6819–6822, 2004.
- [142]Z. Gu et J. F. Brennecke, « Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 47, n° 2, p. 339–345, 2002.
- [143]U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Suarez, C. S. Consorti,

-
- R. F. de Souza, et J. Dupont, « Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids », *New Journal of Chemistry*, vol. 24, n° 12, p. 1009–1015, 2000.
- [144] T. Biedron et P. Kubisa, « Ionic liquids as reaction media for polymerization processes: atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylates in ionic liquids », *Polymer international*, vol. 52, n° 10, p. 1584–1588, 2003.
- [145] S. C. Hubbard et P. B. Jones, « Ionic liquid soluble photosensitizers », *Tetrahedron*, vol. 61, n° 31, p. 7425–7430, 2005.
- [146] M. Néouze, J. Le Bideau, F. Leroux, et A. Vioux, *chemical communications*, p. 1082 – 1084, 2005.
- [147] M.A. Neouze, J. L. 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, n° 17, p. 3931–3936, 2006.
- [148] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, et J. H. Davis, « CO₂ capture by a task-specific ionic liquid », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 6, p. 926–927, 2002.
- [149] M. J. Earle et K. R. Seddon, « Ionic liquids. Green solvents for the future », *Pure and applied chemistry*, vol. 72, n° 7, p. 1391–1398, 2000.
- [150] M. J. Earle, P. B. McCormac, et K. R. Seddon, « The first high yield green route to a pharmaceutical in a room temperature ionic liquid », *Green Chem.*, vol. 2, n° 6, p. 261–262, 2000.
- [151] J. C. Pastre et C. R. Duarte Correia, « Efficient Heck arylations of cyclic and acyclic acrylate derivatives using arenediazonium tetrafluoroborates. A new synthesis of the antidepressant drug (p)-Paroxetine », *Organic letters*, vol. 8, n° 8, p. 1657–1660, 2006.
- [152] J.-P. Belieres, D. Gervasio, et C. A. Angell, « Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid electrolytes for > 100 C fuel cells », *Chemical communications*, n° 46, p. 4799–4801, 2006.
- [153] J. Labbé, « L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés », École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [154] T. T. Nguyen, « Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés », p. 162–176, 2013.
- [155] X. Han et D. W. Armstrong, « Ionic liquids in separations », *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, n° 11, p. 1079–1086, 2007.

-
- [156]T. Y. Kim, W. J. Kim, S. H. Hong, J. E. Kim, et K. S. Suh, « Ionic-Liquid-Assisted Formation of Silver Nanowires », *Angewandte Chemie*, vol. 121, n° 21, p. 3864–3867, 2009.
- [157]M. J. Earle, P. B. McCormac, et K. R. Seddon, « Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures », *Green Chemistry*, vol. 1, n° 1, p. 23–25, 1999.
- [158]C. W. Lee, « Diels-Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: acceleration and selectivity enhancement », *Tetrahedron letters*, vol. 40, n° 13, p. 2461–2464, 1999.
- [159]A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, et T. Welton, « The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels–Alder reactions in room-temperature ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 4, n° 5, p. 517–520, 2002.
- [160]Y. Chauvin et H. Olivier-Bourbigou, « Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents », *Chemtech*, vol. 25, n° 9, p. 26–30, 1995.
- [161]Y. Chauvin, L. Magna, G. P. Niccolai, et J.-M. Basset, « The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol », *Organometallics*, vol. 22, n° 22, p. 4418–4425, 2003.
- [162]P. A. Suarez, J. E. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, et J. Dupont, « The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes », *Polyhedron*, vol. 15, n° 7, p. 1217–1219, 1996.
- [163]C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A.-C. Gaumont, et J.-C. Plaquevent, « Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 14, n° 20, p. 3081–3093, 2003.
- [164]A. Doroodian, J. E. Dengler, A. Genest, N. Rösch, et B. Rieger, « Methylguanidinium Borohydride: An Ionic-Liquid-Based Hydrogen-Storage Material », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n° 10, p. 1871–1873, 2010.
- [165]J. F. Dubreuil et J. P. Bazureau, « Rate accelerations of 1, 3-dipolar cycloaddition reactions in ionic liquids », *Tetrahedron Letters*, vol. 41, n° 38, p. 7351–7355, 2000.
- [166]A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, et J. Dupont, « Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 8, n° 2, p. 177–179, 1997.
- [167]J. N. Aebischer, G. Corminboeuf, R. Martia, et E. Vanoli, « Exploration des liquides ioniques comme nouvelle classe de solvants pour les réactions chimiques », *Chimia*

-
- International Journal for Chemistry*, vol. 58, n° 10, p. 753–755, 2004.
- [168] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, et G.-T. Wei, « Ionic liquids in analytical chemistry », *Analytical Chemistry*, vol. 78, n° 9, p. 2892–2902, 2006.
- [169] P. J. Scammells, J. L. Scott, et R. D. Singer, « Ionic liquids: the neglected issues », *Australian Journal of Chemistry*, vol. 58, n° 3, p. 155–169, 2005.
- [170] N. Gathergood, M. T. Garcia, et P. J. Scammells, « Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation », *Green Chemistry*, vol. 6, n° 3, p. 166–175, 2004.
- [171] M. T. Garcia, N. Gathergood, et P. J. Scammells, « Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology », *Green Chemistry*, vol. 7, n° 1, p. 9–14, 2005.
- [172] N. Gathergood, P. J. Scammells, et M. T. Garcia, « Biodegradable ionic liquids Part III. The first readily biodegradable ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 8, n° 2, p. 156–160, 2006.
- [173] B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, et others, « How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 2, p. 136–142, 2003.
- [174] F. Stock, J. Hoffmann, J. Ranke, R. Störmann, B. Ondruschka, et B. Jastorff, « Effects of ionic liquids on the acetylcholinesterase—a structure–activity relationship consideration », *Green Chemistry*, vol. 6, n° 6, p. 286–290, 2004.
- [175] B. Jastorff, K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schröder, et others, « Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of sustainable products », *Green Chemistry*, vol. 7, n° 5, p. 362–372, 2005.
- [176] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, S. B. Memon, G. A. Caldwell, K. A. Caldwell, et R. D. Rogers, « Using *Caenorhabditis elegans* to probe toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride based ionic liquids », *Chemical Communications*, n° 6, p. 668–669, 2004.
- [177] M. Matsumoto, K. Mochiduki, K. Kondo, *J. Biosci. And bioeng*, vol. 98, p. 344, 2004
- [178] P. Stepnowski, A. C. Skladanowski, A. Ludwiczak, et E. Laczyńska, « Evaluating the cytotoxicity of ionic liquids using human cell line HeLa », *Human & experimental toxicology*, vol. 23, n° 11, p. 513–517, 2004.
- [179] K. M. Docherty et C. F. Kulpa Jr, « Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium

-
- and pyridinium ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 7, n° 4, p. 185–189, 2005.
- [180]D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon, et E. J. Maginn, « Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling », *Green Chemistry*, vol. 8, n° 1, p. 82–90, 2006.

Chapitre I I

Les polymères conducteurs

II.1. Les Polymères

II.1.1. Introduction

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques [le polyéthylène] aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) en passant par les bas en nylon. A côté de ces polymères «usuels», il existe une catégorie de polymères moins connue mais aussi prometteuse : les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons.

Les polymères possèdent des propriétés physico-chimiques et électrochimiques très intéressantes, ils ont ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux. Ils peuvent être synthétisés par voie chimique ou électrochimique et sont utilisés dans diverses applications électrochimiques et électroniques.

II.1. 2. Classes de polymères

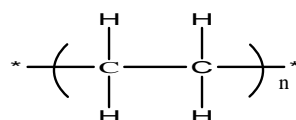
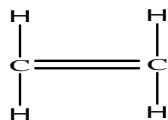
II.1. 2.1. Polymères naturels

Les polymères naturels d'origine végétale sont fabriqués par les organismes vivants. La photosynthèse chlorophyllienne des plantes prélève de l'eau et du gaz carbonique de l'air pour fabriquer les polymères, en particulier l'amidon et la cellulose. Certaines cellules des animaux et plantes produisent des protéines, les kératines. Ces produits sont prélevés et travaillés pour donner les produits finis, essentiellement des textiles (habillement, cordages, draps) : coton, lin, chanvre, laine, soie et bois.

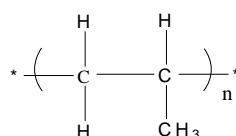
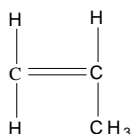
II.1. 2. 2. Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont obtenus par des réactions de polymérisation, tels que :

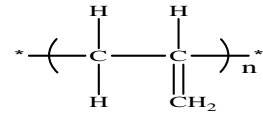
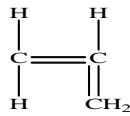
- Le polyéthylène (**PE**), est le polymère le plus utilisé c'est le matériau d'emballage par excellence.



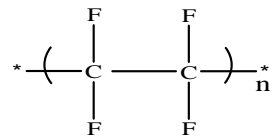
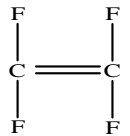
- Deuxième polymère fort utilisé est le polypropylène (**PP**), c'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie



- Le polychlorure de vinyle (**PVC**), on l'utilise pour la fabrication des chaussures synthétiques et des disques.



- Le polystyrène (**PS**), utilisé dans les emballages.



II.1.3. Propriétés des polymères

II.1.3.1. Propriétés physiques

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types :

- L'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux
- L'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.
- L'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.
- L'état semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes (**Figure II.1**).

On rencontre soit des polymères amorphes, soit des polymères semicristallins.

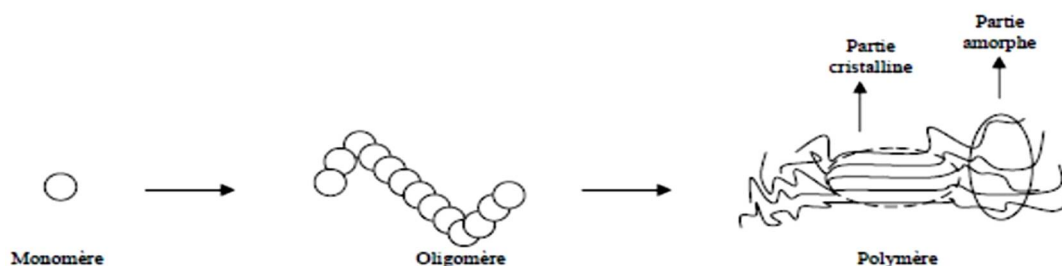


Figure II.1. Formation d'un polymère.

II.1.3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (**Figure II.2**). La structure du réseau résultant de l'enchevêtrement des chaînes qui confère aux polymères leurs propriétés mécaniques les plus importantes. Les différents paramètres qui peuvent influencer les propriétés mécaniques des polymères sont la température, la cristallinité et la masse molaire.

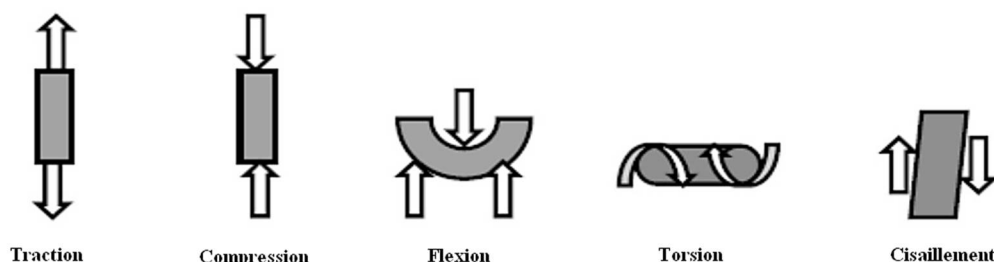


Figure II.2. Différentes sollicitations mécaniques.

II.1.3.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un polymère sont déterminées par sa structure chimique. En effet, un polymère semi-cristallin dont les cristallites ont au moins une dimension voisine de celle de la longueur d'onde de la lumière va la diffuser. Le matériau sera alors opaque ou translucide. Par contre, un polymère amorphe, isotrope à la lumière visible, est en général transparent. L'ajout d'additifs conduit bien souvent à une réduction de la transmission de lumière.

Les plastiques diffèrent par leur capacité à transmettre la lumière. Certains plastiques sont transparents, proposant des propriétés optiques similaires à celles du verre. D'autres sont opaques et ne laissent passer aucune lumière. Les plastiques translucides laissent passer un peu de lumière.

II.1.4. Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés pour réaliser des matériaux possédant des propriétés optoélectroniques en vue de leur introduction, entre autres, dans les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques.

La grande majorité des polymères sont connus pour être de très bons isolants électriques.

(10^{-13} et $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) sont notamment utilisés pour cette propriété dans d'autres diverses applications (isolation de câbles, tableaux et armoires électriques). Il peut cependant être intéressant d'associer ses propriétés des polymères à une conduction électrique dans divers domaines tels que la protection antistatique des circuits, la protection contre la corrosion, la métallisation des plastiques, la réalisation de nouveaux capteurs ou encore la fabrication d'éléments chauffants.

Suivant la nature du dopant et de la conductivité, ils existent deux types de polymères conducteurs :

- Les polymères conducteurs ioniques.
- Les polymères conducteurs électroniques.

II.1.4. 1. Historique des polymères conducteurs

L'étude des propriétés de conduction des matériaux organiques moléculaires a pourtant commencé au début du XX^{ème} siècle par la découverte de la photoconductivité de l'anthracène [1].

L'apparition dans les années 1930, des premiers matériaux macromoléculaires synthétiques a suscité un regain d'intérêt pour la conductivité électrique. Les idées ont rapidement évolué vers un consensus portant sur le fait que des chaînes macromoléculaires à doubles liaisons conjuguées devraient permettre d'obtenir des matériaux possédant des conductivités électroniques relativement élevées.

Les polymères conjugués commencent au début des années 1970 avec la découverte que le polynitrure de soufre $[(-\text{S}=\text{N}-)_x]$ présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) [2]. Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui allait rapidement étudier d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. Les professeurs **Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa** découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [3].

Néanmoins, les recherches intensives portant sur l'optimisation des conditions d'obtention des polythiophènes (PT), l'étude de leurs caractéristiques électrochimiques, spectroscopiques, n'ont débuté que dans les années quatre-vingts, en raison de l'engouement suscité par l'avènement des polymères organiques conducteurs (POC). Comparés à la plupart des autres polymères, les PT présentent [4,5], une grande stabilité chimique et électrochimique, aussi bien à l'état neutre qu'à l'état oxydé (dopé), une meilleure réversibilité

des processus de dopage/dédopage et une plus grande souplesse moléculaire, ce qui permet de mieux contrôler la structure et la régularité des chaînes du polymère.

En 1977, le polyacétylène $(CH)_n$ a été synthétisé par la méthode développée par le groupe de **Shirakawa** [6] et traité avec des vapeurs d'iode. Le polyacétylène ainsi chimiquement dopé (ou partiellement oxydé) possède une bonne conductivité pouvant atteindre 10^3 à 10^5 $S.cm^{-1}$.

Le même laboratoire [7] a pu montrer que la conductivité du polyacétylène pouvait se rapprocher de celle des métaux par dopage de type n (réductions partielles).

Ce n'est qu'à partir de 1979 que les dopages n et p du $(CH)_n$ ont pu être accomplis de façon réversible par la voie électrochimique [8]. En revanche, le polyacétylène présentait des problèmes de stabilité limitant les applications potentielles de ce composé.

Les hétérocycles ont alors attiré l'attention des chercheurs puisqu'ils présentent un système d'électrons π -conjugués. Parmi les hétérocycles les plus étudiés en électropolymérisation, on retrouve le thiophène, le pyrrole et le furane. Les polymères obtenus sont plus stables que le polyacétylène. Sur la base de leur conductivité, ceux qui présentent un grand intérêt pour l'électrocatalyse sont le polythiophène, le polypyrrole et le poly (3-méthylthiophène) (**Tableau II.1**) [9].

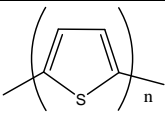
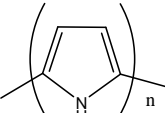
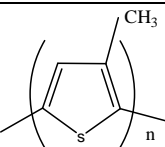
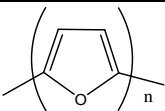
Polymère	Structure	Conductivité ($S.cm^{-1}$)
Polyacétylène	$(CH)_n$	10000
Polythiophène		1000
polypyrrole		500-7500
Poly (3-méthylthiophène)		1000-10000
polyfurane		100

Tableau II.1. Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs.

II.1.4. 2. Principaux types de polymères conducteurs

L'utilisation de films polymères conducteurs s'explique par leur capacité d'augmenter la sensibilité et la rapidité des électrodes. Ces polymères sont ceux qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux, notamment ceux du poly (pyrrole) et ses dérivés [10, 11].

On peut néanmoins citer également d'autres types de polymères utilisés ces dernières années comme la poly (aniline) [12, 13] et le poly (thiophène) [14, 15] (**Figure II.3**).

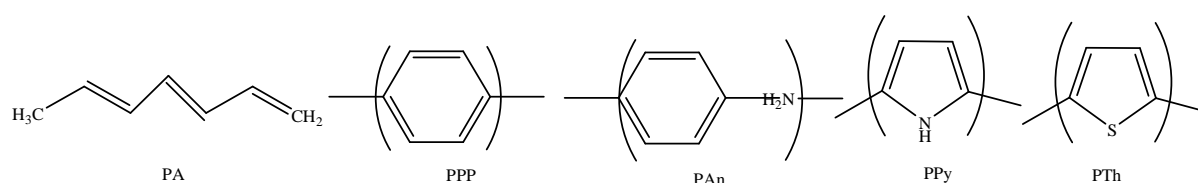


Figure II.3. Représentation des principaux polymères organiques conducteurs.

a. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères / sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatisation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [16].

b. Polymères conducteurs électroniques

En fonction du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs électroniques:

– Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Lorsque le polymère ne possède pas les propriétés nécessaires pour permettre la conduction de l'électricité, celle-ci peut être obtenue en incorporant des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone dans une matrice isolante. On obtient alors des polymères conducteurs extrinsèques, qui dit un polymère "chargé" [16, 17].

La conductivité est assurée par un phénomène de percolation des particules conductrice lorsque leurs concentrations atteignent un certain seuil. Ces matériaux peuvent également devenir conducteurs sous l'effet d'une pression permettant la percolation des charges et trouvent notamment des applications dans des produits électroniques. Le noir de carbone est l'adjuvant le plus utilisé notamment dans la fabrication d'emballages antistatiques en polyéthylène [18].

– Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Les polymères conducteurs intrinsèques présentent tous une alternance de liaisons double et simple. Cette structure électronique particulière est responsable de leurs propriétés conductrices. Dans leur état neutre, ils se comportent comme les polymères classiques isolants. Par contre, leurs conductivités augmentent de plusieurs ordres de grandeur par oxydation ou par réduction de la matrice polymérique ; on parle alors du dopage de polymère.

La découverte d'une conductivité du polyacétylène oxydé a suscité un grand intérêt dans le monde de la recherche et de la technologie.

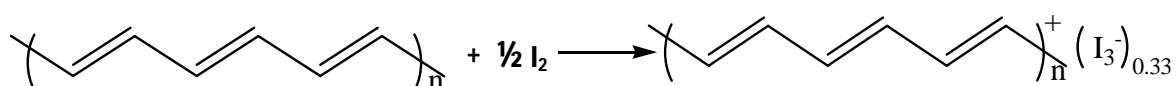


Figure II.4. Dopage du polyacétylène par I₂.

Le polyacétylène étant peu stable, la recherche s'est orientée vers d'autres molécules polycycliques aromatiques telles, le thiophène [19], le pyrrole [20], le paraphénylène vinylène [21, 22], l'aniline [23, 24], fluorène [25].

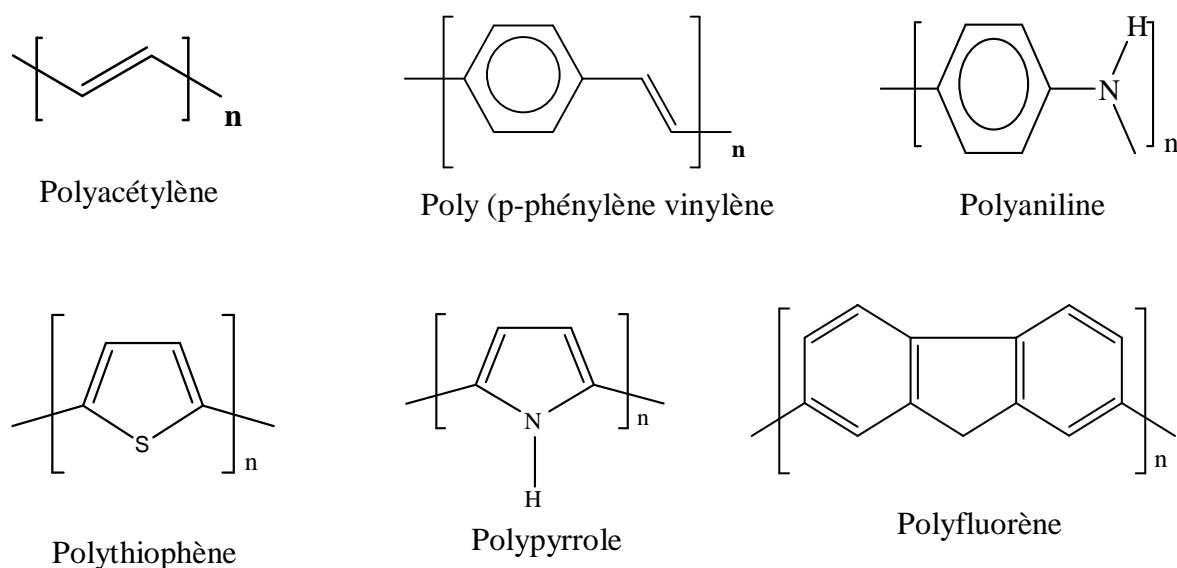


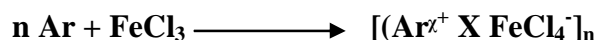
Figure II.5. Différents polymères conducteurs intrinsèques.

II.1.4.3. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques, quoique, la voie électrochimique est la plus favorisée pour ses conditions douces. Néanmoins, certains polymères sont accessibles seulement par voie chimique.

a. Synthèse chimique

L'une des premières voies utilisées pour la synthèse chimique des polymères conjugués est l'utilisation de l'acide de Lewis FeCl_3 [26, 27].



Ce type de réaction agissant par oxydoréduction, a la particularité de donner des polymères obtenus directement à l'état dopé p et de faible poids moléculaire [28]. Le dédopage de ces matériaux est généralement réalisé par voie chimique en présence d'ammoniaque ou d'une amine telle que l'EDTA (acide tétraacétique éthylenediamine).

Ce dédopage n'est pas toujours satisfaisant et des traces d'oxydants sont souvent présentes dans ce type de polymères.

b. Synthèse électrochimique

Les synthèses électrochimiques des polymères conducteurs offrent plus d'avantages que les synthèses chimiques, incluant, la déposition du polymère sur la surface de l'électrode et le contrôle de l'épaisseur. Les polymères conducteurs sont synthétisés directement sous leur forme conductrice dopée à partir de leur monomère, par une réaction anodique ou cathodique.

– Polymérisation cathodique

Cette technique est initiée par la réduction d'une molécule cible, et implique l'utilisation d'une anode consommable généralement en zinc et de catalyseurs à base de Nickel ou du Plomb [29, 30]. Ce type de synthèse correspond en définitive aux couplages chimiques obtenus par transmétalisation ou au couplage de polycondensation par déhalogénéation. Comme dans ces réactions chimiques, les précurseurs de l'électro synthèse cathodique sont les molécules halogénées, méthode appliquée par **Perichon et al.**, [31] sur les thiophènes et de nombreux cycles aromatiques.

D'autres types d'électro-polymérisation cathodiques sont réalisés sur le tétrabromo-*p*-xylène pour former du PPV sans catalyseur [32].

– Polymérisation anodique

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée p ou à l'état neutre. De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de comprendre et d'optimiser ce processus. Les premières étapes de l'électro-polymérisation du pyrrole ont pu être explicitées, mais de nombreux problèmes se rencontrent dans l'élucidation des étapes suivantes principalement à cause de la rapidité de la polymérisation et du fait qu'il est très difficile de suivre la croissance à l'interface électrode/solution [33, 34].

II.1.4.4. Conductivité des polymères

Une propriété générale des polymères, qui les distingue des métaux, est leur faible capacité à transporter le courant. Néanmoins, la propriété isolante des polymères est un avantage pour plusieurs applications dans le domaine des plastiques. Les fils électriques, par exemple, sont protégés par des polymères isolants. Cependant, depuis les vingt dernières années, une nouvelle classe de polymères organiques a présenté une remarquable aptitude à conduire le courant. Une grande partie de ces polymères, appelés "métaux synthétiques", sont en développement pour des applications pratiques telles que les batteries, les capteurs et les biocapteurs [9, 35].

Les polymères organiques conducteurs possèdent tous un système π -conjugué le long de la chaîne polymérique. Par contre, la compréhension du mécanisme de transport du courant à travers les polymères constitue un des grands obstacles à leur développement. Les propriétés électriques des matériaux, métalliques ou organiques, sont déterminées par leurs structures électroniques. Ainsi, la meilleure approche pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est la théorie des bandes (**Figure.II.6**) [35, 36].

Pour expliquer les phénomènes électroniques dans les polymères organiques, des concepts de la physique incluant les polarons et bipolarons sont appliqués aux polymères conducteurs depuis le début des années 1980 [37].

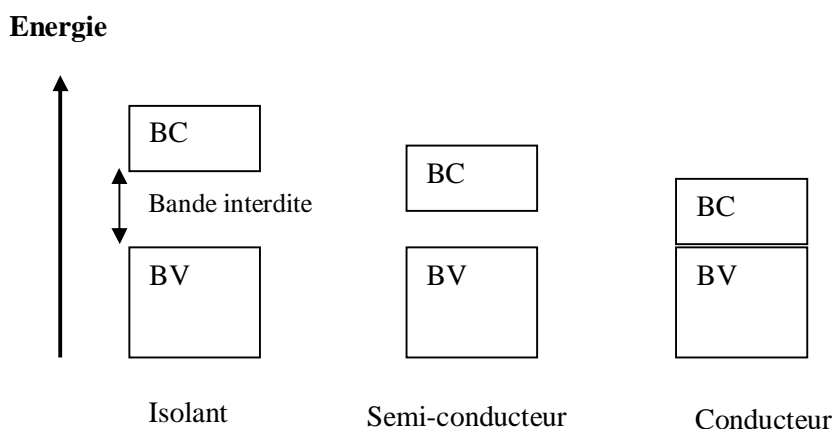


Figure II.6. Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction.

Lorsqu'un électron est retiré (oxydation) du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué (non dopé), par exemple le polyacétylène ou le polypyrrole, un site libre (un trou ou un radical-cation) est créé et ne se délocalise pas complètement, contrairement aux prédictions de la théorie classique des bandes. Seulement, une délocalisation partielle survient

sur quelques unités monomériques, causant un défaut structurel. Le niveau d'énergie associé à ce radical-cation représente une orbitale liante déstabilisée et possède ainsi une énergie plus grande que l'énergie de la bande de valence.

L'énergie est située exactement à l'intérieur de la bande interdite. Le radical-cation (R) qui est partiellement délocalisé sur quelques segments polymériques est appelé polaron. Si un autre électron est retiré du polymère oxydé contenant le polaron, deux choses peuvent survenir : cet électron peut provenir d'un segment de polymère autre que celui qui était oxydé où provenir du même segment de polymère oxydé pour créer un dication qui porte le nom de bipolaron (**Figure II.7**).

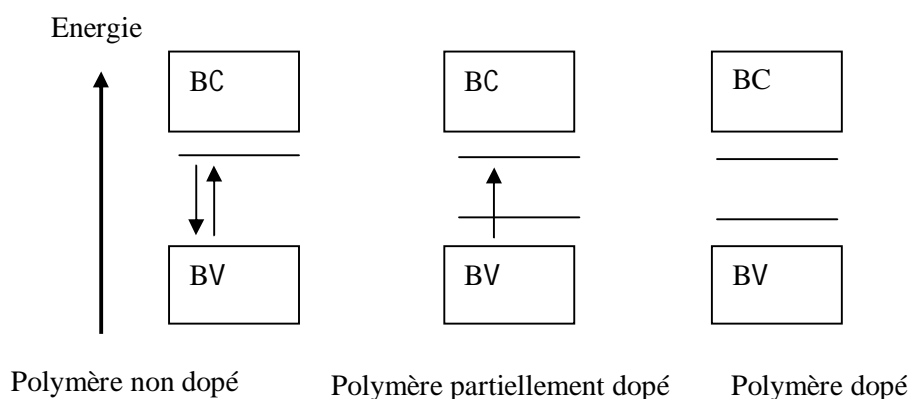


Figure II.7. Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction.

II.1.4.5. Applications des polymères conducteurs organiques

Les domaines d'applications des polymères organiques sont vastes et nombreux. A l'état non-dopé par exemple, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent les remplacer dans différents dispositifs en électronique et en optoélectronique à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi conducteurs ou métalliques.

Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport de signal électrique, l'électrochromisme.

– Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimiques est essentiellement le polyacétylène, en raison de la grande surface spécifique ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction important (de 1 à 3V) [27].

– Transport électrique

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressants pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite) [38].

– Electrochromisme

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le polythiophène. Une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince [39, 40].

II.1.4.6. Dopage du polymère conducteur

Doper un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et donnent des radicaux cations appelés polarons. Ces polarons créent des états d'énergie localisés dans le gap (**Figure II.8**), et c'est leur déplacement sur la chaîne macromoléculaire qui crée la conduction.

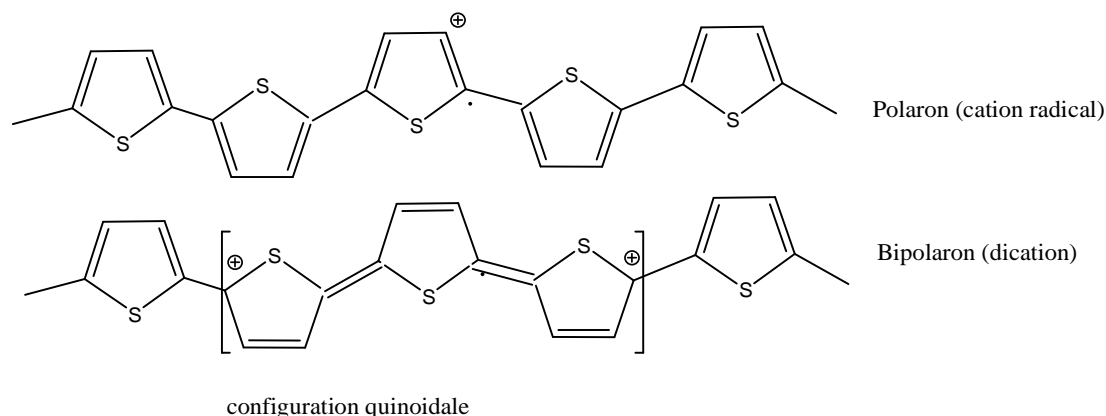


Figure II.8. Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes

A partir d'une concentration limite de polarons sur la chaîne macromoléculaire, ceux-ci s'apparient de nouveau pour donner des dications appelés bipolarons [41, 42]. Ces porteurs de charges conduisent la chaîne polymère à prendre une conformation quinoïdale [43].

Pour des dopages importants, la conduction est donc principalement due à la délocalisation des charges sous la forme de bipolarons. Les états d'énergie bipolaroniques se regroupent en bandes situées dans le gap. La conductivité du polymère est alors proche d'une conductivité métallique. La compensation se fera par insertion d'anion (dopage-p). **Figure II.9**

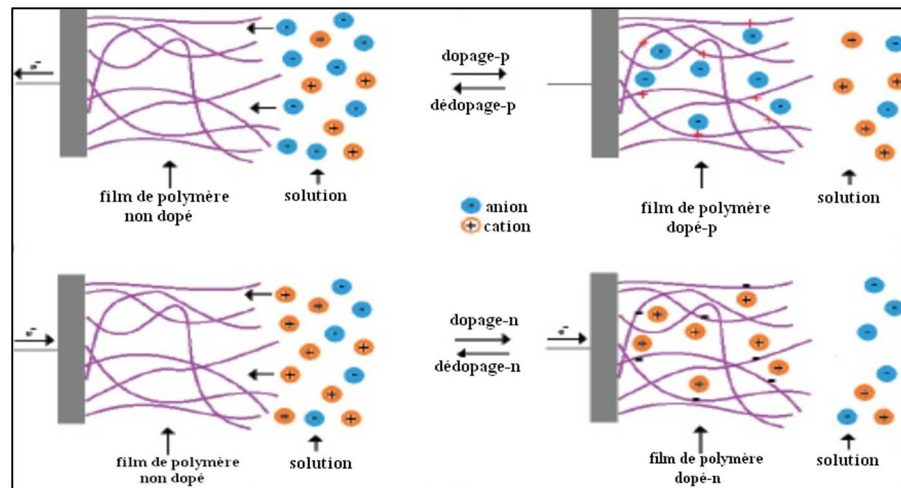


Figure II.9. Dopage et dédopage d'un polymère conducteur dans le cas du dopage -p et -n.

II.2. Polyaniline

II.2.1. Définition

La polyaniline est un polymère conducteur intrinsèque (PCI) qui est aussi connue sous le nom de « noir d'aniline ». Elle est obtenue par oxydation de l'aniline. La Polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal [44], sa formule idéale en forme base consiste à 3 ($-C_6H_4-NH-$) unités benzoïde et une unité quinoïde ($-N=C_6H_4=N-$) [45].

La PANI peut être facilement synthétisée par voie chimique et électrochimique, elle est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge, ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation. La Polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs du dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques [44]. Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PANI [46].

La gamme de la conductivité électrique de la PANI varie entre celle des polymères plastiques ou isolants (10^{-9} S/cm) et des métaux (10^{+4} S/cm). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former la PANI, de la quantité et de la nature du dopant [44].

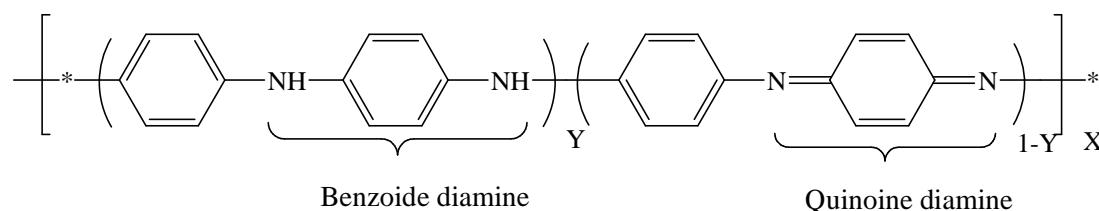
La polyaniline est largement étudiée dans la littérature, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les

électrons p sont délocalisés sur toute la chaîne polymérique, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. Cela étant, il est concevable que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés électroniques et optiques de la PANI [47]. Son application dans les cellules électrochimiques [48] et dans la lutte contre la corrosion a déjà été envisagée [4].

II.2.2. Différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La polyaniline est constituée d'une succession de cycle aromatique de type benzénique ponté par un hétéroatome d'azote.

La structure de la Polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante :



Selon le degré d'oxydation de la polyaniline, on peut obtenir quatre composés [49]: leucoéméraldine (a), éméraldine base (b), éméraldine sel (c) (conducteur électronique), pernigraniline (d), présentés dans la **Figure II.10**.

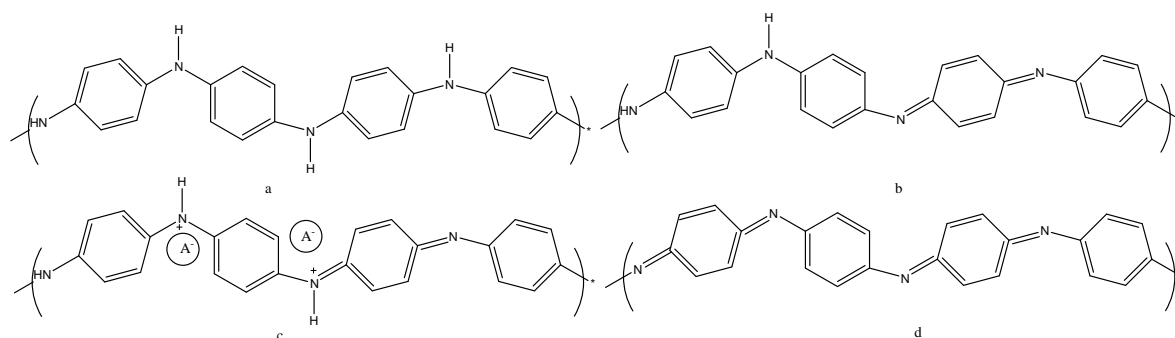


Figure II.10. Structure des différentes formes de la polyaniline.

leucoéméraldine (a), éméraldine base (b), éméraldine sel (c), pernigraniline (d).

II.2.3. Polymérisation de la polyaniline

La polymérisation anodique radicalaire de l'aniline qui consiste à une réaction en milieu homogène (le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constituent une seule phase) est une méthode de synthèse très utilisée. A priori, cette polymérisation anodique requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport

oxydant/monomère devrait donc être 1/1. Une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydante du polymère. Le mécanisme de la réaction de polymérisation est montré dans la **Figure II.11**.

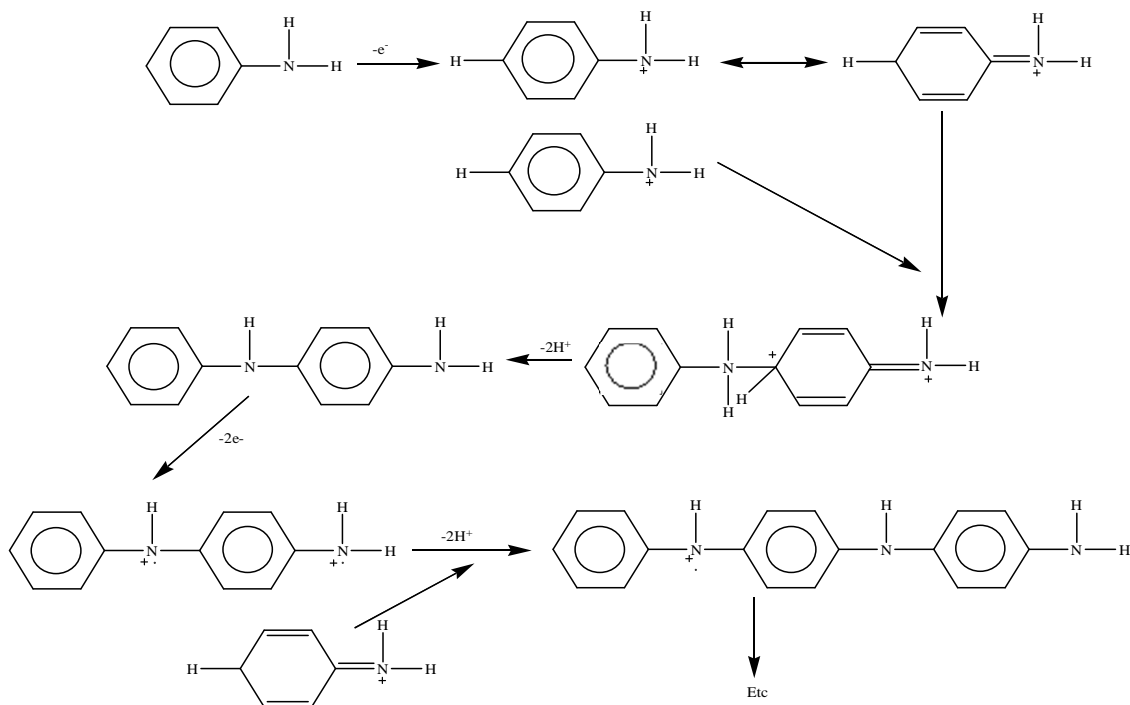


Figure II.11. Mécanisme de la réaction de polymérisation de l'aniline [48].

Le polymère formé pourra être soluble dans le milieu de synthèse, ou apparaître sous forme de précipité. Dans le cas de la polyaniline (en particulier l'oxydation du monomère par le persulfate d'ammonium, en solution aqueuse de H_2SO_4 de pH compris entre 1 et 3), il s'agit d'une polymérisation oxydante donnant un précipité.

La particularité de cette polyaniline par rapport aux polymères classiques (polyamide, polyesters), est tout à fait remarquable: c'est un polymère organique conducteur. De ce fait, il peut aussi être obtenu par une autre méthode de synthèse. Plusieurs travaux se rapportant à l'électro synthèse et à la caractérisation de la PANI ont ainsi été relevés dans la littérature.

C'est ainsi que **Niu et al.**, Ont étudié l'impédance électrochimique et la caractérisation morphologique des films de polyaniline sur électrode de platine et leur activité électrocatalytique pour l'oxydation du méthanol [50].

En comparaison avec l'interface solution de H_2SO_4 /film de polyaniline pure, le dépôt du platine dans une matrice de PANI réduit considérablement la résistance électrochimique de transfert de charge dans l'interface solution de H_2SO_4 /film de PANI recouvrant l'électrode de platine, reflétant probablement un changement de structure après le dépôt [50].

Arsov a étudié l'électrochimie de films de polyaniline électrodéposés sur électrode de titane [51] avant d'élargir l'étude à la spectroscopie Raman et à l'influence du potentiel sur la dégradation de la polyaniline [52]. Deslouis et al., ont déterminé l'impédance électrochimique d'une membrane de polyaniline placée dans différents milieux acides. Dans leurs calculs, le transport des radicaux cations du polymère et des contre-ions est décrit par une équation de Nernst Planck. Les coefficients de diffusion des différents anions et des radicaux-cations peuvent être aisément obtenus [53].

Enfin Liu et al., ont utilisé très récemment des films de polyaniline sur du dioxyde de titane pour une importante application : la cellule photovoltaïque [54].

II.2.4. Méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée soit par voie chimique soit par voie électrochimique. Si la voie chimique nécessite des agents oxydants, dans la voie électrochimique le monomère aniline est directement oxydé sur l'électrode.

II.2.4.1. Synthèse par voie chimique

La polyaniline émeraude base est synthétisée par polymérisation oxydative de l'aniline dans un milieu aqueux contenant des agents oxydants tels $[(NH_4)S_2O_8]$, $[(NH_4)_2S_2O_8]$ [55].

Dans tous les cas, la polymérisation est souvent réalisée soit en milieu émulsionné [56], ou bien en milieu homogène [57].

La synthèse de la polyaniline en phase solide est aussi évoquée dans la littérature. Dans cette méthode, la polymérisation de l'aniline est réalisée par un procédé mécano-chimique en absence de solvant par broyage du sel d'aniline avec l'oxydant [58].

a. Dopage de la polyaniline

Le dopage de la polyaniline émeraude base s'effectue selon une réaction d'oxydation. Ce dopage est accompagné d'une modification du nombre d'électrons π , et la conductivité maximale obtenue est de l'ordre de plusieurs centaines de siemens par centimètre.

La polyaniline peut également être dopée par protonation. Ce dopage ne change pas le nombre d'électrons π , seul le nombre d'électrons des orbitales p impliqués dans la conjugaison diminue. Ce type de dopage est un processus acido-basique réversible qui permet de protoner les atomes d'azote et de rendre ainsi l'émeraldine conductrice.

La protonation ne s'effectue que sur les sites imines ($-N=$) qui possèdent un pKa de 2.5. C'est pour cette raison que la conductivité maximale correspond à un taux de dopage de 50% molaire. Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité.

Le dopage protonique de la polyaniline est un processus facilement réalisable. Le choix du couple dopant/solvant est très important en vue de l'application envisagée. Pour des applications qui nécessitent une très grande conductivité, le couple CSA/m-Crésol (acide camphre sulfonique /m-Crésol) est utilisé pour transformer la PANI. Il permet d'obtenir des conductivités de l'ordre de 10^4 S/m, mais l'inconvénient de m-crésol qu'il est toxique et fortement déconseillé [59, 60].

Le couple NMP/HCl (N-Méthyl-2-pyrrolidone /acide chlorhydrique) permet d'obtenir des conductivités moins élevées, de l'ordre de 100 S.m^{-1} [61], mais le matériau résultant est très instable à la chaleur. D'autres couples dopant/solvant sont utilisés pour différentes applications tels que DCAA/DBSA (acide dichloroacétique/ acide dodécyl benzène sulfonique) [62].

b. Dopage par les liquides ioniques

Contrairement aux systèmes électrolytiques aqueux, les mécanismes redox dans les électrolytes non aqueux (liquides ioniques) n'impliquent pas la perte ou le gain de protons solvatés. L'électroactivité et l'activation de polyaniline sont indépendantes du pH du milieu.

Dans ces systèmes redox, les mécanismes de protonation sont assurés par les mouvements de cations [alkyle-MIM]⁺ des liquides ioniques utilisés [63]. Le sel d'émeraldine est électrochimiquement réduit en leucoéméraldine en gagnant deux électrons par unité de répétition tétramérique aux bas potentiels. La leucoéméraldine perd deux électrons dans les liquides ioniques (qui a un pH neutre) pour former directement le sel d'émeraldine aux potentiels élevés. Il est improbable que des H⁺ soient échangés pendant le mécanisme.

De ce fait, l'oxydation et la réduction ont lieu par une perte/gain direct d'électrons. Ces phénomènes sont accompagnés par un mouvement de cations [BMIM]⁺ rentrant dans la matrice du polymère pendant la réduction et en sortant pendant l'oxydation.

Les cations provenant du liquide ionique assurent ainsi l'électroneutralité du système pendant le mécanisme. Donc, contrairement aux systèmes impliquant des solutions aqueuses acides, la polyaniline se trouvant dans l'électrolyte liquide ionique se dilate pendant la réduction et se contracte pendant l'oxydation [63].

Les cinétiques de la réduction du polymère dans les liquides ioniques sont plus rapides que celles de l'oxydation. Les [alkyle-MIM]⁺ rentrent donc plus facilement et rapidement dans le système qu'ils n'en sortent. Ceci paraît être surprenant. Il a été démontré que la nature de l'anion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que sa conductivité, sa cristallinité, sa solubilité, et par conséquent sa mise en œuvre [63].

II.2.4.2. Synthèse par voies électrochimiques

La polymérisation électrochimique de l'aniline a été développée pour la première fois par **Lethebey** [40]. La polyaniline obtenue ainsi est sous forme d'un film de polymère déposé sur une électrode [64].

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à la voie chimique. En effet, la déposition du polymère se fait directement sur l'électrode, l'épaisseur du film peut être contrôlée ainsi que la morphologie et le degré de dopage du polymère. En plus, la polyaniline est simultanément oxydée vers son état de dopage lors de la croissance du film [64].

Les réactions électrochimiques sont des processus de surface, seules de faibles quantités de matière peuvent être synthétisées par cette méthode limitant ainsi son usage à l'échelle industrielle.

L'influence de divers facteurs tels que le pH de la solution, le type d'acide utilisé (organique ou inorganique), sa concentration ou bien son environnement stérique sur le processus de polymérisation chimique sont largement étudiés.

En effet, dans les travaux de **Cao et al.**, [65], ont montré que le poids moléculaire de la polyaniline dépend de l'acidité du milieu réactionnel. Les auteurs soulignent que deux processus en compétition contrôlent la synthèse: la polymérisation et la dégradation du film par l'hydrolyse. D'autres paramètres tels que la concentration relative des réactifs, la température de polymérisation ou le rapport aniline / oxydant ont aussi été évoqués [66].

a. Électropolymérisation de l'aniline et formation d'un film de polyaniline

La synthèse par voie électrochimique est généralement utilisée pour la préparation des films de polyaniline conducteurs à partir d'une solution d'aniline dans un solvant organique ou aqueux contenant un électrolyte support. Le film se forme graduellement sur la surface de l'électrode en fonction de la quantité de courant utilisé.

La polyaniline est généralement obtenue sur l'électrode dans sa forme basique, non conductrice. Il est donc nécessaire de convertir cette forme basique en une forme protonée conductrice, soit avant la préparation du film, soit après sa fabrication. Cette conversion peut être obtenue par un agent dopant approprié, généralement un acide capable de protoner la polyaniline. La protonation de la polyaniline, après l'obtention du film, est une contrainte difficilement acceptable sur le plan industriel [67]. De plus, l'homogénéité du film n'est pas assurée parce que la protonation est effectuée à l'état solide. La solution serait donc de doper la PANI-EB avant la réalisation d'un film ce qui est aussi problématique. Pour cela, le dopage souvent en solution avec un choix judicieux d'un couple solvant dopant.

b. Rôle du couple solvant / dopant dans la processabilité de films de Polyaniline

Cao et al., sont les premiers à introduire le concept 'counter-ion induced processability' où le processabilité par contre-ion induit qui est responsable de la solubilisation de la PANI sous sa forme conductrice dans des solvants organiques non polaires ou faiblement polaires [68].

Ils ont divisé les solvants organiques pouvant dissoudre la polyaniline dans sa forme dopée selon deux types :

- Les solvants possédant des groupements fonctionnels capables d'établir des liaisons hydrogènes fortes tels: crésols, phénols, trifluoroéthanol, diméthylsulfoxyde, N-méthylpyrrolidone, acide formique et autres acides forts. En générale, les meilleurs solvants sont ceux ayant une constante diélectrique faible.
- Les solvants possédant des groupements fonctionnels n'assurant pas des liaisons hydrogènes ou capables d'établir des liaisons hydrogènes faibles tels: toluène, xylène, chlorobenzène. La dissolution dans ces types de solvants nécessite parfois l'utilisation d'un acide protonique fonctionnalisés un co-solvant adéquat. Ces co-solvants sont des additifs peu acides sinon neutres, constituée d'un groupement fonctionnel, capables d'établir des liaisons hydrogènes fortes d'une part et une structure organique compatible avec le solvant choisi.

Ces co-solvants peuvent être des esters, des amides, des sels d'alkyles carboxyliques ou des acides sulfoniques [69,70]. Des films présentant une conductivité élevée, excédant 300 S/cm, ont été obtenus par évaporation d'une solution composée de polyaniline, d'acide

camphre sulfonique (dopant) et de méta-crésol (solvant). Cette solution, qui paraît intéressante, présente un inconvénient majeur. En effet, les films contiennent 12 à 14 % en poids de méta-crésol résiduel, qui est un produit toxique [71]. D'autres systèmes de dopant et de solvant tel que le système acide camphre sulfonique / hexafluoropropanol ou l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique / acide dichloroacétique [72] conduisent respectivement à des films, certes bon conducteurs, qui sont pour le premier chers et toxiques (alcool fluoré difficile à exploiter à l'échelle industrielle) et pour le deuxième ayant de mauvaises propriétés mécaniques.

Vers la fin des années 90, des auteurs ont insisté sur le fait que la polyaniline ne forme pas de solutions mais plutôt des dispersions parce que la manipulation des paramètres de solubilité nous amène à raisonner en termes d'interactions à l'échelle de l'unité monomère [73].

II.2.5. Influence des paramètres sur le dépôt des films de polyaniline

II.2.5.1. Effet de l'humidité

Mzenda et al., [74] ont souligné que l'humidité conduit à la délocalisation des charges et des spins (solvation des anions et donc réduction de l'interaction électrostatique entre les charges positives et les anions). Il en résulte une distribution des charges due à l'humidité avec des anions à effets limités. L'analyse par gravimétrie thermique a montré qu'à partir de 40 °C, on observe une localisation des fonctions d'ondes électroniques et par conséquent une diminution uniforme de la conductivité. Ceci s'explique par la perte de l'humidité et par conséquent les liaisons hydrogène avec l'eau.

Par ailleurs, **Shimano et Macdiarmid** [75] ont prouvés à travers l'étude sur la photoluminescence de la polyaniline base et sel, que l'humidité induit une ségrégation microphasique dans le film solide et une diminution de sa conductivité. Cela est dû au fait que l'éméraldine base en solution dans le N-méthyle-2-pyrrolidone (NMP) est un bloc copolymère dynamique dans lequel les unités réduites (benzoïques/amine) et oxydées (quinones / imines) échangent les positions constamment via un processus de tautométrie (migration de l'atome d'hydrogène) entre les atomes d'azote (N). De ce fait, comme seules les séquences de l'éméraldine base peuvent être dopées par des acides, la conductivité du film dopé diminue par rapport à sa conductivité intrinsèque prévue.

II.2.5.2. Effet du type de substrat

Wang et al., [76] ont étudié l'effet de l'hydrophobie / hydrophilie du substrat sur la conductivité de films de polyaniline. Il a été observé que la conductivité des films déposés sur un substrat hydrophobe est $\sim 10^4$ plus importante que celle d'un film de même épaisseur déposé sur un substrat hydrophile. En effet, il s'agit d'une différence remarquable entre la morphologie des deux films.

II.2.5.3. Effet de la température et de la durée du recuit

Les performances mécaniques et électriques d'un film de polyaniline sont considérablement influencées par la température de mise en œuvre de ce film. En effet, au-delà de 180 °C, le film devient cassant et la conductivité est divisée par cent [65].

Berner et al., [77] ont montré que lorsque les films de polyaniline, dopés par l'acide camphre sulfonique (CSA), sont chauffés à 135°C pendant 23 minutes, ils montrent un comportement anormal caractérisé par une conductivité continue améliorée à basse température (en dessous de 150 K), suggérant notamment une conduction moins gouvernée par le désordre et un taux de cristallinité en augmentation. Ainsi, avant l'enclenchement du processus de vieillissement et de dégradation de la PANI, il y a eu un phénomène de recuit au cours duquel la température a facilité la relaxation de la matrice polymère, et ainsi, la formation de zones plus cristallines et ordonnées ou l'extension de zones déjà formées.

II.2.6. Applications de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [78]. D'un point de vue économique, la polyaniline est avantagée car son monomère (l'aniline) qui est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modelées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [79- 81].

Avec le niveau élevé de conductivité qu'ils peuvent atteindre (jusqu'à 500 S.cm^{-1}) et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCI sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [82, 83].

Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [84] ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries [85]. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte.

Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 10^4 [86].

II.2.6.1. Polyaniline comme matériaux électroluminescents

L'électroluminescence est la conversion directe de l'énergie électrique en lumière. Actuellement il existe deux approches dans la production d'écrans couleur et de dispositifs d'éclairage à partir de matériaux organiques :

- La technologie OLED (Organic Light-Emitting Diodes) à base de petites molécules, fabriquées par évaporation sous vide et qui reste très coûteuse.
- La technologie plus récente des PLED (Polymer Light-Emitting Diodes) à base de polymères conjugués, avec une production plus simple et financièrement abordable.

Les propriétés optiques et électroniques de la polyaniline peuvent être aisément modulées, ouvrant ainsi la voie à l'élaboration de dispositifs couvrant toute la gamme de longueur d'ondes du spectre visible [87, 88].

II.2.6.2. Polyaniline comme cellules photovoltaïques

La polyaniline à l'état semi-conducteur intrinsèque (non dopé) a également trouvé une autre application dans le domaine de l'énergie solaire. Après la découverte des diodes, **M. Green** et son équipe sont parvenus à créer une cellule photovoltaïque en plastique à base de la polyaniline qui utilise donc l'énergie lumineuse pour produire un courant électrique [89]. Néanmoins, l'énergie solaire plastique à base de la polyaniline est encore en phase de développement et le rendement reste quatre fois inférieur aux cellules solaires classiques utilisant le silicium [90, 91].

II.2.6.3. Polyaniline comme supercapacités

Les recherches sont focalisées pour de nouvelles cathodes dans les batteries au lithium [92]. De bons résultats sont obtenus avec le polythiophène substitué et les poly(1,2-di(2-thiényl)) éthylène [93]. Une autre application envisagée pour la polyaniline avec leur utilisation comme matière active dans des électrodes de super condensateurs [94].

Les quantités d'électricité que la polyaniline est capables d'incorporer lors de leur dopage (50 MHz/g pour le dopage positif et 30 MHz/g pour le dopage négatif) sont très intéressantes pour les systèmes de stockage de l'énergie [95].

II.2.6.4. Polyaniline en électrocatalyse, comme électrodes modifiées

Des réactions d'oxydation ou de réduction de molécules organiques ou encore d'hydrogénation peuvent être électrocatalysées, positivement ou négativement, par le film conducteur de la polyaniline ; le potentiel d'oxydation ou de réduction est abaissé par rapport à celui trouvé sur l'électrode métallique nue. **Diaz et al.**, ont étudié les mécanismes de transfert de charge entre la polyaniline et la réaction électrochimique [96].

II.2.6.5. Polyaniline comme couches de revêtement antistatique

La multiplication des sources hyperfréquences rend nécessaire la protection des appareillages et des personnes vis-à-vis de rayonnements électromagnétiques. Si les matériaux traditionnels, métaux, céramiques ou composites carbonés sont encore très largement utilisés, leur remplacement par des composites tout polymères est de plus en plus fréquent, en raison des avantages qui leur sont associés : facilité de mise en forme, faible coût.

Les propriétés isolantes de la polyaniline à l'état neutre ainsi que leurs excellentes propriétés de tenue à la température en font de bons matériaux pour les revêtements antistatiques, ainsi que pour le blindage électromagnétique [97, 98].

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] H. Spanggaard et F. C. Krebs, « A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, n° 2, p. 125–146, 2004.
- [2] T. Ito, H. Shirakawa, et S. Ikeda, « Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution », *Journal of polymer science: polymer chemistry edition*, vol. 12, n° 1, p. 11–20, 1974.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 16, p. 578–580, 1977.
- [4] G. Tourillon et F. Garnier, « Effect of dopant on the physicochemical and electrical properties of organic conducting polymers », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, n° 13, p. 2289–2292, 1983.
- [5] G. B. Street et T. C. Clarke, « Conducting polymers: a review of recent work », *IBM Journal of Research and Development*, vol. 25, n° 1, p. 51–57, 1981.
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, et A. G. MacDiarmid, « Electrical conductivity in doped polyacetylene », *Physical Review Letters*, vol. 39, n° 17, p. 1098, 1977.
- [7] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, et H. Shirakawa, « Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, n° 3, p. 1013–1015, 1978.
- [8] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, et A. J. Heeger, « Electrochemistry of polyacetylene, $(CH)_x$: electrochemical doping of $(CH)_x$ films to the metallic state », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 14, p. 594–595, 1979.
- [9] C. Wang, S. Shieh, E. LeGoff, et M. G. Kanatzidis, « Synthesis and characterization of A new conjugated aromatic poly (azomethine) derivative based on the 3', 4'-dibutyl- α -terthiophene building block », *Macromolecules*, vol. 29, n° 9, p. 3147–3156, 1996.
- [10] G. Fortier, E. Brassard, et D. Belanger, « Optimization of a polypyrrole glucose oxidase biosensor », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 5, n° 6, p. 473–490, 1990.

-
- [11] L. Coche-Guerente, S. Cosnier, C. Innocent, et P. Mailley, « Development of amperometric biosensors based on the immobilization of enzymes in polymer films electrogenerated from a series of amphiphilic pyrrole derivatives », *Analytica Chimica Acta*, vol. 311, n° 1, p. 23–30, 1995.
- [12] Z. Gao, J. Bobacka, et A. Ivaska, « Electrochemical study of bilayer conducting polymers: polypyrrole/polyaniline system », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 364, n° 1- 2, p. 127–133, 1994.
- [13] C. N. Sayre et D. M. Collard, « Electrooxidative deposition of polypyrrole and polyaniline on self-assembled monolayer modified electrodes », *Langmuir*, vol. 13, n° 4, p. 714–722, 1997.
- [14] S. Cosnier, « Biosensors based on immobilization of biomolecules by electrogenerated polymer films », *Applied biochemistry and biotechnology*, vol. 89, n° 2- 3, p. 127–138, 2000.
- [15] M. Hiller, C. Kranz, J. Huber, P. Bäuerle, et W. Schuhmann, « Amperometric biosensors produced by immobilization of redox enzymes at polythiophene-modified electrode surfaces », *Advanced materials*, vol. 8, n° 3, p. 219–222, 1996.
- [16] S. Shreepathi et R. Holze, « Benzoyl-Peroxide-Initiated Inverse Emulsion Copolymerization of Aniline and o-Toluidine: Effect of Dodecylbenzenesulfonic Acid on the Physicochemical Properties of the Copolymers », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, n° 6, p. 609–621, 2007.
- [17] P. R. Somani, « Synthesis and characterization of polyaniline dispersions », *Materials chemistry and physics*, vol. 77, n° 1, p. 81–85, 2003.
- [18] S. Aeiyaç, E. A. Bazzaoui, et P.-C. Lacaze, « Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 434, n° 1, p. 153–162, 1997.
- [19] G. Tourillon et F. Garnier, « Inclusion of metallic aggregates in organic conducting polymers. A new catalytic system, [poly (3-methylthiophene)-Ag-Pt], for proton electrochemical reduction », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, n° 22, p. 5281–5285, 1984.
- [20] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, et M. Salmon, « ESR study of electrochemical doping in the conducting polymer polypyrrole », *Physical review letters*, vol. 55, n° 1, p. 118, 1985.

-
- [21] G. E. Wnek, J. C. Chien, F. E. Karasz, et C. P. Lillya, « Electrically conducting derivative of poly (p-phenylene vinylene) », *Polymer*, vol. 20, n° 12, p. 1441–1443, 1979.
- [22] L.-E. Tiengou, R. Gloro, J. Pouzoulet, K. Bouhier, M.-H. Read, F. Arnaud-Battandier, J.-M. Plaze, X. Blaizot, T. Dao, et M.-A. Piquet, « Semi-elemental formula or polymeric formula: is there a better choice for enteral nutrition in acute pancreatitis? Randomized comparative study », *Journal of Parenteral and Enteral Nutrition*, vol. 30, n° 1, p. 1–5, 2006.
- [23] A. G. Green et A. E. Woodhead, « CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I », *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 97, p. 2388–2403, 1910.
- [24] Q. Guo, C. Yi, L. Zhu, Q. Yang, et Y. Xie, « Chemical synthesis of cross-linked polyaniline by a novel solvothermal metathesis reaction of p-dichlorobenzene with sodium amide », *Polymer*, vol. 46, n° 9, p. 3185–3189, 2005.
- [25] Y. Kervella, M. Armand, et O. Stéphan, « Organic light-emitting electrochemical cells based on polyfluorene. Investigation of the failure modes », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, n° 11, p. H155–H160, 2001.
- [26] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J.L. Oddou et J.W.Sobczak, *Lewis acid doped polyaniline: Preparation and spectroscopic characterization, Chemistry of Materials 11*, p.552-556, 1999.
- [27] K. Bienkowski, I. Kulszewicz-Bajer, F. Genoud, J.L. Oddou et A. Pron, *Conjugated polymers doped with Lewis acids*, *Synthetic Metals*, p.159-160, 2003.
- [28] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, M. Colonna, D. Iarossi, F. Goldoni, et A. Bongini, « Regioselective oligomerization of 3-(Alkylsulfanyl) thiophenes with ferric chloride », *The Journal of organic chemistry*, vol. 61, n° 23, p. 8285–8292, 1996.
- [29] Y. Rollin, M. Troupel, D. G. Tuck, et J. Perichon, « The coupling of organic groups by the electrochemical reduction of organic halides: Catalysis by 2, 2'-bipyridinenickel complexes », *Journal of organometallic chemistry*, vol. 303, n° 1, p. 131–137, 1986.
- [30] G. Zotti et G. Schiavon, « Poly (2, 5-thienylene)-coated electrodes formed by electroreduction of a nickel adduct with 2, 5-dibromothiophene », *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 163, n° 1, p. 385–388, 1984.
- [31] C. Cecile, M. Mellah, E. Labbé, J. Y. Nédélec, et J. Périchon, « Preparation of alternating π -conjugated copolymers involving electrochemically generated aryldizinc intermediates », *New journal of chemistry*, vol. 26, n° 6, p. 787–790, 2002.

-
- [32] P. Damlin, C. Kvarnström, A. Petr, A. Neudeck, L. Dunsch, et A. Ivaska, « In situ spectroelectrochemical and rotating ring-disk electrode studies on the initial states in the reductive electropolymerization of poly (p-phenylene vinylene) », *Macromolecules*, vol. 35, n° 15, p. 5789–5795, 2002.
- [33] X. Zhang et S. A. Jenekhe, « Electroluminescence of multicomponent conjugated polymers. 1. Roles of polymer/polymer interfaces in emission enhancement and voltage-tunable multicolor emission in semiconducting polymer/polymer heterojunctions », *Macromolecules*, vol. 33, n° 6, p. 2069–2082, 2000.
- [34] J. Roncali, « Electrogenerated functional conjugated polymers as advanced electrode materials », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, n° 9, p. 1875–1893, 1999.
- [35] M. Bouhadid, « Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques », Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2008.
- [36] J. Gruber, R. W. C. Li, et I. A. Hümmelgen, Synthesis, properties, and applications of poly (p-phenylene vinylene), *Academic Press: San Diego*, CA, 2001.
- [37] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, et G. B. Street, « Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping », *Physical Review B*, vol. 30, n° 2, p. 1023, 1984.
- [38] J.-L. Brédas, « Conjugated polymers and oligomers: Designing novel materials using a quantum-chemical approach », *Advanced Materials*, vol. 7, n° 3, p. 263–274, 1995.
- [39] S. Garreau, G. Louam, S. Lefrant, J. P. Buisson, et G. Froyer, « Optical study and vibrational analysis of the poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDT) », *Synthetic metals*, vol. 101, n° 1, p. 312–313, 1999.
- [40] M. \Lapkowski et A. Proń, « Electrochemical oxidation of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)—“in situ” conductivity and spectroscopic investigations », *Synthetic Metals*, vol. 110, n° 1, p. 79–83, 2000.
- [41] J. L. Bredas et G. B. Street, « Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers », *Accounts of Chemical Research*, vol. 18, n° 10, p. 309–315, 1985.
- [42] E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, H. Granö, et F. Sundholm, « Synthesis, electropolymerization and electrochemical characterization of some new acrylate substituted thiophene derivatives », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 460, n° 1, p. 176–187, 1999

-
- [43] S. Stafström; J.L. Brédas, *Physical Review B*, 38, p. 4180,1988.
- [44] A. A. Syed et M. K. Dinesan, « Review: polyaniline—a novel polymeric material », *Talanta*, vol. 38, n° 8, p. 815–837, 1991.
- [45] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synthetic Metals*, vol. 24, p.193-201, 1988
- [46] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in polymer science*, p.135-190, 2002.
- [47] S. L. Meisel, G. C. Johnson, et H. D. Hartough, « Polymerization of thiophene and alkylthiophenes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, n° 5, p. 1910–1912, 1950.
- [48] W. Zhong, Y. Yang, et W. Yang, « Oxidative graft polymerization of aniline on the surface of poly (propylene)-graft-polyacrylic acid films », *Thin solid films*, vol. 479, n° 1, p. 24–30, 2005.
- [49] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, vol. 23, p 277-324, 1998.
- [50] L. Niu, Q. Li, F. Wei, X. Chen, et H. Wang, « Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum-modified polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 544, p. 121–128, 2003.
- [51] L. D. Arsov, « Electrochemical study of polyaniline deposited on a titanium surface », *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 2, n° 4, p. 266–272, 1998.
- [52] J. Planès, A. Wolter, Y. Cheguettine, A. Proñ, F. Genoud, et M. Nechtschein, « Transport properties of polyaniline-cellulose-acetate blends », *Physical Review B*, vol. 58, n° 12, p. 7774, 1998.
- [53] C. Deslouis, M. M. Musiani, et B. Tribollet, « AC impedance study of transport processes in polyaniline membranes », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, n° 11, p. 2936–2940, 1994.
- [54] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, et W. Chen, « Polyaniline/TiO₂ solar cells », *Synthetic metals*, vol. 156, n° 9, p. 721–723, 2006.
- [55] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, et M. Nechtschein, « The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline », *Synthetic Metals*, vol. 24, n° 3, p. 193–201, 1988.

-
- [56] S. Palaniappan, A. John, Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway, *Progress in Polymer Science*, vol. 33, n° 7, p. 732-758, 2008.
- [57] F. L. Klavetter, Y. Cao, Homogeneous route to polyaniline, *Synthetic Metals*, vol. 55, n°2, p. 989-994, 1993.
- [58] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 90, n° 3, p. 367-372, 2005.
- [59] Y. Z. Wang, J. Joo, C-H. Hsu, A. J. Epstein, Charge transport of camphor sulfonic acid doped polyaniline and poly(o-toluidine) fibers: role of processing, *Synthetic Metals*, vol. 68, p. 207-211, 1995.
- [60] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, A. P. Monkman, Doping dependent transport properties of polyaniline-CSA films, *Synthetic Metals*, vol. 84, p. 777-778, 1997.
- [61] V. I. Krinichnyi, S.V. Tokarev, H-K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling, EPR study of charge transfer in polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid, *Synthetic Metals*, vol. 156, n° 21 p.1368-1377, 2006.
- [62] Y. Cao, A. J. Heeger, Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate), *Synthetic Metals*, vol 52, p193-200, 1992.
- [63] S. K. Jeong, J. S. Suh, E. J. Oh, Y. W. Park, C. Y. Kim, et A. G. MacDiarmid, « Preparation of polyaniline free standing film by controlled processing and its transport property », *Synthetic Metals*, vol. 69, n° 1, p. 171–172, 1995.
- [64] P. Saini, R. Jalan, et S. K. Dhawan, « Synthesis and characterization of processable polyaniline doped with novel dopant NaSIPA », *Journal of applied polymer science*, vol. 108, n° 3, p. 1437–1446, 2008.
- [65] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, Influence of chemical polymerization conditions on the properties of Polyaniline, *Polymer*, 30, p.2305-2311, 1989.
- [66] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Prokeš, M. Helmstedt, et P. Holler, « The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline », *Synthetic metals*, vol. 96, n° 1, p. 55–61, 1998.
- [67] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, J. Nizioł, A. Proń, et W. Luźny, « Esters of 5-sulfo-i-phthalic acid as new dopants improving the solution processibility of polyaniline: spectroscopic, structural and transport properties of the doped polymer », *Synthetic metals*, vol. 114, n° 2, p. 125–131, 2000.

-
- [68] Y. Cao, P. Smith, et A. J. Heeger, « Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers », *Synthetic Metals*, vol. 48, n° 1, p. 91–97, 1992.
- [69] Y. Cao, J. Qiu, et P. Smith, « Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. Solubility and conductivity studies », *Synthetic Metals*, vol. 69, n° 1, p. 187–190, 1995.
- [70] Y. Cao et A. J. Heeger, « Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly (methyl methacrylate) », *Synthetic metals*, vol. 52, n° 2, p. 193–200, 1992.
- [71] Y. Z. Wang, J. Joo, C.-H. Hsu, et A. J. Epstein, « Charge transport of camphor sulfonic acid-doped polyaniline and poly (o-toluidine) fibers: role of processing », *Synthetic metals*, vol. 68, n° 3, p. 207–211, 1995.
- [72] P. N. Adams, P. Devasagayam, S. J. Pomfret, L. Abell, A. P. A. Monkman, New acid-processing route to polyaniline films which exhibit metallic conductivity and electrical transport strongly dependent upon intrachain molecular dynamics, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol 10, n° 37, p. 8293-8303, 1998.
- [73] B. Wessling, Dispersion-The key tool for understanding, improving and using conductive polymers and organic metals, *Synthetic Metals*, Vol 152, p. 5-8, 2005.
- [74] V. M. Mzenda, S. A. Goodman, F. D. Auret, Conduction models in polyaniline: The effect of temperature on the current–voltage properties of polyaniline over the temperature range $30 < T(K) < 300$, *Synthetic Metals*, vol 127, n° 3, p. 285-289, 2002.
- [75] J. Y. Shimano, A. G. MacDiarmid, Phase segregation in polyaniline: a dynamic block copolymer, *Synthetic Metals*, vol 119, n°1, p. 365-366, 2001.
- [76] P.C. Wang et A. G. MacDiarmid, « Vapor phase secondary doping of polyaniline (emeraldine salt) thin films with o-chlorophenol investigated by UV–VIS–NIR: Effects of primary dopants, substrate surfaces, and pre-treatments of organic vapors », *Reactive and Functional Polymers*, vol. 68, n° 1, p. 201–207, 2008.
- [77] D. Berner, J. Davenas, D. Djurado, M. Nechtschein, P. Rannou, J-P. Travers, Annealing effect in polyaniline-CSA upon moderate heating, *Synthetic Metals*, vol 101, p. 727-728, 1999.
- [78] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*, vol 34, n° 8, p.783-810, 2009.
- [79] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of

-
- Oligothiophene Organic Thin Film Transistors, *Advanced materials* 15, p. 917, 2003.
- [80] A. Babel, S. A. Jenekhe, Field-Effect Mobility of Charge Carriers in Blends of Regioregular Poly (3-alkylthiophene)s, *Journal of Physical Chemistry B* 107, p. 1749, 2003.
- [81] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Masearo, Organic thin-film transistors: A review of recent advances, *IBM Journal of Research and Development*, vol 45, p.11, 2001.
- [82] J. Joo, A. J. Epstein, Electromagnetic Radiation Shielding by Intrinsically Conducting Polymers, *Applied Physics Letters* 65, p. 2278, 1994.
- [83] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M.A. De Paoli. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. *Synth. Met.* vol. 156, p.1249–1255, 2006.
- [84] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, Polyaniline/TiO₂ solar cells, *Synth. Met.*, 156, p.721–723, 2006.
- [85] T. Nakajima, T. Kawagoe, Polyaniline: Structural analysis and application for battery, *Synthetic Metals*, vol 28, p.629, 1989.
- [86] B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), *Synth. Met.* vol 93, p. 143, 1998.
- [87] J.S. Kim, S.K. Kim, H.B. Gu, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 405, p.113 - 118, 2003.
- [88] R.W.T. Higgins, N.A. Zaidi, A.P. Monkman, *Advanced Functional Materials*, vol. 11, p.407-412, 2001.
- [89] M.A. Green, K. Emery; D.L. King, S. Igari, W. Warta, Progress in photovoltaics: *Research and applications*, vol 11, p. 347-352, 2003.
- [90] A. Goetzberger; C. Hebling; H.W. Schock, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40, 1-46, 2003.
- [91] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Progress in photovoltaics: *Research and application*, vol 17, p. 85-94, 2009.
- [92] P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam et O. Haas, « Electrochemically active polymers for rechargeable batteries », *Chemical Reviews*, vol. 97, n° 1, p. 207–282, 1997.
- [93] V. I. Krinichnyi, E. I. Yudanov et N. N. Denisov, « Light-induced EPR study of charge transfer in poly (3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction », *The Journal of chemical physics*, vol. 131, n° 4, p. 44515, 2009.

-
- [94] A. Laforgue, P. Simon, J. F. Fauvarque, J. F. Sarrau, et P. Lailler, « Hybrid supercapacitors based on activated carbons and conducting polymers », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, n° 10, p. A1130–A1134, 2001.
- [95] L. Martin, « Caractérisation électromagnétique d'alliages de polymères à base de polyaniline dans les bandes 50MHz-18 GHz et 30 GHz-110 GHz: application à la conception de matériaux blindants pour les microondes », Bordeaux 1, 1999.
- [96] A. F. Diaz et B. Hall, « Mechanical properties of electrochemically prepared polypyrrole films », *Ibm Journal of Research and Development*, vol. 27, n° 4, p. 342–347, 1983.
- [97] J. Joo, A. J. Epstein, Electromagnetic Radiation Shielding by Intrinsically Conducting Polymers, *Applied Physics Letters* 65, p. 2278, 1994.
- [98] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M-A. De Paoli. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. *Synt. Met.* 156, p. 1249–1255, 2006.

Chapitre III

Extraction liquide-Liquide

III. 1 Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle notamment avec le développement de l'énergie nucléaire et d'autres domaines aussi variés tels-que l'hydrométallurgie classique, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agro-alimentaire [1].

Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses. Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

Ce procédé est appliqué à la fabrication de l'acide phosphorique, du brome, de nitrate de potassium, des acides nitrofluorhydriques.

III.2. Définition

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un, plusieurs ou pas d'extractant capable d'extraire sélectivement certains solutés présents dans la première phase [2].

Le transfert d'un soluté d'une phase liquide à l'autre met en jeu des réactions d'extraction, qui peuvent être quantifiées par un équilibre de distribution liquide-liquide, suivi par l'une des méthodes séparatives [3].

III.3. Principe de base de l'extraction liquide – liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou des acides [4, 5].

Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation (**Figure III.1**)

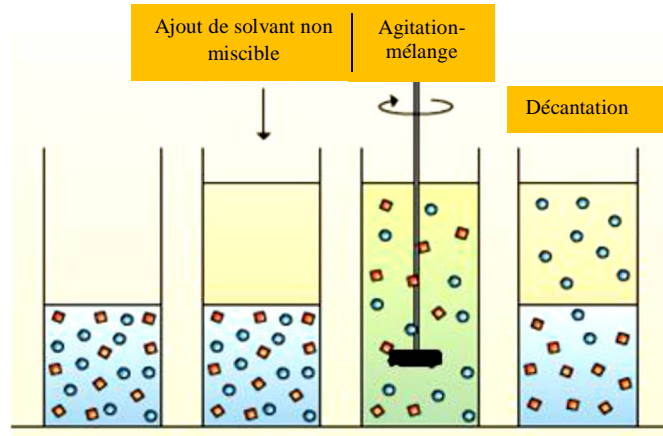


Figure III.1. Présentation d'une extraction liquide-liquide.

L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [6].

On peut donc écrire:

$$\begin{aligned}\mu_{M1} &= \mu_{M2} \\ \mu_{M1} &= \mu^{\circ}_{M1} + RT \ln(a_{M1}) \\ \mu_{M2} &= \mu^{\circ}_{M2} + RT \ln(a_{M2}) \\ \frac{a_{M2}}{a_{M1}} &= \exp \left[\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT} \right] = P\end{aligned}$$

a_{M1} : activité chimique de M_1 .

$\Delta\mu^{\circ}_{M1}$: enthalpie libre de transfert d'une mole de M_1 d'une phase à l'autre.

P : constante de partition.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé [7].

Pour effectuer l'extraction, deux étapes essentielles sont impliquées:

- Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (solution d'alimentation) au solvant organique (**Figure III.2**).

Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique.

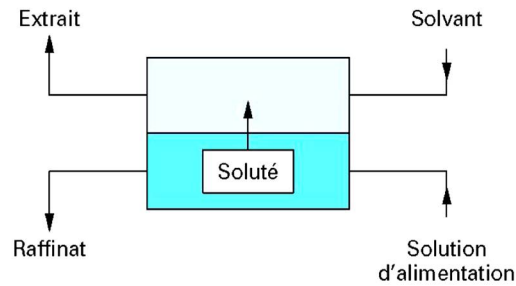


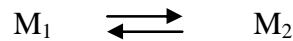
Figure III.2. Le principe de l'extraction liquide-liquide.

III.4. Paramètres de l'extraction

III.4.1. Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon:



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K :

$$K = \frac{a_{M2}}{a_{M1}} \quad (\text{III.1})$$

Avec a_{M1} et a_{M2} , respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0} \quad (\text{III.2})$$

γ_M : Coefficient d'activité de M.

$[M]$: Concentration molaire de M.

C_0 : Concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol. L⁻¹.

L'expression (III.1) devient alors:

$$K = \frac{[M_2]^{\gamma_{M_2}}}{[M_1]^{\gamma_{M_1}}}$$

Deux cas peuvent se présenter:

▀ Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol. L⁻¹, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit:

$$K = \frac{[M_2]}{[M_1]}$$

▀ La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient:

$$K = \frac{[M_2]}{[M_1]} \cdot \text{cte}$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit:

$$K' = \frac{[M_2]}{[M_1]}$$

Pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D, qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase.

Si l'espèce métallique M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[M_2]}{[M_1]} \quad (\text{III.3})$$

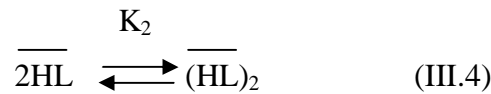
[M₁]: concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

[M₂]: concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 (D<1). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution (D>>1) [8].

III.4.2. Dimérisation de la molécule extractante en phase organique

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [7]:



Les acides carboxyliques (RCO_2H) comme exemple, peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène (**Figure III.3**).

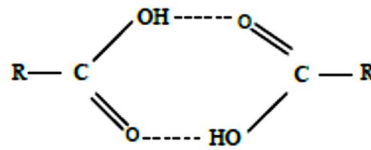


Figure III.3. Structure dimérique du RCO_2H .

En effet, s'il y a par exemple formation de dimères $(\text{HL})_2$, caractérisée par la constante d'équilibre (dans le solvant organique):

$$K_d = \frac{[\overline{(\text{HL})_2}]}{[\overline{\text{HL}}]^2} \quad (\text{III.5})$$

K_d : représente la constante de distribution de la molécule HL.

III.4.3. Rendement ou efficacité d'une extraction

Le terme de rendement ou pourcentage d'extraction est employé pour exprimer le rapport de la quantité de matière extraite dans la phase organique à l'équilibre et la quantité de matière initiale dans la phase aqueuse

$$R = 100 \frac{C_{M(\text{org})} V_{\text{org}}}{[C_{M(\text{org})} V_{\text{org}} + (C_{M(\text{aq})} V_{\text{aq}})]}$$

$$R = 100 \frac{D}{[D + (V_{\text{aq}}/V_{\text{org}})]}$$

L'efficacité R met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

III.4.4. Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité (α_{MN}) de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions.

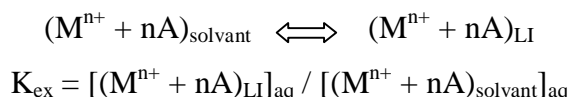
$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M. D_N : coefficient de distribution de l'espèce N. On obtiendra une séparation plus efficace si la valeur de D_M , D_N est différente de l'unité [9].

$$D = \frac{R \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right)}{(100-R)}$$

III.4.5. Constante d'extraction (K_{ex})

elle se rapporte à la réaction d'extraction et traduit l'état d'équilibre en termes de concentration des espèces impliquées.



Les méthodes analytiques n'étant pas toutes opérationnelles en milieu liquide ionique, la concentration de soluté extraite dans la phase liquide ionique, C_X est estimée par la différence entre la concentration initiale et la concentration finale d'espèce X dans la phase aqueuse.

III.4.6. Coefficient de distribution dans le cas des liquides ioniques

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné ; cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé; à une température donnée [10]. Il est donné par la relation:

$$D = C_{M(org)} / C_{M(aq)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

Où

C_M : la concentration du métal M,

m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal M dans la phase aqueuse,

V_{aq} et V_{org} : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

Pour calculer le coefficient de distribution dans les liquides ioniques, certains auteurs [11] utilisent l'équation 1 similaire à celle utilisée lorsque la phase extractante est un solvant organique. D'autres auteurs [12, 13] utilisent l'équation 2 qui tient compte des masses des phases aqueuse et organique en présence.

$$D = C_{X1}/C_{X2} \quad (\text{éq.1})$$

Avec

C_{X1} = Concentration finale de l'espèce X sous toutes ses formes dans la phase organique.

C_{X2} = Concentration finale de l'espèce X sous toutes ses formes dans la phase aqueuse.

$$D = (C_{X1}/C_{X2}) \cdot (m_{\text{aq}}/m_{\text{org}}) \quad (\text{éq.2})$$

m_{aq} = masse de la phase aqueuse m_{org} = masse de la phase organique.

III.5. Différents types d'extraction liquide- liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [14].

III.5.1. Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés extraction ou un lavage.

III.5.2. Extraction multiple

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

- a. Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- b. Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.

III.6. Classification et mécanisme des systèmes d'extraction

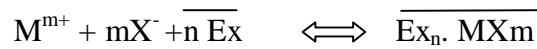
L'extraction d'un soluté d'une phase source à une phase réceptrice peut nécessiter ou non un transfert réciproque de matière. Dans le cas d'une extraction avec échange de matière (principalement d'ions), le transfert du soluté s'accompagne soit du transfert d'une nouvelle espèce de la phase réceptrice vers la phase source, soit de l'enrichissement de la phase source en une espèce déjà présente. Dans le cas d'une extraction non compensée, seul le transfert d'une molécule ou d'un agrégat d'ions globalement neutre a lieu lors de l'extraction du soluté.

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe cinq modes d'extraction [2]:

III.6.1. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorés.

L'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où : Ex : le composé organique extractant,

M^{m+} : l'ion métallique à extraire,

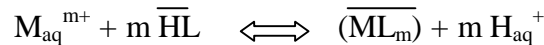
$m X^-$: l'anion qui lui est associé,

— : Phase organique.

III.6.2. Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse.

Les extractants impliqués dans ce type d'extraction sont des acides organiques lipophiles comportant un groupement échangeur de proton ou encore des sels de tels composés. On peut décrire cette extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide HL par l'équation suivante :



La constante d'équilibre expérimentale de cette réaction s'écrit alors selon les concentrations de diverses espèces présentes :

$$K_{ex} = [ML_m]_{org} \cdot [H^+]_{aq}^m / [M^{m+}]_{aq} \cdot [HL]_{org}^m$$

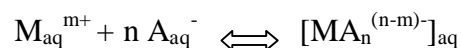
Donc :

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [HL]_{org} + m \text{pH}$$

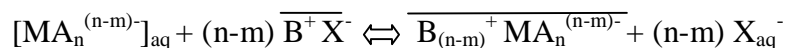
Le coefficient d'extraction varie donc en fonction du pH ; une augmentation du pH favorise l'extraction du cation métallique. Dans ce cas, l'extraction a lieu avec un échange simple de cation. L'extraction avec échange de cations peut aussi se dérouler avec formation simultanée de complexes ou de chélates.

III.6.3. Extraction par échange d'anion

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce mode d'extraction intervient avec les extractants échangeurs d'anions qui sont principalement des sels d'amines lipophiles protonées ou des ammoniums quaternaires (R_4N^+).



L'équilibre d'extraction s'écrit alors de la manière suivante :



La constante d'équilibre est alors égale à :

$$K_{ex} = \frac{[B_{(n-m)}^{+} MA_n^{(n-m)-}]_{org} [X^{-}]_{aq}^{(n-m)}}{[MA_n^{(n-m)-}]_{aq} [B^{+} X^{-}]_{org}^{(n-m)}}$$

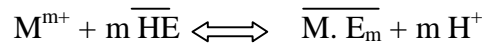
où :

$$\text{Log } D_M = \text{log } K_{ex} + (n-m) \text{log } [B^{+} X^{-}]_{org} - (n-m) \text{log } [X^{-}]_{aq}$$

L'extraction est donc dans ce cas favorisée par une augmentation de la concentration en extractant (B^{+} , X^{-}).

III.6.4. Extraction par chélation

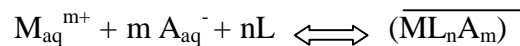
Dans ce système, l'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'équilibre est décrit comme suit :



III.6.5. Extraction non compensée

Les deux types d'extractions non compensées sont celles qui ne nécessitent aucun extractant, telles que les extractions simples de molécules ou d'agrégats d'ions et les extractions de sels ou d'acides à l'aide d'un extractant solvant. Dans ce dernier cas, l'extractant possède un groupement donneur mais pas de proton labile et donc pas de fonction acide.

L'extractant peut solvater ou complexer le cation métallique en remplaçant partiellement ou entièrement les molécules de la sphère d'hydratation. Pour maintenir la neutralité et l'équilibre des charges, le cation métallique est alors extrait sous la forme d'une paire d'ions. Ce type d'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant L en présence d'un contre-anion minéral A^{-} donne lieu à l'équilibre suivant :



Dans ce cas, la constante de distribution s'écrit :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n A_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq} [A^{-}]_{org}^m [L]_{org}^n}$$

On obtient donc :

$$\text{Log } D_M = \text{log } K_{ex} + m \text{log } [A^{-}]_{aq} + n \text{log } [L]_{org}$$

III.7. Applications de l'extraction liquide-liquide aux liquides ioniques

Récemment, de nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des LI pour l'extraction liquide-liquide de composés organiques [15, 16], de biomolécules (des amino-acides) [17, 18] et d'ions métalliques [19, 20].

Les liquides ioniques sont des solvants constitués de zones polaires et apolaires [21]. Les propriétés de solvation qui en découlent permettent de solubiliser un grand nombre d'espèces aussi bien hydrophobes (molécules organiques neutres) que polaires (eau, ions).

Pour cette raison, d'autres champs d'application des liquides ioniques dans le domaine de l'extraction liquide-liquide sont donnés tels que :

- Extraction des alcools pour la synthèse de biocarburant par des liquides ioniques hydrophobes, contenant un anion NTf_2^- ou PF_6^- . A titre d'exemple, l'étude du système [1-butanol+eau+([Hmim]⁺[FAP]⁻), (1-hexyl-3-méthylimidazolium tris (pentafluoroéthyl) trifluorophosphate) a montré que ces liquides ioniques présentaient une sélectivité importante et un coefficient de partage élevé pour le 1-butanol [22, 23].
- Extraction des composés aromatiques tels que le benzène, toluène des vapeurs issues des procédés de raffinage donc l'extraction liquide-liquide est souvent utilisée dans ce domaine d'application. Celle-ci s'effectue avec des solvants organiques polaires comme le sulfolane [24]. **Arce et al.**, montre que le liquide ionique [EMIM]⁺[NTf₂]⁻ s'avère plus performant que le sulfolane pour la récupération des composés aromatiques [25].
- Désulfuration des carburants dont l'extraction des quantités de soufre présentes dans les carburants s'avère être nécessaire pour la production de carburants répondant aux normes environnementales. L'extraction de composés organiques soufrés à l'aide de liquides ioniques a été décrite par **Bosman et al.**, [26] et comme exemple les dérivés du cation alkylméthylpyridinium ou le rendement dépasse 70% [27].

III.8. Paramètres influençant les processus d'extraction

De nombreux paramètres entrent en jeu lors de l'extraction de métaux par les liquides ioniques. Ils peuvent influencer aussi bien les rendements d'extraction que les mécanismes d'extractions mis en jeu lors des processus. Nous allons aborder les différentes études tentant d'élucider ces facteurs qui influencent les processus d'extractions.

Visser et al., [28, 29] ont étudié les extractions d'ions alcalins et alcalino-terreux (Na^+ , Cs^+ et Sr^{2+}) par des liquides ioniques de type C_nmimPF_6 ($n = 4, 6$ et 8) en présence de complexants de type éther couronne ($^{18}\text{C}_6$ (1, 4, 7, 10, 13, 16 hexaoxacyclooctadécane) et ses dérivés dicyclohexano- $^{18}\text{C}_6$ et di-tert-butylcyclohexano- $^{18}\text{C}_6$).

D'une manière générale ils ont pu établir pour les trois cations étudiés que le coefficient de distribution diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle du cation du liquide ionique augmente ($n = 4, 6, 8$), comme cela est observé classiquement avec les solvants organiques classiques.

Contrairement aux solvants classiques, dans lesquels les coefficients d'extraction augmentent toujours avec la concentration en acide nitrique, avec le liquide ionique C_4mimPF_6 , des études réalisées en milieu acide nitrique montrent que :

- Pour des concentrations $[HNO_3]$ inférieures à 1 mol/L le coefficient d'extraction du strontium diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en acide nitrique.
- Pour des concentrations en $[HNO_3]$ supérieures à 1 mol/L, Le coefficient d'extraction augmente de manière abrupte.

Suite à ces travaux exploratoires, d'autres ont suivi et se sont plus particulièrement intéressés à comprendre le mécanisme d'extraction et les facteurs qui l'influencent. Ainsi les équipes de **Chun et al.**, [30] et de **Luo et al.**, [31] ont montré que, quel que soit le sel métallique utilisé, le contre-anion n'influe pas sur le coefficient de distribution des métaux alcalins (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Na^+ et Li^+), contrairement à ce qui est classiquement observé dans les solvants organiques. Ces observations ont été étayées par les travaux de **Jensen et al.**, [32], montrant qu'il n'y a pas de coextraction significative des nitrates avec le strontium par le $DCH_{18}C_6$ (dicyclohexano- $^{18}C_6$). L'utilisation de liquide ionique peut donc impliquer un mécanisme d'extraction différent de celui observé dans les solvants organiques classiques.

Dans le cas de l'extraction du strontium par $DCH_{18}C_6$ dans le liquide ionique $C_3mimNTf_2$, **Dietz et al.**, proposent alors deux hypothèses de mécanismes pouvant expliquer la faible influence du contre-anion et permettant de maintenir l'électroneutralité du système [32]:

- Premièrement, l'anion du liquide ionique, solubilisé dans la phase aqueuse lors de l'équilibrage des phases, sert de contre-anion lors de l'extraction.
- Deuxièmement, le transfert du strontium entre les deux phases s'effectue par un échange de cation entre le complexe de strontium et le cation du liquide ionique.

Par ailleurs, il a été observé que l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse induisait une augmentation de la solubilité du liquide ionique dans l'eau et une diminution de l'extraction (**Figure III.8**), ce qui est incompatible avec la première hypothèse proposée. Ainsi, **Dietz et al.**, concluent à un mécanisme d'échange de cations entre le complexe métallique et le cation du liquide ionique [32].

Ce mécanisme d'échange cationique a également été proposé par **Luo et al.**, [32] pour l'extraction du césium par le calix [4] arène-bis (tert-octylbenzo-crown-6) dans une série de liquides ioniques $C_n\text{mimPF}_6$ et ainsi que par **Sun et al.**, [37] pour l'extraction de l'yttrium en présence du Cyanex 923 dans $C_8\text{mim-PF}_6$.

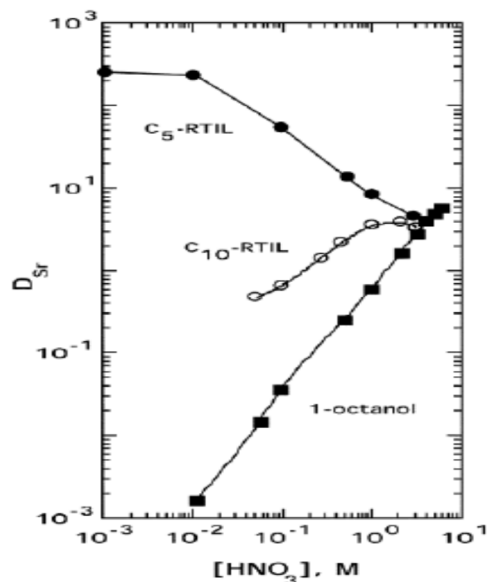


Figure III.4. D_{SR} en fonction de la concentration d'acide nitrique pour $\text{DCH}_{18}\text{C}_6$ (0.10M) dans le 1-octanol, $C_5\text{mimNTf}_2$, et $C_{10}\text{mimNTf}_2$ ($T=23^\circ\text{C}$) [32].

Dietz et al., ont également étudié l'influence de la longueur de la chaîne alkyle ($n=5-10$) d'un liquide ionique à base imidazolium ($C_n\text{mimNTf}_2$) sur le mécanisme d'extraction du strontium [32] et du sodium [31] par le $\text{DCH}_{18}\text{C}_6$.

La **Figure III.8** traduit les variations du coefficient d'extraction du strontium en fonction de la concentration en acide nitrique et montre que l'hydrophobicité du cation du liquide ionique influe fortement sur le mécanisme d'extraction. La détermination de la proportion de nitrates coextraits avec le strontium permet de constater le passage d'un mécanisme d'échange de cations à un mécanisme d'extraction d'un complexe neutre (identique à celui observé dans le cas d'un solvant organique classique) lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Dans le cas du sodium, **Dietz et al.**, concluent à un mécanisme complexe mettant en œuvre trois processus : le partage d'un complexe neutre, l'échange entre un complexe cationique 1:1 et le cation du liquide ionique et un échange entre Na^+ et H_3O^+ complexé par l'éther-couronne [32].

Dans une étude complémentaire, il apparaît que l'isomérisie de l'extractant $\text{DCH}_{18}\text{C}_6$ joue un grand rôle dans le mécanisme d'extraction. En effet, l'isomère *trans* du $\text{DCH}_{18}\text{C}_6$ conduisant à un mécanisme de partage d'un complexe neutre identique à celui observé dans

des solvants organiques classiques [34]. De manière complémentaire, **Luo et al.**, [38] montrent que l'anion du liquide ionique influe également sur l'efficacité de l'extraction métallique ; plus l'anion est hydrophobe, plus l'extraction est importante.

D'autres travaux réalisés par **Dietz et al.**, [36], pointent l'influence des interactions acide-base (au sens de Lewis) entre le cation et son contre-anion dans le processus d'extraction. Des interactions fortes privilégieront un mécanisme d'extraction par paire d'ions, dans le cas contraire, un échange ionique serait plus probable. En effet, la sélectivité pour les sels de nitrate extraits par $C_{10}mimNTf_2$ suit l'ordre de l'acidité de Lewis des cations alcalins : $Cs^+ < K^+ < Na^+$. Ce phénomène a été également observé avec les alcalino-terreux ($Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$). Cette sélectivité est expliquée par le concept « dur-mou » [37] dans lequel l'ion nitrate, interagit plus fortement avec l'acide le plus fort, Na^+ ou Ca^{2+} .

Les études effectuées sur les cations alcalins et alcalino terreux, qui constituent des cations modèles, sont aisément extrapolables à d'autres systèmes. Nous pouvons ainsi citer les travaux de **Giridhar et al.**, [39-41] et **Dietz et al.**, [36].

A titre d'exemple, les **Figures III.9** et **III.10** reportent les valeurs du coefficient d'extraction de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) par le TBP (tributyl phosphate) dans les liquides ioniques (C_nmimPF_6 ou $C_nmimNTf_2$) en milieu acide nitrique.

L'allure des courbes traduit un changement du mode d'extraction entre les faibles et fortes concentrations d'acide nitrique. Dans le cas du $C_nmimNTf_2$ la diminution du coefficient d'extraction pour les faibles concentrations en acide nitrique correspond à un mécanisme d'échange cationique. Au-delà de 1 mole/l, l'augmentation du coefficient d'extraction avec la concentration d'acide nitrique s'explique par un accroissement de la concentration d'ions nitrate co-extraits selon un mécanisme d'extraction par paires d'ions.

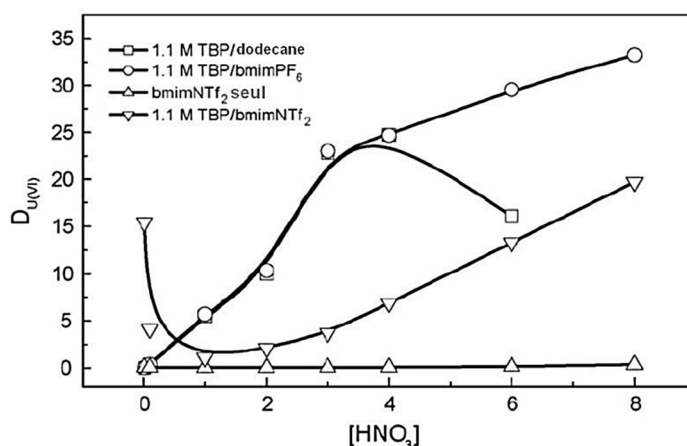


Figure III.5. Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse [39].

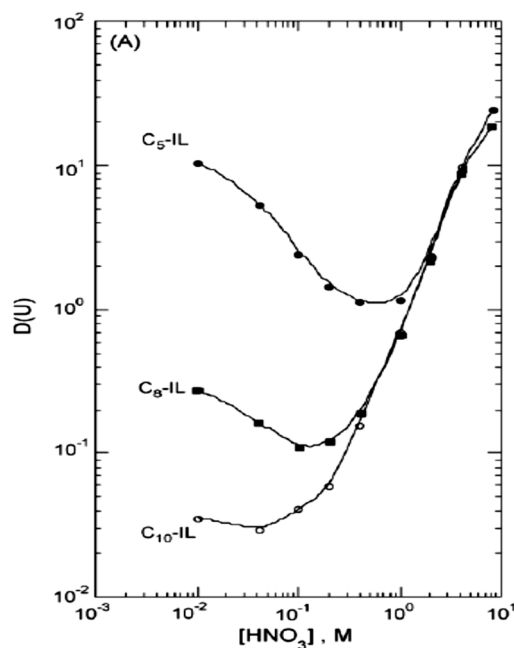


Figure III.6. Evolution du coefficient de distribution de l'uranium $D(U)$ en fonction de la concentration en acide nitrique pour différents liquides ioniques $C_n\text{mimNTf}_2$ et à 30% de TBP [39].

La coextraction des ions nitrates a été mise en évidence par des analyses spectroscopiques UV-visible et EXAFS [28, 30]. Visser et al., [42] ont notamment établi que, lors de l'extraction de l'uranyle par le CMPO (oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoylméthylphosphine), le complexe d'uranyle extrait dans les phases liquides ioniques ($C_4\text{mimPF}_6$ et $C_8\text{mimNTf}_2$) est $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{CMPO})]^+$. Ce même type de mécanisme d'extraction a été obtenu avec les lanthanides (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+}) [43, 44], l'indium [45] et l'ion argent [46].

D'autres études sur les métaux lourds ont démontré une similitude de mécanisme d'extraction entre les liquides ioniques et les solvants organiques classiques. Ainsi, l'extraction du cuivre ou du plomb par la dithizone dans le liquide ionique $C_4\text{mimPF}_6$ ne diffère de celle dans le dichlorométhane que par la valeur du pH à laquelle 50% du cation est extrait (pH = 3 pour le liquide ionique et pH = 4,5 pour le dichlorométhane dans le cas de Pb^{2+}) [47, 48].

Jensen et al., [49] démontrent qu'un mécanisme d'échange anionique peut avoir lieu dans les liquides ioniques en présence d'un complexant acide ou anionique. L'étude des coefficients de distribution de l'euprotium par le 2-thénoyltrifluoroacétone (Htta) dans le $C_4\text{mimNTf}_2$ montre que l'extraction d'un ion Eu (III) implique 4 molécules de Htta et

s'accompagne de la libération de 4 protons dans la phase aqueuse. Des mesures couplées à une spectroscopie UV-visible et EXAFS confirment l'extraction d'un complexe de stoechiométrie $\text{Eu}(\text{tta})_4^-$ et l'absence de molécules d'eau dans la sphère de coordination de l'euporium.

De plus, l'absence de coextraction de Na^+ ou H^+ permet de conclure à un échange d'anions entre le complexe d'euporium et l'anion du liquide ionique. Cependant l'échange d'anions n'est pas l'unique mécanisme dans l'extraction d'ions métalliques par des β -dicétones telles que Htta dans les liquides ioniques. Les travaux **Hirayama et al.**, [50] ont mis en évidence que l'extraction de divers cations métalliques divalents (Ni^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}) implique un mécanisme de partage d'un complexe neutre hydraté ($\text{M}(\text{tta})_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1$ ou 2) semblable à ce qui est observé dans des solvants organiques (chloroforme ou toluène). En revanche, un échange d'anions a été mis en évidence pour l'extraction des cations Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} .

Conclusion

La méthode d'extraction liquide-liquide est parmi les techniques le plus utilisée en analyse immédiate, elle est rentable par la détermination de ces différents paramètres, car elle présente des avantages certains dans différent domaines. Ce procédé établi à l'échelle industrielle à donner une grande amélioration par l'utilisation de nouveaux solvants connus par leurs propriétés qui sont les liquides ioniques. Ces derniers par l'effet combiné d'extractants ont donné une meilleure compréhension de ces milieux et un développement important durant ces dernières années, car ils ont permis d'améliorer l'efficacité d'extraction des différents polluants toxiques et avoir une nouvelle approche à cette méthode. Donc l'extraction liquide-liquide par l'utilisation de ces solvants est l'une des méthodes la plus particulièrement adaptée aux procédés de la protection de l'environnement.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] G. Cote, « Extraction liquide-liquide: Définition du procédé: Réactifs industriels », *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, vol. 2, p. 2762–1, 1998.
- [2] C. Poitrenand, Extraction liquide-liquide, *Technique de l'ingénieur*, p. 1425-1-1426-13, 10, 1987.
- [3] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions d'extractions en solution Masson*. Paris, 1993.
- [4] G. S. Laddha, T. E. Degaleasant, *Ed. Mc Graw-Hill*, New Delhi, 1976.
- [5] W. W. Schulz, J. D. Navratil, Ed. *CRC Press Florida, USA*, vol.1, p. 3, 1984.
- [6] J. A. Adam, E. Booth et J.D.H. Strickland, *Anal. chem. Acta*, vol.6, p. 462, 1952.
- [7] A. Z. Abu – Zuhri, , *Monatsh Chem*, vol. 57, p.115, 1984.
- [8] A. Buch, « Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) phosphorique », Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2001.
- [9] John R. Dean, extraction techniques in analytical sciences, *Wiley & sons Ltd,G.B*, 2009.
- [10] E.H. Benyoussef, S. Hasni, R. Belabbes, J.M. Bessiere, Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre, *Journal Chemical Engineering*, vol. 85, p. 1-5, 2002.
- [11] F. Kubota, Y. Shimobori, et Y. Koyanagi, « Extraction behavior of indium with TOPO into ionic liquids », *Solvent extraction research and development, Japan*, vol. 16, p. 151–155, 2009.
- [12] N. Papaiconomou, J.M. Lee, J. Salminen, M. Von Stosch, et J. M. Prausnitz, « Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 15, p. 5080–5086, 2007.
- [13] L.-L. Xie, A. Favre-Reguillon, X.-X. Wang, X. Fu, S. Pellet-Rostaing, G. Toussaint, C. Geantet, M. Vrinat, et M. Lemaire, « Selective extraction of neutral nitrogen compounds found in diesel feed by 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride », *Green Chemistry*, vol. 10, n° 5, p. 524–531, 2008.
- [14] C. Poitrenand, *Technique de l'ingénieur*, Extraction liquide-liquide, p.1425-1-1426-13, 10, 1987.

-
- [15] A. Chapeaux, L. D. Simoni, T. S. Ronan, M. A. Stadtherr, et J. F. Brennecke, « Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide », *Green Chemistry*, vol. 10, n° 12, p. 1301–1306, 2008.
- [16] J. Liu, Y. Chi, J. Peng, G. Jiang, et J. Åke Jönsson, « Ionic liquids/water distribution ratios of some polycyclic aromatic hydrocarbons », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 49, n° 5, p. 1422–1424, 2004.
- [17] S. V. Smirnova, I. I. Torocheshnikova, A. A. Formanovsky, et I. V. Pletnev, « Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6 », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 378, n° 5, p. 1369–1375, 2004.
- [18] J. Wang, Y. Pei, Y. Zhao, et Z. Hu, « Recovery of amino acids by imidazolium based ionic liquids from aqueous media », *Green Chemistry*, vol. 7, n° 4, p. 196–202, 2005.
- [19] A. Chaumont et G. Wipff, « Solvation of uranyl (II) and europium (III) cations and their chloro complexes in a room-temperature ionic liquid. A theoretical study of the effect of solvent “humidity” », *Inorganic chemistry*, vol. 43, n° 19, p. 5891–5901, 2004.
- [20] G.T. Wei, Z. Yang, et C.-J. Chen, « Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions », *Analytica Chimica Acta*, vol. 488, n° 2, p. 183–192, 2003.
- [21] J. N. Canongia Lopes et A. A. Pádua, « Nanostructural organization in ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 7, p. 3330–3335, 2006.
- [22] L. D. Simoni, A. Chapeaux, J. F. Brennecke, et M. A. Stadtherr, « Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids », *Computers & chemical engineering*, vol. 34, n° 9, p. 1406–1412, 2010.
- [23] R. P. Swatloski, A. E. Visser, W. M. Reichert, G. A. Broker, L. M. Farina, J. D. Holbrey, et R. D. Rogers, « On the solubilization of water with ethanol in hydrophobic hexafluorophosphate ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 4, n° 2, p. 81–87, 2002.
- [24] J. Chen, L.P. Duan, J. G. Mi, W.Y. Fei, et Z.C. Li, « Liquid–liquid equilibria of multi-component systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298.15 K and atmospheric pressure », *Fluid phase equilibria*, vol. 173, n° 1, p. 109–119, 2000.
- [25] A. Arce, M. J. Earle, H. Rodriguez, et K. R. Seddon, « Separation of benzene and hexane by solvent extraction with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl) sulfonyl) amide ionic liquids: effect of the alkyl-substituent length », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 18, p. 4732–4736, 2007.

-
- [26] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, et P. Wasserscheid, « Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids », *Chemical Communications*, n° 23, p. 2494–2495, 2001.
- [27] J. D. Holbrey, I. López-Martin, G. Rothenberg, K. R. Seddon, G. Silvero, et X. Zheng, « Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency », *Green Chemistry*, vol. 10, n° 1, p. 87–92, 2008.
- [28] A. E. Visser et R. D. Rogers, « Room-temperature ionic liquids: new solvents for element separations and associated solution chemistry », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 171, n° 1, p. 109–113, 2003.
- [29] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, et R. D. Rogers, « Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 10, p. 3596–3604, 2000.
- [30] S. Chun, S. V. Dzyuba, et R. A. Bartsch, « Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether », *Analytical Chemistry*, vol. 73, n° 15, p. 3737–3741, 2001.
- [31] H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen, A. C. Buchanan, J. D. Holbrey, N. J. Bridges, et R. D. Rogers, « Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix [4] arene-bis (tert-octylbenzo-crown-6) in ionic liquids », *Analytical chemistry*, vol. 76, n° 11, p. 3078–3083, 2004.
- [32] M. P. Jensen, J. A. Dzielawa, P. Rickert, et M. L. Dietz, « EXAFS investigations of the mechanism of facilitated ion transfer into a room-temperature ionic liquid », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 36, p. 10664–10665, 2002.
- [33] M. L. Dietz et J. A. Dzielawa, « Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the ‘greenness’ of ionic liquids as diluents in liquid–liquid extraction », *Chemical Communications*, n° 20, p. 2124–2125, 2001.
- [34] M. L. Dietz, J. A. Dzielawa, I. Laszak, B. A. Young, et M. P. Jensen, « Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 6, p. 682–685, 2003.
- [35] M. L. Dietz et D. C. Stepinski, « A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the “greenness” of RTILs as extraction solvents », *Green Chem.*, vol. 7, n° 10, p. 747–750, 2005.

-
- [36] M. L. Dietz, S. Jakab, K. Yamato, et R. A. Bartsch, « Stereochemical effects on the mode of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 10, n° 2, p. 174–176, 2008.
- [37] X. Q. Sun, B. Peng, J. Chen, F. Luo, et others, « An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: Adding water-soluble complexing agent », *Talanta*, vol. 74, n° 4, p. 1071–1074, 2008.
- [38] H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen, T. J. Haverlock, B. A. Moyer, et A. C. Buchanan III, « A Striking Effect of Ionic-Liquid Anions in the Extraction of Sr^{2+} and Cs^+ by Dicyclohexano-18-Crown-6 », *Solvent extraction and ion exchange*, vol. 24, n° 1, p. 19–31, 2006.
- [39] P. Giridhar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, et P. R. VasudevaRao, « Extraction of uranium (VI) from nitric acid medium by 1.1 M tri-n-butylphosphate in ionic liquid diluent », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 265, n° 1, p. 31–38, 2005.
- [40] P. Giridhar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, et P. V. Rao, « Effect of alkyl group in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids on the extraction of uranium by tri-n-butylphosphate diluted with ionic liquids », *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, vol. 5, n° 2, p. 21–26, 2004.
- [41] P. Giridhar, K. A. Venkatesan, S. Subramaniam, T. G. Srinivasan, et P. V. Rao, « Extraction of uranium (VI) by 1.1 M tri-n-butylphosphate/ionic liquid and the feasibility of recovery by direct electrodeposition from organic phase », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 448, n° 1, p. 104–108, 2008.
- [42] A. E. Visser, M. P. Jensen, I. Laszak, K. L. Nash, G. R. Choppin, et R. D. Rogers, « Uranyl coordination environment in hydrophobic ionic liquids: an in situ investigation », *Inorganic chemistry*, vol. 42, n° 7, p. 2197–2199, 2003.
- [43] K. Shimojo, K. Kurahashi, et H. Naganawa, « Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids », *Dalton Transactions*, n° 37, p. 5083–5088, 2008.
- [44] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, et M. Goto, « Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction », *Analytical Sciences*, vol. 19, n° 8, p. 1097–1098, 2003.
- [45] Y. Zuo, Y. Liu, J. Chen, et D. Q. Li, « The separation of cerium (IV) from nitric acid solutions containing thorium (IV) and lanthanides (III) using pure [C8mim] PF₆ as extracting phase », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 7, p. 2349–2355, 2008.

-
- [46] K. Shimojo et M. Goto, « First application of calixarenes as extractants in room-temperature ionic liquids », *Chemistry Letters*, vol. 33, n° 3, p. 320–321, 2004.
- [47] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, et M. Goto, « Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44, n° 12, p. 4368–4372, 2005.
- [48] G.-T. Wei, J.-C. Chen, et Z. Yang, « Studies on liquid/liquid extraction of copper ion with room temperature ionic liquid », *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 50, n° 6, p. 1123–1130, 2003.
- [49] M. P. Jensen, J. Neufeind, J. V. Beitz, S. Skanthakumar, et L. Soderholm, « Mechanisms of metal ion transfer into room-temperature ionic liquids: The role of anion exchange », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n° 50, p. 15466–15473, 2003.
- [50] N. Hirayama, M. Deguchi, H. Kawasumi, et T. Honjo, « Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4, 4, 4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1, 3-butanedione », *Talanta*, vol. 65, n° 1, p. 255–260, 2005.

Chapitre IV
Partie expérimentale

IV. 1. Introduction

Au cours de ces dernières années, les liquides ioniques ont attiré beaucoup d'attention dans les différentes disciplines de la chimie en raison de leurs propriétés chimiques et physiques et par leur utilisation dans des domaines variés. Le principal centre d'intérêt est le remplacement des solvants organiques volatils souvent toxiques, par des liquides ioniques.

Dans cette partie, qu'on a consacré à l'aspect expérimental, nous avons donné la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. Deux domaines importants dans les quel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée, dans ce contexte on s'est intéressé à l'hétérojonction par dopage de polyaniline par un liquide ionique et à la méthode d'extraction liquide-liquide du Cuivre (II), Cobalt (II), Nickel (II) et plomb (II) dans un milieu liquide ionique et dans le chloroforme par utilisation d'un extractant synthétisé.

IV. 2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Les Réactifs : Au cours de notre étude expérimentale, les réactifs sont consignés dans le tableau suivant où la purification de quelques produits a été élaborée.

Réactif	Formule brute
1-Méthylimidazole	$C_4H_6N_2$
Chlorobutane	C_4H_8Cl
Bromobutane	C_4H_8Br
Aniline	$C_6H_5NH_2$
Acide Nitrique	HNO_3
Aldehyde Salicylique	$C_7H_6O_2$
Styrène	C_8H_8
Persulfate d'ammonium	$(NH_4)_2S_2O_8$
Acide hexafluorophosphate	HPF_6
Tétrafluoroborate de Sodium	$NaBF_4$
Acétone/ Acétate d'éthyle	C_3H_6O/ CH_3O
Dichlorométhane	CH_2Cl_2
Chloroforme	$CHCl_3$
Nitrate de Cuivre	$Cu(NO_3)_2$
Nitrate de Nickel	$Ni(NO_3)_2$
Nitrate de Plomb	$Pb(NO_3)_2$
Nitrate de Cobalt	$Co(NO_3)_2$
Solutions Tampons	pH= 4, pH= 10

Tableau IV.1. Les réactifs utilisés dans les expériences.

IV.2 .2. Appareils utilisés :

Un spectrophotomètre d'absorption atomique de flamme (FAAS) modèle analyste Perkin Elmer (spectro AA 55B) a été utilisé pour la détermination de la concentration de métal à l'aide d'une flamme air-acétylène.

Les Spectres RMN de liquide ionique et de ligand ont été obtenus dans CDCl_3 , RMN ^1H (250 MHz), ^{31}P et ^{19}F (400 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre à résonance magnétique nucléaire modèle Bruker AC 250 et 400.

L'analyse élémentaire organique a été réalisée pour identifier le liquide ionique et l'extractant à l'aide d'un appareil Thermo Flash scientifique 2000,

Les spectres infrarouges IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre infrarouge modèle Perkin Elmer (BX FTIR) à transformée de Fourier.. Seuls les pics significatifs sont listés.

Les caractéristiques courant-tension (I-V) ont été étudiées en utilisant une source de mesure (Keithley électromètre, modèle -6517A).

Les mesures de la capacité-tension (C-V) ont été effectuées à l'aide d'un LCR mètre de Hewlett-Packard (1274 A).

Les températures de (I-V) et les caractéristiques (C-V) ont été mesurées à l'aide d'un contrôleur de température (modèle CT- 806).

IV. 3. Synthèses et Caractérisations

IV.3.1. Préparation de ligand (SA)

On mélange 1,1 g de Salicyaldéhyde (1M) avec 10 ml d'éthanol puis on ajoute 1,3 g d'aniline. 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique (H_2SO_4) sont ajoutées. On met le mélange au reflux pendant 2 h et on le laisse au repos à température ambiante durant une nuit. Un produit solide coloré est formé [1].

Ce dernier est filtré puis lavé avec l'éthanol et l'éther consécutivement. On laisse le produit sécher à température ambiante. Une recristallisation du produit final par l'éthanol à chaud est effectuée [2].

IV. 3.2. Caractérisation: (Annexe 01)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : 13,55 (s, 1H, OH) ; 8,65 (s, 1H, C(H)=N) ; 6,8-7,5 (m, 11H, ArH).

IRTF (KBr) $\nu \text{ cm}^{-1}$: 3440, 1613, 1480, 1395, 1277, 1031, 977, 894, 750.

Analyse élémentaire : C 79.19, H 5.57, N 7.12 ; trouvé : C 79.25, H 5.55, N 7.18.

IV.3.3. Synthèse et caractérisation de liquide ionique à base imidazolium

Le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ sel fondu à température ambiante a été utilisée comme solvant et électrolyte support lors de la préparation des différents milieux électrolytiques et le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ a été choisi comme solvant lors de la séparation des métaux lourds par l'extraction liquide-liquide.

Toutefois, malgré que ces deux liquides ioniques choisis soient disponibles commercialement, ils ont été tout de même synthétisés, puisque cela induit des coûts moins élevés que l'achat du produit fini. Cette synthèse a été tout d'abord réalisée au sein du notre laboratoire de synthèse et catalyse (université de Tiaret) ou leurs caractérisations ont donné des meilleurs résultats qui ont été améliorés et modifiés au laboratoire d'ingénierie moléculaire et biochimie pharmacologique à l'université de Lorraine (Metz – France).

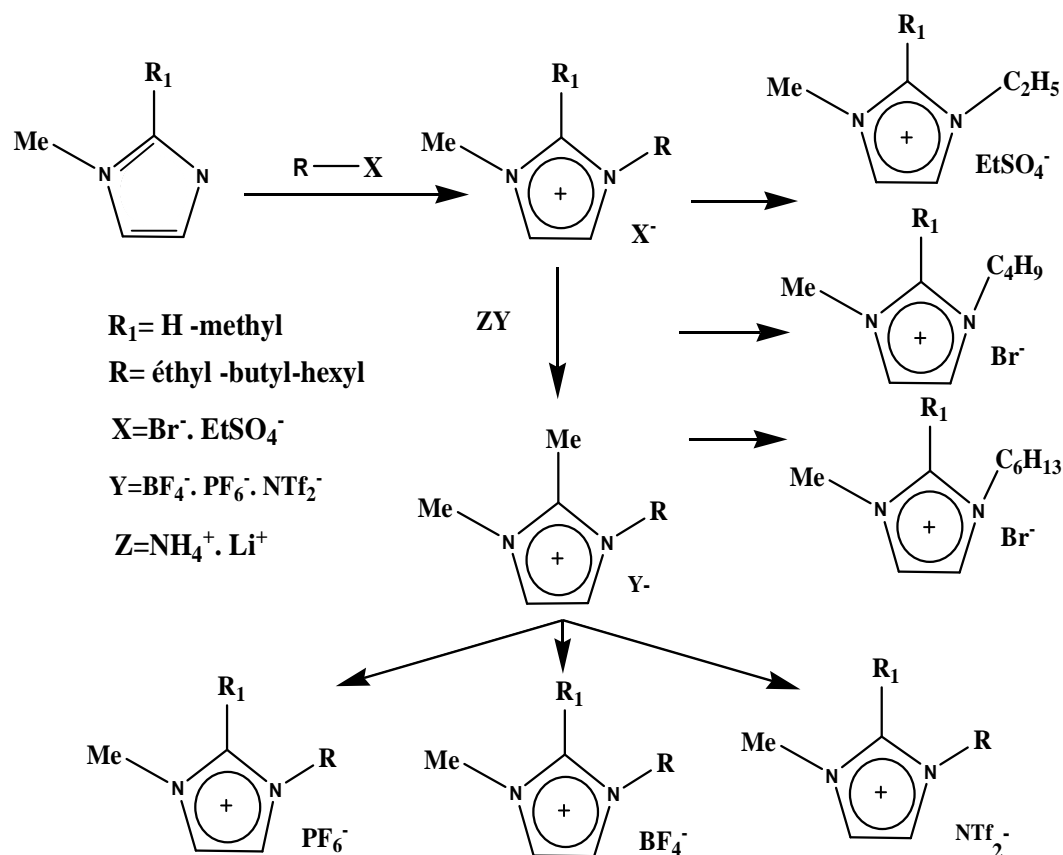


Figure IV.1. Synthèse de quelques liquides ioniques à base imidazolium

IV.3.4. Synthèse et caractérisation de 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate

Les produits de départ constituant le liquide ionique sont complètement purifiés avant leur synthèse [3,4].

- ✓ Les haloalcanes sont d'abord lavés avec des portions de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne modifie plus la couleur dans la couche acide, puis neutralisés avec une solution de NaHCO_3 et de l'eau, enfin ils sont distillés avant leur utilisation.
- ✓ Le 1-méthylimidazole est mis dans une quantité de soude (NaOH)
- ✓ Tous les solvants sont distillés avant leur utilisation comme l'acétate d'éthyle et le dichlorométhane ou chacun est mis avec une quantité de P_2O_5 et distillé.

IV.3.4.1. Procédé de Synthèse

Un mélange équimolaire de chlorobutane (0,6 mole, 52,59g) et de 1-méthylimidazole (0,6 mole, 39,86 g) a été mis dans un ballon de 250 ml au reflux à une température de 70°C et sous agitation pendant 48h. Après cette durée le produit est lavé trois fois avec 15ml d'acétate d'éthyle. Le produit est mis dans un bain de glace avant d'ajouter de l'acide HPF_6 (8,12 ml). On laisse le mélange sous agitation à température ambiante pendant 2h. Le mélange récupéré est décanté, on ajoute 15 ml de dichlorométhane et de l'eau. Le liquide ionique lavé est séché avec le sulfate de Sodium anhydre et chauffé sous vide à 70°C afin d'éliminer le solvant. Un rendement de 99% a été obtenu [5-8].

IV.3.4.2. Caractérisation du liquide ionique $[\text{BMIM}]^+ [\text{PF}_6]^-$: (Annexe 02)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ ppm : 0,93 (t, 3H), 1,35 (q, 2H), 1,90 (m, 2H), 4,00 (s, 3H), 4,32 (t, 3H), 7,66 (d, 2H), 8,88 (s, 1H).

RMN ^{13}C (250 MHz, CDCl_3) δ : 137,02; 124,38; 123,00; 49,85; 36,20; 32,30; 19,58; 13,30.

RMN ^{31}P (250 MHz, CDCl_3) δ ppm: - 144.20 (septet, PF_6^-).

RMN ^{19}F (250 MHz, CDCl_3) δ ppm: -70.95, -72.85 (d, PF_6^-).

Analyse élémentaire: C : 33.77, H : 5.91, N : 9.98, F : 40.10, P : 10.72

IRTF (KBr) ν cm^{-1} : 3167, 2962, 2877, 1573, 1466, 1164, 850, 560.

IV.3.5. Synthèse et caractérisation de 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate

Les différents produits de départ ont été purifiés [3,4].

IV.3.5.1. Procédé de Synthèse

32,36 g (0,6 mole) de bromobutane et 47,83g (0,3 mole) de 1-méthylimidazole ont été mélangés dans un ballon à fond rond munis d'un condensateur à reflux pendant 48h à 70°C sous agitation jusqu'à formation de deux phases. Une décantation est faite pour séparer les deux phases. Le mélange obtenu est lavé 3 fois avec l'acétate d'éthyle puis passé au rotavapor à 70°C pour éliminer les traces du solvant. Un liquide jaune pâle obtenu et placé au séchage

sous vide à l'étuve à 80°C. 4,20g (0,04 mole) de NH_4BF_4 ont été ajoutés à 13,02g (0,04 mole) de liquide jaune récupéré dans un ballon avec une quantité de l'acétone en tant que solvant pendant 10h à 40°C sous agitation. Le mélange est filtré puis du dichlorométhane est ajouté (deux fois 25 ml) au résidu. Un solide blanc précipité a été obtenu, ensuite ce dernier est séparé par filtration. Enfin le produit a été séché sous vide à 80°C pendant 2 heures pour éliminer toute les traces du solvant dichlorométhane. Un rendement de 99% a été obtenu [8-10].

IV.3.5.2. Caractérisation du Liquide ionique $[\text{BMIM}]^+ [\text{BF}_4]^-$: (Annexe 03)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.857 (t, 1H), 7.417 (t, 1H), 7.257 (t, 1H), 4.191 (t, 2H), 1.864 (m, 2H), 1.358 (m, 2H), 0.959 (t, 3H), 3.962 (s, 3H).

RMN ^{13}C (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 135,99 ; 123,80 ; 126,5 ; 49,57 ; 31,86 ; 19,25 ; 13,27 ; 36,04.

Analyse élémentaire: C : 33.05, H : 5.72, N : 9.84.

IRTF (KBr) ν cm^{-1} : 3157, 2963, 2871, 1572, 1466, 1167, 848, 558.

IV.3.6. Caractérisation électrochimique

IV.3.6. 1. Mesure des potentiels d'oxydo-reduction des liquides ioniques

L'électroactivité des différents liquides ioniques ($[\text{BMIM}]^+ [\text{BF}_4]^-$, $[\text{BMIM}]^+ [\text{PF}_6]^-$) dans l'acétonitrile 0.05M a été étudiée par Voltamétrie cyclique en utilisant l'électrode de platine comme électrode de travail et Ag/AgCl comme électrode de référence. Les résultats de cette étude réalisée avec une vitesse de balayage de 100 mV/s sont représentées dans les figures IV.2 et IV.3. L'étude des voltamogrammes obtenus fait ressortir plusieurs points importants :

- Dans le cas du $[\text{BMIM}]^+ [\text{BF}_4]^-$, aucune électroactivité n'est observée entre -3V à 3V, le domaine d'étude du composé possible est donc de 6V. Ces limites de potentiel sont dues à la réduction du cation $[\text{BMIM}]^+$ et l'oxydation de l'anion BF_4^- .
- La même étude a montrée dans le cas de $[\text{BMIM}]^+ [\text{PF}_6]^-$ une passivation électrochimique entre - 2.5V et 3V. La limite du potentiel négative est due à la réduction du cation $[\text{BMIM}]^+$, tandis que la limite du potentiel positive est due à l'oxydation de l'anion PF_6^- .

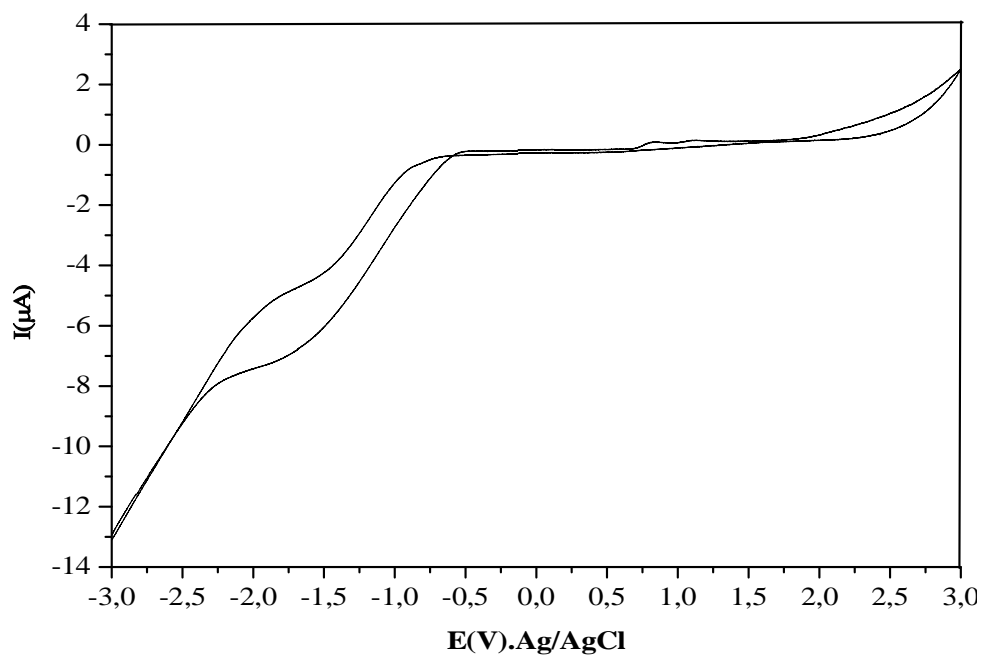


Figure IV.2. Voltammogramme de $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$

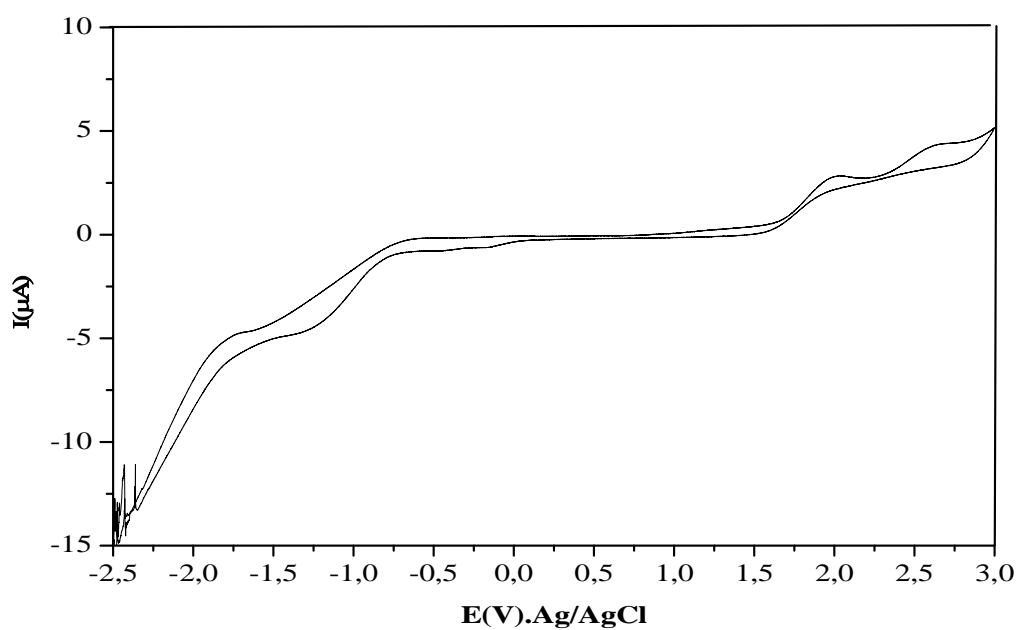


Figure IV.3. Voltammogramme de $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$

IV.4. Procédé d'Extraction liquide-liquide

La méthode de séparation d'extraction est influencée par différents paramètres essentiels. Le but de cette étude réalisée est de déduire l'effet de la variation de chaque paramètre tel que le pH de la solution, la concentration du ligand choisi et le temps de contact de chaque métal sur l'évolution de l'efficacité d'extraction et le coefficient de distribution. On prendra tous ces paramètres en considération. La comparaison du choix de solvant organique tel que le liquide ionique et le chloroforme est l'un des facteurs de base de cette étude.

Les solutions d'ions métalliques bivalents de Cu (II), Co (II) et Ni (II) et le Pb (II) sont préparées dans l'eau distillée. L'extraction liquide-liquide du cuivre (II) a été effectuée à partir d'une phase aqueuse contenant des concentrations du composé $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en contact avec une phase organique contenant l'extractant le N-salicylideneaniline dilué dans le liquide ionique ou bien dans le chloroforme. Les autres métaux sont aussi préparés de la même manière à partir du nitrate, hexahydraté. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

IV.4.1. Extraction liquide-liquide d'ions métalliques dans un liquide ionique (IL) ou dans le chloroforme:

Les différents paramètres sont pris en compte lors de l'extraction des métaux à température ambiante indiquant la concentration de ligand utilisé, le pH de la solution et le temps d'extraction [11-12]. Toutes les expériences ont été réalisées deux fois. L'extraction des métaux a été effectuée avec 3 ml d'une solution de métal de concentration 30 mg/l et 1 ml de liquide ionique contenant 30 mg de ligand. Un temps d'extraction optimal pour différents métaux était 120 min pour $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 30 min pour $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ remués dans un agitateur, puis centrifugés pour séparer deux phases. Une fois la phase aqueuse récupérée, la concentration de chaque métal est déterminée par spectrophotomètre d'absorption atomique. L'efficacité de l'extraction et le coefficient de distribution des ions métalliques ont été calculés en utilisant les équations (IV.1) et (IV.2), respectivement,

$$\%E = \frac{(C_i)_{aq} - (C_f)_{aq}}{(C_i)_{aq}} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

$$D = \frac{(C_i)_{aq} - (C_f)_{aq}}{(C_f)_{aq}} \times \frac{\text{volume de la phase aqueuse}}{\text{volume de la phase LI}} \quad (\text{IV.2})$$

Où $(C_i)_{aq}$ et $(C_f)_{aq}$ représentent respectivement les concentrations initiales et finales des ions métalliques dans la phase aqueuse.

Le Procédé d'extraction et l'influence des différentes conditions sur le taux d'extraction ont été pris en considération tel que :

IV.4.2. Effet du pH

Dans cette expérience nous avons effectué des tests d'extraction des différents métaux décrits et nous avons déterminé l'influence du pH de la solution de la phase aqueuse sur le taux d'extraction. A cet effet le procédé d'extraction liquide-liquide a été réalisé en mettant en contact un volume bien déterminé de la phase aqueuse (contenant le métal) avec un volume de la phase organique qui contiendra le liquide ionique et l'extractant. La concentration de la phase aqueuse en métaux et celle de la phase organique en extractant sont 2.10^{-1} mM et $1,5.10^{-2}$ mM respectivement. La variation du pH de la solution est en fonction de la concentration de la solution d'acide nitrique dans la phase aqueuse. Les deux phases sont mises en contact par un oscillateur d'agitation puis centrifugés à une vitesse de 3000 tour/min pendant 5 min. La phase aqueuse est récupérée afin de l'analyser pour déterminer la concentration de l'ion métallique après l'extraction.

IV.4.3. Effet de la concentration du ligand

La concentration d'extractant est nécessaire pour concevoir le processus d'extraction optimale et la récupération rapide du métal. C'est l'un des paramètres qui a été pris en considération pour savoir s'il y aura une influence sur le taux d'extraction des métaux étudiés. Pour atteindre cet objectif, une série d'expériences ont été réalisées dont 3 ml d'une solution contenant un métal 3 ppm à 3mg/l du liquide ionique et de diverses concentrations de l'agent extractant, sur un intervalle de $0,2.10^{-2}$ mM/l à 3.10^{-2} mM/l à pH = 4 et à une température ambiante. D'autres concentrations du ligand ont été choisies qui varient de 5.10^{-3} mM à 3.10^{-2} mM dans la phase organique avec du liquide ionique de 30mg/l à un pH constant dans la phase aqueuse, donc l'étude de l'effet du ligand est réalisé en fixant tous les autres paramètres pH= 4, t= 30 min et T= 25°C.

IV.4.4. Effet du temps de contact

L'expérience de l'effet du temps pour l'extraction a été effectuée pour les quatre métaux étudiés. La première phase qui contient du ligand (30 mg/l) et du liquide ionique (30mg/l), l'autre phase aqueuse contient le métal (3 ppm) avec pH = 4. Les deux phases organiques et aqueuses sont mises en contact durant 20 à 120 minutes.

IV.5. Les hétérojonctions

Les polymères conducteurs tels que la polyaniline connue par leur diversité d'application et leurs différentes propriétés donnent de nouvelles applications dans le domaine de l'électrochimie.

La polyaniline peut être synthétisée par deux modes opératoires (chimiques et électrochimiques). La polymérisation de l'aniline conduit à deux types de polymères (éméraldine base et leucoéméraldine) en fonction des différentes conditions expérimentales [13]. On se basant sur la synthèse chimique de la polyaniline, les liquides ioniques peuvent avoir une influence sur la conductivité, l'électroactivité et sur la stabilité du polymère obtenu. La polymérisation chimique a été effectuée en deux milieux différents, aqueux et le liquide ionique en utilisant le persulfate d'ammonium comme agent oxydant, et de donner les meilleurs conditions d'électroactivité des polymères dopés par le liquide ionique, et déterminer leurs domaines d'électroactivité.

IV.5.1. Synthèse de la polyaniline par voie chimique en milieu aqueux

La synthèse de la polyaniline a été élaboré en utilisant le mode opératoire de Macdiarmid on prendra en compte nos conditions opératoire [14]. Sous une agitation et à pH= 1 et différentes températures (5°C, 30°C, 60°C), On verse goutte à goutte une solution oxydante de persulfate d'ammonium 0.1M à une solution d'aniline 0.5M. Après environ 30 minutes, on obtiendra un précipité vert foncé. Ce dernier est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à 40 °C pendant 48 heures. Le produit obtenu sous forme de poudre à été caractérisé par la méthode standard à quatre points et par analyse électrochimique.

IV.5.2. Caractérisations de la polyaniline synthétisée

IV.5.2.1. Caractérisation par la méthode des quatre pointes

Les mesures de la conductivité électrique ont été effectuées par la technique standard à quatre points. Les échantillons sous forme de pastilles cylindriques (de diamètre 10 mm et d'épaisseur 1 mm) ont été préparés par compression de la poudre de PANI à l'aide d'une pastilleuse. La conductivité électrique (σ) est obtenue par la mesure de la tension en fonction de l'intensité appliquée entre deux plaques métalliques connectées à l'échantillon. La conductivité (σ) a été déterminée et calculée selon la relation suivante [13].

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \left(\frac{I}{V} \right) \quad (\text{IV.3})$$

Où I , V et d sont respectivement : l'intensité des courants appliqués, la tension mesurée et l'épaisseur de la pastille. Les valeurs de la conductivité électrique obtenues pour les différentes poudres de PANI en milieu aqueux sont regroupées dans le tableau IV.2

N°	Température de Synthèse (°C)	Conductivité (10^2 S/cm)
1	5	3,34
2	30	2,37
3	60	0,30

Tableau IV.2. Conductivité électrique de la poudre de PANI à différentes températures de synthèse en milieu aqueux

D'après une lecture de ces résultats, on constate que la conductivité de la PANI diminue avec l'augmentation de la température de synthèse et la meilleure conductivité est obtenue à une température de polymérisation de 5°C. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à basse température, les chaînes polymériques sont mieux ordonnées et de masses moléculaires élevées [13], Donc la température 5°C est considéré comme température convenable à notre synthèse.

IV.5.2.2. Caractérisation électrochimique de la polyaniline

La Voltamétrie cyclique à été utilisé pour étudier la conductivité de la poudre de polyaniline synthétisée à 5°C. Donc dans un intervalle de [-0.6V et 0.6V] à différentes vitesses de balayage et un milieu aqueux à pH=2. La figure ci-dessous donne les voltamogrammes obtenus.

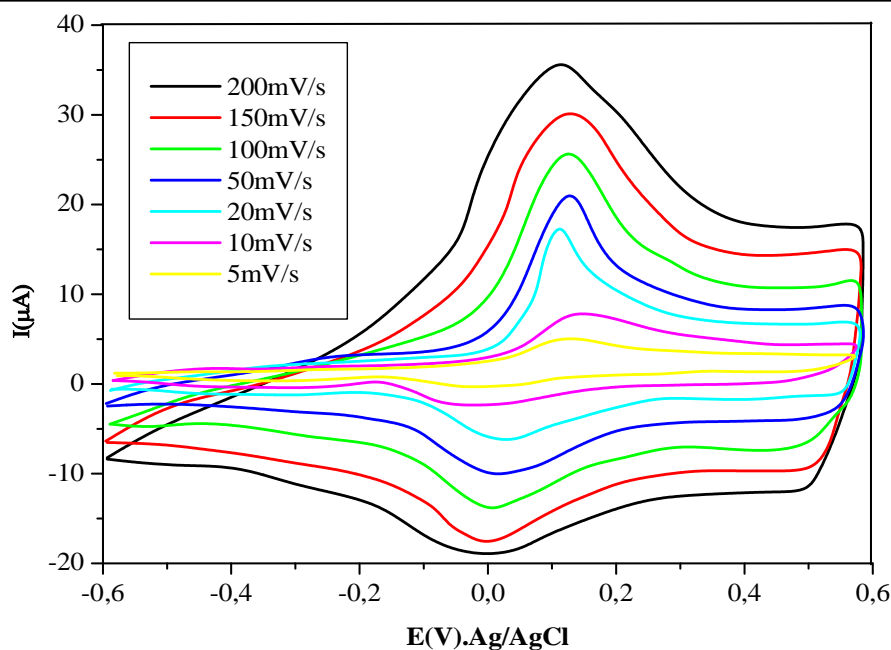


Figure IV.4. Voltamogramme de la PANI à 5°C

Dans tous les cas, les voltamogrammes se caractérisent par deux pics dissymétriques : un pic d'oxydation anodique à 0.15V et un pic de réduction cathodique à 0.0V correspondant respectivement à l'oxydation de la forme réduite de la polyaniline (leucoéméraldine) et la réduction de la forme oxydée de la polyaniline (éméraldine). Ces deux valeurs sont identiques à celles trouvées dans la littérature [15-19]. En outre dès qu'il ya une augmentation de la vitesse de balayage, l'intensité du courant (pic d'oxydation et de réduction) augmente, elle passe de 5µA ($v=5\text{mV/s}$) à 350µA ($v=200\text{mV/s}$).

La forme réduite de la polyaniline (leucoéméraldine) cède deux électrons et un excès de charges positives au niveau des atomes d'azote est créé lors du balayage anodique. Cet excès est compensé par l'expulsion de deux protons dans la solution.

La forme oxydée de la polyaniline (éméraldine) capte deux électrons, et le déficit de charges positives au niveau des azotes est compensé lors du balayage cathodique. Ceci est accompagné par l'apport de deux protons de la solution [20-23] (Figure IV.5). Ce résultat confirme que le produit synthétisé à une bonne conductivité.

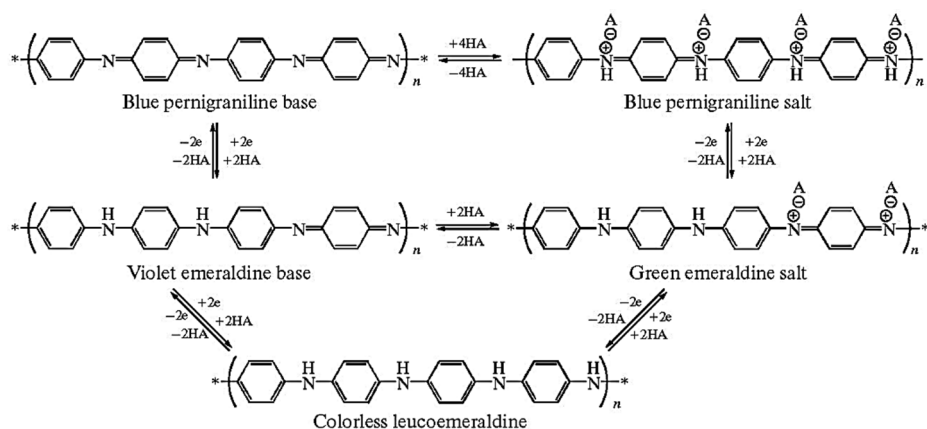


Figure IV.5. La relation entre les différentes formes de la polyaniline

IV.5.3. Synthèse chimique de la polyaniline dans les liquides ioniques

L'utilisation du liquide ionique comme agent dopant dans une matrice polymérique peut donner une amélioration des performances et une fiabilité de ces systèmes. Il leur confère une grande stabilité chimique, thermique, un domaine de potentiel large, une faible pression de vapeur et une conductivité ionique élevée même à température ambiante [21,24].

La polyaniline a été synthétisée par voie chimique dans le liquide ionique [BMIM]⁺[BF₄]⁻ qui est utilisé comme solvant et agents dopants. La réaction est réalisée selon le protocole résumé dans l'organigramme suivant (Figure IV.6) à une température d'environ 3°C et pour éviter le réchauffement de la solution. On ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de persulfate d'ammonium (0.1M) à une solution d'aniline dans un liquide ionique (0.05M).

On laisse le mélange sous agitation pendant 1 heure, on obtient un précipité vert foncé, ce dernier est filtré puis lavé à l'eau. Le produit obtenu est mélangé avec du méthanol pour éliminer les impuretés oligomériques. Après une nuit de repos, le précipité filtré, séché sous vide à 60°C durant 8 heures. On obtiendra une poudre verte d'éméraldine sels ES [BF₄].

Pour une transformation de l'éméraldine sels en éméraldine base, la poudre verte est mélangé soit avec une solution de la soude (NaOH) 0,1 M ou bien une solution d'hydroxyde d'ammonium 0,1 M sous agitation durant 6 heures. On ajoute du NH₄OH (1M) pour maintenir la solution à pH= 9. Après une simple filtration la poudre bleue d'éméraldine base est obtenue, cette dernière lavée et séchée sous vide jusqu'à 80 °C.

La synthèse chimique de la polyaniline dans le liquide ionique utilisé est présentée dans le protocole expérimental (organigramme) suivant :

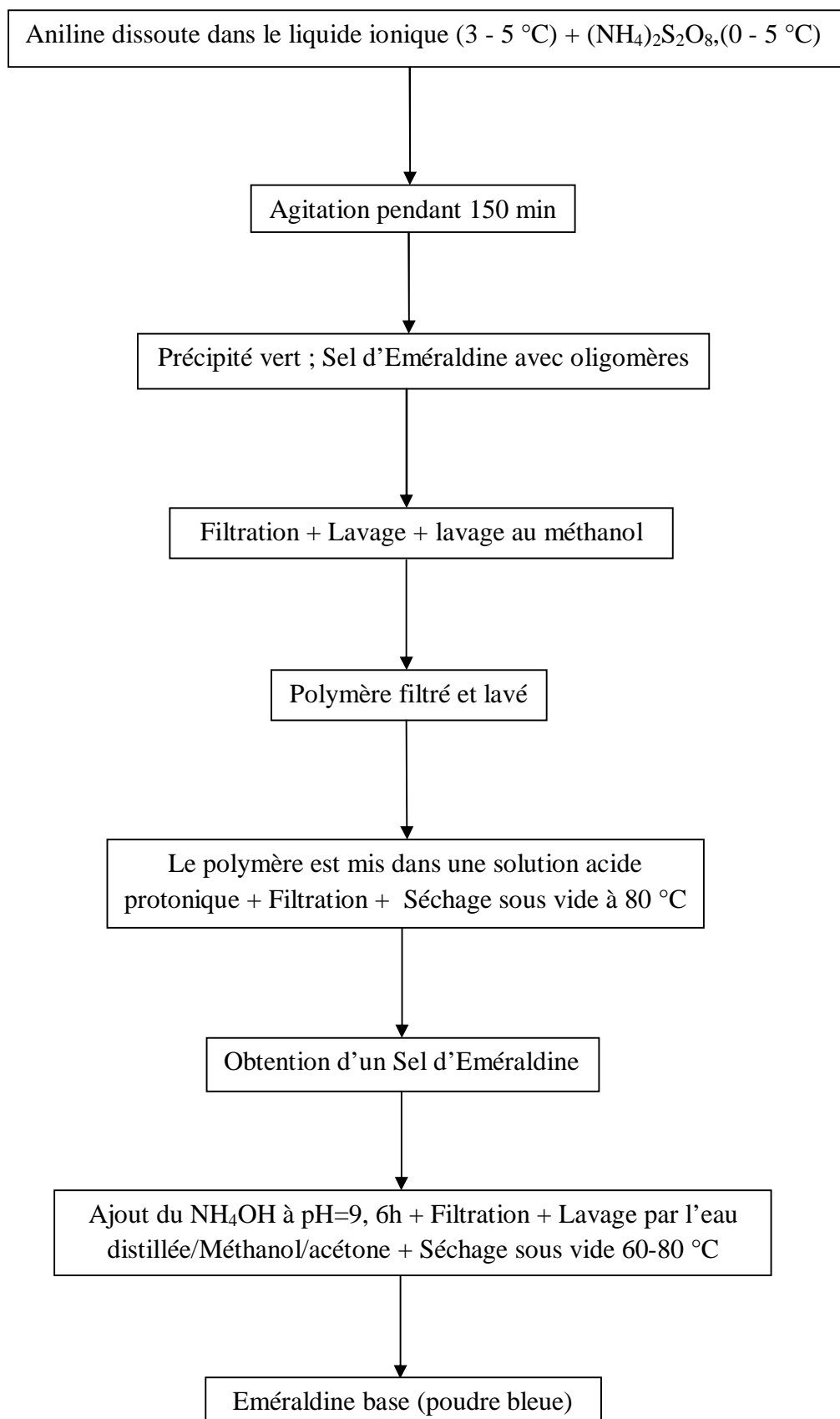


Figure IV.6. Le protocole de la synthèse de l'émeraude sels dopés [24].

IV.5.4. Caractérisation par spectroscopie Raman de la polyaniline dopée par le liquide ionique : (Annexe 03)

Le spectre Raman de l'éméraldine base et l'éméraldine sels (dopées par le liquide ionique) montre la présence des mêmes bandes d'absorption dans les deux cas [25].

- Une bande d'absorption à 800 cm^{-1} attribué à la fonction N-H.
- Une bande d'absorption intense à 1100 cm^{-1} et une bande à 1235 cm^{-1} attribuée respectivement C-C alignée et C-C tordant
- Le pic observé à 1300 cm^{-1} représente l'absorption de la liaison C-N alignée du polymère.
- La bande d'absorption à 1520 cm^{-1} est attribuée à la liaison C=C aromatique.
- Les pics observés entre $590\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de la polyaniline dopée et non en leurs absences sont dues aux vibrations des liaisons C-BF₄, ce qui confirme le dopage de la polyaniline par l'anion BF₄⁻.

IV.5.5. Caractérisations électrochimiques de la polyaniline en présence de liquide ionique

IV.5.5.1. Caractérisation de la polyaniline synthétisée par voie chimique

Le dopage de la polyaniline PANI à 5°C a été étudié par Voltamétrie cyclique. L'étude a été réalisée en milieu aqueux, entre -0.4V à 1.4V (vs Ag/AgCl) à différentes vitesses de balayage (5 ; 50 ; 100 mV/s). Le voltamogramme obtenu lors du 50^{èmes} cycles est représenté dans la figure IV.7.

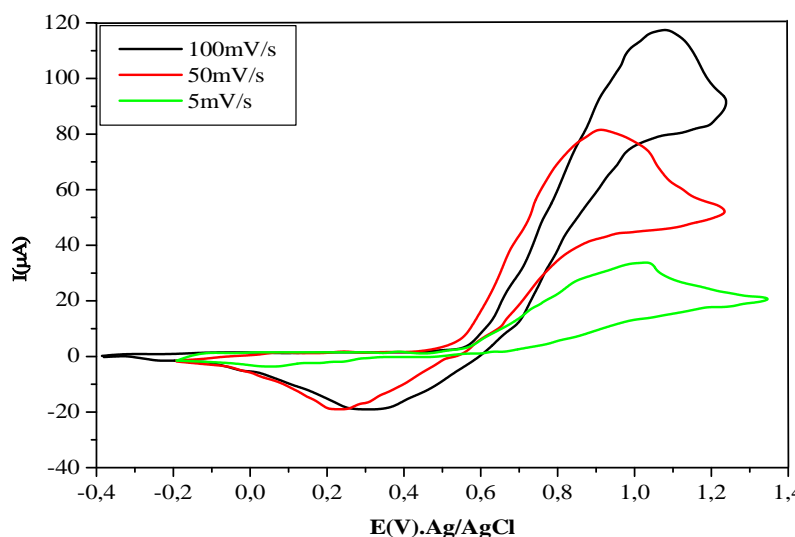


Figure IV.7. Voltamogramme de la PANI à 5°C dopée par [BMIM]⁺[BF₄]⁻ à différentes vitesses de balayages

L'étude comparative de ce voltamogramme de la forme émeraude base et leurs correspondant dopés, par d'autres voltamogrammes où la polyaniline est dopée par d'autres liquides ioniques aux mêmes conditions nous a permis de soulever différents points important [26]:

- Etant donné que tous les liquides ioniques ne sont pas électroactifs dans le domaine -1V à 2V tous les pics d'oxydation et de réduction observées dans ce domaine sont due à l'électroactivité du polymère dopé.
- En générale, les pics d'oxydoréduction dans les voltamogrammes de l'émeraude en absence des liquides ionique sont mieux définis que ceux de l'émeraude sels dopée par ces derniers quelque soit la vitesse de balayage (5; 50; 100 mV/s).
- L'émeraude sels montre un pic d'oxydation au environ de 1.1V et un pic de réduction situé entre -0.1V et 0.4V en fonction de la nature de l'anion.
- L'intensité des pics d'oxydation et de réduction croit avec la vitesse de balayage.

Nous avons remarqué un déplacement vers les valeurs positives des pics d'oxydation et vers des valeurs négatives des pics de réduction dans le sel obtenu par rapport à l'émeraude en absence de liquide ionique.

IV.5.6. Mécanisme d'oxydoréduction de la polyaniline dopé par les liquides ioniques

Contrairement aux systèmes électrolytiques aqueux, les mécanismes redox dans les liquides ioniques n'impliquent pas la perte ou le gain de protons solvatés. L'électroactivité et l'activation de la polyaniline sont indépendantes du pH du milieu, qui est neutre [27].

En outre, dans ces systèmes, ce sont les mouvements de cations [BMIM]⁺ qui seront responsables des mécanismes d'activation [28].

Le sel d'émeraude est électrochimiquement réduit en leucoémeraude en gagnant deux électrons par unité de répétition tétramérique aux bas potentiels. La leucoémeraude perd deux électrons dans le [BMIM]⁺[BF₄]⁻, (à un pH neutre) pour former directement les sels d'émeraude aux potentiels élevés. Il est improbable que des H⁺ soient échangés pendant le mécanisme. De ce fait, l'oxydation et la réduction ont lieu par une perte/gain direct d'électrons.

Ces phénomènes sont accompagnés par un mouvement de cations [BMIM]⁺ rentrant dans la matrice du polymère pendant la réduction et en sortant pendant l'oxydation (Figure IV.8).

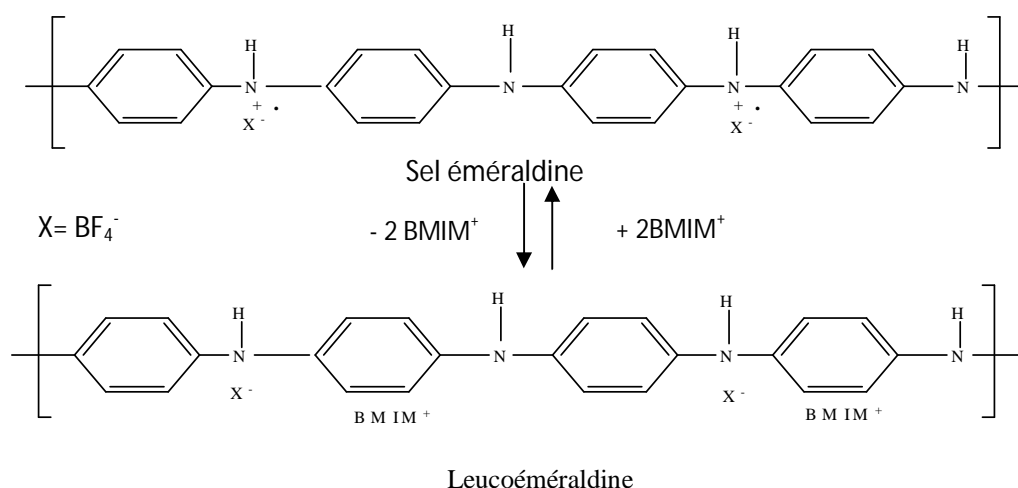


Figure. IV.8. Oxydoréduction de la polyaniline par dopage en protonation par liquides ioniques.

Les cations provenant du liquide ionique assurent ainsi l'électroneutralité du système pendant le mécanisme. Donc, contrairement aux systèmes impliquant des solutions aqueuses d'acides, la polyaniline se trouvant dans l'électrolyte liquide ionique se dilate pendant la réduction et se contracte pendant l'oxydation [29]. En effet, les mécanismes redox dans les liquides ioniques n'impliquent pas la perte ou le gain de protons solvatés.

IV.5.7. Préparation du composite organique ES(BF₄) avec polystyrène

Le composite de ES [BF₄] avec du polystyrène (60% ES [BF₄] en poids) a été préparé en dissolvant la quantité requise de ES [BF₄] et de polystyrène dans du chloroforme et en les mélangeant séparément. Ces films ES [BF₄] et de composite ES [BF₄] avec du polystyrène a été déposée par centrifugation sur argent par filage d'une solution (2,0% en poids) de la polyaniline et sa composite dans le chloroforme à 1200 rpm pendant 20 min, respectivement.

L'épaisseur des films ainsi obtenus était dans la gamme de 50-60 μm. Enfin, une couche d'aluminium est déposée sur la surface de ES [BF₄] et ses films composites par la technique d'évaporation sous vide sous pression 6.10 Torr.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] A.K. Agarwal, R. Kumar, N. Singh et B.D. Kansal, *J. Chinese. Chem. Soc.*, vol 27, p. 31, 1980.
- [2] S.R. Salman, S.H. Shawkat et F.S. Kamounah, *Can. J. Applied. Spectrosc*, vol 37, p. 46, 1992.
- [3] W. Armarego, D.D Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, *Synthetic of ionic liquid*, p.17, 1980.
- [4] J.D. Holbrey, K.R. Seddon., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, p.2133, 1999.
- [5] L.C . Branco, J.N. Rosa., J.J. R. Moura et C.A.M. Afonso, *Chem. Eur. J*, vol. 8, 3671, 2002
- [6] J, Pernak., A, Czepukowicz et R Pozniak., *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 40, p.2379, 2001
- [7] H. Schottenberger, K. Wurst, U.E.I. Horvath., S. Cronje, J. Lukasser, J. Polin, J.M. Mckenzie et H.G. Raubenheimer, *Dalton Trans*, p.4275, 2003
- [8] D.Fang, J.Cheng, K. Gong, Q.R.Shi, X.L. Zhou et Z.L.Liu, A green and novel procedure for the preparation of ionic liquid, *journal of Fluorine Chemistry*, 129, p.108-111, 2008
- [9] P. Tshibangu, S. Ndwandwe, E. Dikio, Density, viscosity and conductivity study of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, *Int. J. Electrochem. Sci*, p. 62201–62213, 2011.
- [10] L. Da-peng, H. Xiao-ling, Z. Ya-mei, G. Ping, Y. Jing-Yang, , Study of green solvents 1- butyl-3 methylimidazoilum ionic liquids structures and properties IEEE, 4th *International conference on bioinformatics and biomedical engineering (ICBBE)*, p. 1–4, 2010.
- [11] Y. Shen, X. Tan, L. Wang, W. Wu, Extraction of the uranyl ion from the aqueous phase into an ionic liquid by diglycolamide, *Separation and Purification Technology*, vol 78, 298-302,2011.
- [12] N. Papaiconomou, J.M. Lee., J. Salminen, M. Von Stosch, J.M, Prausnitz., *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, p.5080, 2008.
- [13] J. Stejskal et R. G. Gilbert, « Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, n° 5, p. 857–867, 2002.
- [14] A. G. Macdiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, L. D. Nanaxakkara, S. W. Wu, et S. I. Yaniger, « “Polyaniline” : interconversion of metallic and insulating forms », *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 121, n° 1-4, p. 173–180, 1985.

-
- [15] W. H. Mulder, J. J. Calvente, et R. Andreu, « A kinetic model for the reductive desorption of self-assembled thiol monolayers », *Langmuir*, vol. 17, n° 11, p. 3273–3280, 2001.
- [16] W.-S. Huang, B. D. Humphrey, et A. G. MacDiarmid, « Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 82, n° 8, p. 2385–2400, 1986.
- [17] I. Vivier, D. Marguet, P. Naquet, J. Bonicel, D. Black, C. X. Li, A. M. Bernard, J. P. Gorvel, et M. Pierres, « Evidence that thymocyte-activating molecule is mouse CD26 (dipeptidyl peptidase IV). », *The Journal of Immunology*, vol. 147, n° 2, p. 447–454, 1991.
- [18] E. M. Genies, M. Lapkowski, C. Santier, et E. Vieil, « Polyaniline, spectroelectrochemistry, display and battery », *Synthetic Metals*, vol. 18, n° 1, p. 631–636, 1987.
- [19] E. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, et C. Tsintavis, « Polyaniline: a historical survey », *Synthetic Metals*, vol. 36, no. 2, p. 139–182, 1990.
- [20] J. C. Chiang et A. G. MacDiarmid, « Polyaniline': Protonic acid doping of the Emeraldine form to the metallic regime », *Synthetic Metals*, vol. 13, no. 1-3, p. 193–205, 1986.
- [21] J. G. Masters, Y. Sun, A. G. MacDiarmid, et A. J. Epstein, *Synth. Met.* vol.41, p.715, 1991.
- [22] A. G. MacDiarmid et A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, p.317, 1989.
- [23] Zh. A. Boeva et V. G. Sergeev, Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application, *Polymer Science, Ser. C*, vol. 56, pp. 144–153, 2014.
- [24] K. G. Conroy et C. B. Breslin, « The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties », *Electrochimica acta*, vol. 48, no. 6, p. 721–732, 2003.
- [25] L. Lizarraga, E. M. Andrade, et F. V. Molina, « Anion exchange influence on the electrochemomechanical properties of polyaniline », *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 538–548, 2007.
- [26] A. Benabdellah, E. Belarbi, H. Ilikti, M. Hatti, B. Fetouhi, Electrical Properties of PANI/Chalcogenide Junctions Doped with Ionic Liquids Anions, *Tenside Surfactants Detergents*, vol. 49, p. 241–246, 2012
- [27] J. E. Fournier, M. F. Lacrampe, et P. Krawczak, « Capteurs polymères: un potentiel en

-
- développement », *Matériaux & Techniques*, vol. 93, n° 1-2, p. 29–38, 2005.
- [28] W. S. Huang, B. D. Humphrey, et A. G. MacDiarmid, « Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 82, n° 8, p. 2385–2400, 1986.
- [29] K. G. Conroy et C. B. Breslin, « The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 6, p. 721–732, 2003.

Chapitre V
Résultats et applications

Dans ce chapitre le travail réalisé est présenté en deux parties:

- Extraction liquide-liquide des différents métaux par l'extractant le N-salicylidèneaniline en milieu liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.
- La réalisation des hétérojonctions à partir d'un sel émeraude dopé par un liquide ionique

V. 1. Extraction des métaux

V.1.1. Introduction

Le procédé d'extraction des différents métaux lourds a été réalisé par de nombreuses études dont le but est de réduire la pollution de ces métaux. Par ailleurs et par les différents travaux déjà réalisés dans ce domaine, la recherche des conditions favorables à utiliser pour suggérer la bonne rentabilité du choix du milieu, donc l'extraction liquide-liquide par utilisation des liquides ioniques comme solvant non toxique peu améliorer l'axe de recherche de dépollution de l'environnement.

L'efficacité de cette technique engendre plusieurs mesures qu'il faut les prendre en considération. Dans notre travail l'efficacité de l'extraction des différents métaux a été étudiée en tenant compte sur l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux tels que (pH, concentration de l'extractant et temps d'extraction) dans le but de trouver des conditions optimales.

V. 1.2 Effets du pH sur l'extraction des métaux

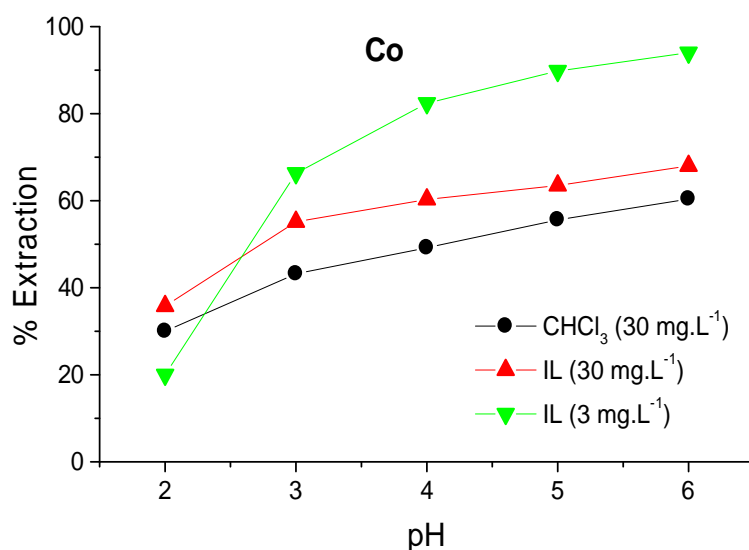
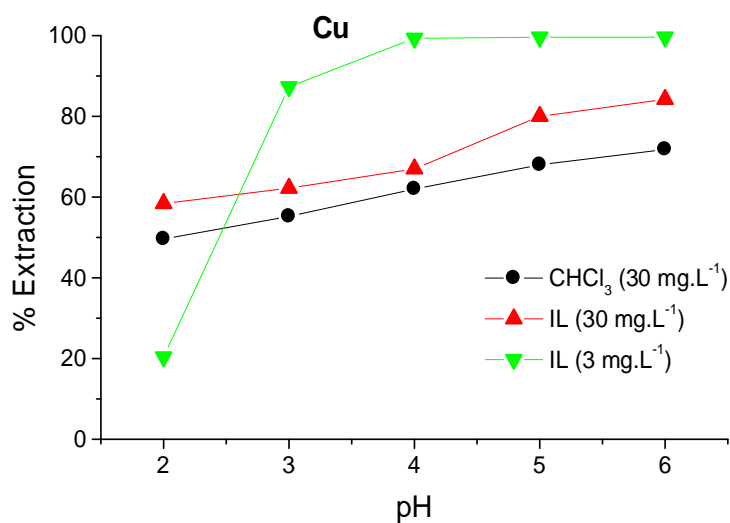
Lors de l'extraction des différents ions métalliques, le pH a été le premier paramètre évalué. L'extraction a été réalisée dans des solutions à différentes valeurs de pH. Les résultats trouvés de pourcentage d'extraction de Cu^{2+} , Ni^{2+} est supérieur à 80% lorsque le pH = 3. Pour la même valeur de pH, le métal Co^{2+} atteint 70%, mais concernant le Pb^{2+} le pourcentage d'extraction atteint seulement 45%.

A partir du pH = 4, le pourcentage d'extraction est de 100% environ pour le Cu^{2+} et Ni^{2+} et un peu moins pour le Co^{2+} qui donne une valeur de 80%. A cette valeur de pH il y aura une augmentation importante jusqu'à 70% pour le Pb^{2+} , donc une variation importante du pH, ce métal peut avoir un pourcentage d'extraction de 90% à pH = 6.

D'après ces résultats, on peut conclure que le milieu acide ne favorise pas une extraction remarquable et cela peut s'expliquer par la présence de protons provenant de l'existence de HNO_3 ou bien par les protons libérés par le ligand pour former le complexe ainsi l'existence d'une possibilité de la décomposition de PF_6 qui peut produire du HF en présence d'acide nitrique avec le liquide ionique [1, 2].

Ce résultat est confirmé par l'équation (V.1) qui indique que l'extraction des métaux dépend du pH du milieu en plus, la Figure V.1 nous montre l'allure d'une comparaison de pourcentage d'extraction d'ions métalliques en phase aqueuse avec la phase organique contenant soit le liquide ionique ou le chloroforme en fonction du pH.

$$\log D = \log K_{ex} + a. \log [HL]_{IL} + b. pH \quad (V.1)$$



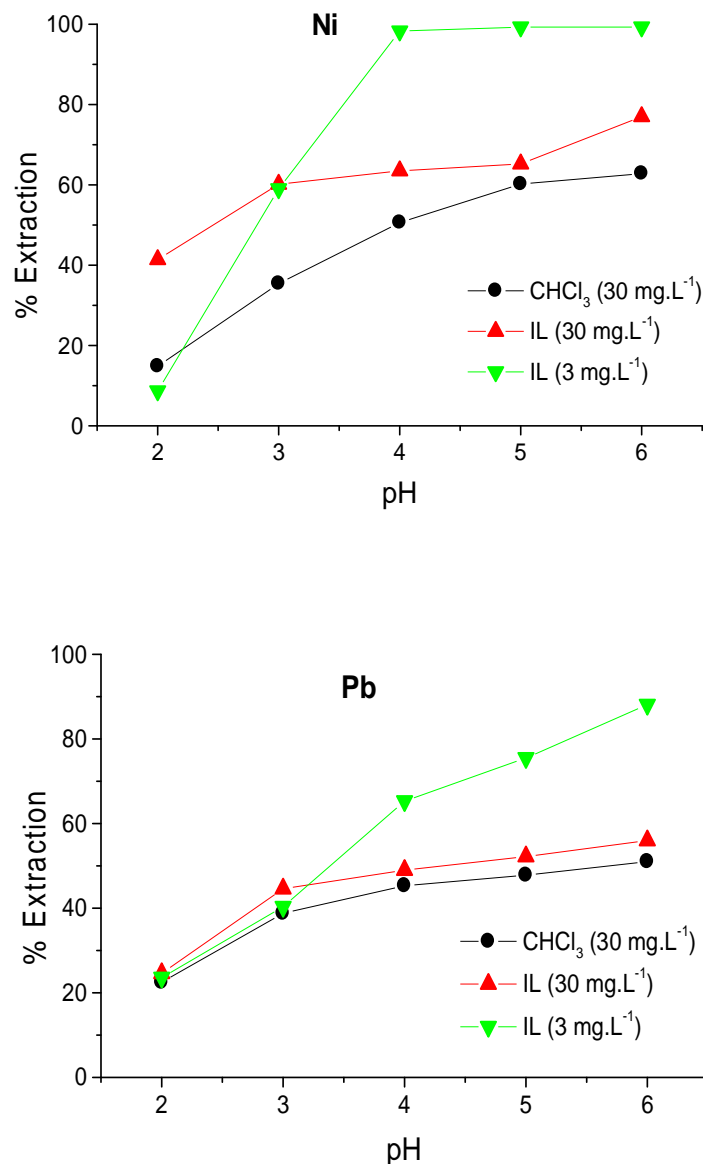


Figure V.1. Effet du pH sur l'extraction de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} dans différents solvants: liquide ionique (3 mg.L⁻¹), le liquide ionique (30 mg.L⁻¹) et du chloroforme (CHCl_3) (30 mg.L⁻¹) ($[\text{L}] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ mM, 25 °C).

En traitant les résultats trouvés, on constate que le liquide ionique est le mieux adapté pour l'extraction du métal que le chloroforme. Tout ceci est confirmé par d'autres résultats cités dans la littérature [3, 4, 5]. La remarque la plus importante que l'on peut distinguer sur la **Figure V.1** est que l'extraction des trois métaux Co^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} dépend de la valeur du pH (4,5 et 6 respectivement), mais pour Cu^{2+} à pH = 3, le taux d'extraction est déjà très élevé, cela signifie que le processus d'extraction est tout à fait indépendant du pH.

On remarque que le cas du cuivre, un changement de couleur de la phase liquide ionique indique l'existence et la formation d'un complexe d'une couleur brun foncé. Le complexe formé peut être dû au résultat d'une oxydation du ligand par l'ion Cu^{2+} pour former un complexe de transfert d'électrons tel qu'il est rapporté par Larkworthy et al [6].

L'extraction de Cu^+ a été effectuée conformément à l'hypothèse que Cu^{2+} est oxydé en Cu^+ au cours de l'extraction. La couleur du liquide ionique après extraction a confirmé cette hypothèse. Les extractions du Cu^{2+} et du Cu^+ ne sont pas les mêmes étant donné que la deuxième dépend du pH.

V.1.3. Effet de la variation de la concentration d'extractant

L'optimisation de la concentration d'extractant est nécessaire pour concevoir le processus d'extraction optimale et la récupération rapide du métal. D'après le protocole décrit dans le chapitre précédent concernant l'effet de la concentration de l'extractant et les résultats obtenus représentés dans **Figure V.2**, nous pouvons suggérer que le pourcentage d'extraction des différents ions métalliques augmente avec l'augmentation de la concentration du ligand. À une concentration d'extraction supérieure à 1×10^{-2} mM/l le pourcentage et l'efficacité d'extraction ont montré des changements insignifiants. La concentration de l'agent extractant (SA) qui fournit la plus haute efficacité d'extraction de 100% avec une petite quantité d'agent d'extractant de 0,03g et l'extraction complète a été envisagée à une concentration de $1,5 \times 10^{-2}$ mM / l. Ainsi, cette dernière a été utilisée dans les autres expériences.

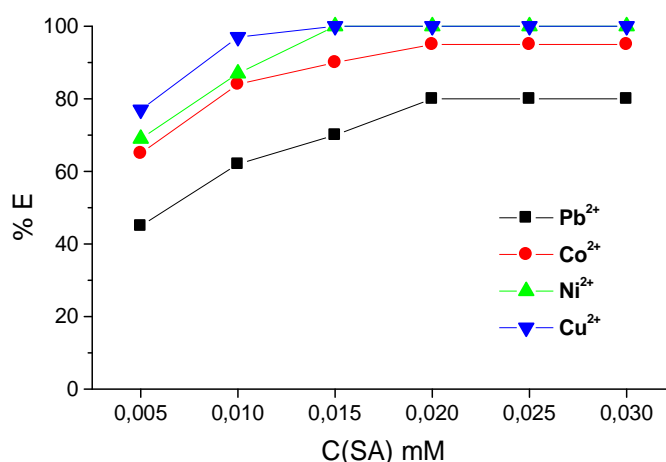


Figure V.2. Le pourcentage d'extraction (E%) pour Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} à 0,1 M HNO_3 en fonction de la concentration SA

V.1.4. Influence de la durée d'extraction sur l'efficacité d'extraction

L'efficacité d'extraction en fonction du temps diffère d'un métal à l'autre, la remarque la plus importante d'une comparaison des quatre métaux, après une heure de contact entre les deux phases permet de distinguer une légère augmentation d'extraction de Ni^{2+} , Co^{2+} et Pb^{2+} contrairement au Cu^{2+} ou une diminution a été observée.

Néanmoins après 30 minutes, le taux d'extraction de ce métal est remonté par rapport aux trois autres métaux, ce qui peut être expliqué par la dissolution du complexe de cuivre formé dans la phase aqueuse. Par contre, l'efficacité d'extraction du Pb^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} était établie jusqu'à une heure de contact, cela signifie que la formation du complexe a atteint son maximum d'efficacité, mais après ce moment, les trois métaux distingués ont eu une légère diminution qui peut être due à une certaine dégradation du complexe formé. Les résultats trouvés sont représentés dans la **Figure V.3**.

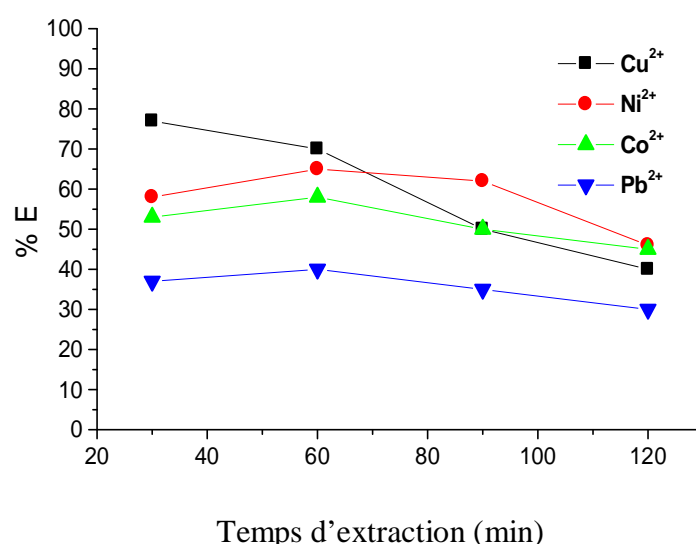


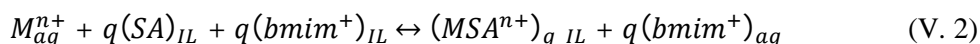
Figure. V.3. Effet de la durée d'extraction sur l'extraction des ions métalliques

($[\text{L}]_{\text{IL}} = 30 \text{ mg}$, $[\text{M}] = 30 \text{ mg}$, 3 ml , $\text{pH} = 4$)

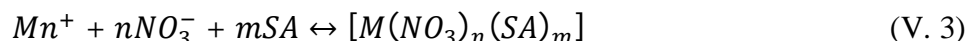
V.1.5. Mécanisme d'extraction, Stœchiométrie des espèces extraites et les constantes d'association dans les liquides ioniques :

Le mécanisme d'extraction est influencé par les différents paramètres tels que le pH, la concentration du ligand et les réactifs utilisés. Pour aboutir à une meilleure extraction des métaux, il est nécessaire de prendre en considération tous ces paramètres ainsi que la nature des espèces présentes dans le milieu.

Avant de connaître les liquides ioniques comme nouveau milieu d'extraction, les métaux étaient extraits avec des solvants organiques traditionnels. Des études antérieures montrent que les liquides ioniques portant deux charges opposées sont beaucoup plus efficaces par rapport aux solvants traditionnels par l'effet anionique ou cationique (**équation V.2**).



Dans notre étude, il y a une amélioration remarquable de l'extraction des métaux lourds par le ligand SA en présence de liquide ionique en comparaison avec les autres solvants traditionnels ou le milieu non ionique. Le mécanisme d'extraction des métaux est modifiée par l'existence de l'acide nitrique dans la formation du complexe métallique neutre nitrique par SA dans le milieu organique (**équation V.3**).

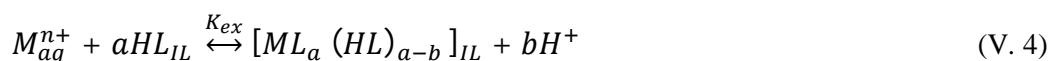


D'autre part, plusieurs études [7, 8] ont montré que le mécanisme de la formation des complexes dépend de la nature des paires d'ions existants dans milieu. Le changement des paires d'ions et le pouvoir d'efficacité d'extraction n'ont aucune influence sur la méthode d'extraction des métaux car cette dernière peut se modifier par d'autres paramètres tels que la concentration élevée qui peut provoquer la précipitation ainsi que l'extraction du métal, donc le mécanisme de complexation des différentes paires d'ions est rarement trouvé dans ce type de milieu.

L'utilisation d'un agent extractant dans les RTILs pour l'extraction des ions métalliques peut donner différents types de mécanismes d'extraction.

En ce qui concerne les ions nitrates, ou leur réduction en milieu aqueux peut participer à l'extraction des espèces dans la phase liquide ionique mais ce mécanisme d'association d'ions est presque négligeable.

Dans l'extraction liquide-liquide, le système peut être représenté par la réaction suivante:



Où M_{aq}^{n+} et HL_{IL} sont le soluté métallique et le ligand d'extraction, respectivement, dans la phase aqueuse et liquide ionique. $[ML_a(HL)_{a-b}]_{IL}$ est le complexe dans la phase liquide ionique, de sorte que :

$$K_{ex} = \frac{[ML_a(HL)_{a-b}]_{IL}[H^+]^b}{[M^+]_{aq}[HL]_{IL}^a} \quad (V. 5)$$

Le distribution D est donné par :

$$D_M = \frac{[M]_{IL}}{[M]_{aq}} \quad (V.6)$$

$$D_H = \frac{[H^+]_{IL}}{[H^+]_{aq}} \quad (V.7)$$

$$D = \frac{[ML_a(HL_b)]_{IL}}{[M^+]_{aq} + [ML_a(HL_b)]_{IL}} \quad (V.8)$$

La substitution de K_{ex} donne D :

$$D = \frac{[ML_a(HL)_{a-b}]_{IL}}{[M^+]_{aq}[HL]_{IL}^a} [HL]_{IL}^a [H^+]_{aq}^{-b} \quad (V.9)$$

$$D = K_{ex} [HL]_{IL}^a [H^+]_{aq}^{-b} \quad (V.10)$$

Ou

$$\log D = \log K_{ex} + a \cdot \log [HL]_{IL} - b \cdot \log [H^+]_{aq} \quad (V.11)$$

D est en fonction de la concentration du ligand d'extraction [HL], et le pH de la phase aqueuse.

Le rapport de distribution est une fonction de la concentration en HNO_3 ajustée pour confirmer que l'extraction dépend du pH de la solution. En général, l'efficacité de séparation du métal est basée sur le rapport de distribution ou sur le pourcentage d'extraction. Elle peut être prédite à partir de constantes d'extraction et de la constante de formation.

Le rapport de distribution des différents métaux envers le ligand dans le liquide ionique peut être exprimé en général avec la constante d'extraction.

Pour déterminer la composition ou le nombre de ligands utilisés dans le complexe métallique, la constante d'extraction et la stœchiométrie des espèces à extraire sont prise en considération, le procédé d'analyse de la pente est adapté pour identifier et de connaître ces paramètres et a été réalisée en traçant $\log D_M = f(\log [HL]_{IL})$ en utilisant l'équation V.11.

Donc, à partir de la courbe de $\log D = f(\log [HL]_{IL})$, nous pouvons déterminer le complexe formé par le métal et l'extrait de ligand. les valeurs trouvées (**Figure V.4**) pour l'extraction de différents métaux Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} sont 2,04 ; 2,11 ; 1,98 et 1,87 respectivement, qui ont la stœchiométrie des complexes 1: 2 de tous les ions répondant à la formule $[CuL(HL)]^+$, $[CoL(HL)]^+$, $[NiL(HL)]^+$, $[PbL(HL)]^+$.

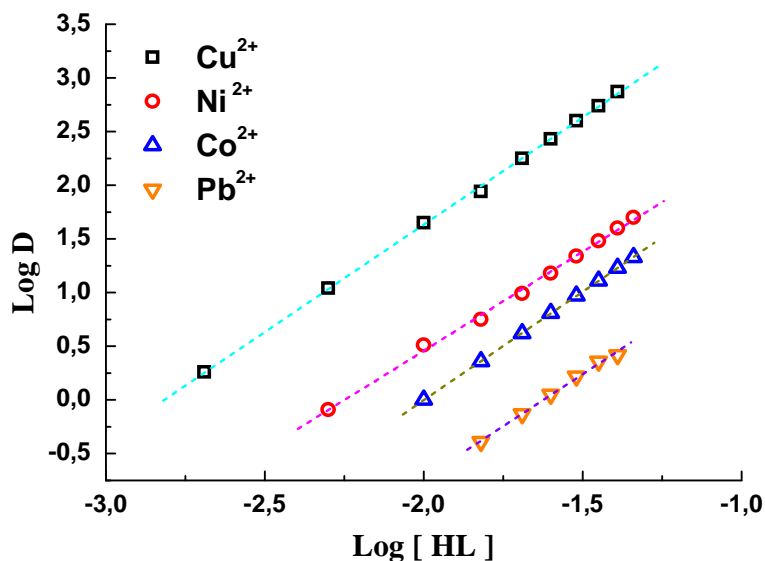


Figure V.4. L'allure de $\log D$ en fonction de la concentration de ligand dans le liquide ionique ($V_{\text{IL}} = 100 \mu\text{l}$, $V_{\text{M}} = 1 \text{ ml}$, $[\text{M}] = 3 \text{ mg}$, $\text{pH} = 4, 5$)

L'examen de la stœchiométrie du complexe métallique à l'aide de la méthode de pente détermine la constante d'extraction K_{ex} basé sur l'équation de $\log D$ en fonction de la concentration du ligand libre à l'équilibre dans le liquide ionique et à un pH constant, les valeurs calculées de K_{ex} sont représentés dans le **tableau V.1**.

La constante d'association est un paramètre très essentiel pour développer une extraction efficace des métaux, elle est déterminée par la relation entre la constante d'extraction et la constante de diffusion pour les ions métalliques. En se basant sur les résultats obtenus et les différentes réactions (V12,V14) ;(V16,V18) ;(V20,V22) exercées aux deux milieux en phase aqueuse ou liquide ionique et sur la formation du complexe stable métallique-Nsallylideneaniline dans le liquide ionique, on peut définir les constantes d'associations consignées dans le tableau V.1.

Métal	K_{ex}	K_{ass}
Ni^{2+}	0.61×10^8	2.64×10^7
Co^{2+}	0.46×10^7	2.29×10^6
Cu^{2+}	1.89×10^8	-
Pb^{2+}	0.41×10^4	2.08×10^3

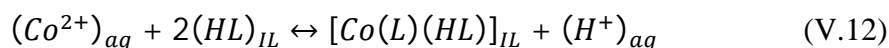
Tableau V. 1. les constantes d'extraction et les Constantes d'association du complexe métallique dans le liquide ionique

Le mécanisme d'extraction qui permet de distinguer le Cu^{2+} par rapport à Cu^+ n'est pas connus, car la différence de rendement d'extraction est provoqué par d'autres facteurs tels que la coordination du métal dans le liquide ionique et l'existence d'une réaction d'oxydoréduction du Cu^{2+} en Cu^+ qui peut donner la possibilité au N-salicylideneaniline d'être oxydé par Cu^{2+} , par conséquent, il est possible que le mécanisme d'extraction soit influencé par des facteurs expérimentaux.

A partir des résultats obtenus ci-dessus les procédés du mécanisme d'extraction peuvent être décrits par les réactions suivantes :

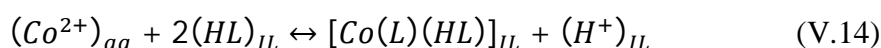
V.1.5.1. Extraction du Co^{2+} :

En phase aqueuse dans le liquide ionique



$$K_{ex,Co^{2+}} = \frac{[Co(L)(HL)]_{IL}[H^+]_{aq}}{[Co^{2+}]_{aq}[HL]_{IL}^2} \quad (V.13)$$

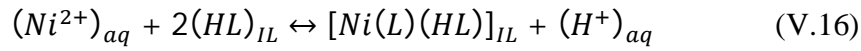
L'ion métallique et le ligand dans le liquide ionique



$$K_{ass,Co^{2+}} = \frac{[Co(L)(HL)]_{IL}[H^+]_{IL}}{[Co^{2+}]_{IL}[HL]_{IL}^2} = \frac{K_{ex,Co^{2+}} D_M}{D_M} \quad (V.15)$$

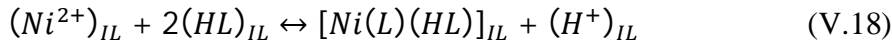
V.1.5.2. Extraction du Ni²⁺

En phase aqueuse dans le liquide ionique



$$K_{ex,Ni^{2+}} = \frac{[Ni(L)(HL)]_{IL}[H^+]_{aq}}{[Ni^{2+}]_{aq}[HL]_{IL}^2} \quad (V.17)$$

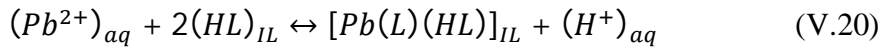
L'ion métallique et le ligand dans le liquide ionique



$$K_{ass,Ni^{2+}} = \frac{[Ni(L)(HL)]_{IL}[H^+]_{IL}}{[Ni^{2+}]_{IL}[HL]_{IL}^2} = \frac{K_{ex,Ni^{2+}DH}}{D_M} \quad (V.19)$$

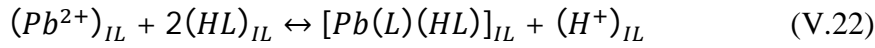
V.1.5.3. Extraction du Pb²⁺

En phase aqueuse dans le liquide ionique



$$K_{ex,Pb^{2+}} = \frac{[Pb(L)(HL)]_{IL}[H^+]_{aq}}{[Pb^{2+}]_{aq}[HL]_{IL}^2} \quad (V.21)$$

L'ion métallique et le ligand dans le liquide ionique



$$K_{ass,Pb^{2+}} = \frac{[Pb(L)(HL)]_{IL}[H^+]_{IL}}{[Pb^{2+}]_{IL}[HL]_{IL}^2} = \frac{K_{ex,Pb^{2+}DH}}{D_M} \quad (V.23)$$

V.1.6. Conclusion

L'extractibilité des ions métalliques à partir du milieu d'extraction avec le ligand, le N-salicylideneaniline en système biphasique constitué d'un liquide ionique et une phase aqueuse a été étudiée en utilisant le procédé d'extraction liquide-liquide. Les liquides ioniques sont respectueux de l'environnement en raison de leur non volatilité, ils sont ininflammables et ils ont une pollution limitée. L'utilisation de N-salicylideneaniline chélate dans deux milieux différents : liquide ionique et chloroforme pour l'extraction de Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ et Pb²⁺ est plus efficace dans le liquide ionique par rapport au chloroforme.

Le ligand SA forme un complexe plus stable 1:2 pour les différents métaux, et ces derniers ont été extraits avec une stœchiométrie de ML₂ quel que soit leur mécanisme d'échange. Les constantes d'association pour les complexes-métal dans le liquide ionique sont 2,74. 10⁷ pour Ni²⁺; 2,29. 10⁶ pour Co²⁺ et 2,08.10³ pour Pb²⁺.

V.2. Hétérojonctions

V.2.1. Introduction

L'électronique moléculaire est un domaine se développant rapidement et les matériaux conducteurs organiques ont été employés comme milieu actif dans les dispositifs électroniques, tels que les diodes lumineuses (LED), les transistors à effet de champ, les sondes, les lasers, les photodiodes et les cellules solaires.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés au système jonction Schottky ou l'homojonction p-n, le type de jonction entre la PANI et le sel d'éméraldine ES (BF₄) dopé par [BMIM]⁺ [BF₄]⁻ comme liquide ionique ES (BF₄) peut être préféré à d'autres jonctions en utilisant d'autres anions en raison de son faible facteur d'idéalité et avec un taux de rectification maximal [9].

Le composite polyaniline (ES [BF₄]) avec le polystyrène qui forme une diode schottky a été réalisé et caractérisé en utilisant l'aluminium comme contact Schottky et l'argent comme contact ohmique. Cette étude vise à mettre en évidence l'influence des liquides ioniques sur la qualité de jonction entre les deux semi-conducteurs.

Les caractéristiques courant-tension observés peuvent être équipés de façon satisfaisante en utilisant l'équation modifiée de Schottky. Les courbes capacité-tension (C-V) en polarisation inverse et le courant-tension (I-V) indique une rectification. Les données des différents paramètres de jonction I-V et C-V dépendant de la température ont été calculées et discutées. Les résultats obtenus indiquent que les matériaux composites ont de meilleures propriétés mécaniques et la diode à une meilleure qualité par rapport au polymère semi-conducteur pur.

V.2.2. Propriétés électriques et mécaniques de ES [BF₄]⁻ et son composite

Les poudres du matériau composite de polymère ont été mises sous forme de pastilles en utilisant une presse hydraulique (Spectralab) à une pression de 10 kbar. Les propriétés mécaniques de ES [BF₄]⁻ et ses composites ont été mesurées sur des pastilles uniformes avec une dimension (1.5 ± 0.2 cm) en prenant une masse de 3 à 4 g des matériaux étudiées. Les résistances à la compression de ces matériaux ont été rapportées dans le tableau V.2. Il ressort de ce tableau que la résistance à la compression du composite a augmenté par rapport à celle de ES [BF₄]⁻ pur.

V.2.3. Caractéristiques électriques des ES [BF₄]⁻ et son composite

Contrairement aux systèmes électrolytiques aqueux, les mécanismes redox dans les liquides ioniques ne prennent pas la perte ou le gain de protons solvatés. L'électroactivité et l'activation de la polyaniline sont indépendantes du pH, du milieu, qui est neutre. En outre,

dans ces systèmes, les mouvements de cations $[BMIM]^+$ qui sera responsable du mécanisme d'activation [10, 11].

La figure V.5 montre les caractéristiques courant-tension de Ag/ES $[BF_4]^-/Ag$ et Ag/ES $[BF_4]^-PS/Ag$. Les courants ont été mesurés par des tensions appliquées comprises entre -1,5 V et +1,5 V avec un pas de 0,1V. Les mesures ont été répétées au moins 3 fois pour un système

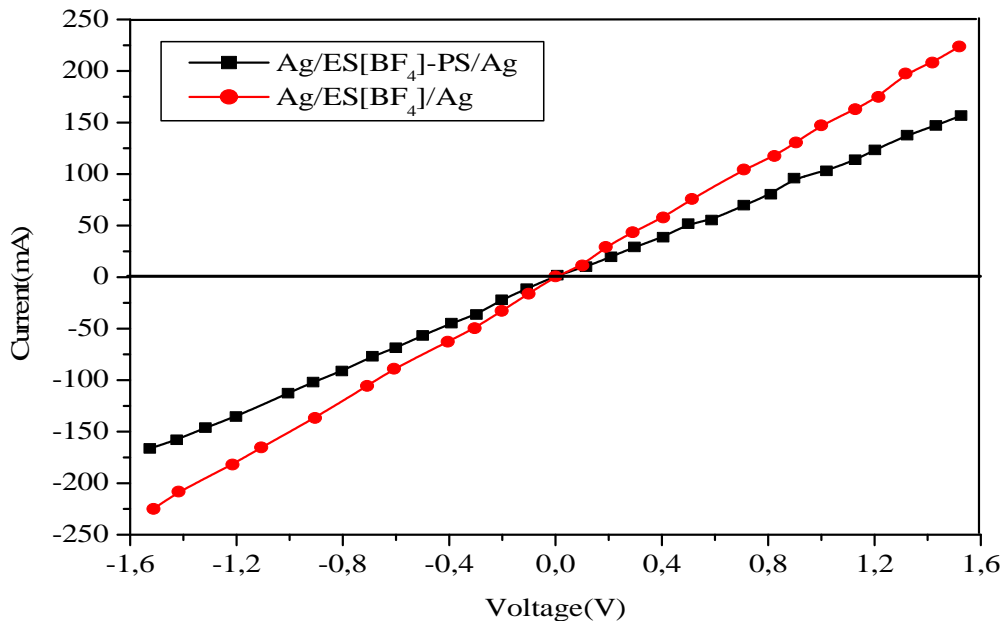


Figure V.5. Les Caractéristiques (I-V) de Ag/ ES $[BF_4]^-/Ag$ et Ag/ ES $[BF_4]^-PS/Ag$

Comme nous montre la Figure V.5, les caractéristiques I-V sont symétriques et ohmiques. Les conductivités ont été également étudiées en fonction de la température. La tendance à l'augmentation de la conductivité avec la température indique que ces matériaux sont des semi-conducteurs. L'augmentation de l'énergie d'activation dépend de l'augmentation de la quantité de polymère isolant dans les matériaux. Les conductivités électriques et l'énergie d'activation pour ces matériaux ont été données dans le tableau V.2.

% du ES[BF ₄] ⁻ / wt %	conductance spécifique (S.cm ⁻¹)	Energie d'activation (eV) du ES[BF ₄] ⁻	Energie d'activation (eV) du ES[BF ₄] ⁻ PS	Résistances en compression (Ω)
100	6,56.10 ⁻²	0,098	0,109	352,3
60	1,86.10 ⁻²	0,098	0,211	467,6
30	1,94.10 ⁻⁵	0,207	0,132	512,4
10	4,58.10 ⁻⁷	0,212	0,134	534,7

Tableau V.2. Propriétés électriques et mécaniques de polyaniline et son composite.

Les caractéristiques courant-tension (J-V) de Al/ES[BF₄]⁻/Ag et Al/ES[BF₄]⁻ PS/Ag données par la Figure V.6 ne sont plus linéaires et asymétriques.

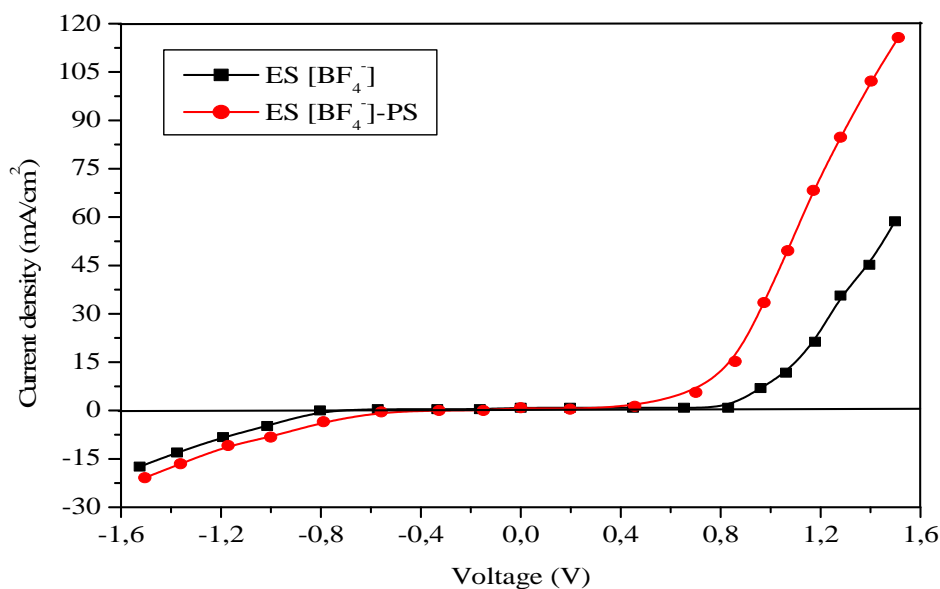


Figure V.6. Caractéristiques (J-V) des jonctions de ES [BF₄]⁻ et de ES [BF₄]⁻ PS avec l'Aluminium

D'après la Figure V.6 on constate que le courant augmente de façon exponentielle dans la région de basse tension et linéairement dans la région où la tension est plus élevée.

V.2.4. Paramètres de jonction Al/ES[BF₄]⁻/Ag et Al/ES[BF₄]⁻PS(60%ES[BF₄])⁻/Ag dérivées de J-V et les caractéristiques C-V

Les courbes de log J à basse tension pour ES [BF₄]⁻ pur et son composite ont été données dans la figure V.7.

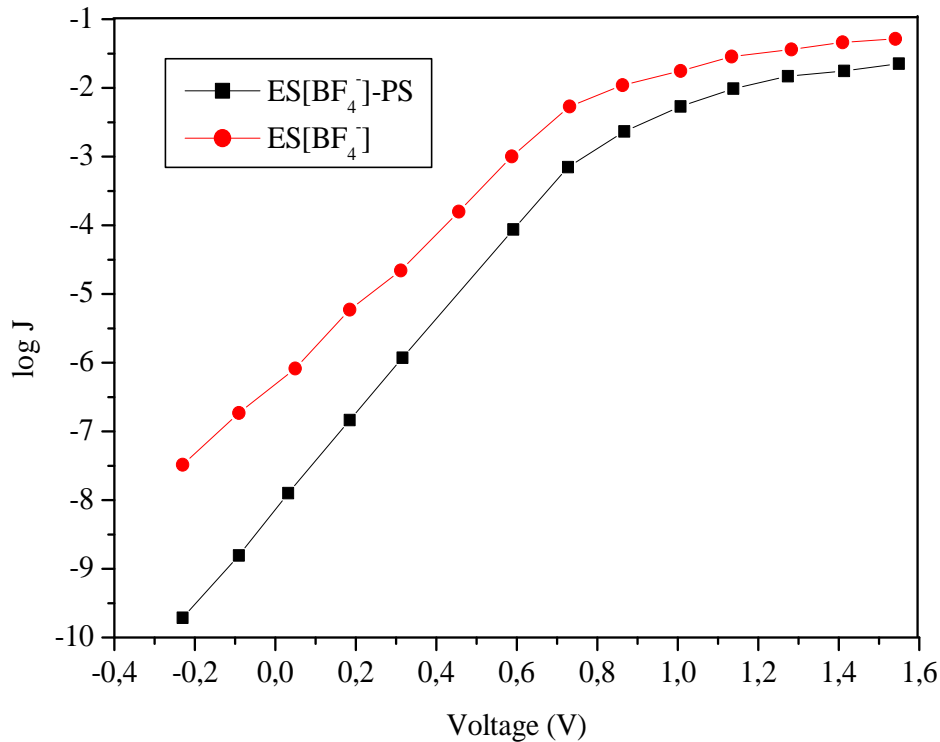


Figure V.7. Courbe de Log (J) en fonction de V des jonctions ES[BF₄]⁻ et ES[BF₄]⁻ PS avec l'Aluminium

La pente de la partie linéaire des courbes donne les valeurs des facteurs d'idéalité [12]. Les paramètres J_0 , n et ϕ_b pour le métal/polyaniline et de métal/polymère composite ont été calculés en utilisant l'équation (V.24) (de la relation courant-tension pour les systèmes avec barrière de Schottky) à différentes températures. Ils sont donnés dans le tableau V.3.

Dipositifs des paramètres	Al/ES[BF ₄]/Ag			Al/ES[BF ₄] ⁻ PS/Ag		
	T(K)			T(K)		
	300	340	400	300	340	400
n	3,56	3,23	3,08	2,86	2,81	2,75
J ₀ (A/cm ²)	1,68.10 ⁻⁶	1,38.10 ⁻⁵	8,12.10 ⁻⁴	3,86.10 ⁻⁸	3,65.10 ⁻⁷	2,86.10 ⁻⁶
φ _b (ev)	0,97	0,95	0,83	0,92	0,90	0,86
N _d (cm ⁻³)	5,68.10 ¹⁷	6,05.10 ¹⁷	9,11.10 ¹⁷	3,56.10 ¹⁶	4,37.10 ¹⁶	5,63.10 ¹⁶
V _{bi} (V)	0,76	0,81	0,88	0,87	0,92	0,96
μ (cm ² /Vs)	5,56.10 ⁻³	2,17.10 ⁻²	3,67.10 ⁻²	3,89.10 ⁻³	1,23.10 ⁻²	1,95.10 ⁻²

Tableau V.3. Les Paramètres de jonction pour dispositif Al/ES[BF₄]/Ag et Al/ES [BF₄]⁻ PS (60 wt% ES [BF₄]⁻)/Ag obtenus à partir des caractéristiques de (J-V) et (C-V).

Les valeurs de n et J₀ à la température ambiante (300K) pour ES [BF₄]⁻ pur sont respectivement de 3,56 et de 1,68.10⁻⁶ A/cm², tandis que les valeurs de n et J₀ pour le polymère composite à la température ambiante sont 2,86 et 3,86.10⁻⁸ respectivement. L'augmentation de la température améliore les facteurs d'idéalité de ces systèmes, ce qui indique qu'ils peuvent être utilisés à une température supérieure. Les autres paramètres de jonction telle que la hauteur de barrière, et la concentration du porteur de charge sont présentés dans le tableau V.3.

V.2.5. Caractéristiques capacité-tension

Les caractéristiques capacité-tension (C-V) du métal/polymère et de métal/polymère composite ont été étudiés à des températures différentes (Figure V. 8).

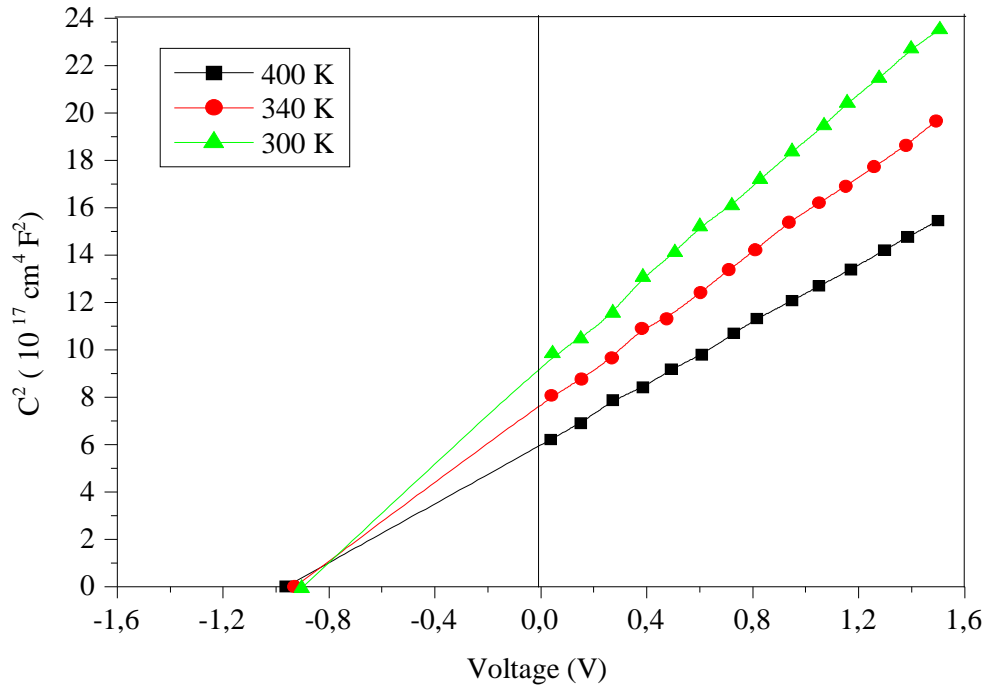


Figure V.8. Courbe (C-V) de la jonction de ES [BF₄]⁻/PS avec l'Aluminium à différentes températures.

Il a été observé que chaque jonction a une capacité spécifique en raison d'une charge d'espace dans la couche de déplétion. Elle est liée à la largeur de la région de déplétion et dépend donc de la tension de jonction [12]. Les courbes de $1/C^{1/2}$ en fonction de la tension de polarisation inverse sont linéaire, ce qui indique la formation d'une jonction de Schottky [13]. Les caractéristiques C-V à différentes températures montrent que la capacité dépend fortement de la température et de la tension de polarisation. La diminution de la capacité dépend de la diminution de la température ou de la tension.

Ces résultats montrent que la hauteur de la barrière mesurée diminue lors il y'a une augmentation de la température ainsi la concentration des porteurs de charge augmente en même temps. L'ordre de la concentration des porteurs de charge pour les ES[BF₄]⁻ pur a été de 10^{17} cm^{-3} alors que pour le composite il était de 10^{16} cm^{-3} . Ces valeurs sont comparables aux valeurs indiquées précédemment [14, 15].

V.2.6. Discussion

D'après les observations ci-dessus, il est clair que la préparation du matériau composite améliore la qualité de la diode. Ce comportement peut être expliqué sur la base de la conductivité et de la structure de ces matériaux. Ces dispositifs présentent clairement le comportement de rectification.

Ceci confirme les observations mentionnées ci-dessus en ce qui concerne la liaison entre l'anion ammonium quaternaire et l'anion BF_4^- . Dans le cas de la réduction, le cation $[\text{BMIM}]^+$ est introduit dans le polymère pour neutraliser la charge des anions qui forment des sels.

Lors de l'oxydation le cation est expulsé. La meilleure conductivité spécifique de $\text{ES}[\text{BF}_4]^-$ pourrait être expliquée par une liaison ionique et par conséquent inférieure du cation $[\text{BMIM}]^+$ et l'anion $[\text{BF}_4]^-$ par rapport à la liaison de $[\text{BMIM}]^+$ et d'autres anions.

Les conductivités électriques de $\text{ES}[\text{BF}_4]^-$ diminuent en formant les composites, cela peut être due à l'abaissement de la concentration de porteurs de charge, en concluons ainsi que plus qu'il y a une large zone d'épuisement, on aura un meilleur comportement de la jonction. Le désordre de la structure qui se trouve et l'existence des régions amorphes et cristallines dans les composites organiques peuvent être également la raison possible pour améliorer les propriétés électriques des jonctions.

Selon la théorie de la barrière de Schottky, l'emploi du métal doit être plus petit que celui d'un semi-conducteur de type p pour la formation d'un changement de la barrière à l'interface. Si les paramètres du travail étaient de l'ordre inverse, il y aura l'existence d'un contact ohmique. Le remplacement de l'aluminium à une fonction de travail de 4,2 eV par l'or (5,1 eV) en contact, donc un contact ohmique est formé. Cela indique que la fonction du travail de $\text{ES}[\text{BF}_4]^-$ et son composite à une marge entre 4,2 eV et 5,1 eV.

Les caractéristiques non linéaires de (I-V) de la jonction polymère / métal pourraient être dus à la charge d'espace de conduction limitée (SCLC), Poole-Frenkel émission ou bien émission thermoionique. La courbe non linéaire de $\log I$ en fonction de $\log V$ élimine la possibilité du processus SCLC. L'autre possibilité pour les caractéristiques non linéaire du (I-V) est limitée en émission Poole-Frenkel.

Dans ce cas, la courbe de $\ln(I/V)$ en fonction de $V^{1/2}$ doit être une ligne droite, mais la courbe du $\ln(I/V)$ en fonction de $V^{1/2}$ est également non linéaire. Ceci indique que la théorie de l'émission thermo-ionique peut être appliquée pour évaluer les paramètres de jonction.

Selon le modèle d'émission thermo-ionique [16], la relation courant-tension pour les dispositifs à barrière de Schottky est donnée par la relation ;

$$J = J_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \quad (\text{V.24})$$

Ou :

J_0 : la densité de courant de saturation; e : la charge de l'électron; n : facteur d'idéalité; k : constante de Boltzman ; T : la température absolue.

Pour J_0 , la hauteur de la barrière ϕ_b est calculée en utilisant l'équation de Richardson [17]:

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \quad (\text{V.25})$$

Ou A^* est la constante de Richardson ($120 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ pour un électron libre)

L'écart par rapport à la valeur idéale ($n = 1,22$) peut être due à la recombinaison accélérée des électrons et des trous dans la région de déplétion ou par la présence d'une couche interfaciale [18], qui introduit les états d'interface situés entre elle et l'interface de semi-conducteurs. Il est clair à partir de l'observation ci-dessus que le facteur d'idéalité diminue à mesure que la température augmente, ce qui montre la plus faible probabilité de recombinaison des électrons avec des trous dans la région de déplétion à la suite de cela, le courant augmente.

es taux de rectification ($R_R = I_{\text{direct}} / I_{\text{inverse}}$) pour les ES $[\text{BF}_4]^-$ pur et son composite étaient de 38,5 et de 32,7 à 1,0 volts, respectivement. La valeur correspondante du rapport de rectification confirme que les composites peuvent être utilisés dans la fabrication des diodes Schottky- ayant les mêmes propriétés que les polymères purs. Il est intéressant de noter que la nouvelle augmentation du polystyrène dans les composites augmente les facteurs d'idéalité et diminue les taux de rectification (par exemple, $n = 5,88$ et $R_R = 4,6$ à 30% en poids de ES $[\text{BF}_4]^-$), ce qui peut être dû à micro hétérogénéité des films contenant un excès de polymères isolants. Par conséquent, il en résulte une relation Mott-Schottky :

$$1/C^2 = \frac{2[V_{\text{bi}} - V - kT/q]}{q\epsilon_0\epsilon_s A^2 N_d} \quad (\text{V.26})$$

où C est la capacité de la diode, V_{bi} est la tension, ϵ_s est la constante diélectrique relative polymère, ϵ_0 est la permittivité dans le vide, V est la tension appliquée, q est de la charge, A est la surface active de la diode, kT/q est la tension thermique à 300 K et N_d est la concentration de porteurs de charge. La concentration des porteurs de charge peut être

déterminée à partir de la pente de $1 / C^2$ en fonction de V . La tension V_{bi} peut être estimée à partir de l'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation.

La mobilité μ des porteurs peut être déterminée à partir de l'expression de la conductivité $\nu = N_d e \mu$ avec l'hypothèse que tous les porteurs ionisés prennent une partie de la conductivité. Les concentrations des porteurs de charge et la mobilité de ces porteurs augmente avec l'augmentation de la température, ces résultats suggèrent que le processus tunnel peut être tout aussi important dans ces dispositifs que le processus d'émission thermoionique [19].

V.2.7. Conclusion

Polyaniline (ES [BF₄]) a été synthétisée en utilisant le liquide ionique [BMIM]⁺ [BF₄]⁻ comme solvant et dopant. En particulier, la synthèse peut être réalisée par simple addition de [BMIM]⁺ [BF₄]⁻ à l'aniline monomère. Le composite de ES [BF₄] avec du polystyrène (60% ES [BF₄] en poids) a été préparé en dissolvant la quantité requise d'ES [BF₄] et de polystyrène dans du chloroforme séparément et en les mélangeant ensemble. Un composite de la polyaniline (ES [BF₄]) polystyrène a été choisi en tant que polymère semi-conducteur.

La barrière de la diode Schottky de polyaniline (ES [BF₄]⁻) et de polyaniline composite (ES [BF₄]⁻) avec du polystyrène a été créée en utilisant de l'aluminium en tant que contacts de Schottky et argent comme contact ohmique. Les différents paramètres, par exemple: le courant de saturation, les facteurs de l'idéalité, concentration de porteurs charges, de tension intégrée, hauteur de la barrière, ont été calculés. Il a été observé que les matériaux composites ont une meilleure résistance mécanique aussi bien qu'une meilleure qualité de la diode par rapport à celles du polymère pure.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, et R. D. Rogers, « Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 10, p. 3596–3604, 2000.
- [2] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, et R. D. Rogers, « Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation », *Green chemistry*, vol. 3, n° 4, p. 156–164, 2001.
- [3] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, et R. D. Rogers, « Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : synthesis, characterization, and extraction studies », *Environmental science & technology*, vol. 36, n° 11, p. 2523–2529, 2002.
- [4] A. Ouadi, B. Gadenne, P. Hesemann, J. J. Moreau, I. Billard, C. Gaillard, S. Mekki, et G. Moutiers, « Task-specific ionic liquids bearing 2-hydroxybenzylamine units: Synthesis and Americium-extraction studies », *Chemistry-A European Journal*, vol. 12, n° 11, p. 3074–3081, 2006.
- [5] N. Papaiconomou, J.-M. Lee, J. Salminen, M. Von Stosch, et J. M. Prausnitz, « Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 15, p. 5080–5086, 2007.
- [6] L. F. Larkworthy, J. M. Murphy, et D. J. Phillips, « Metal complexes of o-aminobenzenethiol », *Inorganic Chemistry*, vol. 7, n° 7, p. 1436–1443, 1968.
- [7] K. Shimojo et M. Goto, « Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids containing calixarenes », *Analytical chemistry*, vol. 76, n° 17, p. 5039–5044, 2004.
- [8] M. L. Dietz et J. A. Dzielawa, « Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the ‘greenness’ of ionic liquids as diluents in liquid–liquid extraction », *Chemical Communications*, n° 20, p. 2124–2125, 2001.
- [9] A. Benabdellah, E.-H. Belarbi, H. Ilikti, M. Hatti, et B. Fettouhi, « Electrical Properties of PANI/Chalcogenide Junctions Doped with Ionic Liquids Anions », *Tenside Surfactants Detergents*, vol. 49, n° 3, p. 241–246, 2012.
- [10] D. Kumar et R. C. Sharma, « Advances in conductive polymers », *European Polymer Journal*, vol. 34, n° 8, p. 1053–1060, 1998.

-
- [11] R. Singh, D. N. Srivastava, et R. A. Singh, « Schottky diodes based on some semiconducting polymers », *Synthetic metals*, vol. 121, n° 1- 3, p. 1439–1440, 2001.
- [12] G. J. Ashwell, « Photochromic and non-linear optical properties of C₁₆ H₃₃ P₃CNQ and C₁₆ H₃₃ Q₃CNQ Langmuir-Blodgett films », *Thin Solid Films*, vol. 186, n° 1, p. 155–165, 1990.
- [13] V. Saxena et K. S. V. Santhanam, « Junction properties of Schottky diode with chemically prepared copolymer having hexylthiophene and cyclohexylthiophene units », *Current Applied Physics*, vol. 3, n° 2, p. 227–233, 2003.
- [14] A. Samanta, « Electron Donor-Acceptor Molecules: Photophysics and Applications », *Proceedings-Indian National Science Academy Part A*, vol. 69, n° 1, p. 95–108, 2003.
- [15] R. Singh et A. K. Narula, « Junction properties of aluminum/polypyrrole (polypyrrole derivatives) Schottky diodes », *Applied physics letters*, vol. 71, n° 19, p. 2845–2847, 1997.
- [16] S. C. K. Misra, R. Bhattacharya, et R. Angelucci, « Integrated polymer thin film macroporous silicon microsystems. », *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 81, n° 5, p. 563, 2013.
- [17] H. Tomozawa, D. Braun, S. Phillips, A. J. Heeger, et H. Kroemer, « Metal-polymer Schottky barriers on cast films of soluble poly (3-alkylthiophenes) », *Synthetic metals*, vol. 22, n° 1, p. 63–69, 1987.
- [18] V. Reymond, Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃ : optimisation des propriétés diélectriques. *Matériaux, Université Sciences et Technologies. Bordeaux I*, p. 143-148, 2004.
- [19] G. J. Ashwell, W. D. Tyrrell et A. J. Whittam, « Molecular rectification: Self-assembled monolayers in which donor-(π -bridge)-acceptor moieties are centrally located and symmetrically coupled to both gold electrodes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 22, p. 7102–7110, 2004.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'utilisation de deux liquides ioniques à base du cation imidazolium et des anions $(\text{BF}_4)^-$ et $(\text{PF}_6)^-$ dans deux applications différentes : d'une part dans la dépollution d'une eau polluée par des métaux lourds en utilisant un extractant performant, le N-Salicylideneaniline qui est susceptible d'extraire les métaux avec un excellent rendement dans un milieu liquide ionique, et d'autre part d'utiliser un liquide ionique comme solvant et dopant par une simple réaction de polymérisation de l'aniline pour former la polyaniline. Cette dernière a été utilisée dans la conception d'une barrière de Schottky d'une diode composée de la polyaniline (ES $[\text{BF}_4]^-$) et de la polyaniline composite (ES $[\text{BF}_4]^-$) contenant du polystyrène en utilisant de l'aluminium en tant que contact de Schottky et l'argent comme contact ohmique.

A propos de la première application et pour avoir un mécanisme d'extraction efficace, la capacité sélective de l'extractant, le N-Salicylideneaniline associé au 1-butyl 3-méthylimidazolium hexafluorophosphate a permis d'exploiter la technique d'extraction liquide-liquide et de mettre en évidence la performance du choix du liquide ionique comme milieu d'extraction. L'étude expérimentale menée a tenu compte des différents facteurs qui peuvent influencer l'extraction liquide-liquide des métaux à savoir le pH du milieu, la concentration du ligand et le temps d'extraction. Les résultats trouvés ont montré que le pH a une influence importante sur le rendement d'extraction. Ce dernier augmente avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse contenant les métaux étudiés. L'augmentation de la concentration molaire du ligand en phase organique conduit à une meilleure efficacité de l'extraction. Une extraction optimale est obtenue pour une concentration moyenne de $1,5 \cdot 10^{-2}$ M du ligand.

Sachant que le facteur temps est important dans une expérience d'extraction, celle-ci a été réalisée en gardant les mêmes conditions de pH et de concentration du ligand en faisant varier le temps de contact entre la phase aqueuse contenant le polluant et la phase organique qui contient le liquide ionique et l'extractant. Les résultats obtenus nous indiquent que le taux d'extraction atteint son maximum après une heure de contact des deux phases. Le mécanisme d'échange d'ions a donné une stœchiométrie de 1:2 du complexe formé en tenant compte des constantes d'extraction qui étaient de $0,61 \cdot 10^8$ pour le Ni^{2+} ; $0,46 \cdot 10^7$ pour Co^{2+} ; $1,89 \cdot 10^8$ pour le Cu^{2+} et $0,41 \cdot 10^4$ pour le Pb^{2+} .

Concernant la deuxième application, Les différents paramètres tels que le courant de saturation, le facteur d'idéalité, la concentration de porteurs de chargeurs, la tension intégrée, la hauteur de la barrière ont été calculés.

Conclusion générale

Il a été observé que le semi-conducteur organique obtenu a une meilleure résistance mécanique ainsi qu'une meilleure qualité de la diode par rapport à celles conçues à partir du polymère pure.

Cela est confirmé par les caractéristiques I-V ainsi que par les voltammogrammes obtenus. On peut conclure donc que les polymères conducteurs dopés par des liquides ioniques présentent une nette amélioration de leurs propriétés par rapport à ceux dopés par d'autres types de solvants.

L'ensemble des travaux exposés dans cette thèse contribuent à mettre en évidence les potentialités importantes des liquides ioniques et leurs applications dans le domaine de séparation et de l'électrochimie.

Annexes

Appareillage d'analyse

■ Les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER Avance 250 et 400 dont la résonance protonique est de 250 MHz et pour le phosphore et fluor sont de 400 MHz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3), l'eau lourde (D_2O), ou le diméthylsulfoxyde deutéré ($\text{DMSO } d_6$). Le tétraméthylsilane (TMS) est pris comme référence interne. Les signaux sont caractérisés par les abréviations suivantes :

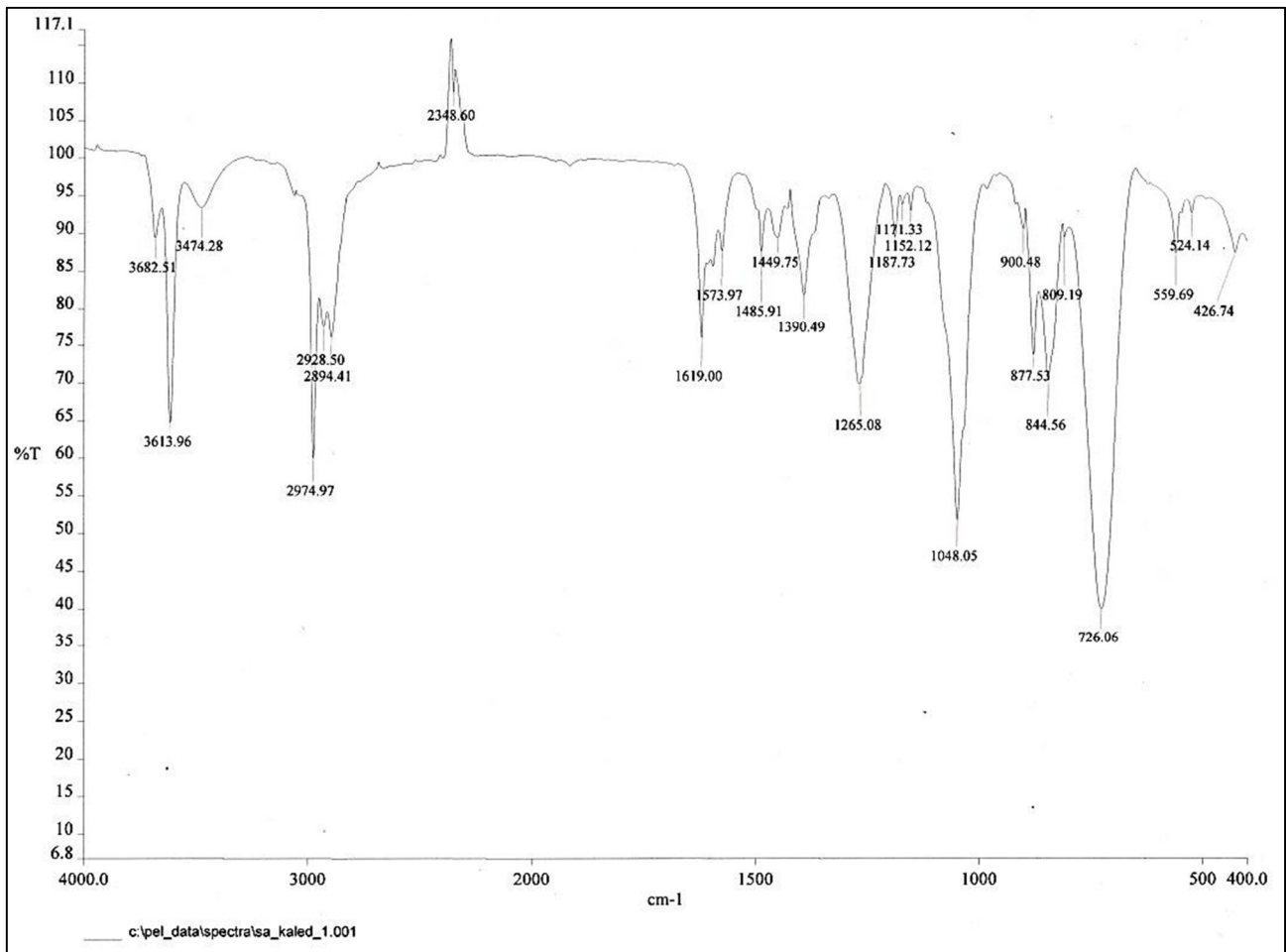
s : singulet , q : quintuplet, d : doublet, m : multiplet, t : triplet,

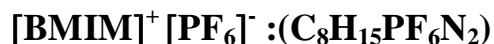
■ Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER. Ce spectromètre est équipé d'un cristal de sélénure de zinc (ZnSe) qui permet d'analyser un échantillon de toute forme (solide, poudre, pâte, gel et liquide) sans préparation particulière et de manière non destructive.

■ Les analyses élémentaires ont été confiées au niveau de laboratoire de l'ingénierie moléculaire et biochimie pharmacologique LIMBP à l'université de lorraine à Metz (France).

Annexes

3. Infrarouge (IR)



Annexes 02**1-Butyl-3-Methylimidazolium hexafluorophosphate:**1. Analyse élémentaire

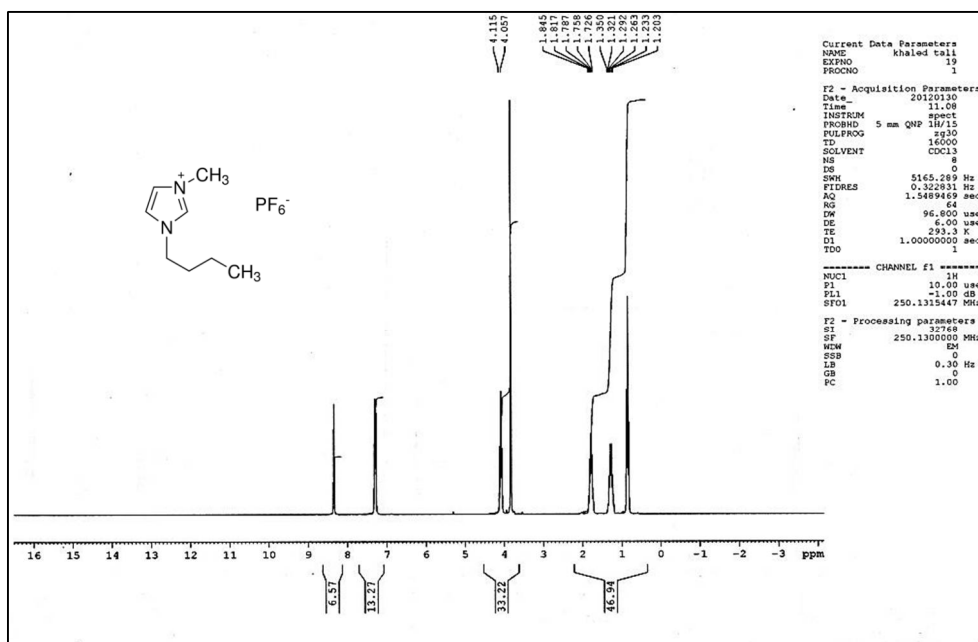
Eager 300 Report

Page : 1 Sample : fk [BMIM]⁺[PF₆]⁻ (03_02_12_[BMIM]⁺[PF₆]⁻_002)
 Method Name : NCHS
 Method File : C:\..\Thermo\Eager 300 for EA1112\System defined methods \N C
 Chromatogram : 03_02_12_[BMIM]⁺[PF₆]⁻_002
 Operator ID : Company Name : ThermoFinnigan
 Analysed : 03/02/2012 15:42 Printed : 03/02/2012 15:50
 Sample ID : fk [BMIM]⁺[PF₆]⁻ (# 26)
 Instrument N. : chns
 Analysis Type : UnkNown (Area) Sample weight: .284,18

Calib. method :Using 'Least Squares to Linear fit '

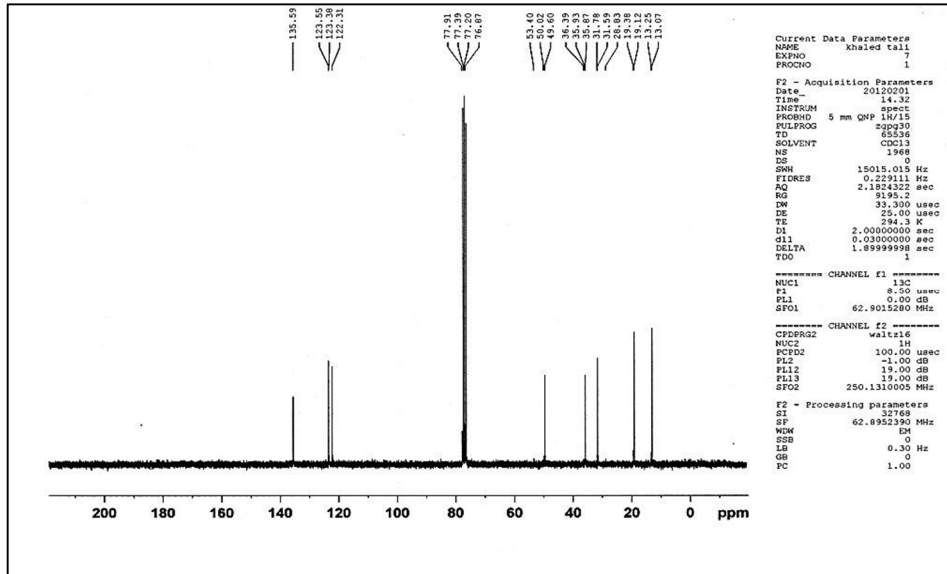
!!! Warning missing one or more peaks.

Element Name	Théorie	Ret.Time	Area	BC	Area ratio	K factor
Nitrogen	9.86	9.9896	57	175729 RS	8.013390	
Carbon	33.81	33.7790	79	1408185 RS	1.000000	
Hydrogen	5.32	5.9150	224	764691 RS	1.841510	

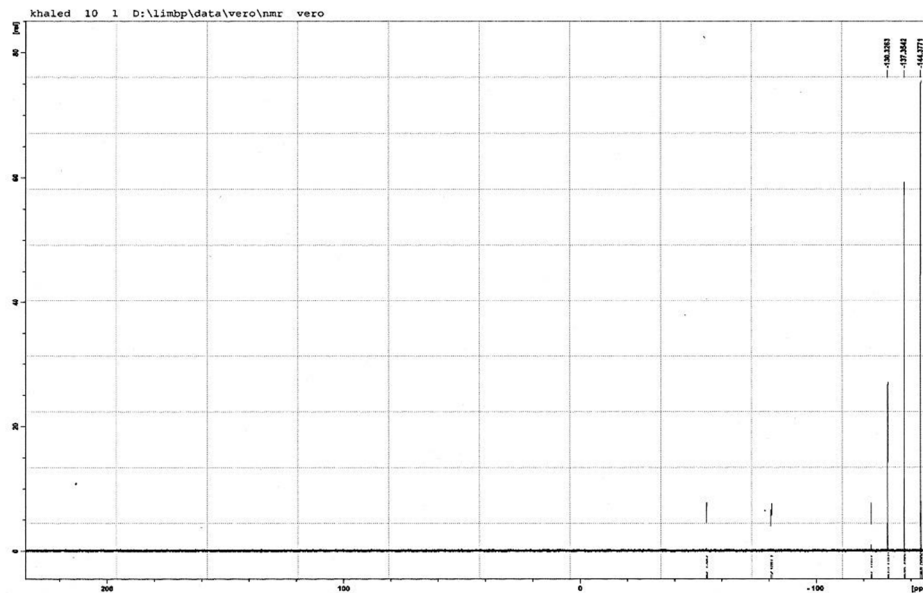
2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)RMN ¹H

Annexes

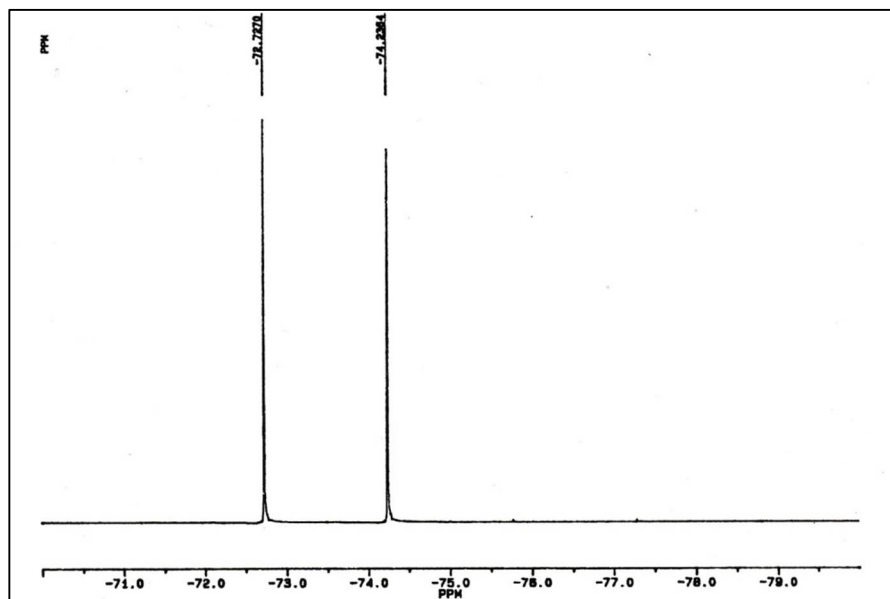
RMN ¹³C



³¹P

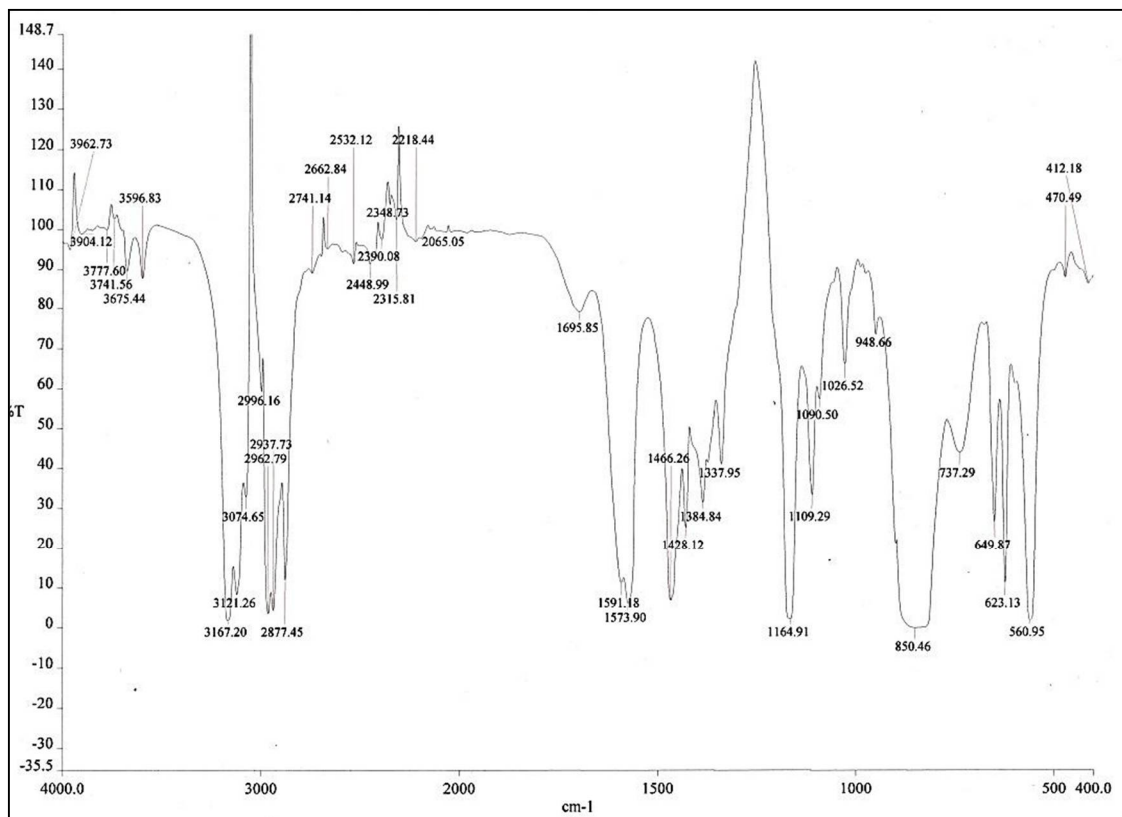


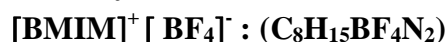
¹⁹F



Annexes

3. Infrarouge (IR)



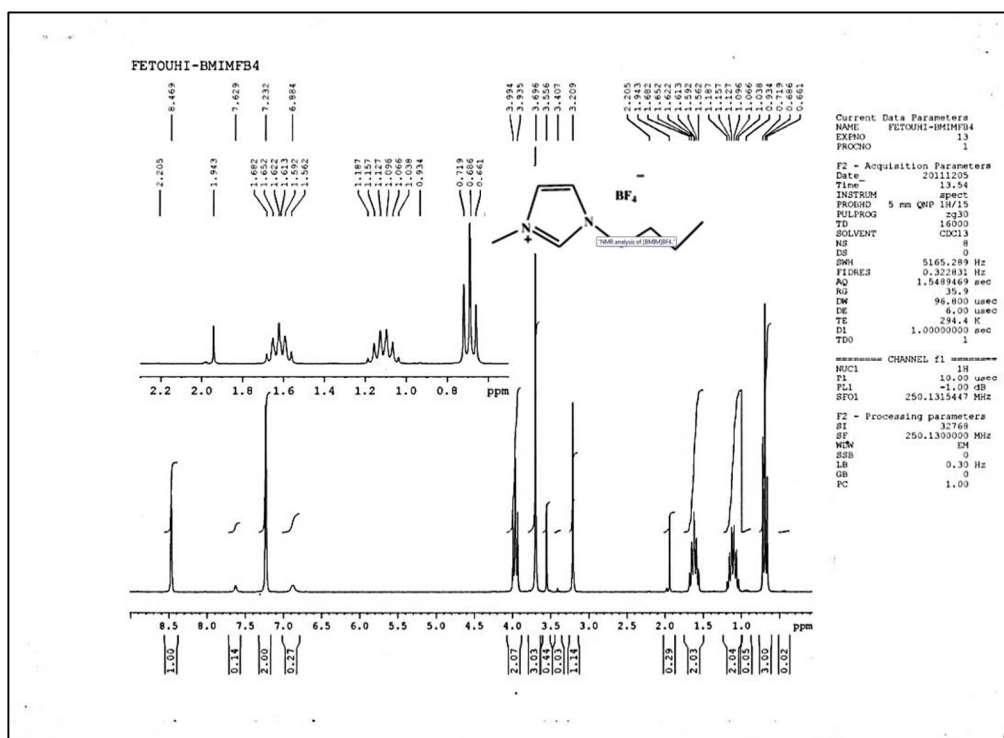
Annexe 03**1-Butyl-3-Methylimidazolium tetrafluoroborate**Eager 300 Report

Page: 1 Sample : fk [BMIM]⁺[BF₄]⁻ (06_02_12_002)
 Method Name : NCHS
 Method File : C:\...\Thermo\Eager 300 for EA1112\System defined methods \ N C
 Chromatogram : 06_02_12_ [BMIM]⁺[BF₄]⁻_002
 Operator ID : Company Name : ThermoFnnigan
 Analysed : 06/02/2012 10:20 Printed : 06/02/2012 10:20
 Sample ID : fk [BMIM]⁺[BF₄]⁻ (# 26)
 Instrument N. : chns
 Analysis Type : UnkNown (Area) Sample weight: . 226,02

Calib. method :Using 'Least Squares to Linear fit '

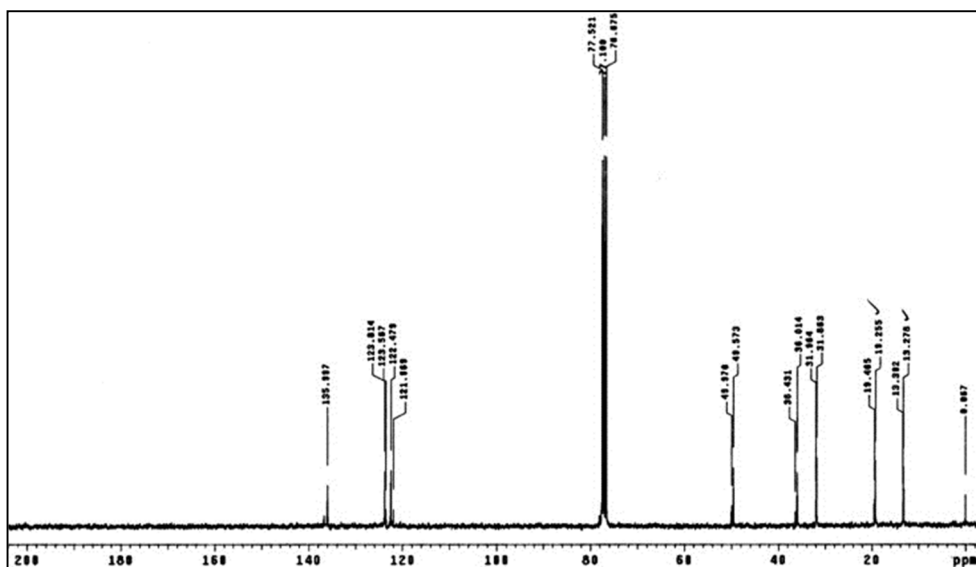
!!! Warning missing one or more peaks.

Element Name	Théorie	Ret.Time	Area	BC	Area ratio	K factor
Nitrogen	9.76	9.8412	57	175729	RS	8.013390
Carbon	33.32	33.0578	79	1408185	RS	1.000000
Hydrogen	5.13	5.7236	224	764691	RS	1.841510

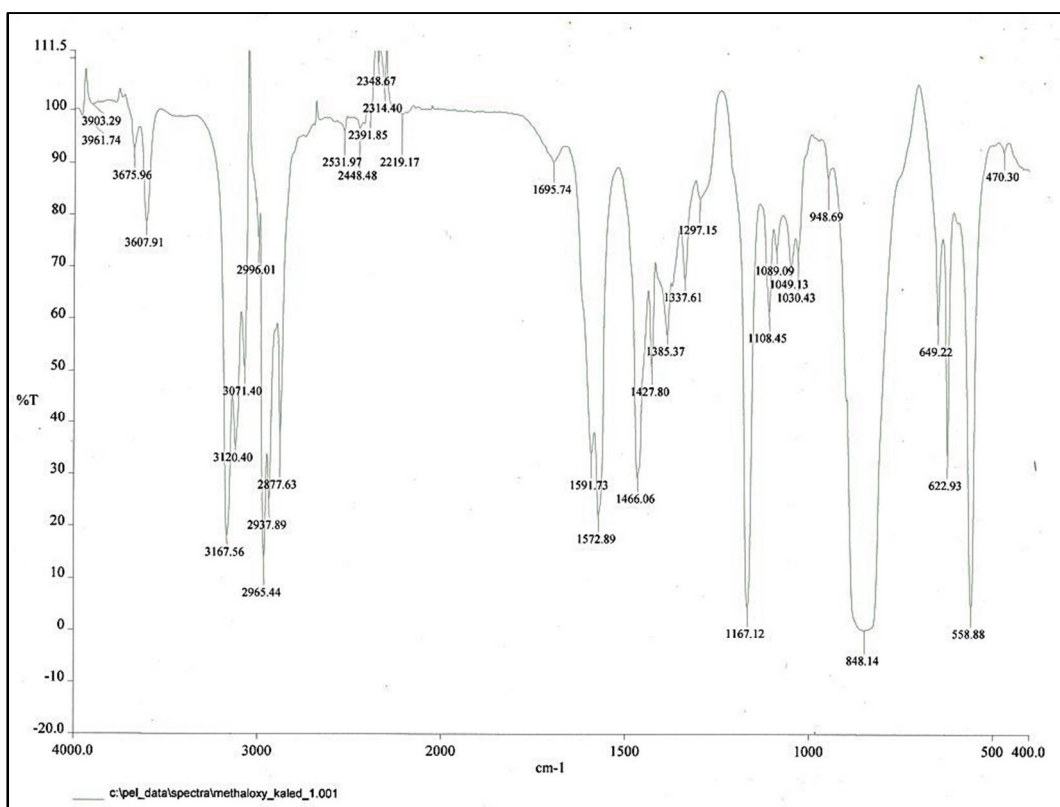
2.Résonance magnétique nucléaire (RMN)RMN ¹H

Annexes

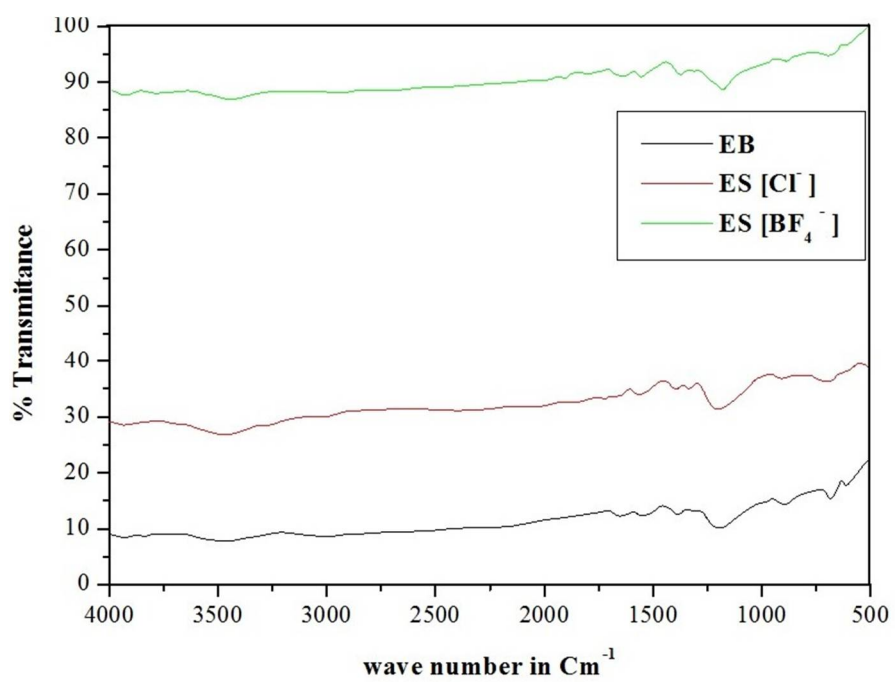
RMN ¹³C



3. Infrarouge (IR)



4 Spectre Raman



Annexe 04

Courbes d'étalonnages

Spectrométrie d'absorption atomique

Principe :

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres.

L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

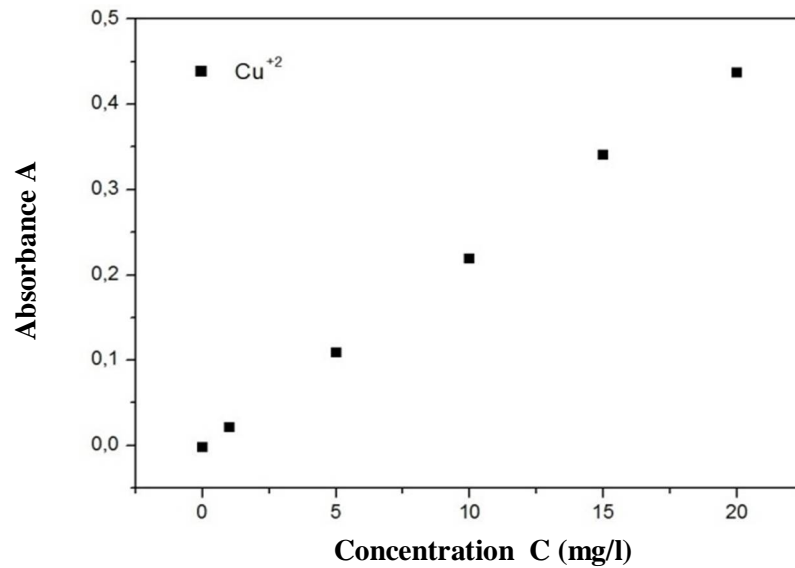
Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

Dans notre étude les quatre métaux avec leurs différentes longueurs d'ondes ont été dosés par spectrophométrie d'absorption atomique à l'aide d'une flamme air acétylène oxydante en utilisant des lampes à cathode creuse.

Annexes

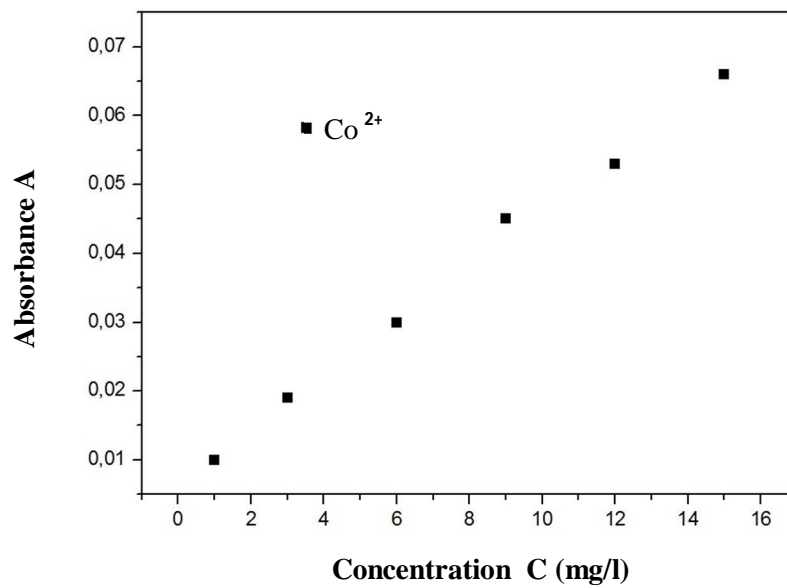
1-Le cuivre : [1ppm – 20 ppm]

Concentration C (mg/l)	0	1	5	10	15	20
Absorbance (A)	-0,002	0,021	0,109	0,219	0,341	0,437



2- Le cobalt : [0,05 ppm- 15 ppm]

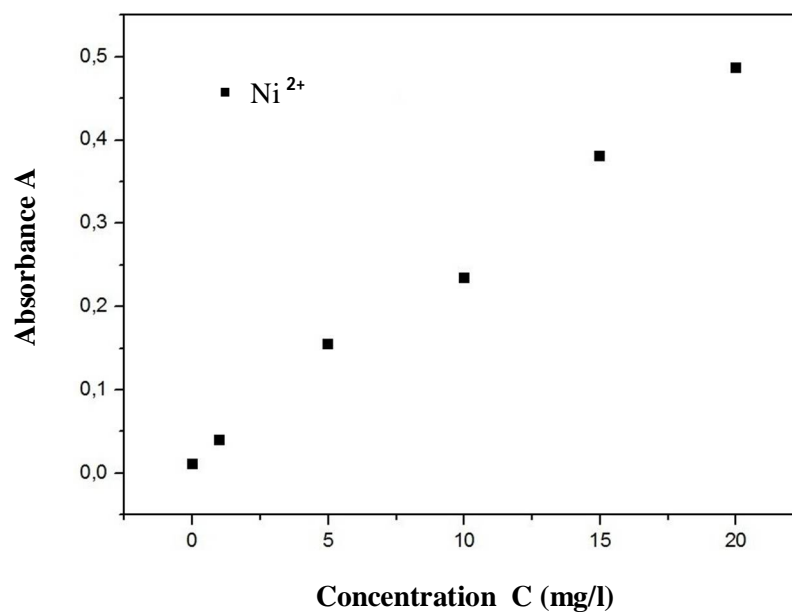
Concentration C (mg/l)	1	3	6	9	12	15
Absorbance (A)	0,01	0,019	0,03	0,045	0,053	0,066



Annexes

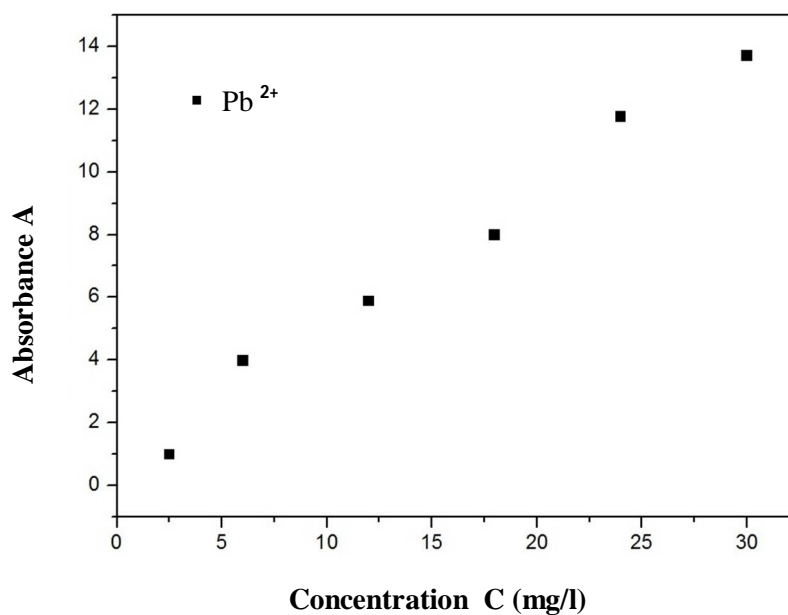
3- Le Nickel : [1 ppm- 100 ppm]

Concentration C (mg/l)	1	25	50	75	100
Absorbance (A)	0,01	0,133	0,257	0,365	0,468



4- Le Plomb : [2,5 ppm- 30 ppm]

Concentration C (mg/l)	2,5	6	12	18	24	30
Absorbance (A)	0,099	0,398	0,587	0,799	1,176	1,370





Extraction of the heavy metals from the aqueous phase in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by N-salicylideneaniline

B. Fetouhi^{1,2}, H. Belarbi^{1*}, A. Benabdellah¹, S. Kasmi-Mir^{1,2}, G. Kirsch³

¹Synthesis and Catalysis Laboratory LSCT, Univ Tيارت 14000, Algeria

²Laboratory of Chemistry of Natural Substances and Biomolecules, Faculty of Science, Saad Dahlab University Blida 1, 9000 Blida Algeria

³Laboratory of Biochemistry and pharmacological Molecular engineering, University of Lorraine, 57070 Metz, France

Received 14 May 2014, Revised 6 February 2016, Accepted 8 February 2016

*For correspondence: E-mail: belarbi.Hb@gmail.com, Phone : +213662355821

Abstract

The extraction behavior of heavy metals in aqueous phase by using the N-Salicylideneaniline (SA) extractant in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate was studied in room temperature. The extractant SA and the ionic liquid used were synthesized and characterized by the different methods of analysis like IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and elementary analysis. The extraction mechanism of different metals with surfactant SA was studied by varying the experimental parameters, such as pH and concentration of ligand. The results showed that the pH of aqueous medium had a great effect on the efficiency of the process and on the percentage of extraction. The optimum pH for Ni²⁺, Co²⁺ and Pb²⁺ was 4, 5 and 6 respectively, but the extraction process observed for Cu²⁺ was independent from the pH of solution. Using two different non-aqueous medium with the ligand to extract these metals under the same conditions shows that the extraction efficiency is higher in the ionic liquid than in the chloroform. The association constants of complexes formed in ionic liquid for different metals are 2.74 10⁷ for Ni²⁺, 2.29 10⁶ for Co²⁺ and 2.08 10³ for Pb²⁺. The stoichiometries of complexes between Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ and the ligand were 1:2 for all metals used.

Keywords: Liquid-liquid extraction, ionic liquid, N-salicylideneaniline, metal ions extraction

1. Introduction

The main objective of chemistry lies on research, discovery and exploitation of environmental appropriate methods. Today the new chemistry should aim at prevention; it must design and implement clean and safe processes, using less expensive raw materials and reducing the generation of wastes such as heavy metals. Liquid-liquid extraction has often been a good choice technique to separate heavy metals from industrial wastewater and in the development of separation process [1]. One of the biggest problems for traditional solvent extraction is employing organic solvent, which evaporates into the atmosphere with detrimental effect on the environment and human health [2]. The main focus of interest is the replacement of these often toxic volatile organic solvents, which are used extensively today. Among the various alternative considered strategies is the possibility of the use of ionic liquids. In recent years, ionic liquids have attracted much attention in different areas of chemistry due to their new chemical and physical properties [3, 4]. ILs has shown significant promise as media for organic synthesis and biphasic catalysis [5-12], extraction [13-18] and industrial processes [19]. The possible application of ionic liquid for liquid-liquid extraction of metals from wastewater based on combination with chelating agent is an important part when used in coupling with organic solvent to extract metals ions from water and are capable of metal and extraction with the final step in the extraction procedure

that is referred to as the partition between the two phases [20]. The following are some examples of liquid-liquid extraction of metal ions from various solutions via ILs [21- 24]. The efficiency of extraction and selectivity can be affected by size of the chelate ring and type of its donor atoms, oxidation state and size of the metal ion, and pH of the solvent system [25]. In this work, the famous ligand N-salicylideneaniline in metal ion extraction was used in combination with ILs for the extraction Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} by varying several parameters that can influence the extraction efficiency.

2. Materials and methods

2.1. Apparatus

A flame atomic absorption spectrometer (FAAS) model analyst Perkin Elmer (spectro AA 55B) was used for the determination of metal concentration using an air-acetylene flame. The pH values were measured by pHmeter (Tacussel model CPH 230 I). NMR spectra of ionic liquid and ligand were obtained in CDCl_3 , ^1H NMR (250 MHz), ^{31}P and ^{19}F (400 MHz) were recorded on a nuclear magnetic resonance spectrometer NMR model Bruker AC 250 and 400. Thermo scientific flash 2000, organic elemental analysis was used for identifying ionic liquid and extractant. Infrared spectra were recorded on a Fourier transform infrared spectrometer model Perkin Elmer (BX FT-IR). Heathrow scientific agitation HAS shaker was used for mixing.

2.2. Reagents and Materials

All reagents synthesis of IL including 1-méthylimidazole (99%), 1-chlorobutane (99%), and hexafluorophosphoric acid (60 wt% solution in water) were obtained from Acros Organics (Geel, Belgium). 1-methylimidazole, 1-chlorobutane and all solvents were distilled before use [26].

The ligand N-salicylideneaniline (SA)(Fig. 1) was synthesized according to the general condensation procedure [27].

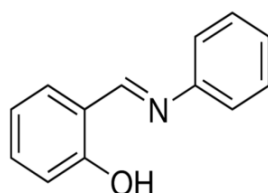


Figure 1. N-Salicylideneaniline

The product was recrystallized from ethanol to give yellow powder with a yield 90% and m.p of 49.5- 50 °C (lit. 51°C) [28]. The purity was checked by elemental analysis, IR and ^1H NMR analytical. For $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$: C 79.19, H 5.57, N 7.12. Found: C 79.25, H 5.55, N 7.18. IR (KBr) δ 3440, 1613, 1480, 1395, 1277, 1031, 977, 894, 750 cm^{-1} . Spectral data for SA ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 13.55 (s, 1H, OH), 8.65 (s, 1H, C (H) =N), 6.8-7.5 (m, 11H, ArH).

2.3. Synthesis of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

The structure of ionic liquid (Fig. 2), was confirmed by using ^1H , ^{19}F and ^{31}P NMR. The synthesis was based on the anion exchange from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIM, Cl) and HPF_6 acid. The ionic liquid was synthesized [29-32], purified and dried [33, 34]. The spectral data for (BMIM, PF_6): ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.93 (t,3H), 1.35 (q,2H), 1.90 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 4.32 (t, 3H), 7.66 (d, 2H), 8.88 (s, 1H); ^{13}C NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 137.02, 124.38, 123.00, 49.85, 36.20, 32.30, 19.58, 13.30. ^{31}P NMR (CDCl_3) δ ppm: - 144.20 (septet, PF_6^-); ^{19}F NMR (CDCl_3) δ ppm: -70.95, -72.85 (d, PF_6^-). Elemental analysis of IL found: C: 33.77; H: 5.91; N: 9.98; F: 40.10; P: 10.72.

2.4. Liquid-liquid extraction of metal ions in ionic liquid(IL) or chloroform

Different parameters are taken into consideration in the extraction of metals at room temperature indicating the concentration of ligand used, pH of solution and extraction time. All experiments were performed in duplicate.

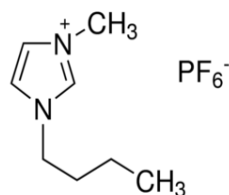


Figure 2. Structure of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

Extraction of metals was conducted with 3ml of metal solution concentration 30 mg/l and 1 ml ionic liquid containing the ligand 30mg. An optimal extraction time for different metals shaken was 120 min for Ni(NO₃)₂, 30 min for Co(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂ and Cu(NO₃)₂. They were stirred in a shaker and then centrifuged to separate two phases. The aqueous phase recovered and the concentration of each metal was measured by the use of atomic absorption spectrophotometer. The extraction efficiency and the distribution coefficient of metal ions were calculated by using Eq (1) and Eq (2) respectively.

$$\%E = \frac{(C_i)_{aq} - (C_f)_{aq}}{(C_i)_{aq}} \times 100 \quad (1)$$

$$D = \frac{(C_i)_{aq} - (C_f)_{aq}}{(C_f)_{aq}} \times \frac{\text{volume of aqueous phase}}{\text{volume of IL phase}} \quad (2)$$

Where (C_i)_{aq} and (C_f)_{aq} represent the initial and final concentrations of metal ion in the aqueous phase, respectively

3. Results and discussion

The effect of several experimental parameters (pH, extractant concentration and extraction time) was investigated in order to find optimal operation conditions.

3.1. Effect of pH on metal extraction

pH was the first parameter evaluated on the extraction of different metal ions. Thus in this study, the extractions of metals which were performed at different pH solution. The extraction percentage of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ exceeds 80% when the pH = 3, or simply for Pb²⁺ is less than this value at the same pH. From pH= 4 the extraction percentage is almost 100% for Cu²⁺ and Ni²⁺ and a little less for the Co²⁺ but for Pb²⁺ there is a dramatic increase from pH value and it can reach 90% at pH = 6. This means that the acidic medium does not have a remarkable percentage of extraction and this is confirmed by the existence of protons provided by HNO₃, the deprotonation of the ligand to form the complex or the decomposition of PF₆⁻, releasing HF in the presence of nitric acid or water in ionic liquid [35,36] and all this is confirmed by the equation (5) which indicates that the extraction of metals depends on the pH. Figure 3 shows the comparison of extraction of metal ions from aqueous phase into ionic liquid and into chloroform as a function of pH. Relying on the observations and the results, it is shown that the ionic liquid is better for metal extraction than chloroform. All this is confirmed by other results in the literature [13,15,17]. The most important remark that can be distinguished from this figure is that the extraction of the three metals Co²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ depends on the pH (5, 4 and, 6 respectively) but for Cu²⁺ already at pH = 3, the extraction rate is very high, so the extraction process is quite independent from pH and more at the ionic liquid phase we noticed the existence and the formation of a complex of a dark brown color. The complex might be the result of oxidation of the ligand by Cu²⁺ ion to form complex electron transfer as reported by Larkworthy et al [37]. The extraction of Cu²⁺ was performed according to the hypothesis that Cu²⁺ is reduced to Cu⁺ during extraction. The color of the ionic liquid after extraction confirmed this assumption and the extraction between Cu²⁺ and Cu⁺ is not the same since the second depends on pH.

3.2. Effect of extractant concentration

The optimization of the extractant concentration is necessary to design the optimum extraction process and quick recovery of the metal. To achieve this aim, a series of experiments were performed in 3 ml of metal

solution containing 3 ppm in 100 μ l ionic liquid and various concentrations of extractant N-salicylideneaniline, over the range of 0.210^{-2} mM/L to 310^{-2} mM/L were subjected to the extraction process under pH = 4 and room temperature.

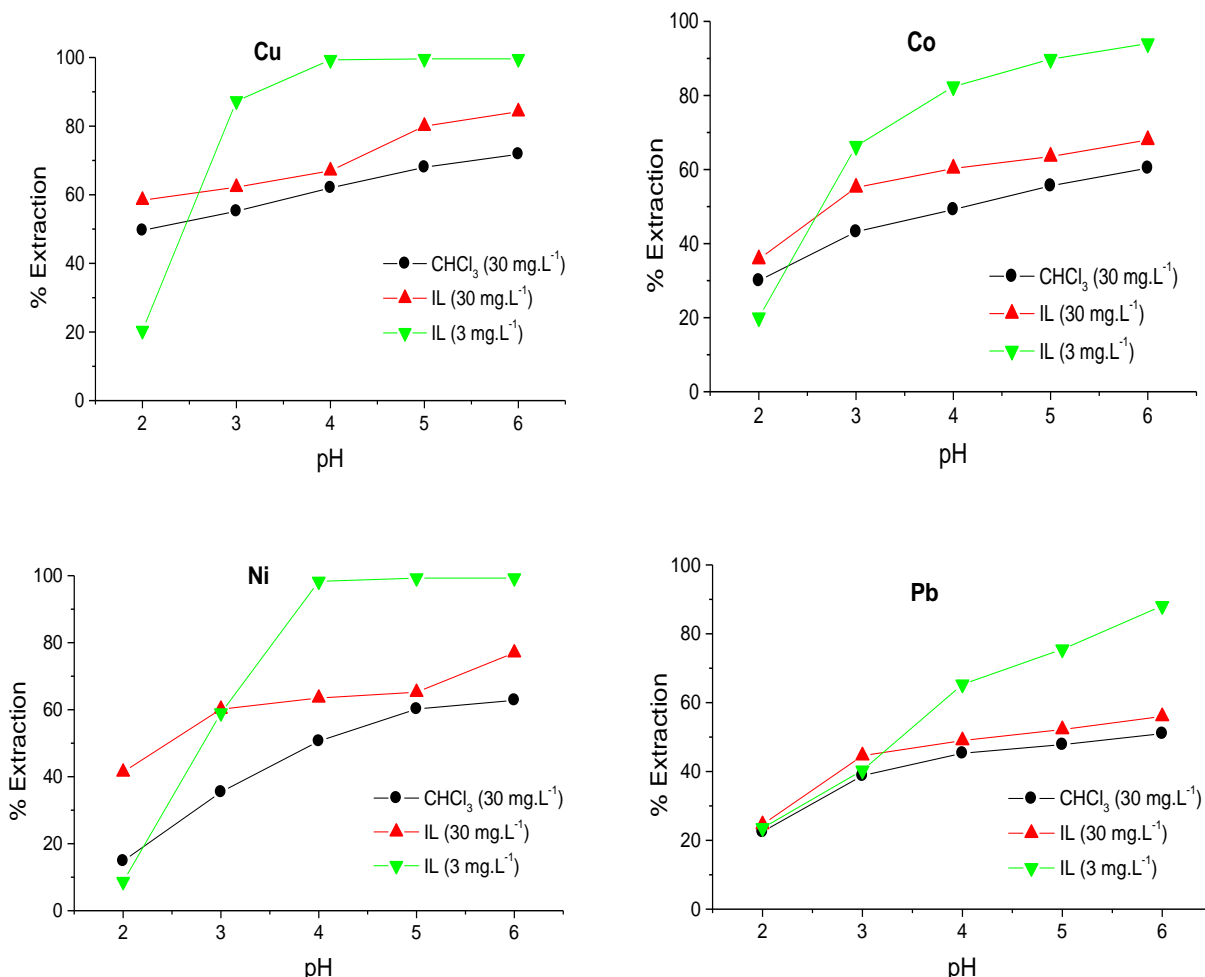


Figure 3: Effect of pH on the extraction of Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ in different solvents: ionic liquid (3 mg.L⁻¹), ionic liquid (30 mg.L⁻¹) and chloroform (CHCl₃) (30 mg.L⁻¹) ([L] = 1.510^{-2} mM, 25°C).

The results are shown in (Fig.4) it is shown that the extraction's percentage of different metal ions increases with the increasing of ligand's concentration. At an extractant concentration higher than 110^{-2} mM/L the extraction percentage and efficiency showed insignificant changes. The concentration of the extractant (SA) that provides the highest extraction and efficiency 100% with a small amount of extractant and complete extraction is about 1.510^{-2} mM/L. Thus, this concentration was used in subsequent experiments.

3.3. Effect of extraction time on extraction efficiency

The extraction efficiency is a function of time which differs from one metal to another, the comparison of the four metals after an hour of contact between the two phases gives a slight increase for Ni²⁺, Co²⁺ and Pb²⁺ contrary to Cu²⁺ were was a decrease, nevertheless, after 30 minutes, this metal's extraction rate is high compared to the three other metals, this can be explained by the dissolution of the copper complex in the aqueous phase. By contrast, the extraction efficiency of Pb²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ was up to one hour of contact, this means that complex formation reached its maximum efficiency, but after that time, the three metals have a slight decrease may be due to some degradation of the complex (Fig. 5).

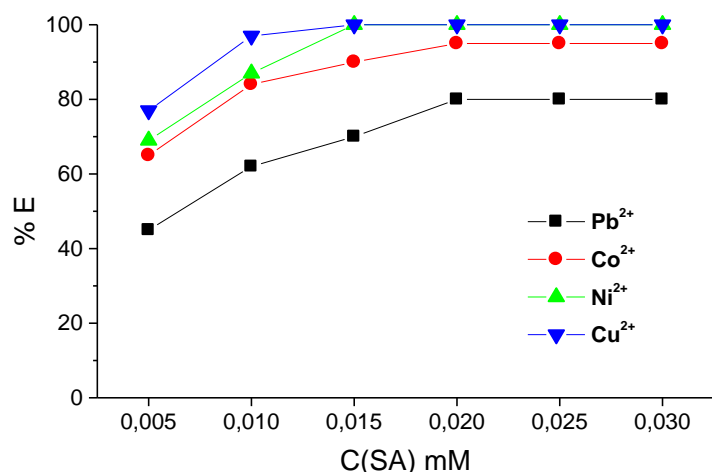


Figure 4: Plots of the extracted ratios (E %) for Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ at 0.1 M HNO₃ as function SA concentration.

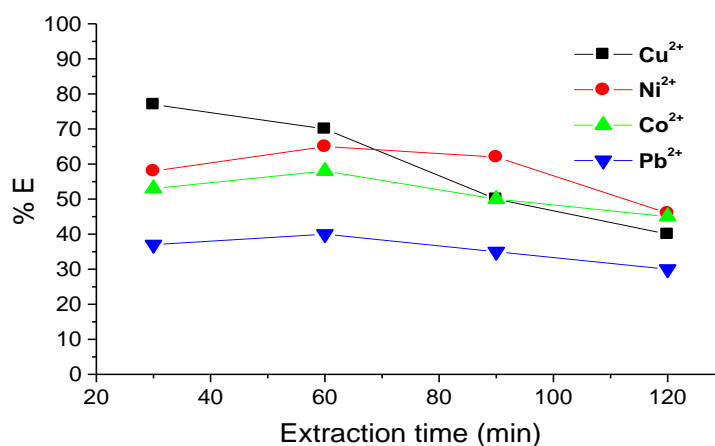


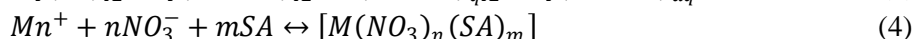
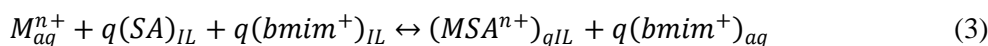
Figure 5: Effect of extraction time on metal ion extraction ($[L]_{IL} = 30$ mg, $[M] = 30$ mg, 3ml, pH 4)

3.4. Extraction mechanism, Stoichiometry of the extracted species and association constants in ILs

The phenomenon of mechanism extraction always makes the study of the used parameters and the reaction molecules to give an extraction capacity of metals in a high affinity and to achieve this, it is necessary to consider all species in the different environments. Before were known the ionic liquids, the extraction of metals was very simple with traditional organic solvents. Previous studies show that ionic liquids carrying two opposite charges are much more extractable metals about traditional solvents by anionic or cationic effect (Eq. 3.).

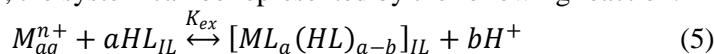
In our study, there is drastic enhancement of extraction of heavy metal by extractant SA in the presence of the ILs in comparison with traditional solvents or nonionic medium. The extraction of metal's mechanism is changed by the existence of nitric acid medium in the formation of the neutral metal nitric complex by SA in the organic medium. (Eq.4.).

On the other hand, several studies [38, 39] have shown that the mechanism of ion pairs with their complexes depends on the nature of the ion pairs, so in the presence of the latter, the extraction efficiency and the change of ion pairs have no influence on the extraction of metals which will change whatever parameters such as a concentration that can influence the precipitation and can cause the extraction of the metal, so the mechanism of ion pairs complexes is rarely findable. In RTIL based extraction of metal ions by neutral extractants there has been a report of different types of extraction mechanism for different types of extractant.



Regarding the nitrate ions with the mechanism of ion and its reduction to the aqueous medium may associate extracting species in the ionic liquid phase and therefore it is assumed that the mechanism of ions association is almost negligible.

In liquid-liquid extraction, the system can be represented by the following reaction:



Where M_{aq}^{n+} and HL_{IL} are the metallic solute and extracting ligand, respectively, in the aqueous and ionic liquid phase. $[ML_a(HL)_{a-b}]_{IL}$ is the complex in the ionic liquid phase, so

$$K_{ex} = \frac{[ML_a(HL)_{a-b}]_{IL} [H^+]^b}{[M^+]_{aq} [HL]_{IL}^a} \quad (6)$$

The distribution ratio D is given by

$$D_M = \frac{[M]_{IL}}{[M]_{aq}} \quad (7)$$

$$D_H = \frac{[H^+]_{IL}}{[H^+]_{aq}} \quad (8)$$

$$D = \frac{[ML_a(HL)_b]_{IL}}{[M^+]_{aq} + [ML_a(HL)_b]_{IL}} \quad (9)$$

And substitution of K_{ex} gives D :

$$D = \frac{[ML_a(HL)_{a-b}]_{IL}}{[M^+]_{aq} [HL]_{IL}^a} [HL]_{IL}^a [H^+]_{aq}^{-b} \quad (10)$$

$$D = K_{ex} [HL]_{IL}^a [H^+]_{aq}^{-b} \quad (11)$$

$$\text{Or } \log D = \log K_{ex} + a \cdot \log [HL]_{IL} - b \cdot \log [H^+]_{aq} \quad (12)$$

The logarithm of D is written as a function of the extracting ligand concentration $[HL]$, and pH of aqueous phase.

$$\log D = \log K_{ex} + a \cdot \log [HL]_{IL} + b \cdot pH \quad (13)$$

The equation (13) confirms that the extraction depends on the pH of the solution. In general, the separation efficiency for metal is based on the distribution ratio or extraction percentage, which can be predicted from extraction constant and the formation of constant. Then the distribution ratio of different metals about ligand in IL can be expressed in general with the extraction constant.

To determine the composition or the number of ligands used in metal complex, the extraction constant and the stoichiometry of the extracted species, the slope analysis method is suitable to identify these parameters and can be carried out by plotting $\log D_M = f(\log [HL]_{IL})$ by using the developed (Eq.12). So from the curve $\log D = f(\log [HL])$, we can determine the complex formed by the metal and the ligand extract. Slopes Values found from (Fig.6) for the extraction of the different metals Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} are 2.04, 2.11, 1.98, and 1.87 respectively which is the stoichiometry of complexes 1:2 for all ions corresponding to the formula $[CuL(HL)]^+$, $[CoL(HL)]^+$, $[NiL(HL)]^+$, $[PbL(HL)]^+$.

The stoichiometry examination of the metal complex by using the method of slope determines the constant extraction K_{ex} based on the equation of $\log D$ as a function of the concentration of free ligand at equilibrium in the ionic liquid and pH constant, The calculated values of K_{ex} are listed in Table1. The association constant is a very essential parameter to develop efficient extraction of metals and is determined by the relation between the extraction constant and the distribution constant for metal ions. Based on the achieved results and the different reactions exercised after two medium in aqueous phase or ionic liquid in the following reactions 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 and the most interesting training stable complex metal-Nsalicylideneaniline in the ionic liquid for different

metals by calculating constants associations in table1.the mechanism extraction which differs Cu^{2+} versus Cu^+ is not available because the difference of extraction efficiency is caused by other factors such as the coordination of the metal in the ionic liquid and the existence of a redox reaction the Cu^{2+} to Cu^+ and can give the possibility that N-salicylideneaniline are oxidized by Cu^{2+} , therefore the possibility that the mechanism extraction is influenced by environmental factors which may exist.

Table 1:Extraction constants and association constant of metal complex from water into IL

Metal	K_{ex}	K_{ass}
Ni^{2+}	0.6110^8	2.6410^7
Co^{2+}	0.4610^7	2.2910^6
Cu^{2+}	1.8910^8	-
Pb^{2+}	0.4110^4	2.0810^3

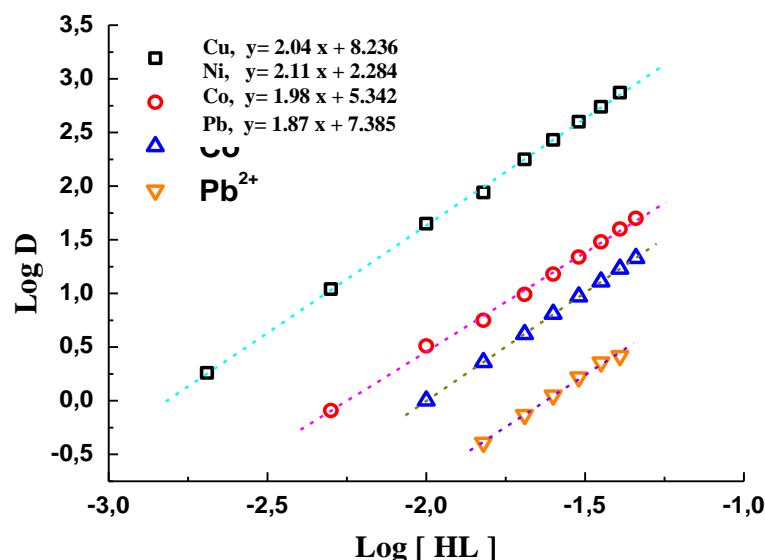
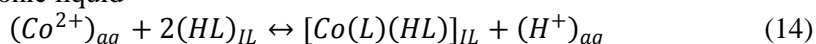


Figure 6:Plots of log D as a function of log concentration of free ligand in ionic liquid ($V_{IL} = 100\mu\text{L}$, $V_M = 1\text{mL}$, $[M] = 3 \text{ mg}$, pH 4, 5)

From the results obtained above the mechanism extraction process can be described by the following reaction:

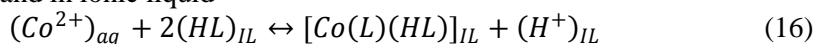
3.4.1. Extraction of Co^{2+}

In aqueous phase to ionic liquid



$$K_{ex, \text{Co}^{2+}} = \frac{[\text{Co}(\text{L})(\text{HL})]_{IL} [\text{H}^+]_{aq}}{[\text{Co}^{2+}]_{aq} [\text{HL}]_{IL}^2} \quad (15)$$

The metal ion and ligand in ionic liquid



$$K_{ass, \text{Co}^{2+}} = \frac{[\text{Co}(\text{L})(\text{HL})]_{IL} [\text{H}^+]_{IL}}{[\text{Co}^{2+}]_{IL} [\text{HL}]_{IL}^2} = \frac{K_{ex, \text{Co}^{2+}} D_H}{D_M} \quad (17)$$

3.4.2. Extraction of Ni^{2+}

In aqueous phase to ionic liquid



$$K_{ex, Ni^{2+}} = \frac{[Ni(L)(HL)]_{IL} [H^+]_{aq}}{[Ni^{2+}]_{aq} [HL]_{IL}^2} \quad (19)$$

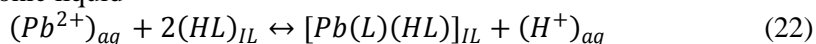
The metal ion and ligand in ionic liquid



$$K_{ass, Ni^{2+}} = \frac{[Ni(L)(HL)]_{IL} [H^+]_{IL}}{[Ni^{2+}]_{IL} [HL]_{IL}^2} = \frac{K_{ex, Ni^{2+}} D_H}{D_M} \quad (21)$$

3.4.3. Extraction of Pb^{2+}

In aqueous phase to ionic liquid



$$K_{ex, Pb^{2+}} = \frac{[Pb(L)(HL)]_{IL} [H^+]_{aq}}{[Pb^{2+}]_{aq} [HL]_{IL}^2} \quad (23)$$

The metal ion and ligand in ionic liquid



$$K_{ass, Pb^{2+}} = \frac{[Pb(L)(HL)]_{IL} [H^+]_{IL}}{[Pb^{2+}]_{IL} [HL]_{IL}^2} = \frac{K_{ex, Pb^{2+}} D_H}{D_M} \quad (25)$$

Conclusion

The extractability of metal ions from medium with the extracting ligand, N- salicylideneaniline in biphasic system consisting of ionic liquid and an aqueous phase was studied using the liquid- liquid extraction process. ILs are environmentally benign because of their nonvolatile, nonflammable properties and limited pollution. This fact is particularly attractive because the green chemistry concept can be employed here. The use of chelate N- salicylideneaniline in two different middle ionic liquids and chloroform for the extraction of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} gives a high extraction efficiency in the ionic liquid compared to chloroform. The ligand SA form a more stable complex with 2:1 for different metals, and the latter were extracted with a stoichiometry of ML_2 whatever their exchange mechanism and results for the association constant for the metal complex in the ionic liquid are 2.7410^7 for Ni^{2+} , 2.2910^6 for Co^{2+} and 2.0810^3 for Pb^{2+} .

Acknowledgements-We gratefully acknowledge the Algerian-French Exchange (BAF-Algeria) and French government scholarship (BGF) for their financial support. The authors thank to the chemistry laboratory of the Institute of Physical Chemistry and Materials, University of Metz and his group for analysis by atomic absorption and infrared spectrophotometers.

References

1. Schweitzer P.A. Handbook of Separations Techniques for Chemical Engineers, McGraw-Hill, New York (1996).
2. Rydberg J., Musikas C., Choppin G.R. Principles and Practices of Solvent Extraction. Marcel Dekker, New York (1992).
3. Anthony J.A., Maginn E.J., Brennecke J.F., *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7315.
4. Huddleston J.G., Visser A.E., Rogers R.D., *Green Chem* 3 (2001) 156.
5. Bica K., Gaertner P., *Eur. J. Org. Chem.* (2008)3235.

6. Estager J., Leveque J.M., Turgis R., Draye M., Benzoin S. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 256 (2006) 261.
7. Martins M.A.P., Frizzo C.P., Moreira D.N., Zanatta N., Bonacorso H.G., *Chem. Rev.* 108 (2008) 2015.
8. Parvulescu V.I., Hardacre C., *Chem. Rev.* 107 (2007) 2615.
9. Wang L., Li H., Li P., *Tetrahedron*.65 (2009) 364.
10. Welton T., *Chem Rev.*99 (1999) 2071.
11. Seddon K.R., Holbrey J.D., *Clean Prod Process.* 223 (1999) 2133.
12. Wasserscheid P., Keim W., *Angew Chem Int Ed* 39 (2000) 3772.
13. Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W. M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J.H., Rogers R.D., *Orient. J. Chem.* 29 (2013) 1267.
14. Dietz M.L., *Sep. Sci.Technol.* 41 (2006) 2047.
15. Ouadi A., Gadenne B., Hesemann P., Moreau J.J.E., Billard I., Gaillard C., Mekki S., Moutiers G., *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 3074.
16. Germani R., Mancini M.V., Savelli G., Spreti N., *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 1767.
17. Papaiconomou N., Lee J.M., Salminen J., Von Stosch M., Prausnitz J.M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5080.
18. Kogelnig D., Stojanovic A., Galanski M., Groessl M., Jirsa F., Krachler R., Keppler B.K., *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 2782.
19. Plechkova N.V., Seddon K.R., *Chem. Soc. ReV.* 37 (2008) 123.
20. Ajioka T., Oshima S., Hirayama N. *Talanta.* 74 (2008) 903.
21. Heitzman H., Young B. A., Rausch D. J., Rickert P., Stepinski D. C., Dietz M. L., *Talanta* 69 (2006) 527.
22. Luo H., Dai S., Bonnesen P.V., Buchanan A.C., Holbrey J.D., Bridges N.J., Rogers R.D., *Anal. Chem.* 76 (2004) 3078.
23. Luo H., Dai S., Bonnesen P.V., *Anal. Chem.* 76(2004) 2773.
24. Visser A.E., Swatloski R.P., Griffin S.T., Hartman D.H., Rogers R.D., *Sep. Sci. Technol.*36 (2001) 785.
25. Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3442.
26. Armarego W. L. F., Perrin D. D. Purification of laboratory Chemicals, 4th Edn, Butterworth-Heinemann. London (1997).
27. Agarwal A. K., Kumar R., Singh N., Kansal B. D., *J. Chinese. Chem. Soc.* 27 (1980) 31
28. Salman S. R., Shawkat S. H., Kamounah F. S., *Can. J. Applied. Spectrosc.* 37 (1992) 46.
29. Branco L.C., Rosa J.N., Moura Ramos J.J., Afonso C.A.M., *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3671.
30. Swartling D., Ray L., Compton S., Ensor D., *SAAS Bulletin. Biochem. Biotech.* 13 (2000) 1.
31. Pernak J., Czepukowicz A., Pozniak R., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2379.
32. Schottenberger H., Wurst K., Horvath U.E.I., Cronje S., Lukasser J., Polin J., Mckenzie J.M., Raubenheimer H.G., *Dalton Trans.* (2003) 4275.
33. Holbrey J.D., Seddon K.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 2133.
34. Cull S.G., Holbrey J.D., Vargasmora V., Seddon K.R., Lye G.J., *Biotech. Bioeng.* 69 (2000) 227.
35. Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Griffin S.T., Rogers R.D., *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3596.
36. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D., *Green Chem.* 3 (2001) 156.
37. Larkworthy L.F., Murphy J.M., Phillips D.J., *Inorg Chem.* 7 (1968) 1436.
38. Shimojo K., Goto M., *Anal. Chem.* 76 (2004) 5039.
39. Dietz M.L., Dzielawa J.A., *Chem. Commun.* 20 (2001) 2124.

I Bekhaled Fetouhi¹, Abdelkader Benabdellah¹, Hocine Belarbi¹, Hocine Ilikti² and Tayeb Benabdallah²

Junction Characteristics System Based on Composite Organic Semiconductors: Polystyrene/Polyaniline Doped by BMIM [BF₄] Ionic Liquid

A junction of emeraldine salt (ES [BF₄⁻]) doped by [BMIM] BF₄ may be preferred over the other junctions due to its low ideality factor and maximum rectification ratio. Schottky barrier diode based on composite of polyaniline (ES [BF₄⁻]) with polystyrene has been created and characterized using aluminium as Schottky contact and argent as an ohmic contact. The observed current–voltage characteristics can be satisfactorily fitted using the modified Schottky equation. Capacitance–voltage (C–V) in reverse bias and current–voltage (I–V) plots indicates a rectification. Various junction parameters were calculated from the temperature dependent I–V and C–V data and discussed. These results indicate that the composite materials have better mechanical strength and diode quality compared to the pure semiconducting polymer.

Key words: Polyaniline, polystyrene, ionic liquids, composite organic conductors, schottky diode

Übergangscharakteristik in Systemen, die auf organischen Verbund-Halbleitern basieren: Mit BMIM [BF₄] dotiertes Polystyren/Polyanilin. Ein Übergang im Emeraldinesalz (ES [BF₄⁻]), das mit der ionischen Flüssigkeit [BMIM] BF₄ dotiert ist, könnte gegenüber anderen Übergängen aufgrund seines geringen Idealitätsfaktors und seines maximalen Gleichrichtungsverhältnisses begünstigt sein. Eine Schottky-Diode basierend auf einem Verbund aus Polyanilin (ES [BF₄⁻]) mit Polystyren wurde hergestellt und charakterisiert, wobei Aluminium als Schottky-Kontakt und Silber als Ohmscher Kontakt verwendet wurden. Die beobachteten Strom-Spannungs-Kennlinien konnten zufriedenstellend an die modifizierte Schottky-Gleichung angepasst werden. Der Kapazitäts-Spannungs(C-V)-Plot in Sperrichtung und der Strom-Spannungs(I-V)-Plot zeigen eine Gleichrichtung. Verschiedene Übergangsparameter wurden aus den temperaturabhängigen I-V- und C-V-Daten berechnet und diskutiert. Die Ergebnisse zeigen an, dass die Verbund-Materialien im Vergleich zum reinen leitfähigen Polymer eine bessere mechanische Festigkeit und Diodenqualität haben.

Stichwörter: Polyanilin, Polystyren, ionische Flüssigkeiten, organische Komposit-Halbleiter, Schottky-Diode

1 Introduction

Organic conductors show many unusual electrical, optical and magnetic properties, which can be used in making mo-

lecular electronic devices [1]. A large number of Schottky barriers based on inorganic semiconductors have been prepared and characterized by using organic of conductive polymers doped with metals [2, 3]. This has opened a new possibility of replacing conventional inorganic devices by the organic ones. There is considerable on-going interest in using conjugated polymers such as polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy), polythiophene (PTh) and Polystyrene (PS) to produce lightweight, highly efficient electrochemical, mechanical actuator devices and artificial muscles [4].

Intrinsically conducting polymers such as polyaniline (Emeraldine base (EB) & Emeraldine salts (ESs)) become very popular in the field of material science due to their promising applications such as energy storage devices, gas sensors, electromagnetic shielding, electrostatic charge dissipation, light emitting diodes, flexible display devices, anticorrosive material, electrochromic materials and electronic conducting fabrics [5]. The microelectronics devices such as diodes and transistors based on polyaniline were reported in different studies [6]. Polyaniline has been known to be a p-type semiconductor [7]. However, organic semiconductors have low mechanical strengths, which restrict their application [8].

Composites of conducting polymer with insulating polymers are likely to yield conductive polymeric materials with improved mechanical strengths, while retaining their high electrical conductivities and other properties [8]. Composite materials help in overcoming such problems [9, 10]. This proposed application is based on the observation that these polymers physically deform when undergoing an oxidation/reduction cycle in an electrolyte solution. This deformation is due to the contraction/expansion resulting from the reversible expulsion/incorporation of electrolyte ions or solvent from the solution (electrochemical doping). However, creation of an effective mechanical actuator device from these polymers requires an electrolyte solution with particular properties.

With an aim of widening the electroactivity range of the composites of conducting polymer with a better stability, we have studied the influence of some ionic liquids in the synthesis of the composites of conducting polymer by chemical and electrochemical methods. Indeed, the ionic liquids have attracted great interests from researchers in many fields of chemistry since 1999 [11]. This is probably explained by the prospects to be used like solvents and electrolyte support.

Room-temperature ionic liquids (RTILs) are ionic media resulting from the combination of organic cations and various anions; they are liquids at room temperature and represent a new class of nonaqueous but polar solvents able to dissolve many compounds. They have ionic conductivity,

¹ Synthesis and Catalysis Laboratory, Ibn Khaldoun University of Tiaret, Algeria

² Chemistry and Electrochemistry Laboratory of the Metallic Complexes, University of the Sciences and Technology of Oran, Algeria

nonvolatility, flame resistance and possess no vapor pressure [12–14]. The different electrochemical processes such as the metal deposition [15–19], electropolymerization [20–24], and electroanalysis [25–26] which have already been performed with an inorganic support electrolyte can now be realized with new organic electrolyte support such ionic liquids.

In the recent years, considerable attention has been given from the fabrication and characterization of the Schottky diode barrier using organic semiconductors and their derivatives [27, 28]. Metal-polyaniline Schottky junctions where polyaniline was doped with various dopants such as HCl, HCOOH, I₂ and methylene blue, were studied [29]. Schottky junctions based on conjugated polymers have been investigated in the dark and under white light illumination; these systems exhibit a battery in the dark and photoelectrochemical process under illumination, when tested in a wet atmosphere [30]. It has been found recently that the composite of organic conductors and insulating materials can be used in making of Schottky junctions [31, 32].

In our recent work [33], a junction of emeraldine salt (ES [BF₄⁻]) doped by [BMIM] BF₄ may be preferred over the other junctions (ES [Cl⁻], ES [NTf₂⁻], ES [PF₆⁻]) due to its low ideality factor and maximum rectification ratio. In this work an effort has been made to prepare Schottky diodes based on semiconducting polymers. A composite of polyaniline (ES [BF₄⁻])/polystyrene was chosen as the semiconducting polymer. Various junction parameters have been calculated using temperature dependence current–voltage (*I*–*V*) and capacitance–voltage (*C*–*V*) characteristics. A comparison of junction parameters using pure polyaniline (ES [BF₄⁻]) and composite of polyaniline (ES [BF₄⁻]) with polystyrene (ES [BF₄⁻]-PS) has been made.

2 Experimental Procedures

2.1 Reagents and instruments

Aniline and styrene (99%) were obtained from Shenyang Federation Reagent Factory, China. Ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈), APS) from Tianjing Bodi Chemical Co, China (98%). All the chemical and reagents were used as received without further purification.

Current–voltage (*I*–*V*) characteristics were studied using a source-measure-unit (Keithley electrometer, model 6517A). Capacitance–voltage (*C*–*V*) measurements were done with the help of Hewlett–Packard (1274 A) LCR meter with a variable dc biasing in parallel RC mode. The temperature dependence *I*–*V* and *C*–*V* characteristics were done with the help of temperature controller (Century, model CT-806). The compressive strengths were determined on Amsler universal testing machine.

2.2 Preparation of the ionic liquids

Preparation and characterization of [BMIM]BF₄ was followed procedure in [34–36]. The ionic liquid was purified and dried before use at 70 °C.

2.3 Preparation of polyaniline (emeraldine salt ES [BF₄⁻])

Preparation and characterization of emeraldine salt (ES [BF₄⁻]) semiconductor polymer followed procedure in the literature [33]. The salt was rinsed and dried in a desiccator under vacuum in order to remove unconverted material and oxidant solution.

2.4 Preparation of the organic composites of ES [BF₄⁻] with polystyrene

The composite of ES [BF₄⁻] with polystyrene (60% ES [BF₄⁻] by weight) was prepared by dissolving the required amount of ES [BF₄⁻] and polystyrene in chloroform separately and mixing them together.

Thin films of ES [BF₄⁻] and composite of ES [BF₄⁻] with polystyrene were spin coated on argent by spinning a solution (2.0 wt%) of the polyaniline and its composite in chloroform at 1200 rpm for 20 min, respectively. The thickness of the films so obtained was in range of 50–60 μm. Finally, a layer of aluminium was deposited on the surface of ES [BF₄⁻] and its composite films by vacuum evaporation technique under ~10⁻⁶ Torr pressure.

3 Results

3.1 Electrical and mechanical properties of ES [BF₄⁻] and its composite

Finally powdered polymer composite materials were made into pellet forms using a hydraulic press (Spectralab) at a pressure of 10 Kbar. The mechanical properties of the ES [BF₄⁻] and its composites were measured on the pellets of uniform dimensions (1.5 ± 0.2 cm) by taking fixed weights of the materials. The compressive strengths of these materials have been reported in Table 1. It is evident from this table that the mechanical strengths of the composite increased as compared to that of pure ES [BF₄⁻].

3.2 Electrical Characteristics of ES [BF₄⁻] and its composite

Figure 1 shows the current–voltage characteristics of Ag/ES [BF₄⁻]/Ag and Ag/ES [BF₄⁻]-PS/Ag structure. The currents were measured by applying voltages from +1.5 volt to –1.5 volt in steps of 0.1 volt. The measurements were repeated at least three times for one system.

As seen in Fig. 1, the *I*–*V* characteristics are symmetrical and ohmic. The conductivities were also studied as a func-

% of ES [BF ₄ ⁻]/ wt %	Specific conductance/S cm ⁻¹	Energy of activation/eV		Compressive strengths/kg cm ⁻²
		ES [BF ₄ ⁻]	ES [BF ₄ ⁻]-PS	
100	6.56 × 10 ⁻²	9.8 × 10 ⁻²	1.09 × 10 ⁻¹	352.3
60	1.86 × 10 ⁻²	9.8 × 10 ⁻²	2.11 × 10 ⁻¹	467.6
30	1.94 × 10 ⁻⁵	2.07 × 10 ⁻¹	1.32 × 10 ⁻¹	512.4
10	4.58 × 10 ⁻⁷	2.12 × 10 ⁻¹	1.34 × 10 ⁻¹	534.7

Table 1 Electrical and mechanical properties of polyaniline and its composite

tion of temperature. The increasing trend of conductivity with temperature indicates that these materials are semiconductors in nature. The energy of activation increases as the amount of insulating polymer increases in the materials. The electrical conductivities and the energy of activation for these materials have been given in Table 1.

Figure 2 shows the current–voltage (J – V) characteristics of the Al/ES [BF₄⁻]/Ag and Al/ES [BF₄⁻]-PS/Ag devices are asymmetric and non-linear. The forward current increases exponentially at lower voltage region and linearly at higher voltage region.

3.3 Junction parameters for device Al/ES [BF₄⁻]/Ag and Al/ES [BF₄⁻]-PS (60 wt% ES [BF₄⁻])/Ag derived from J – V and C – V characteristics

The plots of $\log J$ vs bias voltage for pure ES [BF₄⁻] and its composite were given in Fig. 3. The slope of the linear part of the curves gives the values of ideality factors [37]. The parameters J_0 , n and ϕ_b for the metal/polyaniline and metal/composite polymer were calculated using the above equa-

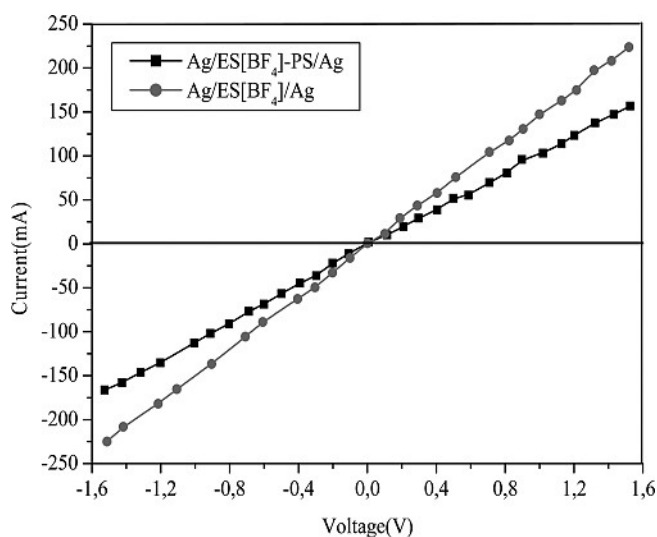


Figure 1 I – V Characteristics of Ag/ES [BF₄⁻]/Ag and Ag/ES [BF₄⁻]-PS/Ag

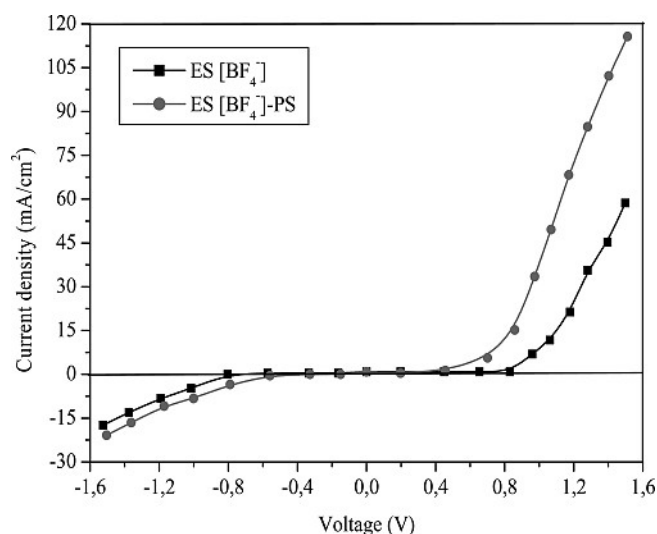


Figure 2 J – V Characteristics of junction of ES [BF₄⁻] and ES [BF₄⁻]-PS with Al metal

tions (current–voltage relationship for the Schottky barrier devices) at different temperatures are given in Table 2.

The values of J_0 and n at room temperature for pure ES [BF₄⁻] are 1.38×10^{-6} A/cm² and 3.26, respectively, whereas the values of J_0 and n for composite at room temperature are respectively joined to 3.63×10^{-8} and 2.61 respectively. The increase in temperature improves the ideality factors for these systems, indicating that they can be used at a higher temperature. The other junction parameters are shown in Table 2.

3.4 Capacitance–Voltage Characteristics

The capacitance–voltage (C – V) characteristics of metal/polymer and metal/composite polymer have been studied at different temperatures (Fig. 4). It has been observed that each junction has a specific capacitance due to a space charge in the depletion layer. It is related to the width of the depletion region and therefore depends on junction voltage [37]. The plots of $1/C^{1/2}$ vs reverse bias voltage are linear which indicates the formation of Schottky junction [38]. C – V plots at different temperature show that the capacity strongly depends on temperature and bias voltage. With the decrease in the temperature, the capacity decreases and voltage dependence is also reduced.

These results show that the barrier height decreases as the temperature increases and the number of charge carrier concentration increases simultaneously. The order of charge carrier concentration for pure ES [BF₄⁻] was 10^{17} whereas for the composite it was 10^{16} . These values are comparable to the values reported earlier [39, 40].

4 Discussion

It is clear from the above observations that the preparation of composite material improves the diode quality. This behavior can be explained on the basis of conductivity and structure of these materials. These devices clearly exhibit rectification behavior. This confirms the observations cited above concerning the connection between the quaternary ammonium anion and BF₄⁻ anion. In the case of reduction, the [BMIM]⁺ cation is introduced into the polymer to neutralize the charge of the anions forming salts. During oxidation

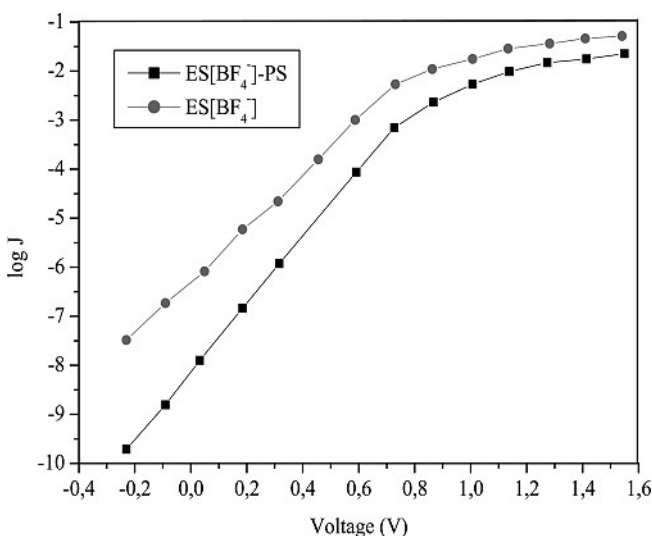


Figure 3 $\log J$ – V plots of junction of ES [BF₄⁻] and ES [BF₄⁻]-PS with Al metal

Device parameters	Al/ES[BF ₄ ⁻]/Ag			Al/ES[BF ₄ ⁻]-PS/Ag		
	T/K			T/K		
	300	340	400	300	340	400
n	3.56	3.23	3.08	2.86	2.81	2.75
J ₀ /A cm ⁻²	1.68 × 10 ⁻⁶	1.38 × 10 ⁻⁵	8.12 × 10 ⁻⁴	3.86 × 10 ⁻⁸	3.65 × 10 ⁻⁷	2.86 × 10 ⁻⁶
φ _b /eV	0.97	0.95	0.83	0.92	0.90	0.86
N _d /cm ⁻³	5.68 × 10 ¹⁷	6.05 × 10 ¹⁷	9.11 × 10 ¹⁷	3.56 × 10 ¹⁶	4.37 × 10 ¹⁶	5.63 × 10 ¹⁶
V _{bi} /V	0.76	0.81	0.88	0.87	0.92	0.96
μ/cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	5.56 × 10 ⁻³	2.17 × 10 ⁻²	3.67 × 10 ⁻²	3.89 × 10 ⁻³	1.23 × 10 ⁻²	1.95 × 10 ⁻²

Table 2 Junction parameters for device Al/ES [BF₄⁻]/Ag and Al/ES [BF₄⁻]-PS (60 wt% ES [BF₄⁻])/Ag derived from *J*–*V* and *C*–*V* characteristics

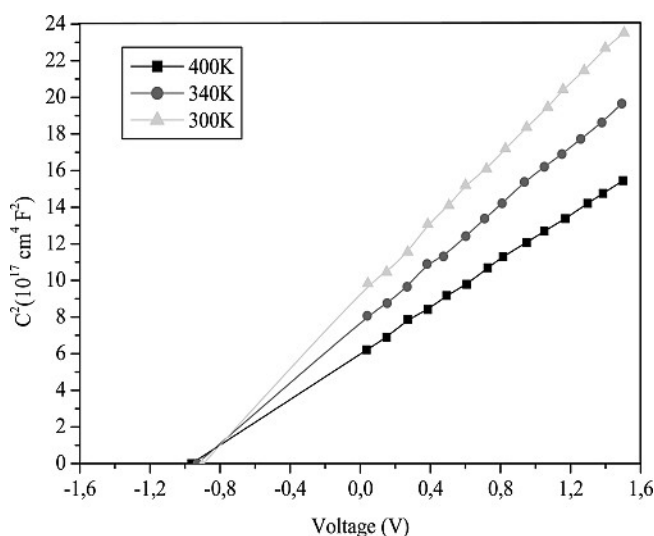


Figure 4 *C*–*V* plots for junction of ES [BF₄⁻]-PS with Al metal at different temperature

the cation is expelled. The best specific conductivity of ES [BF₄⁻] could be explained by an ionic bond therefore lower of the [BMIM]⁺ cation and BF₄⁻ anion compared with the binding of [BMIM]⁺ and other anions. The electrical conductivities of ES [BF₄⁻] decreases on making the composites, which in turn may be due to the lowering of the charge carrier concentration, thus resulting in wider depletion width and better junction behavior. The local structure disorder which exists and existence of amorphous and crystalline regions in the organic composites may be also the possible reason for the improved electrical properties of the junctions.

According to the theory of the Schottky barrier, the work function of the metal must be smaller than that of the p-type semiconductor for the formation of a changing barrier at the interface. If the work functions were of the reverse order, an ohmic contact would exit. On replacing aluminium having a work function of 4.2 eV by gold (5.1 eV) contact, ohmic contact is formed. This indicates that the work function of the ES [BF₄⁻] and its composite has a margin between 4.2 eV and 5.1 eV.

The non-linear *I*–*V* characteristics of the polymer/metal junction could be due to the space-charge limited conduction (SCLC), Poole–Frenkel emission or thermoionic emission [38]. The non-linear log *I* vs log *V* curves eliminate the possibility of SCLC process. The other possibility for the

non-linear *I*–*V* characteristics is bulk-limited Poole–Frenkel emission. In this case the plot of ln (*I*/*V*) vs *V*^{1/2} should be a straight line. But the ln (*I*/*V*) vs *V*^{1/2} plot is also non-linear. These suggest that the thermoionic emission theory can be applied to evaluate junction parameters. According to the thermionic emission model [7], current–voltage relationship for the Schottky barrier devices is given as:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) \quad (1)$$

Where *J*₀ is the saturation current density, *e* is electronic charge, *n* is the ideality factor, *k* is the Boltzman constant and *T* is absolute temperature. From *J*₀, the barrier height φ_b can be calculated using the Richardson equation [41]:

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \quad (2)$$

Where *A*^{*} is the Richardson constant (120 A/cm² K² for free electron).

The deviation from ideal value (*n* = 1.22) may be either due to accelerated recombination of electrons and holes in the depletion region or by the presence of an interfacial layer [31], which introduces the interface states located in it and the semiconductor interface. It is clear from the above observation that ideality factor decreases as the temperature increases, which shows the lower probability of recombination of electrons with holes in the depletion region; as a result of this the current increases.

The rectification ratios (*R*_R = *I*_{forward}/*I*_{reverse}) for the pure ES [BF₄⁻] and its composite were 38.5 and 32.7 at 1.0 volt, respectively. The comparable value of rectification ratio confirms that the composites can be used in making the Schottky diodes with the same properties to that of the pure polymers. It is interesting to note that the further increase of polystyrene in the composites increases ideality factors and decreases rectification ratios (e.g., *n* = 5.88 and *R*_R = 4.6 for 30 wt% of ES [BF₄⁻]), which may be due to micro heterogeneity of the films containing an excess of insulating polymers. Therefore, it follows a standard Mott–Schottky relationship:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2[V_{bi} - V - kT/q]}{q\epsilon_0\epsilon_s A^2 N_d} \quad (3)$$

where *C* is the diode capacity, *V*_{bi} is the built in voltage, ε_s is the polymer relative dielectric constant, ε₀ is the permittivity in vacuum, *V* is the applied voltage, *q* is the charge, *A* is the diode active area, *kT*/*q* is the thermal voltage at 300 K and *N*_d is the charge carrier concentration. The charge carrier concentration can be determined from the slope of 1/*C*² vs *V*

plots. From the extrapolated intercept on voltage axis V_{bi} can be estimated.

The carrier mobility μ can be determined from the expression for conductivity $\sigma = N_d e \mu$ with the assumption that all the ionized carriers take part in the conductivity. The number of the charge carrier concentrations and mobility of these carriers increases with the increasing of the temperature; these results suggest that the tunneling process may be equally as important in these devices as the thermionic emission process [42].

5 Conclusion

Polyaniline (ES [BF₄⁻]) has been synthesized using [BMIM] BF₄ ionic liquid as solvent and doping element. Especially, the synthesis can be accomplished by simply adding of [BMIM] BF₄ to aniline monomer. The composite of ES [BF₄⁻] with polystyrene (60% ES [BF₄⁻] by weight) was prepared by dissolving the required amount of ES [BF₄⁻] and polystyrene in chloroform separately and mixing them together. A composite of polyaniline (ES [BF₄⁻]-polystyrene was chosen as the semiconducting polymer.

Schottky barrier diode of polyaniline (ES [BF₄⁻]) and composite of polyaniline (ES [BF₄⁻]) with polystyrene has been created by using aluminium as Schottky contacts and argent as ohmic contact. Various parameters, example: the saturation current, ideality factors, carrier concentration, built-in voltage, barrier height, etc., these have been calculated. It has been observed that the composite materials have better mechanical strength as well as diode quality than that of the pure polymer.

References

- Gutmann, F., Hermann, A. M. and Rembaum, A.: Solid-State Electrochemical Cells Based on Charge Transfer Complexes. *Journal of The Electrochemical Society* 114 (1967) 323–329. DOI:10.1149/1.2426586
- Chen, S. A., Fang, Y. and Lee, H. T.: Polyacrylic acid-doped polyaniline as p-type Semiconductor in Schottky barrier electronic device. *Synthetic Metals* 57 (1993) 4082–4086. DOI:10.1016/0379-6779(93)90561-A
- Cacialli, F., Li, X. C., Friend, R. H., Moratti, S. C. and Holmes, A. B.: Light-emitting diodes based on poly (methacrylates) with distyrylbenzene and oxadiazole side chains. *Synthetic metals* 75 (1995) 161–168. DOI:10.1016/0379-6779(95)03402-6
- Carter, F. L.: Atomic volume contraction in intermetallic hydride formers. A valuable new clue. *Journal of the Less Common Metals* 74 (1980) 245–254. DOI:10.1016/0022-5088(80)90159-9
- http://homepage.Ntlworld.com/colin.pratt/applcp.Htm.
- Paul, E. W., Ricco, A. J. and Wrighton, M. S.: Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices. *The Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 1441–1447. DOI:10.1021/j100254a028
- Misra, S. C. K., Bhattacharya, R. and Angelucci, R.: Integrated polymer thin film macroporous silicon microsystems, in Presented at the Indo-Japanese Workshop on Microsystem Technology held at New Delhi during November (2000) 23–25.
- Margolis, J. M.: *Handbook of Conductive Polymers and Plastics*. Chapman and Hall, London, 1989.
- Singh, R., Srivastava, D. N. and Singh, R. A.: Schottky diodes based on some semiconducting polymers. *Synthetic metals* 121 (2001) 1439–1440. DOI:10.1016/S0379-6779(00)01439-9
- Zhang, Z. and Wan, M.: Composite films of nanostructured polyaniline with poly (vinyl alcohol). *Synthetic metals* 128 (2002) 83–89. DOI:10.1016/S0379-6779(01)00669-5
- MacFarlane, D. R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N. and Forsyth, M.: Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4164–4170. DOI:10.1021/jp984145s
- Gordon, C. M., Holbrey, J. D., Kennedy, A. R. and Seddon, K. R.: Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 2627–2636. DOI:10.1039/a806169f
- Faulkner, R. G.: Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys. *Journal of Materials Science* 16 (1981) 373–383. DOI:10.1007/BF00738626
- Huang, J. F. and Sun, J. W.: Nonanomalous Electrodeposition of zinc-iron alloys in an acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) C8–C14. DOI:10.1149/1.1628235
- Mallin, M. P. and Murphy, C. J.: Solution-phase synthesis of sub-10 nm Au-Ag alloy nanoparticles. *Nano Letters* 2 (2002) 1235–1237. DOI:10.1021/nl025774n
- Zhu, Y. J., Wang, W. W., Qi, R. J. and Hu, X. L.: Microwave-assisted synthesis of singlecrystalline tellurium nanorods and nanowires in ionic liquids. *Ange-wandte Chemie* 116 (2004) 1434–1438. DOI:10.1002/ange.200353101
- Huang, S. T., Yang, K. M., Hung, J. H., Wu, J. C., Ting, H. H., Mei, W. W., Hsu, S. H. and Lee, M.: Deformation front development at the northeast margin of the Tainan basin, Tainan–Kaohsiung area, Taiwan. *Marine Geophysical Research* 25 (2004) 139–156. DOI:10.1007/s11001-005-0739-z
- Liu, H., He, P., Li, Z., Liu, Y., Li, J., Zheng, L. and Li, J.: The Inherent Capacitive Behavior of Imidazolium-based Room-Temperature Ionic Liquids at Carbon Paste Electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) J17–J19. DOI:10.1149/1.1922870
- Mukhopadhyay, I., Aravinda, C. L., Borissov, D. and Freyland, W.: Electrodeposition of Ti from TiCl₄ in the ionic liquid 1-methyl-3-butyl-imidazolium bis (trifluoro methyl sulfone) imide at room temperature: study on phase formation by in situ electrochemical scanning tunneling microscopy. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1275–1281. DOI:10.1016/j.electacta.2004.07.052
- Sekiguchi, K., Atobe, M. and Fuchigami, T.: Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid. *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 881–885. DOI:10.1016/S1388-2481(02)00481-2
- Randriamahazaka, H., Plesse, C., Teyssie, D. and Chevrot, C.: Relaxation kinetics of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) amide ionic liquid during potential step experiments. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1515–1522. DOI:10.1016/j.electacta.2004.10.058
- Li, M. C., Ma, C. A., Liu, B. Y. and Jin, Z. M.: A novel electrolyte 1-ethylimidazolium trifluoroacetate used for electropolymerization of aniline. *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 209–212. DOI:10.1016/j.elecom.2004.12.012
- Fenelon, A. M. and Breslin, C. B.: The formation of polypyrrole at iron from 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) D6–D11. DOI:10.1149/1.1831211
- Naudin, E., Ho, H. A., Branchaud, S., Breau, L. and Belanger, D.: Electrochemical polymerization and characterization of poly (3-(4-fluorophenyl) thiophene) in pure ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 10585–10593. DOI:10.1021/jp020770s
- Lee, Y. G. and Chou, T. C.: Ionic liquid ethanol sensor. *Biosensors and Bioelectronics* 20 (2004) 33–40. DOI:10.1016/j.bios.2004.01.026
- Villagrán, C., Allen, G. D., Buzzeo, M. C., Hardacre, C. and Compton, R. G.: A mechanistic study of the electro-oxidation of bromide in acetonitrile and the room temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide at platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 575 (2005) 311–320. DOI:10.1016/j.jelechem.2004.09.023
- Lei, J., Liang, W., Brumlik, C. J. and Martin, C. R.: A new interfacial polymerization method for forming metal/conductive polymer Schottky barriers. *Synthetic Metals* 47 (1992) 351–359. DOI:10.1016/0379-6779(92)90374-R
- Willander, M., Assadi, A. and Svensson, C.: Polymer based devices their function and characterization. *Synthetic Metals* 57 (1993) 4099–4104. DOI:10.1016/0379-6779(93)90564-D
- Gupta, R. K. and Singh, R. A.: Junction properties of Schottky diode based on composite organic semiconductors: Polyaniline-polystyrene system. *Journal of Polymer Research* 11 (2005) 269–273. DOI:10.1007/s10965-005-2412-2
- Camaioni, N., Casalbone-Miceli, G., Beggato, G. and Geri, A.: Optimisation of the dark and photovoltaic properties of Schottky junctions between aluminium and conjugated polymers. *Synthetic Metals* 102 (1999) 869–870. DOI:10.1016/S0379-6779(98)00786-3
- Lun, Z. R.: Clonorchiasis, a key foodborne zoonosis in China. *The Lancet infectious diseases* 5 (2005) 31–41. DOI:10.1016/S1473-3099(04)01252-6
- Jain, S. C.: Injection-and space charge limited-currents in doped conducting organic materials. *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 3804–3810. DOI:10.1063/1.1352677
- Benabdellah, A., Belarbi, H., Iikiti, H., Hatti, M. and Fettouhi, B.: Electrical Properties of PANI/Chalcogenide Junctions Doped with Ionic Liquids Anions. *Tenside Surfactants Detergents* 49 (2012) 241–246. DOI:10.3139/113.110188
- Sun, H. J., Yu, L. P., Jin, X. B., Hu, X. H., Wang, D. H. and Chen, G. Z.: Electro-reduction of cuprous chloride powder to copper nanoparticles in an ionic liquid. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1374–1381. DOI:10.1016/j.elecom.2007.01.050
- Villagrán, C., Banks, C. E., Hardacre, C. and Compton, R. G.: Electroanalytical determination of trace chloride in room-temperature ionic liquids. *Analytical chemistry* 76 (2004) 1998–2003. DOI:10.1021/ac030375d
- Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A. and Rogers, R. D.: Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem.* 3 (2001) 156–164. DOI:10.1039/b103275p
- Ashwell, G. J.: Photochromic and non-linear optical properties of C₁₆H₃₃P3CNQ and C₁₆H₃₃Q3CNQ Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* 186 (1990) 155–165. DOI:10.1016/0040-6090(90)90509-C
- Saxena, V. and Santhanam, K. S. V.: Junction properties of Schottky diode with chemically prepared copolymer having hexylthiophene and cyclohexylthiophene units. *Current Applied Physics* 3 (2003) 227–233. DOI:10.1016/S1567-1739(02)00220-1
- Samanta, A.: Electron Donor-Acceptor Molecules. *Photophysics and Applications*. Proceeding-Indian National Science Academy part A 69 (2003) 95–108.
- Singh, R. and Narula, A. K.: Junction properties of aluminum/polypyrrole (polypyrrole derivatives) Schottky diodes. *Applied physics letters* 71 (1997) 2845–2847. DOI:10.1063/1.120151

TS110341 – 25.9.14 dk/stm köthen

41. Tomozawa, H., Braun, D., Phillips, S., Heeger, A. J. and Kroemer, H.: Metal-polymer Schottky barriers on cast films of soluble poly (3-alkylthiophenes). *Synthetic Metals* 22 (1987) 63–69. DOI:10.1016/0379-6779(87)90571-6
42. Ashwell, G. J., Tyrrell, W. D. and Whittam, A. J.: Molecular rectification: Self-assembled monolayers in which donor-(π -bridge)-acceptor moieties are centrally located and symmetrically coupled to both gold electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 7102–7110. DOI:10.1021/ja049633u

Received: 00. 00. 1900

Revised: 00. 00. 1900

Bibliography

DOI 10.3139/113.110341
 Tenside Surf. Det.
 51 (2014) 6; page 1–6
 © Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG
 ISSN 0932-3414

Correspondence address

Mr. Dr. Bekhaled Fetouhi
 Synthesis and Catalysis Laboratory
 Ibn Khaldoun University of Tiaret
 Algeria
 E-Mail: k.fetouhi@gmail.com

The authors of this paper

Dr. *Bekhaled Fetouhi* was born in February 1976. He completed his Post Graduation in 2001. He obtained his Magister in 2005 from Ibn Khaldun University of *Tiaret (Algeria)*. At present he is working as a research professor at the Ibn Khaldun University of Tiaret (*Algeria*). He is preparing his PhD thesis at the University of Paul Verlaine of Metz (*France*). His area of research is extraction of heavy metals in ionic liquids.

Dr. *Abdelkader Benabdellah* was born in juin 1979. He completed his Post Graduation in 2003. He completed his Magister in 2006 and his Doctorate in 2013 from University of sciences and technology Oran (*Algeria*). At present he is working as a research professor at Ibn Khaldun University of Tiaret (*Algeria*). His area of research is “electrical systems based on conducting polymers and ionic liquids”.

Pr. *H. Belarbi* was born in 1965. He completed his Post Graduation in 1990. After completing his Ph.D. in 1997 from Montpellier II University France, he worked as Associate Professor in the Department of physics of Ibn Khaldoun University. At present he is working as full Professor and Dean of college of science and technology and materials science, Ibn Khaldoun University, Tiaret, (*Algeria*). His area of research is “electrical systems based on conducting polymers and ionic liquids”.

Pr. *Hocine Illikti* was born in July 1958. He completed his Post Graduation in 1985. After completing his Magister 1992 and Doctorat in 2004 from University of sciences and technology Oran Algeria and University of Claude BERNARD, Lyon France, He is at present working as Professor in University of sciences and technology Oran Algeria. His area of research is “electrocatalytic hydrogenation of electrodes modifying by conductor polymers”.

Dr. *Tayeb Benabdallh* was born in 1957. He completed his Post Graduation in 1982. He completed his Ph.D. in 1988 at University of Aix-Marseille 2 France under the supervision Dr Dugulile Metti. At present he is working as Professor in University of sciences and technology Oran/Algeria.



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès

Fiche de Présentation Thèse de Doctorat / Mémoire de Magister

Type de la PG نوع ما بعد التدرج	Doctorat
------------------------------------	----------

اسم و لقب الطالب	فتوحى بخالد
Nom et Prénom de l'étudiant	Fetouhi Bekhaled
e-mail de l'étudiant / البريد الإلكتروني للطالب	b_amar2000@yahoo.fr / k.fetouhi@gmail.com
Numéro de téléphone de l'étudiant / رقم هاتف الطالب	0771 70 35 12

Spécialité / التخصص*	Chimie
Option / الفرع*	Matériaux organiques
Intitulé de la thèse / mémoire عنوان الأطروحة / المذكرة	Etude d'un liquide ionique à base d'imidazolium, synthèse et applications
Nom et Prénom de l'encadreur اسم و لقب المؤطر	M ^r .Pr. Belarbi El-Habib
Date de soutenance تاريخ المناقشة	10/01/2017
Les mots clés الكلمات المفتاحية Keywords	<i>Mots clés</i> : liquide ionique, extraction liquide-liquide, polymère conducteur, la polyaniline. كلمات البحث: السائل الأيوني، استخراج السائل -السائل، البوليمر الناقل، بولي انيلين. <i>Keywords</i> : Ionic liquid, liquid-liquid extraction, conducting polymer, Polyaniline.

(*) Se conformer aux intitulés des spécialités et des options portées sur la dernière attestation d'inscription.

الملخص (بالعربية) :

الهدف من هذا العمل هو تركيب بعض السوائل الأيونية على أساس اميدازوليوم التي سيتم استخدامها في تطبيقين مختلفين. يستخدم في أول الامر 1-بوتيل 3-هيكزافلوروفوسفات ميثيل اميدازوليوم من خلال جمعه مع ازوت ساليسيليدان انيلين - كمستخلص و كوسيلة فصل لاستخراج الكاتيونات المعدنية من محلول مائي ملوث بالمعادن الثقيلة (الكوبالت، النيكل، النحاس و الرصاص). تؤخذ مختلف المؤشرات التجريبية لتحقيق كفاءة استخراج هذه المعادن. النتائج المتحصل عليها وآلية التبادل الأيوني يعطي الكيمياء 1: 2 للمركب المشكل مع مراعاة ثوابت الاستخراج التي كانت $0,61 \cdot 10^8$ بالنسبة للنيكل، $0,46 \cdot 10^7$ للكوبالت، $1,89 \cdot 10^8$ عن النحاس والرصاص $0,41 \cdot 10^4$. الجزء الثاني خصص للبوليمرات الناقلة المنتشرة في الأجهزة الكهربائية والإلكترونية، ولا سيما إذا كانت ممزوجة مع المواد الكيميائية لتحسين أدائها. لهذا الغرض، فكرنا في استخدام أحد السوائل الأيونية المركبة 1-بوتيل (3) ميثيل اميدازوليوم رباعي فلوروبرات كمذيب و عامل منشط للبولي أنلين في تصميم حاجز شوتكي لصمام ثنائي يتألف من بولي أنلين $(ES [BF_4]^-)$ وبولي أنلين مركب $(ES [BF_4]^-)$ تحتوي على البوليمرات باستخدام الألومنيوم كواصل لشوتكي والفضة كواصل أومي. أظهرت دراسة جهاز فولتاموگرام وخصائص شدة الفولط في وجود السائل الأيوني لتوسيع مجال النشاط الكيمياء للبولي أنلين المركب. معايير مختلفة أخرى مثل تيار التشبع، العامل المثالي، وتركيز الناقل، والجهد المتكامل، و ارتفاع الحاجز تم احتسابهم قبل تسليط الضوء على نوعية الصمام الثنائي لشوتكي.

Résumé (Français et/ou Anglais) :

L'objectif de ce travail est la synthèse de quelques liquides ioniques à base d'imidazolium qui seront utilisés dans deux applications différentes. En premier lieu 1-butyl 3-méthylimidazolium hexafluorophosphate en associant avec le N-Salicylidènaniline comme extractant est utilisé comme milieu de séparation pour l'extraction des cations métalliques d'une solution aqueuse polluée par des métaux lourds (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}). Différents paramètres expérimentaux sont pris en considération pour aboutir à une efficacité d'extraction de ces métaux. Les résultats trouvés et le mécanisme d'échange d'ions donne une stœchiométrie de 1:2 du complexe formé en tenant compte des constantes d'extraction qui étaient de $0,61 \cdot 10^8$ pour le Ni^{2+} ; $0,46 \cdot 10^7$ pour Co^{2+} ; $1,89 \cdot 10^8$ pour le Cu^{2+} et $0,41 \cdot 10^4$ pour le Pb^{2+} . Une deuxième partie est consacrée aux polymères conducteurs qui sont très répandus dans les dispositifs électrochimiques et électroniques, en particulier s'ils sont dopés par des agents chimiques permettant l'amélioration de leur performance. Dans cet objectif, nous avons pensé à utiliser l'un des liquides ioniques synthétisé le 1-butyl 3-méthylimidazolium tétrafluoroborate comme solvant et agent dopant de la polyaniline dans la conception d'une barrière de Schottky d'une diode composée de la polyaniline ($ES [BF_4]^-$) et la polyaniline composite ($ES [BF_4]^-$) contenant du polystyrène en utilisant de l'aluminium en tant que contact de Schottky et l'argent comme contact ohmique. L'étude des voltammogrammes et les caractéristiques I-V en présence du liquide ionique ont montré un élargissement du domaine de l'électroactivité de la polyaniline synthétisée. Les autres paramètres tels que le courant de saturation, le facteur d'idéalité, la concentration de porteurs, la tension intégrée, la hauteur de la barrière ont été calculés avant de mettre en évidence la qualité de la diode de Schottky.

The objective of this work is the synthesis of some ionic liquids based on imidazolium that will be used in two different applications. First 1-butyl 3-méthylimidazolium hexafluorophosphate by combining with N-Salicylidènaniline extractant is used as a separation medium for the extraction of metal cations from an aqueous solution contaminated with heavy metal (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+}). Various experimental parameters are taken into account for achieving an efficiency of extraction of these metals. The results found and the ion exchange mechanism gives a stoichiometry of 1: 2 complex formed taking into account the extraction constants were $0,61 \cdot 10^8$ for Ni^{2+} ; $0,46 \cdot 10^7$ for Co^{2+} ; $1,89 \cdot 10^8$ for Cu^{2+} and Pb^{2+} $0,41 \cdot 10^4$ for. A second part is devoted to conducting polymers which are widespread in the electrochemical and electronic devices, particularly if they are doped with chemicals to improve their performance. For this purpose, we considered using one of the synthesized ionic liquids 1-butyl-3 as solvent and methylimidazolium tetrafluoroborate doping agent of polyaniline in the design of a Schottky barrier diode composed of polyaniline ($ES [BF_4]^-$) and the composite polyaniline ($ES [BF_4]^-$) containing polystyrene using aluminum as a Schottky contact and silver as ohmic contact. The study of voltammograms and the I-V characteristics in the presence of the ionic liquid showed an enlargement of the area of the electroactivity of the synthesized polyaniline. Other various parameters such as the saturation current, the ideality factor, the carrier concentration, the integrated voltage, the barrier height were calculated before highlight the quality of Schottky diode.