

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

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

## **Thèse de Doctorat**

Présentée par

**Mme ACHOUR Sabrina**

Filière : Génie des procédés

Option : Pétrochimie

---

### **Élaboration d'un capteur chimique de gaz**

---

**Devant le jury :**

Mr KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Président
Mr MOULAI MOSTEFA	Nadji	Prof	UYFM	Examineur
Mr BOUCHEFFA	Youcef	Prof	USTHB	Examineur
Mr NASRALLAH	Noureddine	Prof	USTHB	Examineur
Mr HAMADA	Boudjema	Prof	UMBB	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2021/2022

---

## *Avant propos*

---

*Le présent travail est réalisé au sein du Laboratoire Synthèse Pétrochimique à la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie de l'Université de M'hamed Bougara de Boumerdes (UMBB), et ce dans le cadre du plan de formation en post-graduation du l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie de la Gendarmerie Nationale (INCC–GN) et celui du Centre de Recherche et de Développement de la Gendarmerie Nationale (CRD–GN).*

*Tout d'abord, j'exprime ma profonde gratitude aux responsables du Commandement de la Gendarmerie Nationale de m'avoir offert l'opportunité de poursuivre mes études supérieures de post-graduation, et également au Directeur Général de l'INCC–GN ainsi qu'au Directeur du CRD–GN pour leur soutien et encouragements. Il en est de même pour le chef du Département Incendie et Explosion de l'INCC–GN, pour tous les moyens mis à ma disposition pour concrétiser ce projet. Je témoigne ma reconnaissance à la direction de l'UMBB pour m'avoir donné toute la latitude et les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail.*

*Mes premiers remerciements vont à mon promoteur le professeur Boudjema HAMADA, qui de par sa grande expérience dans le domaine de l'enseignement et de la recherche m'a permis de mener à bien ce travail, et qui malgré ses nombreuses autres responsabilités, était toujours disponible pour m'apporter le soutien nécessaire, les remarques, les orientations et les conseils précieux.*

*Mes plus vifs remerciements vont à M' Omar KADDOUR professeur de l'UMBB pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ma soutenance, malgré ses multiples obligations et responsabilités professionnelles. Il en est de même pour M' Nadji MOULAI MOSTEFA professeur de l'université Yahia Fares de Médéa ainsi que M' Youcef BOUCHEFFA et M' Nouredine NASRALLAH, professeurs de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumédiène, qui ont tous accepté de faire partie du Jury. Je leur dois bien de la reconnaissance.*

*Ma profonde gratitude, va à mon époux, Mr Samir GUETTOU, pour ses encouragements, son soutien moral et technique et son dévouement pour la concrétisation de ce travail, notamment, l'approvisionnement en matière première et sa contribution majeure à la réalisation du dispositif de détection des gaz.*

*Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance au professeur Djatal TRACHE de l'École Militaire Polytechnique (EMP), qui, de par son expérience dans le domaine de l'enseignement et de la recherche, m'a énormément aidé, pour la rédaction de l'article*

scientifique. Je le remercie ainsi que le docteur Amir ABDELAZIZ de l'EMP pour leur soutien précieux, particulièrement, pour la réalisation de la partie relative à l'étude thermique. Je tiens également à remercier M<sup>r</sup> Salem BAROUDI de l'INCC–GN pour son soutien scientifique et technique pour la réalisation et l'interprétation des analyses NRM. Je les remercie tous, pour leur contribution dans l'avancée de ma thèse de doctorat, et pour leur détermination dans la poursuite des efforts en dépit de toutes les circonstances.

J'exprime mes remerciements les plus profondes au Professeur Abdeltif AMRANE, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Rennes (IUT), qui, malgré ses nombreuses obligations professionnelles, m'a apporté tout le soutien scientifique et technique nécessaires, lors du séjour scientifique au sein du Laboratoire Sciences Chimiques de Rennes, particulièrement pour la réalisation des caractérisation morphologiques MET et MEB.

Je tiens également à remercier M<sup>rs</sup> Ali et Omar ACHOUR, mon père et Mon oncle ainsi que ma mère M<sup>me</sup> Zahia CHIBANE, pour leur approvisionnement de certains outils et matières premières, sans oublier Messieurs Ahmed HAROUACHE et Lakder BOURABIA ainsi que Abdellah OUAHAB pour leurs conseils et leurs soutiens techniques.

Pour le support technique qui m'a été apporté tout le long de mon travail, depuis l'élaboration des nanomatériaux jusqu'à la réalisation des caractérisations FTIR, Raman,  $\mu$ XRF, NMR, DSC et TGA, je tiens à remercier Messieurs Abdelhafidh DIKHILI, Rachid BOURRICHE, Fateh CHELGHOU, Fatih ZOUGAR, Ayoub CHENCHENI, Abderrazak BOUZIDA, Ali TARAKAT, Abdelkader TOBAL et Ismail REZAZGUI sans oublier et Mesdemoiselles Latifa DJIJLI et Bouchra HAFSI ainsi que Madame Fahima HAMI.

J'exprime mes remerciements à toute personne m'ayant encouragé, soutenue ou ayant participé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail, particulièrement M<sup>elle</sup> Wisssam KERMOUCHE, pour son soutien linguistique en Anglais et les techniciens du Département Balistique de l'INCC–GN pour leur contribution à la surveillance du bon déroulement des longues réaction de synthèse, sans oublier tout le personnel du Département Incendie et Explosion de l'INCC–GN pour leur soutien et la bonne ambiance de travail lors de mes séances de travail au sein du département.

Enfin, je tiens à associer à tous ces remerciements, tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à surmonter les moments difficiles, en particulier mes parents, mon mari, mes beaux-parents, ma sœur et belles sœurs, mes frères et mes beaux-frères, mes neveux et mes nièces et sans oublier le médecin Amina MIMOUNE. J'ai pu trouver auprès d'eux un soutien moral précieux et je ne saurai les remercier assez.

---

## *Dédicaces*

---

*Pour leurs soutiens et encouragements, je dédie ce mémoire à :*

*Mes très chers parents, que je ne saurai remercier assez, pour  
tous ce qu'ils ont fait pour moi ;*

*Mes beaux-parents pour toutes leurs qualités humaines ;*

*Ma sœur et mes belles-sœurs ;*

*Mes frères et mes beaux frères ;*

*Mes adorables nièces Narimene, Miral, Tasnim, Darine, Ines,  
Sydra et Dinah ;*

*Mes adorables neveux Ilyès, Anes, Iyad, Sami et Khalil ;*

*Mon amie Amina MIMOUNE ;*

*Toute ma famille, et mes Amis.*

*Une dédicace particulière à l'égard de mon époux, pour son  
dévouement pour la concrétisation de ce travail, et pour toutes  
ses qualités humaines.*

---

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	1
<b>I. PARTIE THÉORIQUE</b>	
<b>CHAPITRE I.1 : LES NANOTUBES DE CARBONE (CNTs)</b>	
I.1. Les nanotubes de carbone (CNTs).....	8
I.1.1. Définition.....	8
I.1.2. Découverte des CNTs.....	9
I.1.3. Synthèse des CNTs.....	10
I.1.3.1. Procédés à haute température.....	10
I.1.3.1.1. Procédé à l'arc électrique.....	11
I.1.3.1.2. Procédé d'ablation LASER.....	12
I.1.3.2. Procédés à moyennes températures : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	13
I.1.4. Propriétés des CNTs.....	14
I.1.4.1. Propriétés physiques.....	14
I.1.4.2. Propriétés chimiques.....	14
I.1.4.3. Propriétés électriques.....	15
I.1.4.4. Propriétés mécaniques.....	16
I.1.4.5. Propriétés thermiques.....	17
I.1.4.6. Propriétés magnétiques.....	17
I.1.5. Fonctionnalisation des CNTs.....	17
I.1.5.1. Fonctionnalisation covalente.....	18
I.1.5.2. Fonctionnalisation non-covalente.....	19
I.1.5.3. État de l'art sur la fonctionnalisation des CNTs avec des ILs.....	19
I.1.5.3.1. Concernant les SWCNTs.....	19
I.1.5.3.2. Concernant les MWCNTs.....	20
I.1.5.3.2.1. Fonctionnalisation non-covalente : Élaboration de bucky gels.....	20
I.1.5.3.2.2. Fonctionnalisation covalente.....	22
I.1.6. Applications des CNTs.....	23
I.1.6.1. Émetteurs de champ d'électrons.....	23

I.1.6.2. Stockage d'énergie.....	24
I.1.6.3. Capteurs chimiques et biologiques.....	25

## **CHAPITRE I.2 : LES LIQUIDES IONIQUES (ILs)**

I.1. Les liquides ioniques (ILs).....	27
I.2.1. Définition.....	27
I.2.2. Découverte des liquides ioniques.....	28
I.2.3. Synthèse des liquides ioniques.....	28
I.2.3.1. Première étape : Formation du cation.....	29
I.2.3.2. Deuxième étape : Échange d'anions.....	30
I.2.3.2.1. Deuxième étape : Échange d'anions moyennant un acide de Lewis.....	30
I.2.3.2.2. Deuxième étape : Échange d'anions par métathèse anionique.....	31
I.2.4. Propriétés des liquides ioniques.....	31
I.2.4.1. Domaine liquidus.....	32
I.2.4.2. Point de fusion : Limite liquidus inférieure.....	32
I.2.4.3. Température de décomposition thermique : Limite liquidus supérieure.....	32
I.2.4.4. Viscosité.....	33
I.2.4.5. Densité.....	34
I.2.4.6. Polarité.....	35
I.2.5. Applications des liquides ioniques.....	35
I.2.5.1. Solvant dans des réactions organiques.....	35
I.2.5.2. Dispositifs électrochimiques.....	36
I.2.5.3. Technologies d'extraction.....	38
I.2.5.4. Applications pharmaceutiques.....	38
I.2.6. Comportement thermique des ILs de la famille des halogénures d'alkylbutylimidazolium.....	39
I.2.6.1. Caractérisation DSC : Détermination des températures de changement de phase....	40
I.2.6.2. Caractérisation TGA : Étude du comportement thermique et de la cinétique de dégradation.....	41
I.2.6.2.1. Étude du comportement thermique par TGA.....	41
I.2.6.2.2. Étude de la cinétique de dégradation par TGA.....	43

## **CHAPITRE I.3 : LES CAPTEURS CHIMIQUES DE GAZ**

I.3. Les capteurs chimiques de gaz.....	47
---	----

I.3.1. Définitions.....	47
I.3.1.1. Capteur chimique.....	47
I.3.1.2. Capteur chimique de gaz.....	47
I.3.2. Principe de fonctionnement des capteurs chimiques.....	47
I.3.3. Caractéristiques des capteurs chimiques de gaz.....	49
I.3.3.1. La sensibilité (S).....	49
I.3.3.2. La limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) .....	50
I.3.3.3. La plage de réponse et la plage dynamique.....	51
I.3.3.4. La sélectivité.....	51
I.3.3.5. La fonction d'étalonnage et la linéarité.....	52
I.3.3.6. La résolution.....	52
I.3.3.7. Le temps de réponse, le temps de recouvrement et la constante de temps.....	53
I.3.3.8. La stabilité .....	54
I.3.3.9. La répétabilité ou la fidélité.....	54
I.3.3.10. La réversibilité.....	54
I.3.4. Cas particulier des capteurs chimiques : Les capteurs chimirésistifs.....	54
I.3.5. État de l'art sur l'utilisation des CNTs pour la détection des gaz.....	56
I.3.5.1. Concernant les SWCNTs.....	56
I.3.5.2. Concernant les MWCNTs.....	60
I.3.6. État de l'art sur l'utilisation des RTILs pour la détection des gaz.....	62

## **II. PARTIE EXPÉRIMENTALE**

### **CHAPITRE II.1 : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE**

II.1. Stratégie expérimentale.....	69
II.1.1. Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	71
II.1.2. Fonctionnalisation covalente de CNTs avec un IL : Élaboration de CNTs-IL.....	72
II.1.2.1. Première étape : Fonctionnalisation acide des CNTs.....	74
II.1.2.2. Deuxième étape : Synthèse de CNTs-COCl.....	74
II.1.2.3. Troisième étape : Synthèse de CNTs-CO-[APIm] .....	75
II.1.2.4. Quatrième étape : Synthèse de CNTs-[APBIm][Br] .....	76
II.1.3. Fonctionnalisation non-covalente de CNTs avec un IL : Élaboration de CNTs-IL et CNTs-COOH-IL.....	76
II.1.3.1. Synthèse du bromure de 1,3-dibutylimidazolium : [BBIm][Br] .....	77

II.1.3.2. Synthèse des nanocomposites CNTs–[BBIm][Br] et CNTs–COOH–[BBIm][Br]	78
II.1.4. Élaboration de couches sensibles de CNTs–IL	80
II.1.4.1. Couches sensibles en CNTs–[APBIm][Br]	81
II.1.4.2. Couches sensibles en CNTs–[BBIm][Br] et CNTs–COOH–[BBIm][Br]	82
II.1.5. Mise en place d’un senseur de gaz chimirésistif	83
II.1.6. Mise en place d’un dispositif d’étude des performances du senseur de gaz élaboré vis-à-vis la détection des vapeurs de malathion	86
II.1.7. Tests de performance effectuées	88
II.1.7.1. Estimation de la limite de détection (LOD)	90
II.1.7.2. Tests de réponse	91
II.1.7.3. Tests de sensibilité	91
II.1.7.4. Tests de reproductibilité et de réversibilité	92
Conclusions	93

## CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS

II.2. Résultats des caractérisations	97
II.2.1. Caractérisation de la poudre CNTs–[APBIm][Br]	98
II.2.1.1. Caractérisations spectrales	98
II.2.1.1.1. Caractérisation FTIR	98
II.2.1.1.2. Caractérisation Raman	101
II.2.1.2. Caractérisation morphologique MEB	102
II.2.2. Résultats des caractérisations du liquide ionique [BBIm][Br]	102
II.2.2.1. Mesure de la densité	102
II.2.2.2. Caractérisations spectrales	102
II.2.2.2.1. Caractérisation FTIR	102
II.2.2.2.2. Caractérisation Raman	105
II.2.2.2.3. Caractérisation $\mu$ XRF	108
II.2.2.3. Caractérisations structurelles NMR	109
II.2.2.3.1. Caractérisation 1D–NMR	110
II.2.2.3.2. Caractérisation 2D–NMR	112
II.2.2.4. Caractérisations thermiques	116
II.2.2.4.1. Caractérisation DSC	117
II.2.2.4.2. Caractérisation TGA	118
II.2.2.4.3. Calculs cinétiques	122

II.2.2.5. Contrôle de la pureté.....	126
II.2.2.5.1. Mesure de la pureté via la caractérisation qH–NMR.....	129
II.2.2.5.2. Mesure du taux d’H2O absorbé par TGA.....	130
II.2.3. Résultats des caractérisations des bucky gels CNTs–[BBIm][Br] et CNTs–COOH–[BBIm][Br] .....	131
II.2.3.1. Caractérisations spectrales.....	131
II.2.3.1.1. Caractérisation FTIR.....	131
II.2.3.1.2. Caractérisation Raman.....	133
II.2.3.2. Caractérisations morphologiques.....	136
II.2.3.2.1. Caractérisations MEB.....	136
II.2.3.2.2. Caractérisations MET.....	137
Conclusions.....	139

### CHAPITRE II.3 : RÉSULTATS DES TESTS DE PERFORMANCES

II.3. Résultats des tests de performances.....	143
II.3.1. Estimation de la limite de détection (LOD).....	143
II.3.2. Tests de réponse.....	149
II.3.3. Tests de sensibilité.....	151
II.3.4. Tests de reproductibilité et de réversibilité.....	154
Conclusions.....	156

<b>CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....</b>	<b>159</b>
-----------------------------------	------------

<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>i</b>
---------------------------	----------

### ANNEXES

<b>Annexe I :</b> Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base de SWCNTs.....	xxiii
<b>Annexe II :</b> Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base de MWCNTs.....	xxv
<b>Annexe III :</b> Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base d’ILs	xxvii
<b>Annexe IV :</b> Fiche technique du capteur de niveau d’eau TZT.....	xxx
<b>Annexe V :</b> Fiche détaillée sur les modifications apportées à la circuiterie électronique du capteur de niveau d’eau TZT.....	xxxi
<b>Annexe VI :</b> Fiche technique testeur USB modèle UM25C.....	xxxii

<b>Annexe VII :</b>	Constituants du senseur de gaz élaboré.....	xxxiii
<b>Annexe VIII :</b>	Fiche technique du gaz cible (Vapeurs de Malathion) .....	xxxiv
<b>Annexe X :</b>	Complément d'information sur les résultats 1D–NMR et 2D–NMR.....	xxxv
<b>Annexe XI :</b>	Protocole opératoire de mesure de la pureté du [BBIM][Br] et calculs effectués.....	xliii

---

# LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES

---

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1 :</b>	Comparaison des propriétés mécaniques de deux échantillons de CNTs, le (10, 10) SWCNTs et le MWCNTs, à celles du graphite et de l'acier [39].....	16
<b>Tableau I.2 :</b>	Utilisation des liquides ioniques dans des applications électrochimiques [41, 96].....	36
<b>Tableau I.3 :</b>	Valeurs expérimentales des Tg de liquides ioniques [C <sub>n</sub> MIm][Br] <sup>(*)</sup> .....	40
<b>Tableau I.4 :</b>	Températures de décomposition thermique du [EMIm][Br] et du [BMIm][Br] à une vitesse de chauffe de 10 °C.min <sup>-1</sup> et sous atmosphère d'azote.....	42
<b>Tableau I.5 :</b>	Températures de décomposition thermique d'ILs à base d'imidazolium mesurées par TGA à une vitesse de chauffe de 10 °C.min <sup>-1</sup> et sous atmosphère d'azote.....	42
<b>Tableau II.1 :</b>	Caractéristiques des produits chimiques utilisés pour la conception du capteur chimique de gaz et l'étude de ses performances.....	71
<b>Tableau II.2 :</b>	Masses d'IL et de CNTs/CNTs-COOH utilisées pour l'élaboration des bucky gels étudiés.....	79
<b>Tableau II.3 :</b>	Caractéristiques des couches sensibles élaborées à base de bucky gel....	83
<b>Tableau II.4 :</b>	Tests de caractérisations réalisés pour l'identification des nanomatériaux et du liquide ionique élaborés.....	97
<b>Tableau II.5 :</b>	Liste des bandes d'absorption IR observées pour le [BBIm][Br] synthétisé et leurs affectations fonctionnelles.....	103
<b>Tableau II.6 :</b>	Liste des bandes Raman observées pour le [BBIm][Br] synthétisé et leurs affectations fonctionnelles.....	106
<b>Tableau II.7 :</b>	Températures de décomposition thermique du [BBIm][Br] synthétisé, obtenues par TGA à différentes vitesses de chauffe et sous atmosphère d'azote.....	120
<b>Tableau II.8 :</b>	Paramètres cinétiques de la décomposition thermique de [EMIm][Br], [BMIm][Br] et [BBIm][Br] .....	124

<b>Tableau II.9 :</b>	Formules mathématiques du modèle de réaction intégral $g(\alpha)$ de la décomposition thermique du [BBIm][Br].....	126
<b>Tableau II.10 :</b>	Récapitulatif des résultats des analyses spectrales Raman des CNTs bruts et fonctionnalisés CNTs–COOH et leurs bucky gels respectifs.....	135
<b>Tableau II.11 :</b>	Paramètres issus des tests à blanc, permettant la détermination de la réponse correspondante à la LOD du senseur de gaz élaboré pour les deux couches sensibles examinées.....	144
<b>Tableau II.12 :</b>	Performances de détection de composés organophosphorés de certains senseurs chimiques de gaz.....	147
<b>Tableau II.13 :</b>	Temps de réponse ( $t_R$ ) et réponses maximales ( $R_{Max}$ ) du senseur de gaz à base de couches sensible en bucky gel CNTs–[BBIm][Br] vis-à-vis diverses concentrations de vapeurs de malathion ( $C_{Malathion}$ ).....	149
<b>Tableau II.14 :</b>	Paramètres caractéristiques des corrélations linéaires ( $\Delta R/R_0 = f(C_{Malathion})$ ) relatives aux senseurs de gaz à base de couches sensible en bucky gel CNTs–[BBIm][Br].....	153

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b>	Classification des CNTs selon leur structure. (a) : CNTs mono-paroi (SWCNTs), (b) : CNTs multi-parois (MWCNTs).....	8
<b>Figure I.2 :</b>	Classification des CNTs selon leur structure. (a) : CNT fauteuil, (b) : CNT zigzag, (c) : CNT chiral.....	9
<b>Figure I.3 :</b>	Images MET des trois nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) découverts pour la première fois par Iijima en 1991 [39, 71, 73].....	10
<b>Figure I.4 :</b>	Représentation schématique des modes de fonctionnalisation des CNTs. (a) : Fonctionnalisation endohédrale, (b) : Fonctionnalisation exohédrale...	17
<b>Figure I.5 :</b>	Exemples des cations les plus fréquemment employés dans les liquides ioniques.....	27
<b>Figure I.6 :</b>	Exemples des anions les plus fréquemment employés dans les liquides ioniques.....	27
<b>Figure I.7 :</b>	Découverte des liquides ioniques.....	28
<b>Figure I.8 :</b>	Représentation schématique du processus de synthèse de liquides ioniques à base d'ammonium.....	29
<b>Figure I.9 :</b>	Domaines de décomposition thermique de liquides ioniques à base de 1,3-alkyl-méthylimidazolium [95].....	33

<b>Figure I.10 :</b>	Fenêtre électrochimique du [BMIM][BF <sub>4</sub> ] mesurée par voltamétrie à balayage linéaire, en utilisant des électrodes de tungstène et de platine [41].....	37
<b>Figure I.11 :</b>	Substances médicamenteuses synthétisées en milieu IL.....	38
<b>Figure I.12 :</b>	Représentation schématique typique d'un capteur chimique de gaz, conformément à la proposition de l'IUPAC de 1999.....	48
<b>Figure I.13 :</b>	Représentation schématique des courbes de réponse et d'étalonnage d'un capteur de gaz.....	50
<b>Figure I.14 :</b>	Représentation schématique des temps de réponse et de recouvrement d'un capteur de gaz [149, 153].....	53
<b>Figure I.15 :</b>	Composition de deux types de capteurs de gaz chimirésistifs : (1) : Électrodes, (2) : Couche sensible, (3) : Substrat, (4) : Résistance chauffante.....	55
<b>Figure II.1 :</b>	Organigramme illustrant la stratégie expérimentale mise au point pour la réalisation d'un senseur chimirésistif de gaz et l'étude de ses performances de détection.....	70
<b>Figure II.2 :</b>	Organigramme illustrant le protocole de fonctionnalisation covalente des CNTs avec le RTIL bromure de 1,3-aminopropyl-butylimidazolium.....	73
<b>Figure II.3 :</b>	Photo du montage de chauffage sous reflux mis en place.....	74
<b>Figure II.4 :</b>	Fonctionnalisation acide des CNTs dans un bain sulfonitrique (V/V 3:1) .....	74
<b>Figure II.5 :</b>	Synthèse de CNTs-COCl à partir de CNTs-COOH.....	75
<b>Figure II.6 :</b>	Synthèse de CNTs-CO-[APIm] à partir de CNTs-COCl.....	75
<b>Figure II.7 :</b>	Synthèse de CNTs-[APBIm][Br] à partir du produit intermédiaire CNTs-CO-[APIm].....	76
<b>Figure II.8 :</b>	Organigramme illustrant le protocole de fonctionnalisation non-covalente des CNTs/CNTs-COOH avec le RTIL bromure de 1,3-dibutyl-imidazolium.....	77
<b>Figure II.9 :</b>	Photos relatives au procédé de synthèse du [BBIIm][Br]. (a) : Montage expérimental mis en place, (b) : Mélange réactionnel, (c) : Liquide ionique synthétisé.....	78

<b>Figure II.10 :</b>	Photos relatives au procédé de synthèse de bucky gel mis en place. (a) : Mélange CNTs/ILs avant broyage, (b) : Mélange CNTs/ILs à la fin du broyage, (c) : Mélange CNTs/ILs après centrifugation, (d) : Bucky gel récupéré.....	79
<b>Figure II.11 :</b>	Photo de la plaque époxy utilisée comme substrat pour la réalisation des films sensibles. (a) : Face avant, (b) : Face arrière.....	80
<b>Figure II.12 :</b>	Photo du capteur de niveau d'H <sub>2</sub> O TZT avant et après réajustement de sa circuiterie. (1) et (3) : Résistances, (2) : Comparateur, (4) : LED, (5) : Résistance de régulation, (6), (7) et (8) : Soudures de câble en cuivre.....	81
<b>Figure II.13 :</b>	Photo de la plaque époxy TZT modifiée, recouverte d'une fine couche de CNTs-[APBIm][Br].....	82
<b>Figure II.14 :</b>	Photo des plaques époxy TZT modifiées, recouvertes de fines couches de bucky gel. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br], (c) : 0.5-CNTs-COOH-[BBIm][Br], (d) : 0.8-CNTs-COOH-[BBIm][Br].....	82
<b>Figure II.15 :</b>	Photo du testeur USB, marque HangZhou RuiDeng Technologies, modèle UM25C. (a) : Face avant, (b) : Face arrière.....	83
<b>Figure II.16 :</b>	Présentation du capteur de gaz élaboré. (a) : Représentation schématique du capteur, (b) : Photo du capteur, (c) : Photo de la structure du capteur.....	84
<b>Figure II.17 :</b>	Dispositif expérimental élaboré pour l'étude des performances de détection. (a) : Photo du dispositif, (b) : Photo de la cellule de mesure....	86
<b>Figure II.18 :</b>	Représentation schématique du dispositif expérimental élaboré pour l'étude des performances de détection.....	87
<b>Figure II.19 :</b>	Spectres d'absorption IR de CNTs bruts et fonctionnalisés CNTs-[APBIm][Br].....	99
<b>Figure II.20 :</b>	Spectres Raman de CNTs bruts et fonctionnalisés CNTs-[APBIm][Br].....	100
<b>Figure II.21 :</b>	Micrographies MEB des CNTs-[APBIm][Br]. (a) Grossissement de 25.000, (b) : Grossissement de 50.000.....	101
<b>Figure II.22 :</b>	Spectres d'absorption IR du liquide ionique [BBIm][Br].....	103
<b>Figure II.23 :</b>	Spectres Raman du liquide ionique [BBIm][Br].....	106
<b>Figure II.24 :</b>	Spectre de fluorescence X du liquide ionique [BBIm][Br].....	109

<b>Figure II.25 :</b>	Structure chimique du liquide ionique [BBIIm][Br].....	109
<b>Figure II.26 :</b>	Spectres 1D–NMR du liquide ionique [BBIIm][Br]. (a) Spectre $^1\text{H}$ –NMR, (b) : Spectre $^{13}\text{C}$ –NMR, (c) : Spectre $^{15}\text{N}$ –NMR.....	110
<b>Figure II.27 :</b>	Spectres $^{15}\text{N}$ –NMR du précurseur n-butylimidazole.....	112
<b>Figure II.28 :</b>	Spectres 2D–NMR du liquide ionique [BBIIm][Br]. (a) Spectre $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$ COSY, (b) : Spectre $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$ HSQC, (c) : Spectre $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$ HSQC, (d) : Spectre $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$ HMBC, (e) : Spectre $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$ HMBC.....	113
<b>Figure II.29 :</b>	Détermination des points de transition de phase du [BBIIm][Br] par DSC. (a) : Programme de chauffe/refroidissement utilisé, (b) : Courbe DSC du [BBIIm][Br].....	117
<b>Figure II.30 :</b>	Étude de la décomposition thermique du [BBIIm][Br] par TAG. (a) : Courbes TGA non isothermes de la décomposition thermique à 5, 10, 15 et 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (b) : Représentation des températures de décomposition thermique de [BBIIm][Br] à 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	119
<b>Figure II.31 :</b>	Évolution des températures de décomposition thermique du [BBIIm][Br] avec la vitesse de chauffe.....	121
<b>Figure II.32 :</b>	Détermination des paramètres cinétiques du [BBIIm][Br]. (a), (b) et (c) : Variation de l'énergie d'activation et du logarithme décimal du facteur pré-exponentiel avec le degré de conversion. (d) : Modèle de réaction intégrale $g(\alpha)$ en fonction du degré de conversion $\alpha$ calculé suivant trois modèles cinétiques différents.....	123
<b>Figure II.33 :</b>	Spectre $^1\text{H}$ –NMR révélant les déplacements chimiques relatifs au liquide ionique [BBIIm][Br], aux impuretés, aux solvant et aux raies satellites $^{13}\text{C}$ .....	127
<b>Figure II.34 :</b>	Spectres $^1\text{H}$ –NMR des réactifs de synthèse du [BBIIm][Br]. (a) : Spectre du 1-bromobutane, (b) : Spectre du n-butylimidazole.....	128
<b>Figure II.35 :</b>	Spectre $^1\text{H}$ –NMR du liquide ionique [BBIIm][Br] synthétisé.....	130
<b>Figure II.36 :</b>	Contrôle de l'hygroscopicité du liquide ionique [BBIIm][Br] .....	131
<b>Figure II.37 :</b>	Spectres d'absorption IR du [BBIIm][Br] et de ses bucky gels. (a) : [BBIIm][Br] et ses bucky gels à base de CNTs, (b) : [BBIIm][Br] et ses bucky gels à base de CNTs–COOH.....	132
<b>Figure II.38 :</b>	Spectres Raman de CNTs bruts et fonctionnalisés CNTs–COOH et leurs bucky gels respectifs. (a) : CNTs et ses bucky gels, (b) : CNTs–COOH et ses bucky gels.....	134

<b>Figure II.39 :</b>	Micrographies MEB des bucky gels. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br] × 50.000, (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br] × 50.000, (c) : 0.5-CNTs-COOH-[BBIm][Br] × 20.000, (d) : 0.8-CNTs-COOH-[BBIm][Br] × 20.000.....	136
<b>Figure II.40 :</b>	Micrographies MET des bucky gels. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br], (c) : 0.5-CNTs-COOH-[BBIm][Br], (d) : 0.8-CNTs-COOH-[BBIm][Br] .....	138
<b>Figure II.41 :</b>	Résultats de dix tests à blanc, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br]...	143
<b>Figure II.42 :</b>	Détermination de la limite de détection du senseur de gaz élaboré vis-à-vis des vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br]...	145
<b>Figure II.43 :</b>	Résultats des tests de réponse du senseur de gaz élaboré vis-à-vis des vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br]...	149
<b>Figure II.44 :</b>	Variation de la résistance relative du senseur de gaz élaborés en fonction de la concentration des vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br].....	152
<b>Figure II.45 :</b>	Résultats des tests de reproductibilité de la réponse du senseur de gaz élaboré sur cinq cycles d'injection de vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br].....	154

---

# TABLE DE NOTATIONS

---

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS

### Symboles

<b>(n, m)</b>	Indexes déterminant l'angle d'enroulement du feuillet de graphène.	/
<b>(<math>\Delta R/R_0</math>)<sub>Max</sub></b>	Amplitude maximale de la réponse du capteur.	(%)
<b><math>\Phi</math> (<math>E_a</math>)</b>	Fonction objective pour la détermination de l'énergie d'activation.	/
<b>[M%]</b>	Pureté molaire du liquide ionique synthétisé.	(%)
<b>[W%]</b>	Pureté massique du liquide ionique synthétisé.	(%)
<b><math>\Delta m</math></b>	Changement de masse de l'échantillon à l'instant (t).	(mg)
<b><math>\Delta m_{Tot}</math></b>	Changement de masse global de l'échantillon.	(mg)
<b><math>C_i</math></b>	Concentration du gaz cible (i).	(ppm)
<b><math>C_{Malathion}</math></b>	Concentration des vapeurs de malathion.	(ppm)
<b><math>E_a</math></b>	Energie d'activation.	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b><math>e_I</math></b>	Erreurs de mesures correspondantes au courant mesuré.	(mA)
<b><math>e_R</math></b>	Erreurs de mesures correspondantes à la résistance calculée.	( $\Omega$ )
<b><math>e_U</math></b>	Erreurs de mesures correspondantes à la tension mesurée.	(V)
<b><math>G</math></b>	Conductance.	( $\Omega^{-1}$ )
<b><math>g</math> (<math>\alpha</math>)</b>	Modèle du mécanisme de décomposition thermique.	/
<b><math>I</math></b>	Courant consommé par le capteur à l'instant (t).	(mA)
<b><math>I_0</math></b>	Courant initial consommé par le capteur avant l'injection du gaz cible.	(mA)
<b><math>I_D</math></b>	Intensité de la bande Raman D des nanotubes de carbone.	(UA)
<b><math>I_G</math></b>	Intensité de la bande Raman G des nanotubes de carbone.	(UA)
<b><math>Int_i</math></b>	Intégrales du pics n° (i) figurant sur le spectre qH-NMR du liquide ionique synthétisé.	(UA)
<b><math>k</math></b>	Nombre total de sous-intégrale de l'impureté figurant sur le spectre qH-NMR du liquide ionique synthétisé.	/
<b>LD50</b>	Dose létale médiane (Lethal dose 50).	(ppm)
<b>LOD</b>	Limite de détection (Limit of detection).	(ppm)

<b>Log (A(s<sup>-1</sup>))</b>	Facteur pré-exponentiel.	/
<b>LOQ</b>	Limite de quantification (Limit of quantification).	(ppm)
<b>MW<sub>IL</sub></b>	Poids moléculaire du liquide ionique synthétisé.	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b>MW<sub>Im</sub></b>	Poids moléculaire de l'impureté.	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b>n<sub>i</sub></b>	Nombre de protons donnant lieu à chaque sous-intégrale de l'impureté, figurant sur le spectre qH-NMR du liquide ionique synthétisé.	/
<b>n<sub>IL</sub></b>	Nombre total de protons chimiquement inéquivalent dans le liquide ionique synthétisé.	/
<b>nInt<sub>IL</sub></b>	Intégrale normalisée d'un proton du liquide ionique synthétisé, figurant sur son spectre qH-NMR.	/
<b>nInt<sub>Im</sub></b>	Intégrale normalisée d'un proton de l'impureté, figurant le spectre qH-NMR du liquide ionique synthétisé.	/
<b>R</b>	Résistance équivalente du capteur à l'instant (t).	(Ω)
<b>R<sub>0</sub></b>	Résistance équivalente initiale du capteur.	(Ω)
<b>R<sub>b</sub></b>	Réponse du capteur à blanc.	(%)
<b>R<sub>I</sub></b>	Résolution du UM25C relative à la mesure du courant.	(mA)
<b>R<sub>i</sub></b>	Réponse du capteur vis-à-vis d'une concentration (C <sub>i</sub> ) du gaz cible gaz cible (i).	(%)
<b>R<sub>LOD</sub></b>	Réponse du capteur à sa limite de détection.	(%)
<b>R<sub>LOQ</sub></b>	Réponse du capteur à sa limite de qualification.	(%)
<b>R<sub>U</sub></b>	Résolution du UM25C relative à la mesure de la tension.	(V)
<b>S</b>	Sensibilité du capteur.	/
<b>S<sub>i</sub></b>	Sensibilité du capteur, vis-à-vis d'un gaz cible (i).	/
<b>sInt<sub>i</sub></b>	Sous-intégrale constituant l'intégrale (Int <sub>i</sub> ), figurant sur le spectre qH-NMR du liquide ionique synthétisé.	/
<b>t</b>	Temps.	(s)
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de cristallisation.	(°C)
<b>T<sub>Début</sub></b>	Température de début de décomposition.	(°C)
<b>T<sub>Début, DTG</sub></b>	Température de début de la dégradation thermique observée sur les courbes dérivées DTG.	(°C)
<b>T<sub>Début, TGA</sub></b>	Température de début de la dégradation thermique observée sur les courbes TGA.	(°C)
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion.	(°C)

$T_g$	Température de transition vitreuse.	(°C)
$T_{pic}$	Température du pic de la courbe dérivée DTG.	(°C)
$t_R$	Temps de réponse du capteur.	(s)
$t_{Rec}$	Temps de recouvrement du capteur.	(s)
$U$	Tension consommée par le capteur à l'instant (t) .	(V)
$U_0$	Tension initiale consommée par le capteur avant l'injection du gaz cible.	(V)
$\alpha$	Degré de conversion du processus de décomposition thermique.	/
$\delta$	Déplacement chimique mesuré par NMR.	(ppm)
$\Delta R/R_0$	Variation relative de la résistance du capteur à l'instant (t).	(%)
$\theta$	Hélicité du nanotube de carbone.	(°)
$\nu$	Fréquence de vibration.	( $cm^{-1}$ )
$\sigma$	Écart-type des données.	/
$\vec{C}$	Vecteur chiral décrivant la façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même dans un nanotube de carbone.	/
$(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$	Vecteurs de base du réseau de graphène	/

#### Abréviations : Produits chimiques

<b>[ABMIm][PF<sub>6</sub>]</b>	Hexafluorophosphate de 1-(4-acryloyloxybutyl)-3-méthylimidazolium.
<b>[AEVIm][BF<sub>4</sub>]</b>	Tétrafluoroborate de 1-aminoéthyl-3-vinylimidazolium.
<b>[APBIm][Br]</b>	Bromure de 1,3-aminopropyl-butylimidazolium.
<b>[APMIm][Br]</b>	Bromure de 1,3-aminopropyl-méthylimidazolium.
<b>[BBIm][Br]</b>	Bromure de 1,3-dibutylimidazolium.
<b>[BDMIm][Tf<sub>2</sub>N]</b>	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium.
<b>[BMIm][(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]</b>	Bis(1,1,2,2,2-pentafluoroéthylsulfonyl)azanide de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][Ac]</b>	Acétate de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][BF<sub>4</sub>]</b>	Tétrafluoroborate de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]</b>	Trifluoroacétate de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]</b>	Trifluorométhanesulfonate de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][Cl]</b>	Chlorure de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][I]</b>	Iodure de 1,3-butyl-méthylimidazolium.

<b>[BMIm][NO<sub>3</sub>]</b>	Nitrate de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][OTf]</b>	Trifluorométhanesulfonate de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][PF<sub>6</sub>]</b>	Hexafluorophosphate de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMIm][Tf<sub>2</sub>N]</b>	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1,3-butyl-méthylimidazolium.
<b>[BMPy][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]</b>	Trifluorométhanesulfonate de 1-butyl-3-méthylpyridinium.
<b>[BMPy][Tf<sub>2</sub>N]</b>	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1,3-butyl-méthylpyridinium.
<b>[BPy][Cl]</b>	Chlorure de butylpyridinium.
<b>[C<sub>n</sub>MIm][Br]</b>	Bromure d'alkyl-méthylimidazolium.
<b>[DMIm][Cl]</b>	Chlorure de 1,3-diméthyl-1H-imidazolium.
<b>[EMIm][Ac]</b>	Acétate de 1,3-éthyl-méthylimidazolium.
<b>[EMIm][BF<sub>4</sub>]</b>	Tétrafluoroborate de 1,3-éthyl-méthylimidazolium.
<b>[EMIm][Cl]</b>	Chlorure de 1,3-éthyl-méthylimidazolium.
<b>[EMIm][I]</b>	Iodure de 1,3-éthyl-méthylimidazolium.
<b>[EMIm][Tf<sub>2</sub>N]</b>	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1,3-éthyl-méthylimidazolium.
<b>[HEHIm][BF<sub>4</sub>]</b>	Tétrafluoroborate de 1,3-hydroxyéthyl-hexylimidazolium.
<b>[HMIm][Ac]</b>	Acétate de 1,3-hexyl-méthylimidazolium.
<b>[HMIm][BF<sub>4</sub>]</b>	Tétrafluoroborate de 1,3-hexyl-méthylimidazolium.
<b>[HMIm][Cl]</b>	Chlorure de 1,3-hexyl-méthylimidazolium.
<b>[HMIm][NO<sub>3</sub>]</b>	Nitrate de 1,3-hexyl-méthylimidazolium.
<b>[HMIm][PF<sub>6</sub>]</b>	Hexafluorophosphate de 1,3-hexyl-méthylimidazolium.
<b>[HMIm][Tf<sub>2</sub>N]</b>	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1,3-hexyl-méthylimidazolium.
<b>[MIm][Tf<sub>2</sub>N]</b>	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de méthylimidazolium.
<b>[N<sub>6,2,2,2</sub>][Tf<sub>2</sub>N]</b>	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de n-hexyl-triéthylammonium.
<b>[OMIm][BF<sub>4</sub>]</b>	Tétrafluoroborate de 1,3-méthyl-octylimidazolium.
<b>[OMIm][Cl]</b>	Chlorure de 1,3-méthyl-octylimidazolium.
<b>[OMIm][PF<sub>6</sub>]</b>	Hexafluorophosphate de 1,3-méthyl-octylimidazolium.
<b>[OPy][PF<sub>6</sub>]</b>	Hexafluorophosphate de 1-octylpyridinium.
<b>[P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]</b>	Trifluorotris (pentafluoroéthyl) phosphate de tris(n-hexyl)-tétradécylphosphonium.
<b>0.5-CNTs–</b>	Bucky gel à base du liquide ionique [BBIm][Br], chargé à 0.5 % en
<b>[BBIm][Br]</b>	masse de nanotubes de carbone bruts.
<b>0.5-CNTs–COOH–</b>	Bucky gel à base du liquide ionique [BBIm][Br], chargé à 0.5 % en
<b>[BBIm][Br]</b>	masse de nanotubes de carbone oxydés.

<b>0.8-CNTs– [BBIIm][Br]</b>	Bucky gel à base du liquide ionique [BBIIm][Br], chargé à 0.8 % en masse de nanotubes de carbone bruts.
<b>0.8-CNTs–COOH– [BBIIm][Br]</b>	Bucky gel à base du liquide ionique [BBIIm][Br], chargé à 0.8 % en masse de nanotubes de carbone oxydés.
<b>1,3-API</b>	1,3-aminopropylimidazole.
<b>2-MTHF</b>	2-méthyltétrahydrofuranne.
<b>3EG–AuNPs</b>	1-Mercapto-(triéthylène glycol) méthyle fonctionnalisé avec des nanoparticules en or.
<b>AA</b>	Acide ascorbique.
<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique.
<b>AP</b>	Phosphatase alcaline.
<b>CC</b>	Pyrocatechol.
<b>CNTs</b>	Nanotubes de carbone.
<b>CNTs–[APBIIm][Br]</b>	Nanotubes de carbone fonctionnalisés avec le bromure de 1,3-aminopropyl-butylimidazolium.
<b>CNTs–[BBIIm][Br]</b>	Nanotubes de carbone fonctionnalisés avec le bromure de 1,3-dibutylimidazolium.
<b>CNTs–COCl</b>	Nanotubes de carbone fonctionnalisés avec du chlore.
<b>CNTs–COOH– [BBIIm][Br]</b>	Nanotubes de carbone oxydés fonctionnalisés avec le bromure de 1,3-dibutylimidazolium.
<b>CNTs–COOH–IL</b>	Nanotubes de carbone oxydés fonctionnalisés avec un liquide ionique.
<b>CNTs–IL</b>	Nanotubes de carbone fonctionnalisés avec un liquide ionique.
<b>COPs</b>	Composés organophosphorés.
<b>COVs</b>	Composés organiques volatils.
<b>CR</b>	Caoutchouc polychloroprène.
<b>CWAs</b>	Agents chimiques de guerre (Chemical warfare agents).
<b>DA</b>	Dopamine.
<b>DCP</b>	Diéthylchlorophosphate.
<b>DDT–AuNPs</b>	Dodécane-thiol fonctionnalisé avec des nanoparticules en or.
<b>DEEP</b>	Diéthyl-éthylphosphonate.
<b>DFP</b>	Diisopropylfluorophosphate.
<b>DIMP</b>	Diisopropyle méthylphosphonate
<b>DMA</b>	Diméthylacétamide.
<b>DMMP</b>	Diméthyl-méthylphosphonate.

<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	Diméthylsulfoxyde deutéré.
<b>DNT</b>	2, 4-dinitrotoluène.
<b>DPGME</b>	Éther méthylique de dipropylène glycol.
<b>DWCNTs</b>	Nanotubes de carbone à double-parois parois (Double walled carbon nanotubes).
<b>ENB</b>	Éthyl-nitrobenzène.
<b>FCAs</b>	Fibres de carbone activées.
<b>GF</b>	Guaifénésine.
<b>HA</b>	Acide de Bronsted.
<b>HAPs</b>	Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
<b>HQ</b>	Hydroquinone.
<b>ILs</b>	Liquides ioniques.
<b>MA</b>	Sel métallique.
<b>MDMT-β-CD</b>	Mono[6-déoxy-6-[(mercaptodécaméthylène)thio]]-β-CD.
<b>MWCNTs</b>	Nanotubes de carbone multi-parois parois (Multi walled carbon nanotubes).
<b>MX<sub>n</sub></b>	Acide de Lewis.
<b>NaDDB</b>	Dodécylbenzène sulfonate de sodium.
<b>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub></b>	Amine tertiaire.
<b>P3HT</b>	Poly(3-hexylthiophène).
<b>PC</b>	Polycarbonate.
<b>PEDOT</b>	Poly(éthylènedioxythiophène).
<b>PET</b>	Polyéthylène téréphthalate.
<b>PIL</b>	Polyliquide ionique.
<b>PMMA</b>	Polyméthacrylate de méthyle.
<b>Poly(P<sub>4,4,4,6</sub> SPA)</b>	Poly(tributylhexylphosphonium 3-sulfopropyl acrylate).
<b>Ppy</b>	Polypyrrole.
<b>PS</b>	Polystyrène.
<b>Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup></b>	Halogénure quaternaire.
<b>R<sub>4</sub>SO<sub>4</sub></b>	Alkyle sulfate.
<b>R<sub>4</sub>X</b>	Halogénure d'alkyle.
<b>RC</b>	Résorcinol.
<b>RTILs</b>	Liquides ioniques à température ambiante.
<b>SBR</b>	Caoutchouc styrène butadiène.

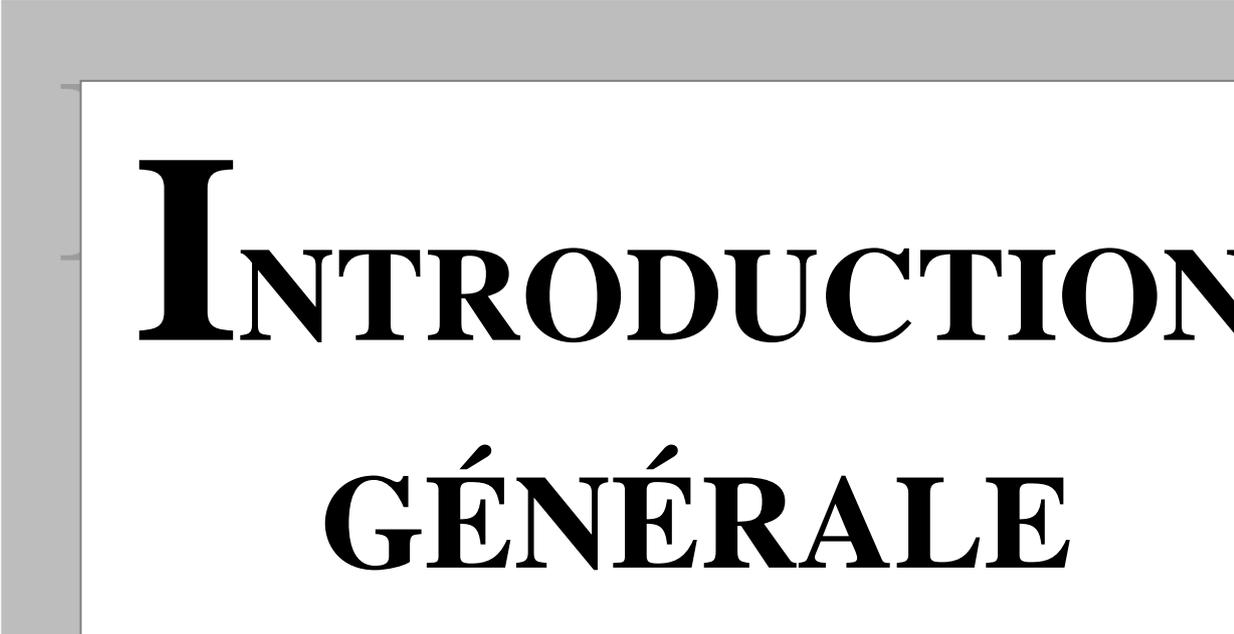
<b>SSBR</b>	Solutions apolaires de caoutchouc styrène butadiène.
<b>SWCNTs</b>	Nanotubes de carbone mono-paroi (Single walled carbon nanotubes) .
<b>TEP</b>	Triéthylphosphate.
<b>TNT</b>	Trinitrotoluène.
<b>TP</b>	Théophylline.
<b>TPT–AuNPs</b>	p-Terphénylthiol fonctionnalisé avec des nanoparticules en or.

#### **Abréviations : Autres**

<b>μXRF</b>	Spectroscopie de microfluorescence de rayons X.
<b><sup>13</sup>C–NMR</b>	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du carbone (Carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy).
<b><sup>15</sup>N–NMR</b>	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire de l'azote (Nitrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy).
<b>1D–NMR</b>	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire unidimensionnelle (One dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy).
<b><sup>1</sup>H–NMR</b>	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du proton (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy).
<b>2D–NMR</b>	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire bidimensionnelle (Two dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy).
<b>as</b>	Anti-symétrique (Indice).
<b>C.Sensible</b>	Couche sensible.
<b>CMEBA</b>	Centre de microscopie électronique à balayage de l'Université de Rennes 1.
<b>CRD–GN</b>	Centre de Recherche et de Développement de la Gendarmerie Nationale
<b>COSY</b>	Spectroscopie de corrélation (Correlation spectroscopy).
<b>CVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical vapor deposition).
<b>DEPT</b>	Amélioration sans distorsion du transfert de polarisation (Distortionless enhanced polarization transfer).
<b>DSC</b>	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry).
<b>FEG</b>	Canon à émission de champ (Field emission gun).
<b>FET</b>	Transistor à effet de champ (Field effect transistor).
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy).
<b>HER</b>	Réaction de dégagement d'hydrogène (Hydrogen evolution reaction).

<b>HMBC</b>	Spectroscopies de corrélations hétéronucléaires à multiples liaisons (Heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy).
<b>HSQC</b>	Spectroscopies de corrélations hétéronucléaires à simple quantum (Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy).
<b>IBM</b>	International business machines.
<b>IDEs</b>	Électrodes interdigitées.
<b>INCC–GN</b>	Institut National de Criminalistique et de Criminologie de la Gendarmerie Nationale.
<b>ip</b>	Dans le plan (Exposant : In plane).
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>it-KAS</b>	Modèle itératif de Kissinger, Akahira et Sunose.
<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée (International union of pure and applied chemistry).
<b>LASER</b>	Amplification de la lumière par émission stimulée de radiation (Light amplification by stimulated emission of radiation).
<b>LED</b>	Diode électroluminescente (Light-Emitting Diode).
<b>Lin</b>	Linéarité.
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage.
<b>MET</b>	Microscopie électronique en transmission.
<b>MFC</b>	Piles à combustible microbiennes (Microbial fuel cell).
<b>NEC</b>	Nippon electric company.
<b>NIOSH</b>	Institut national pour la sécurité et la santé au travail (National institute for occupational safety and health).
<b>NKK</b>	Nihon kaiheki kogyo.
<b>NMR</b>	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (Nuclear magnetic resonance spectroscopy).
<b>op</b>	Hors plan (Exposant : Out of plane).
<b>PECVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma enhanced chemical vapor deposition).
<b>QCM</b>	Microbalance à cristal de quartz (Quartz crystal microbalance).
<b>qH–NMR</b>	Analyse quantitative par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du proton (Quantitative proton nuclear magnetic resonance spectroscopy).
<b>Ref</b>	Référence bibliographique.
<b>Rev</b>	Réversibilité.

<b>s</b>	Symétrique (Indice).
<b>S. putrefaciens</b>	Shewanella putrefaciens.
<b>SAW</b>	Ondes acoustiques de surface (Surface acoustic wave).
<b>SEM</b>	Microscope électronique à balayage (Scanning electron microscopy).
<b>T.Capteur</b>	Type du capteur.
<b>TAS</b>	Modèle linéaire de Trache, Abdelaziz et Siwani.
<b>TGA</b>	Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis).
<b>THEMIS</b>	Plateforme de microscopie électronique en transmission de l'université de Rennes 1.
<b>Sub/Élec</b>	Substrat/Électrodes.
<b>UA</b>	Unité arbitraire.
<b>USA</b>	États-Unis d'Amérique (United States of America).
<b>USB meter</b>	Testeur USB.
<b>UV</b>	Ultra-violet.
<b><math>\Delta R/R_0 = f(t)</math></b>	Courbes de réponse.
<b><math>\delta</math></b>	Vibration de déformation.
<b>v</b>	Vibration d'élongation.
<b><math>\rho</math></b>	Vibration de rotation plane.
<b><math>\omega</math></b>	Vibration de balancement.



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



Les composés organophosphorés (**COPs**) constituent une grande famille de produits chimiques extrêmement toxiques pour le système nerveux, qui peuvent provoquer une inhibition irréversible des cholinestérases entraînant une défaillance organique et la mort en quelques secondes. Selon leur structure chimique, les **COPs** sont classés en sept grandes familles à savoir les phosphates, les thiophosphates, les dithiophosphates, les phosphonates, les thiolophosphonates, les thiolophosphates et les phosphinates. Leur utilisation majeure est celle en tant que pesticide dans le domaine agricole, néanmoins, ils trouvent également leur application en médecine dans la lutte contre le vecteur du paludisme, et en médecine vétérinaire comme antiparasitaire puissant.... [1-3]. Une utilisation dramatique des **COPs** est également enregistrée à savoir celle de redoutables agents chimiques de guerre (**CWAs**), extrêmement efficaces même à très faibles doses [1-3]. Dans le domaine militaire, les **COPs** sont classés en deux grandes familles, en l'occurrence, les agents de type **G**, extrêmement volatile et incluant une liaison (**P-CN**) ou (**P-F**) tel le tabun, le sarin et le soman et les agents de type **V**, aussi toxiques mais moins volatiles que les premiers, incluant des groupements (**P-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)<sub>2</sub>**), tel le **VX** et le **R-VX** [4-6].

Les composés organophosphorés à usage militaire, agricole ou industriel, constituent une véritable menace tant pour la santé que pour l'environnement. À cet effet, le développement de senseurs de gaz qui permettent une détection rapide, sensible et spécifique pour ce type molécules, relève d'une importance capitale afin d'assurer la protection de la population civile et militaire contre tout éventuel incident ou attaque chimique, ainsi que pour identifier les sites contaminés et assurer leur décontamination de manière rapide et efficace [2, 7].

Diverses technologies sensibles aux gaz sont utilisées dans le domaine de la détection des agents chimiques de guerres, comprenant la détection enzymatique [8-12], la détection colorimétrique [6, 13], les dispositifs à ondes acoustiques de surface (**SAWs**) [7, 14-16], les dispositifs chimirésistifs [17-22], les dispositifs piézoélectriques [23-25], les transistors à effet de champ [26], la fluorescence [5, 6, 27], la voltamétrie cyclique [28], la photométrie de flamme [29], la spectrométrie de mobilité ionique [30], la chromatographie en phase gazeuse [31] et la spectrométrie de masse [31-33]....etc. Parmi toutes ces technologies disponibles, un intérêt particulier est porté aux dispositifs chimirésistifs, qui constituent un moyen de détection des **CWAs** simple, rapide, sensible et à faible consommation énergétique [17-22]. De tels dispositifs sont constitués d'un substrat dur tel le SiO<sub>2</sub> et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou d'un support flexible en plastique, en



papier ou encore en tissu, recouvert d'une fine couche d'un matériau sensible tel les polymères semiconducteurs, le graphène et les nanotubes de carbone (**CNTs**)... [17].

Actuellement, un intérêt particulier est porté à l'utilisation des **CNTs** comme couche sensible dans les systèmes de détection des gaz, et ce en raison de leurs propriétés chimiques, thermiques, mécaniques et électriques particulières [34]. En effet, leur importante surface spécifique [35] et leur conductivité électrique et thermique assez élevées [34] leur offrent des performances de détection accrues par rapport aux matériaux conventionnels [36]. Ces performances de détection sont améliorées davantage en greffant à la surface des **CNTs**, des groupements chimiques ou des molécules cibles via un processus de fonctionnalisation chimique (Covalente) ou physique (Non-covalente), respectivement [37, 38]. Depuis la découverte des **CNTs**, divers groupements fonctionnels sont greffés à leur surface tel les silanes, les esters et les thiols et même des longues chaînes polymériques, des biomolécules et des liquides ioniques (**ILs**) [37-40].

Les liquides ioniques constituent une nouvelle famille de matériaux particulièrement prometteur. Ce sont des sels fondus à moins de 100 C°, néanmoins la plupart d'entre eux, appelés liquides ioniques à température ambiante (**RTILs**), sont liquides même à température ambiante comme leur nom l'indique [41-43]. Les **ILs** présentent des propriétés attrayantes, telle une faible volatilité, une bonne stabilité chimique et thermique, une importante conductivité électrique, une large fenêtre électrochimique et une solubilité accrue des gaz dedans, ce qui en font des matériaux idéaux pour la détection d'une large gamme de gaz, même dans des conditions de températures extrêmes [44]. Les **ILs** peuvent être synthétisés suivant des procédés conventionnels de chauffage sous reflux ou selon des procédés propres, se déroulant en l'absence de solvant et impliquant l'emploi de rayonnement micro-ondes ou ultrasons. Un intérêt particulier est porté à l'emploi de la sonochimie pour la synthèse des **ILs**, puisque, par rapport aux procédés conventionnels, cette technique permet d'accélérer la vitesse de réaction et d'améliorer le rendement de synthèse et la pureté des produits finis [45-47]. Par ailleurs, comparée aux micro-ondes, la sonochimie offre un meilleur contrôle des conditions opératoires, ce qui permet d'éviter la surchauffe, particulièrement avec le caractère exothermique de la réaction de synthèse des **ILs** [48]. Diverses entités anioniques et cationiques peuvent être combinées pour produire une large gamme d'**ILs** [49, 50]. Les entités cationiques définissent la famille des **ILs**, celle des imidazoliums est la plus répandue et la plus étudiée de toutes. Dans cette famille particulière d'**ILs**, les produits dérivés du cation 1-méthylimidazolium sont plutôt bien étudiés et leur exploitation est même passée à l'échelle



industrielle [16], cependant, peu d'information sont disponibles sur les produits dérivés d'alkylimidazolium avec des chaînes alkyles plus longues et ce malgré leurs propriétés intéressantes [16]. En effet, le bromure de 1,3-dibutylimidazolium [BBIm][Br] est un **RTIL** particulièrement intéressant, qui a prouvé son efficacité dans divers domaines, tels que l'extraction [51, 52], la détection [52, 53], le stockage d'énergie [53] et la synthèse organique [53-57]...néanmoins, avec le manque de données liées à ses caractéristiques spectroscopiques et thermiques l'extension de son champ d'application à l'échelle industrielle n'a pas encore eu lieu.

Les recherches menées dans le but de combiner les propriétés exceptionnelles des **ILs** et des **CNTs** ont donné lieu à une nouvelle génération de matériaux gélatineux, connus sous le nom de bucky gels. Les bucky gels sont issus de la fonctionnalisation non-covalente des **CNTs** avec des liquides ioniques (**ILs**) [58]. Depuis leur découverte, ils ont trouvé leurs applications dans divers domaines particulièrement la détection. En effet, leur emploi en tant que couche sensible dans de nouveau dispositif de détection ne cesse de croître, et ce en raison de leur processus de fabrication assez simple et de leurs performances de détection exceptionnelles qui combinent les propriétés uniques des **ILs** et des **CNTs**, et pour lesquels, la solubilité, est facilement modulable, via des réactions d'échange anionique [59]. La littérature rapporte divers études portant sur des dispositifs de détection assez prometteur à base de bucky gels, dédiés à la détection électrochimique de certaines biomolécules telles, la dopamine (**DA**), l'acide ascorbique (**AA**), le dihydronicotinamide adénine dinucléotide (**NADH**) [60], le glucose oxydase [61] et la phosphatase alcaline (**AP**) [62], ou pour le dosage de certains principes actifs médicamenteux tels, la sulfadiazine [63], la théophylline (**TP**) et la guaifénésine (**GF**) [64], et même pour la détection des gaz tel le NO<sub>2</sub> [65].

Tout système de détection possède des points forts et des limitations telle une lente réponse, un manque de spécificité, une faible sensibilité, une complexité opérationnelle ou une non-portabilité.... [5]. À cet effet, la mise en place d'un nouveau senseur de gaz nécessite une étude préalable de ses performances de détection vis-à-vis des molécules cibles. Dans ce domaine, et en raison de la toxicité élevée des **CWAs**, les composés apparentés constituent une alternative sûre et fiable pour mener à bien une telle étude. Il s'agit de composés modèles, ayant une structure chimique assez identique aux gaz cibles, mais qui sont de loin moins toxique que ces derniers. Les molécules les plus couramment utilisées comme modèles pour les **CWAs** sont le diisopropylfluorophosphate (**DFP**), le diéthylchlorophosphate (**DCP**), le diméthyl



méthylphosphonate (**DMMP**), le triéthylphosphate (**TEP**), et le diéthyl éthylphosphonate (**DEEP**) [14, 29].

Les attentats au sarin dans le métro de Tokyo en 1995, l'envoi d'anthrax aux États-Unis en 2001 [31, 23], et d'autres événements récents ont déclenché la sonnette d'alarme au niveau mondial, sur la menace que représente les **COPs** à usage militaire, agricole ou industriel sur la santé et l'environnement. Dès lors, la détection de ces molécules est devenue une problématique d'actualité brûlante pour l'ensemble de la communauté scientifique.

La présente étude s'inscrit dans cette optique, en effet, elle porte sur l'élaboration de nanomatériaux sensibles, à base de nanotubes de carbone multi-parois et de liquides ioniques à noyau imidazole. Ces nanomatériaux sont ensuite déposés sur des supports en plastique afin de mettre en place un capteur chimirésistif de gaz. Étant motivé par l'évaluation des performances du capteur de gaz élaboré, vis-à-vis de la détection des **COPs**, particulièrement l'agent neurotoxique **VX**, l'étude de l'un de ses simulants s'avère indispensable. Parmi la large gamme de produits chimiques possédant un groupement **P-S** similaire à celui du **VX** et qui sont beaucoup moins toxiques que ce dernier, notamment le malathion, le déméton, le déméton s-méthylsulfoxyde, le déméton s-méthyle, l'acéphate ou encore le azinphos s-éthyle [3, 66], notre choix a porté sur le **COP** le plus utilisé de la famille des pesticides, à savoir le malathion.

Ce travail est entamé par une **étude bibliographique** afin de disposer d'informations nécessaires à la compréhension de la problématique. Ce support théorique traite trois volets :

- **Chapitre I.1 et I.2** : S'intéressent respectivement aux nanotubes de carbone (**CNTs**) et aux liquides ioniques (**ILs**), des composés organiques entrant dans la composition des couches sensibles élaborées lors de cette étude. Ils exposent des généralités relatives à leur découverte, leur structure, leurs procédés de synthèse, leurs propriétés et leurs applications. Dans le chapitre **I.1**, un intérêt particulier est porté à la fonctionnalisation des **CNTs** avec des liquides ioniques, et dans le chapitre **I.2**, l'intérêt est porté au comportement thermique des **ILs** de la famille des halogénures d'alkyl-butylimidazolium.
- **Chapitre I.3** : Porte sur les capteurs chimiques de gaz avec un intérêt particulier pour les capteurs chimirésistifs ainsi que pour l'emploi des nanotubes de carbone (**CNTs**) et des liquides ioniques (**ILs**) comme couche sensible pour la détection de substances gazeuses.

La deuxième partie, qui constitue le cœur de cette étude, est réservée à notre contribution expérimentale explicitée à travers la présentation de la méthodologie de travail et des



résultats des caractérisations et des tests de détection effectués, le tout rassemblé en trois chapitres :

- **Chapitre II.1** : Consacré à la méthodologie expérimentale entreprise pour la concrétisation de ce travail, depuis la synthèse du liquide ionique et de ses nanomatériaux jusqu'à la mise en place du dispositif de détection de gaz et l'étude de ses performances de détection en considérant les vapeurs de malathion comme gaz cible.
- **Chapitre II.2** : Réservé à la présentation et à l'interprétation des résultats issus des différents tests de caractérisation effectués sur le liquide ionique synthétisé et ses nanomatériaux, notamment : (i) Les caractérisations spectroscopiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**), spectroscopie **Raman**, et spectroscopie de microfluorescence de rayons **X** ( **$\mu$ XRF**), (ii) Les caractérisations structurales par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (**NMR**) unidimensionnelle (**1D-NMR**), du proton ( **$^1\text{H-NMR}$** ), du carbone ( **$^{13}\text{C-NMR}$** ) et de l'azote ( **$^{15}\text{N-NMR}$** ) et la **NMR** bidimensionnelle (**2D-NMR**) englobant la spectroscopie de corrélation  **$^1\text{H-}^1\text{H}$** , les spectroscopies de corrélations hétéronucléaires à simple quantum  **$^1\text{H-}^{13}\text{C}$**  et  **$^1\text{H-}^{15}\text{N}$**  et les spectroscopies de corrélations hétéronucléaires à multiples liaisons  **$^1\text{H-}^{13}\text{C}$**  et  **$^1\text{H-}^{15}\text{N}$** , (iii) : Les caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (**MEB**) et microscopie électronique en transmission (**MET**), (iv) : Les caractérisations thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (**DSC**) et thermogravimétrie (**TGA**).
- **Chapitre II.3** : Dédié à la présentation et l'interprétation des résultats des tests de performance de détection effectués, afin de déterminer la sensibilité du senseur de gaz élaboré vis-à-vis de la détection des vapeurs de malathion, son temps de réponse, sa limite de détection, son intervalle de linéarité, sa reproductibilité et sa réversibilité.

Les résultats ainsi obtenus sont mis en relief à travers des conclusions relatives aux différents tests et expérimentations menés lors de ce travail.



**PARTIE**  
**THÉORIQUE**

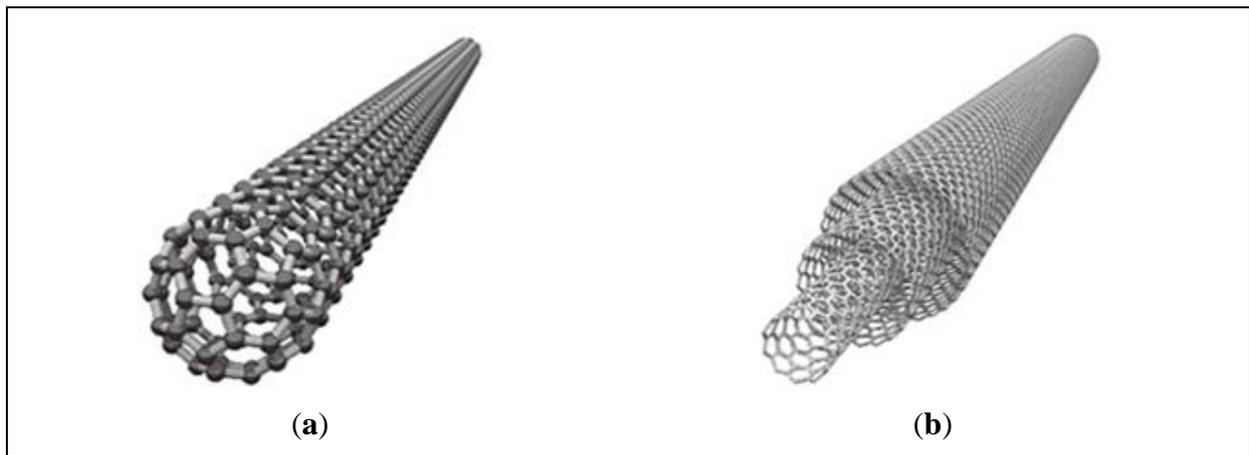
CHAPITRE I.1

# **L**ES NANOTUBES **DE CARBONES** **(CNTs)**

**I.1. Les nanotubes de carbone (CNTs)**

**I.1.1. Définition**

Un nanotube de carbone (CNT) est composé d'un ou de plusieurs feuillets de graphène, enroulés suivant un rayon de courbure nanométrique, de façon à former une structure cylindrique. Selon leur structure, les CNTs peuvent être classés en deux grandes catégories, comme illustré sur la **Figure I.1** [34, 67] :



**Figure I.1** : Classification des CNTs selon leur structure. (a) : CNTs mono-paroi (SWCNTs), (b) : CNTs multi-parois (MWCNTs).

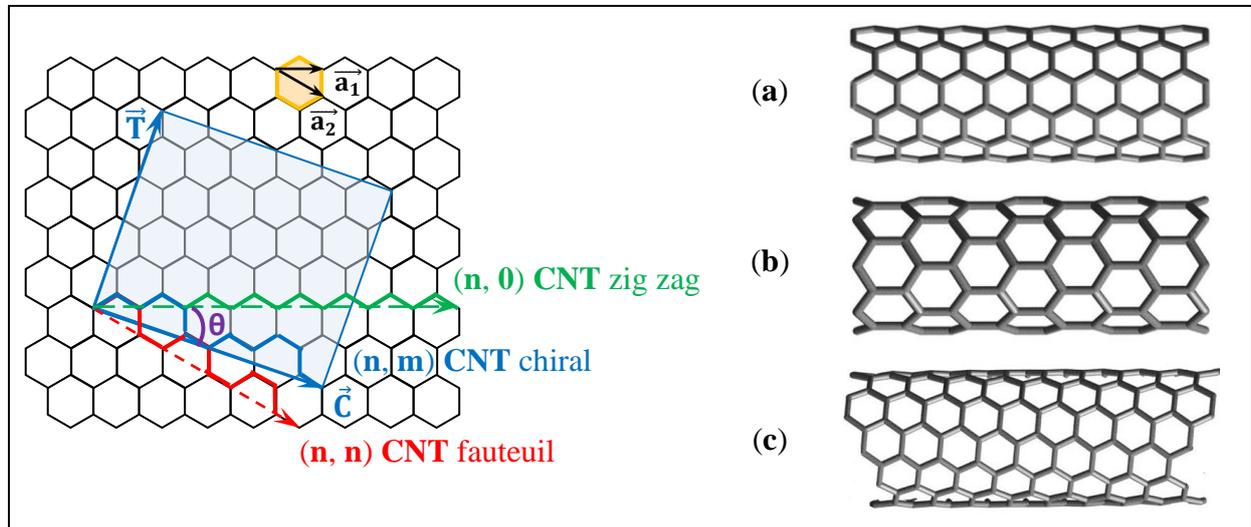
Les CNTs mono-paroi (SWCNTs : Single walled carbon nanotubes), sont constitués d'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Ils peuvent être fermés à l'une ou à leurs deux extrémités, par une demi-molécule de fullerène (**Figure I.1.a**). Par ailleurs, les CNTs multi-parois (MWCNTs : Multi walled carbon nanotubes), sont constitués d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même en spirale pour former le modèle parchemin, ou encore de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres en cylindres concentriques pour former le modèle poupées russes (**Figure I.1.b**) [34, 39, 67-70].

La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même dans un CNT est décrite par un vecteur chiral unique  $\vec{C}$  (**Équation I.1**). Ce dernier est défini par un couple d'entiers ( $n$ ,  $m$ ) dits indexes, qui correspondent aux vecteurs de base du réseau de graphène  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Les indexes ( $n$ ,  $m$ ) déterminent l'angle d'enroulement du feuillet de graphène, appelé hélicité ( $\theta$ ), qui varie de  $0^\circ$  à  $30^\circ$  (**Équation I.2**) [34, 39, 67-70] :

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \dots \dots \dots \text{(Equation I. 1)}$$

$$\theta = \text{ArcTan}[\sqrt{3}(n/(2m + n))] \dots \dots \dots \text{(Equation I. 2)}$$

La construction d'un CNT  $(n, m)$  se fait par l'enroulement d'un feuillet de graphène de façon à ce que les deux extrémités du vecteur chiral  $(\vec{C})$  se superposent, comme illustré sur la **Figure I.2** [39].



**Figure I.2** : Classification des CNTs selon leur structure. (a) : CNT fauteuil, (b) : CNT zigzag, (c) : CNT chiral.

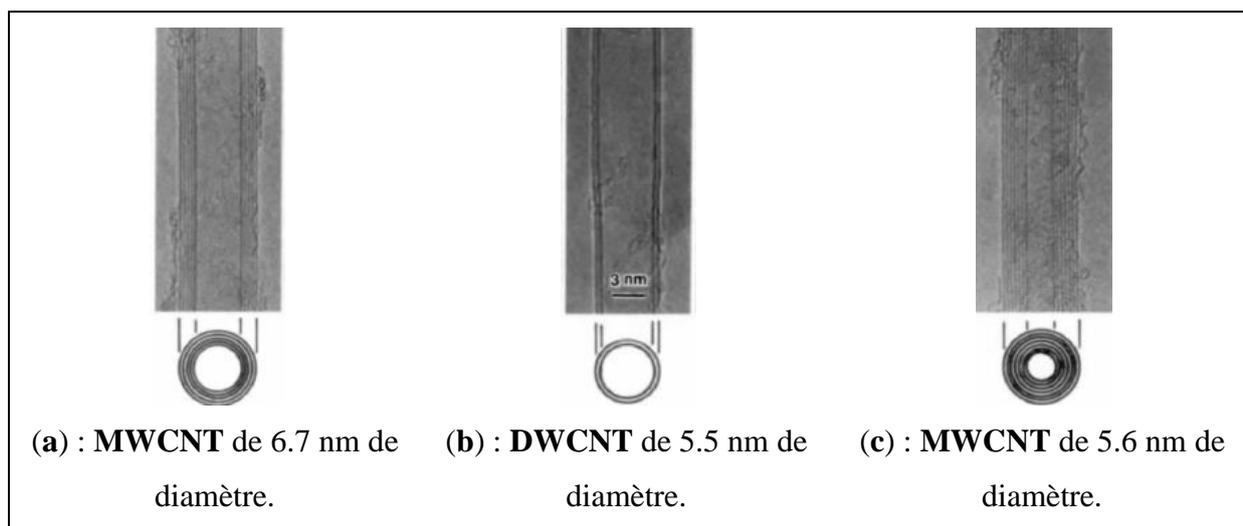
Les CNTs peuvent être classés en deux grandes familles, différenciées par leurs propriétés électriques, mécaniques, optiques..., selon les valeurs des indexes  $(n, m)$  et de ceux de l'hélicité  $(\theta)$ , à savoir [34, 39, 67, 70-72] :

- Les CNTs non chiraux : Regroupent les CNTs fauteuils, caractérisés par une hélicité de  $30^\circ$  correspondant à  $(m = n)$ , et les CNTs zigzag ayant une hélicité  $(\theta = 0^\circ)$ , associée à un couple  $(n, m)$  tel que  $(n > 0, m = 0)$  ;
- Les CNTs chiraux : Caractérisés par une hélicité comprise entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$  correspondant à un couple  $(n, m)$  tel que  $(0 < m < n)$ .

### I.1.2. Découverte des CNTs

Les CNTs sont des nanomatériaux relativement nouveaux. Ils ont été observés et décrits pour la première fois en 1952 par Radushkevich et Lukyanovich. Quelques années plus tard, en 1976, les nanotubes de carbone mono-paroi (**SWCNTs** : Single walled carbon nanotubes) et ceux à double parois (**DWCNTs** : Double walled carbon nanotubes), ont été observés, par Oberlin et al. Toutefois, jusqu'au là, aucune étude approfondie sur cette nouvelle forme allotropique de carbone n'a été enregistrée [67].

La découverte des **CNTs** est attribuée à Sumio Iijima, du laboratoire **NEC** de Tsukuba, au Japon, qui, en 1991, a publié les premières images de **CNTs** à haute résolution, obtenues sous microscope électronique à transmission (**MET**) lors de la caractérisation des sous-produits de synthèse des fullerènes, particulièrement, le dépôt de carbone solide formé sur la cathode (**Figure I.3**) [34, 37, 39, 71, 73].



**Figure I.3** : Images **MET** des trois nanotubes de carbone multi-parois (**MWCNTs**) découverts pour la première fois par Iijima en 1991 [39, 71, 73].

Les travaux d'Iijima ont dévoilé une nouvelle structure tubulaire creuse, fermée aux extrémités, de diamètre nanométrique et de longueur micrométrique, composée de carbone cristallin, comprenant entre deux et vingt couches de graphène, dite nanotubes de carbone multi-parois (**MWCNTs**). Deux ans plus tard, en 1993, des nanotubes de carbone mono-paroi (**SWCNTs**) sont découverts et leur structure est élucidée, par deux groupes de chercheurs indépendant, l'un présidé par Iijima du laboratoire **NEC**, et l'autre dirigé par Bethune du laboratoire **IBM** d'Almaden. [34, 37, 67, 71, 74].

### I.1.3. Synthèse des CNTs

Il existe une multitude de procédé de synthèse de **CNTs**, classés en deux grandes familles, à savoir les procédés à haute température et ceux à moyenne température [34, 67].

#### I.1.3.1. Procédés à haute température

Ils consistent à sublimer le carbone graphite puis à le condenser sous forme de nanotubes cristallisés, dans une enceinte portée à très haute température et mise sous atmosphère



inerte. Selon le procédé de sublimation mis en œuvre, divers modes de synthèse peuvent être définis, les plus utilisés sont le procédé à l'arc électrique et celui d'ablation **LASER** [34, 67].

Le principe de synthèse de **CNTs** par arc électrique et par ablation **LASER** est le même. Les deux utilisent une cible en graphite dopé de métal pour produire des **SWCNTs**, et produisent des **MWCNTs** et des fullerènes lorsque la cible est en graphite pur [34, 67].

#### I.1.3.1.1. Procédé à l'arc électrique

Il a été développé par Krätschmer pour la synthèse des fullerènes et est à l'origine de la découverte des **MWCNTs** et des **SWCNTs** par Iijima. Depuis, ce procédé n'a pas cessé de susciter l'intérêt de la communauté scientifique, en raison de la simplicité de sa mise en œuvre et de son prix de revient relativement bas, et ce malgré la diversité des sous-produits de synthèse en découlant, tels, du carbone graphitique, du carbone amorphe, des nanoparticules et des petits fullerènes (**C<sub>60</sub>** et **C<sub>70</sub>**...), dont l'élimination nécessite des procédures de purification appropriées [35, 37, 70, 71, 75].

Le procédé à l'arc électrique utilise une alimentation basse tension de 12 à 25 V, à courant élevé compris entre 50 à 120 A, pour générer un arc électrique dans un espace de 1 à 4 mm de largeur, entre deux électrodes en graphite de 6 à 20 mm de diamètre. La réaction est conduite en atmosphère inerte (Hélium ou Argon) sous une pression sub-atmosphérique allant de 50 à 1400 mbars et en présence d'un ou de plusieurs catalyseurs tels le fer, le nickel, le cobalt, l'yttrium, le bore, le gadolinium et le cérium... [35, 37, 39, 71, 75].

En général, l'anode en graphite dopé, de 50 à 250 mm de long, se consume dans l'arc pour former un plasma de vapeurs de carbone, de gaz rare et de catalyseur dont la température peut atteindre 6000 °C. Ce plasma se condense sur la cathode, en un dépôt contenant des nanotubes de carbone [34, 35, 39]. Le taux de croissance linéaire du dépôt sur la cathode est plus petit que le taux de consommation d'anode, de ce fait, et afin de maintenir l'espace inter-électrode constant tout le long de la synthèse, une des deux électrodes est avancée automatiquement dans la zone d'arc avec une vitesse d'alimentation allant de 0.5 à 3 mm.min<sup>-1</sup> [39].

Contrairement à la synthèse des **MWCNTs** où l'emploi du catalyseur n'est pas obligatoire, celle des **SWCNTs** ne peut avoir lieu sans dopage de l'anode avec un catalyseur métallique [71, 75]. Iijima et Bethune sont les premiers à avoir réussi la synthèse des **SWCNTs**. Iijima a utilisé une anode Fe/C dans un environnement Méthane/Ar, tandis que Bethune s'est servi d'une anode Co/C dans un environnement inerte d'He [71].



### I.1.3.1.2. Procédé d'ablation LASER

Au début, le procédé d'ablation **LASER** était utilisé pour la synthèse de structures diverses liées aux fullerènes. En 1995, ce procédé a été utilisé, pour la première fois par R. Smalley et ses collaborateurs de l'université Rice d'Houston (USA) pour la synthèse de **SWCNTs** en utilisant une cible en graphite dopée à 1.2 % (Pourcentage atomique) de Co/Ni [34, 37, 67, 71, 76].

En général, le procédé d'ablation **LASER** consiste à placer une cible en graphite, dopée avec un catalyseur métallique, dans un four à tube en quartz, chauffé à 1200 °C et gardé sous atmosphère inerte d'argon ou d'hélium. Une source **LASER**, souvent un **LASER** à CO<sub>2</sub> ou un **LASER** à cristal **Nd : YAG** est utilisée pour bombarder la surface de la cible avec un rayonnement de forte énergie. Selon le type du **LASER** utilisé, continu ou pulsé, le graphite est soit sublimé soit expulsé en petits agrégats de quelques atomes, pour former un jet de graphite vaporisé, chargé de particules nanométriques du catalyseur. Les **CNTs** sont ainsi produits avec un rendement massique de 70 à 90 %. À la sortie du four un collecteur en cuivre, refroidi à l'eau, est installé en aval de la cible. Les **CNTs** et les sous-produits de synthèse sont transportés par le gaz inerte vers le collecteur où ils seront collectés par condensation. Les sous-produits de synthèse englobent le carbone graphitique, le carbone amorphe et les petits fullerènes (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> ....) [34, 35, 71, 75, 76].

Diverses améliorations ont été apportées à ce dispositif afin d'augmenter son rendement. En effet, Thess et al. ont utilisé deux **LASER** successifs, à différentes fréquences, pour garantir une irradiation plus efficace de la cible. Dans ce même contexte, Yudasaka et al. ont utilisé deux cibles, l'une en graphite et l'autre en alliage de métaux de transition, qu'ils ont irradiées simultanément afin de maintenir l'efficacité de formation des **CNTs** au cours du processus [35].

Le procédé d'ablation **LASER** n'est pas adapté à une production en masse de **CNTs**, cependant, il constitue une méthode efficace pour la synthèse de **SWCNTs** de haute qualité, caractérisés par une grande pureté et une étroite distribution des diamètres, allant de 1.0 à 1.6 nm [34, 37, 67, 71, 76].

Contrairement au procédé à l'arc électrique, l'ablation **LASER** est un procédé coûteux qui présente un rendement de synthèse plus important et un nombre restreint de



paramètres de contrôle, ce qui rend possible l'étude et la modélisation des conditions de synthèse [34, 70].

### I.1.3.2. Procédés à moyennes températures : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Ils consistent à décomposer un gaz carboné puis à précipiter le carbone en découlant à la surface d'un catalyseur métallique, sous forme de **CNTs**, dans un four porté à des températures moyennement élevées, allant de 350 à 1200 °C, selon la nature du gaz carboné utilisé [34, 37, 67, 71].

Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**) sont classés en fonction de leur source d'énergie en **CVD** thermique, communément appelé **CVD**, lorsqu'une source de chaleur conventionnelle est utilisée, tel un chauffage résistif, inductif ou une lampe infrarouge (**IR**), et en **CVD** assisté par plasma (**PECVD**) dans le cas où une source plasma est utilisée pour créer une décharge luminescente [39].

La première utilisation du procédé **CVD** pour la synthèse de **MWCNTs** remonte à 1993, et revient à Endo et al. En 1996, Dai du groupe Smalley, de l'université Rice, a réussi l'adaptation du procédé **CVD** à base de CO pour produire des **SWCNTs** en utilisant des particules de Mo comme catalyseur [71, 75]. Actuellement, le procédé **CVD**, éventuellement assisté par plasma **PECVD**, est désormais le procédé standard de synthèse de **CNTs** assez purs, à grande échelle [67]. Il englobe un large éventail de techniques de synthèse, qui permettent la synthèse de **CNTs** en masse (En grammes), de **SWCNTs** alignés sur des substrats en SiO<sub>2</sub> et de **MWCNTs** verticaux alignés [71].

Le principe de synthèse de **CNTs** par **CVD** consiste à placer un catalyseur métallique dans un four tubulaire porté à une température moyennement élevée, souvent choisie entre 600 et 900 °C pour la synthèse des **MWCNTs** et entre 900 et 1200 °C pour la production des **SWCNTs**. Une source de carbone liquide (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ou gazeuse (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou CO), est ensuite chauffée et mélangée à un gaz inerte tel l'argon avant d'être envoyée vers le réacteur. La décomposition catalytique de la source carbonée à la surface des nanoparticules du catalyseur, souvent du fer, du cobalt ou du nickel, conduit à la formation de **CNTs** beaucoup plus longs (Quelques dizaines à centaines de micromètres) et beaucoup plus étroits (Diamètre de quelques dizaines de nm) que leurs homologues issus de procédés à haute température (Longueur de quelques micromètres et diamètre d'environ 100 nm). Le refroidissement du système à



température ambiante permet la collecte des CNTs déposés à la surface du catalyseur [35, 71, 74, 75].

Selon les conditions opératoires mises en œuvre, telles la nature de la source carbonée, la nature et à la structure du catalyseur, et la température de réaction, le rendement du procédé CVD peut dépasser 99 % en masse [70, 71, 74].

Les procédés CVD ont tendance à remplacer les procédés à hautes températures, en raison de leur capacité à garantir un contrôle significatif de l'orientation, de l'alignement, de la longueur, du diamètre, de la pureté et de la densité des CNTs produits [67].

#### I.1.4. Propriétés des CNTs

La structure graphitique des CNTs, leur forme tubulaire et leur diamètre nanométrique sont à l'origine de leurs propriétés chimiques, thermiques, mécaniques et électriques particulières [34].

##### I.1.4.1. Propriétés physiques

Les dimensions des CNTs dépendent du nombre des feuillets de graphène les constituant ; Les SWCNTs ont souvent un diamètre compris entre 0.4 à 3 nm et une longueur allant de 1 à plusieurs micromètres alors que les MWCNTs sont caractérisés par un diamètre intérieur allant de 0.4 nm à quelques nanomètres, par un diamètre extérieur compris entre 2 et 30 nm et par une longueur supérieure à 1  $\mu\text{m}$  et pouvant atteindre 1 cm [34, 69].

##### I.1.4.2. Propriétés chimiques

Les CNTs présentent une excellente inertie chimique, ils sont insolubles dans l'eau ainsi que dans les solvants organiques [34, 39].

Les CNTs, particulièrement les SWCNTs présentent les surfaces spécifiques les plus importantes. Souvent, l'expérimentation rapporte des surfaces spécifiques comprise entre 200 et 400  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les MWCNTs et des valeurs plus élevées, allant de 400 et 900  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les SWCNTs. Toutefois, des traitements chimiques appropriés, tels l'activation au KOH ou au NaOH, ont permis d'enregistrer des valeurs beaucoup plus importantes pour les MWCNTs, allant jusqu'à 1050  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  [35].

La porosité des CNTs leur confère une capacité d'adsorption moléculaire et de transfert de charge remarquable. Une propriété particulièrement liée à la nature des sites d'adsorption et des molécules cibles mises en jeu, qui diminue dans cet ordre selon [39] :



- **Le site d'adsorption** : Les sites interstitiels dans des faisceaux de tubes, les rainures ou l'espace entre deux CNTs adjacents, les nanopores existant à l'intérieur des et à la surface des CNTs.
- **La molécule cible** :  $C_8N_2O_2Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_6$ ,  $NO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  et Ar.

L'adsorption chimique des molécules induit un transfert de charge considérable au sein des CNTs. Elle constitue une technique de dopage simple, qui, selon la nature de la molécule cible, permet de produire des CNTs type **p** ou type **n**. En effet, l'adsorption de l'oxygène ou de l'eau conduit à des CNTs type **p**, alors que celle des hydrocarbures telle  $C_6H_{12}$  produit des CNTs type **n**. Cette réponse électronique a suscité l'intérêt de la communauté scientifique, particulièrement dans le domaine de la détection. Diverses études ont abouti à la conception de capteurs électroniques à CNTs, fonctionnant à température ambiante et permettant la détection de diverses molécules cibles, telles :  $NO_2$ ,  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , etc [39].

Un autre mode de dopage possible pour les CNTs est l'emploi d'agents intercalants qui viennent se loger, principalement, dans les espaces inter-tubes et dans les défauts de surface. Pour des applications en stockage de charge ou d'énergie, des halogènes peuvent être intercalés entre les CNTs pour améliorer le transfert ou le stockage de charge. Pour des applications en électronique, la conductivité électrique peut être améliorée en intercalant des métaux alcalins entre les CNTs [34, 39, 76].

#### I.1.4.3. Propriétés électriques

Selon les indexes (**n**, **m**), un CNT peut être soit métallique, soit semi-conducteur avec un gap inversement proportionnel au diamètre du tube [34, 35, 71]. Concernant les SWCNTs, si (**n** – **m**) est un multiple de 3, le SWCNT présente un caractère métallique, dans le cas contraire, il est semi-conducteur. Ainsi, les CNTs fauteuils sont toujours métalliques tandis que les autres formes sont semi-conducteurs [34, 69, 70].

Les CNTs peuvent transporter des densités de courant remarquables, avoisinant les  $10^6$  A.m<sup>-2</sup> soit environ trois ordres de grandeur de plus que le cuivre. [34, 35]. Les SWCNTs possèdent de meilleures caractéristiques électriques que les MWCNTs. L'expérimentation a mis en évidence une résistivité électrique d'environ 0.1 Ω.m pour les SWCNTs contre 10<sup>2</sup> Ω.m pour les MWCNTs [34].



#### I.1.4.4. Propriétés mécaniques

En termes de propriétés mécaniques, les CNTs sont parmi les matériaux les plus rigides (Module de Young élevé) et les plus résistants (Limite d'élasticité élevée) connus [35, 71, 75]. Les mesures expérimentales et les calculs théoriques conviennent que les CNTs sont plus durs que l'acier et le Kevlar, ils sont aussi durs, et parfois même plus durs que le diamant [34, 39, 69]. Ils allient à cette exceptionnelle rigidité et résistance à la déformation, une très grande flexibilité, caractérisée par une facilité à se courber, à se déformer et à se tordre selon l'axe des tubes [34].

La résistance à la traction des SWCNTs a été mesurée à environ 75 GPa, soit 200 fois supérieure à celle de l'acier pour un poids 6 fois moindre. Des valeurs beaucoup plus élevées, avoisinant les 150 GPa ont été enregistrées pour des MWCNTs idéaux, élaborés via des procédés à l'arc électrique. Des MWCNTs défectueux, obtenus par CVD présentent des résistances plus faibles comprises entre 3 et 30 GPa. D'une manière générale, les CNTs présentent les résistances à la traction et les modules de traction les plus élevées, encore mesurés, comme illustré sur le **Tableau I.1** [34, 35, 39, 75].

**Tableau I.1** : Comparaison des propriétés mécaniques de deux échantillons de CNTs, le (10, 10) SWCNTs et le MWCNTs, à celles du graphite et de l'acier [39].

Matériaux	Module d'Young (GPa)	Résistance à la traction (GaP)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )
MWCNT	1200	≈ 150	2.6
SWCNT	1054	75	1.3
Graphite	350	2.5	2.6
Acier	208	0.4	7.8

La réponse élastique d'un CNTs à la déformation est remarquable. En effet, contrairement à la plupart des matériaux durs, pour lesquels une déformation de 1 % ou moins peut entraîner leur rupture, les CNTs peuvent supporter jusqu'à 15 % de tension de traction avant de rompre, soit une limite d'élasticité de 37 GPa, contre environ 300 MPa pour l'acier. Une telle propriété est attribuée à un flambement élastique à travers lequel les contraintes élevées sont libérées [39, 71].

Toutes les déformations élastiques des CNTs, y compris la traction, la torsion et la flexion sont non linéaires, caractérisées par un flambement élastique pouvant dépasser les 15 %.



Cette propriété unique des CNTs est attribuée à leur réhybridation  $sp^2$  qui permet de libérer les fortes contraintes [34, 39, 71].

#### I.1.4.5. Propriétés thermiques

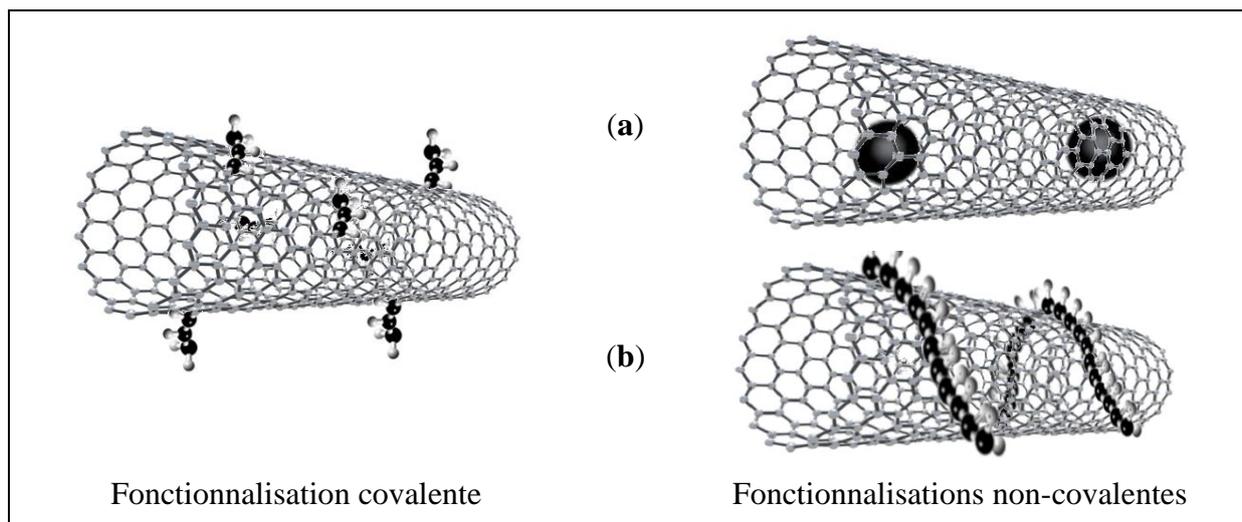
Les CNTs constituent les meilleurs conducteurs thermiques connus. Ils présentent des conductivités thermiques supérieures à celle de l'argent, du cuivre et du diamant. Des calculs théoriques et des mesures expérimentales, menés à température ambiante, ont enregistré des valeurs comprises entre 1800 et 6000  $W.m^{-1}.K^{-1}$  [34, 39].

#### I.1.4.6. Propriétés magnétiques

L'une des propriétés remarquables des CNTs est la possibilité de contrôler leur caractère métallique par l'application d'un champ magnétique externe, parallèlement à leur axe. Les champs magnétiques élevés favorisent un caractère métallique alors que les faibles valeurs favorisent un caractère semi-conducteur [39, 71].

#### I.1.5. Fonctionnalisation des CNTs

Les CNTs ont des propriétés mécaniques, électriques, thermiques... exceptionnels, cependant, leur insolubilité en milieux aqueux et organiques a considérablement réduit leurs champs d'application. La fonctionnalisation des CNTs permet de les rendre chimiquement actifs et/ou de modifier leurs propriétés de manière contrôlée, d'où l'intérêt croissant qui lui est porté, par la communauté scientifique [37, 38].



**Figure I.4 :** Représentation schématique des modes de fonctionnalisation des CNTs. (a) : Fonctionnalisation endohédrale, (b) : Fonctionnalisation exohédrale.



Les groupements fonctionnels ou les molécules cibles utilisés pour fonctionnaliser les CNTs sont choisis en fonction des applications recherchées. À titre d'exemple, pour des applications médicales, la chimisorption ou l'enveloppement de molécules biologiques sur les CNTs peut donner lieu à de nouveaux matériaux biocompatibles [37, 39].

Il existe de nombreux modes de fonctionnalisation des CNTs, classés en deux grandes classes : La fonctionnalisation covalente (Chimique) et la fonctionnalisation non-covalente (Physique) [37, 39, 40] comme illustré sur la **Figure I.4**.

#### I.1.5.1. Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente consiste à greffer des groupements fonctionnels, à travers la création de liaisons chimiques covalentes les liant aux parois latérales des CNTs, aux sites défectueux ou aux extrémités ouvertes. Ceci peut améliorer considérablement la solubilité des CNTs dans divers solvants mais peut également altérer leurs propriétés physiques, mécanique et électriques intrinsèques [37].

La fonctionnalisation covalente des CNTs est facilitée par les défauts structurels, présents aux extrémités des tubes et sur leurs parois latérales. Ces défauts couvrent les lacunes d'atomes de carbone dans la structure graphitique dites vides atomiques. Ils regroupent également les défauts de Stone-Walls, caractérisés par la présence de cycles de carbone non hexagonaux, souvent des pentagones ou des heptagones, dans le réseau graphitique constituant les parois latérales des CNTs [40, 77].

La fonctionnalisation covalente des CNTs peut être effectuée suivant un processus direct, sous l'action d'une substance chimique fortement réactive. Suivant cette première approche, la fluoration initiale des CNTs constitue le mode opératoire le plus populaire, il consiste en une fluoration des CNTs pour former des sites de substitution (C-F) suivie d'une fonctionnalisation supplémentaire pour greffer le groupement fonctionnel désiré. La deuxième approche, consiste en une préalable oxydation des CNTs via un traitement approprié avec des acides ou des oxydants forts tels HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>... afin d'ouvrir les tubes et de générer des groupements fonctionnels oxygénés tels -COOH, -C=O, -C-OH, qui servent à attacher de nombreuses substances chimiques, tels les silanes, les polymères, les esters, les thiols et certaines biomolécules [38, 40].



### I.1.5.2. Fonctionnalisation non-covalente

La fonctionnalisation non covalente des CNTs, que ce soit pour les sites endohédriques (Intérieurs des nanotubes) ou exohédriques (Extérieur des nanotubes), permet de rendre les CNTs chimiquement actifs, tout en préservant leurs propriétés intrinsèques. Elle consiste à greffer de petites molécules cibles, tels des molécules aromatiques sur les parois latérales des CNTs par physisorption, à enrober les CNTs par des molécules cibles tels les polymères et les tensioactifs ou encore à encapsuler les molécules cibles à l'intérieur des CNTs tels les fullerènes pour former les peapods, ou les molécules biologiques pour former des matériaux biocompatibles... [37-39].

### I.1.5.3. État de l'art sur la fonctionnalisation des CNTs avec des ILs

La fonctionnalisation des CNTs avec des ILs, a été signalée pour la première fois, en 2003, par T. Fukushima et al.. Il s'agit d'une fonctionnalisation non covalente de SWCNTs avec six liquides ioniques différents, à savoir [BMIm][BF<sub>4</sub>], [EMIm][BF<sub>4</sub>], [HMIm][BF<sub>4</sub>], [BMIm][PF<sub>6</sub>], [BMIm][Tf<sub>2</sub>N] et [EMIm][Tf<sub>2</sub>N]. Cette étude a permis la mise au point de nouveaux matériaux mous et gélatineux appelés « Bucky gels », composés de 0.5 à 1 % en poids de SWCNTs et d'ILs à base d'imidazolium. Elle a également permis l'élaboration de nouveaux matériaux composites SWCNTs–PIL, en utilisant un IL polymérisable [ABMIm][PF<sub>6</sub>] [58, 59, 78].

Depuis la découverte des bucky gels, l'intérêt porté aux CNTs–IL ne cesse de croître, permettant l'élaboration de nouveaux matériaux multifonctionnels, qui combinent les propriétés uniques des ILs et des CNTs, et pour les quels, la solubilité, est facilement modulable, via des réactions d'échange anionique [59].

#### I.1.5.3.1. Concernant les SWCNTs

En 2003, via le broyage d'un mélange de SWCNTs et d'IL, T. Fukushima et al. ont réussi la synthèse du premier bucky gel SWCNTs–[BMIm][BF<sub>4</sub>] [58]. Quatre ans plus tard, ils ont amélioré les propriétés mécaniques et la conductivité électrique du SWCNTs–[BMIm][BF<sub>4</sub>], ouvrant, ainsi, de nouveaux champs d'application aux SWCNTs–IL, en électrochimie, tel la conception des capteurs, des condensateurs et des actionneurs [78].

Le protocole opératoire ainsi décrit a ensuite été adopté par plusieurs chercheurs, tels, L. Zhou et al., qui, en 2013, ont ouvert de nouveaux horizons pour les analyses alimentaires via l'élaboration d'une l'électrode SWCNTs–[OPy][PF<sub>6</sub>]. En fait, testée pour le dosage des nitrites



dans le lait, l'électrode s'est avérée efficace, stable, sélective, reproductible et recyclable. Elle a montré une large gamme de linéarité [0.001, 12.0] mM, et une faible limite de détection de 0.1  $\mu\text{M}$  [79]. Durant la même année, le même protocole opératoire a été adopté par M.L. Polo-Luque et al. pour élaborer un bucky gel dédié à des fins d'extractions en phase solide, il s'agit du SWCNTs–[HMIm][PF<sub>6</sub>]. Ce dernier a été utilisé comme sorbant pour l'extraction du fluoranthène à partir d'échantillons aqueux. Il a été placé en amont d'un spectrofluoromètre, ce qui a permis d'améliorer la limite de détection du système de quatre fois, pour atteindre les 5  $\mu\text{g.l}^{-1}$  [80].

D'autres études ont signalé la synthèse des bucky gels via le broyage d'un mélange de CNTs et d'IL, suivi par la sonication du mélange réactionnel dans un bain ultrason, telle l'étude publiée par F.J. Carrión et al. en 2010, portant sur l'élaboration de nanocomposites à base de SWCNTs–[OMIm][BF<sub>4</sub>] et de trois matrices polymériques différentes, le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polycarbonate (PC). Les nanocomposites ont montré de meilleures performances tribologiques, particulièrement, pour le PS/SWCNTs–IL et le PMMA/SWCNTs–IL, pour lesquels, les taux d'usure ont été réduit de 74 et 63 %, respectivement [81]. Le même protocole opératoire a été mis en œuvre par P. Mishraa et al., en 2016, pour élaborer une couche sensible, en SWCNTs–[HMIm][PF<sub>6</sub>], pour un capteur chimirésistif de NO<sub>2</sub>. Le capteur de gaz s'est avéré efficace dans l'intervalle de concentration de 1 à 20 ppm. Il a montré une importante résistance à l'humidité, et a permis une nette amélioration du temps de réponse, du temps de récupération et de la sensibilité du système [65].

#### I.1.5.3.2. Concernant les MWCNTs

##### I.1.5.3.2.1. Fonctionnalisation non-covalente : Élaboration de bucky gels

Les bucky gels ne sont pas limités aux SWCNTs, en effet, plusieurs gélifications ont été réalisées avec des MWCNTs, via le broyage ou la sonication d'un mélange approprié de MWCNTs et d'ILs.

Dans le domaine de la biologie et de la pharmacologie, les bucky gels MWCNTs–IL ont ouvert de nouveaux horizons pour les biocapteurs et les dispositifs bioélectrochimiques. En fait, en 2006, Y. Liu et al. ont publié une étude portant sur l'élaboration de MWCNTs–[BMIm][PF<sub>6</sub>] via le broyage d'un mélange de MWCNTs et d'IL [60]. Le même protocole opératoire a permis la synthèse de MWCNTs–[OMIm][PF<sub>6</sub>] et de MWCNTs–[BMIm][PF<sub>6</sub>] par Y. Zhao et al. en 2007 [61] ainsi que la synthèse de MWCNTs–[OPy][PF<sub>6</sub>] par X. Hong et al. et R. Shi-Ping et al. en 2012 [62, 63]. En 2010, M. B. Gholivand et M. Khodadadian ont réussi la synthèse du bucky



gel MWCNTs–[BMIm][PF<sub>6</sub>] à travers la sonication d'un mélange de MWCNTs et de [BMIm][PF<sub>6</sub>] [64]. Tous ces bucky gels MWCNTs–IL ont été utilisés comme électrodes destinées à la détection électrochimique de certaines biomolécules telles, la dopamine (DA), l'acide ascorbique (AA) et le dihydronicotinamide adénine dinucléotide (NADH) [60], le NADH et le glucose oxydase [61] et la phosphatase alcaline (AP) [62], ou pour le dosage de certains principes actifs médicamenteux tels, la sulfadiazine [63], la théophylline (TP) et la guaifénésine (GF) [64]. L'ajout d'ILs a permis d'améliorer certaines performances, telles l'efficacité de détection des biomolécules testées, le temps de réponse, la stabilité, la sensibilité, la sélectivité, l'activité catalytique, la gamme de linéarité et/ou la limite de détection [60-64].

Dans le domaine de la chimie analytique, M.L. Polo-Luque et al. ont réussi, en 2013, la synthèse de MWCNTs–[HMIm][PF<sub>6</sub>] à travers le broyage d'un mélange de MWCNTs et de [HMIm][PF<sub>6</sub>]. Ce bucky gel a, ensuite, été testé, lors de deux études différentes, pour l'extraction du fluoranthène [80] et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) [82], à partir d'échantillons aqueux. Le MWCNTs–[HMIm][PF<sub>6</sub>] a montré une importante capacité de sorption, aussi bien pour les fluoranthène [80] que pour les HAPs [82]. À titre d'exemple, 15 mg de MWCNTs–[HMIm][PF<sub>6</sub>], contenant 0.55 mg de MWCNTs et 11 µl de [HMIm][PF<sub>6</sub>], présente une capacité de sorption, vis-à-vis des HAPs deux fois supérieure celle de 15 mg de MWCNTs et 3.7 fois supérieure celle de 100 µl de [HMIm][PF<sub>6</sub>] [82].

Dans le domaine des matériaux, les bucky gels MWCNTs–IL ont permis l'élaboration de nouveaux nanocomposites, aux propriétés améliorées. En 2012 et 2013, K. Subramaniam et al. ont publié deux études portant sur la synthèse de MWCNTs–[BMIm][Tf<sub>2</sub>N], via le broyage d'un mélange approprié de MWCNTs et de [BMIm][Tf<sub>2</sub>N]. Cette fonctionnalisation non-covalente, a amélioré la dispersion des MWCNTs dans les matrices caoutchoutes, et a permis l'élaboration de nouveaux matériaux composites à base de caoutchouc polychloroprène (CR) [83], et de solutions apolaires de caoutchouc styrène butadiène (SSBR) [84]. Les nanocomposites CR/MWCNTs–[BMIm][Tf<sub>2</sub>N] ont montré une stabilité thermique améliorée d'environ 50 % par rapport au CR pur et au CR/MWCNTs, conformément à un test de dégradation isotherme, conduit sous azote à 290 °C [83]. Par ailleurs, les SSBR/MWCNTs–[BMIm][Tf<sub>2</sub>N], ont montré de mauvaises propriétés mécaniques mais une importante conductivité électrique, qui a atteint les 0.01 S.cm<sup>-1</sup> [84].

Toujours dans le domaine des matériaux, En 2016, H. H. Le et al. ont publié une étude portant sur la synthèse de MWCNTs–[DMIm][Cl] par sonication. Le bucky gel a été utilisé



comme surfactant, pour améliorer la dispersion des **MWCNTs** dans le caoutchouc styrène butadiène (**SBR**). Ceci a permis une nette amélioration de la conductivité électrique du **SBR** [85]. Le même procédé a été utilisé par K. Sa et al. en 2018, pour la synthèse de **MWCNTs**–[BMIm][Tf<sub>2</sub>N]. Le bucky gel résultant a servi pour l’élaboration d’un nanocomposite à base de **PMMA**, aux propriétés électriques, thermiques et mécaniques améliorées. En fait, à 0.5 % en poids de **MWCNTs**–[BMIm][Tf<sub>2</sub>N], la résistance à la traction et le module d’Young du **PMMA** ont été améliorés de 119 et de 58 %, respectivement [86].

#### **I.1.5.3.2.2. Fonctionnalisation covalente**

En 2006, B. Yu et al. ont procédé à la fonctionnalisation covalente de **MWCNTs** avec du [HEHIm][Cl], via à un processus de chauffage sous reflux de trois étapes :

- Activation acide : 
$$\text{MWCNTs} \xrightarrow{\text{Chauffage} + \text{Milieu acide}} \text{MWCNTs} - \text{COOH} ;$$
- Chloration : 
$$\text{MWCNTs} - \text{COOH} \xrightarrow{\text{Chauffage} + \text{SOCl}_2} \text{MWCNTs} - \text{COCl} ;$$
- Synthèse de **MWCNTs**–**IL** : 
$$\text{MWCNTs} - \text{COCl} \xrightarrow{\text{Chauffage} + \text{IL}} \text{MWCNTs} - [\text{HEHIm}][\text{Cl}] .$$

À travers des réactions d’échanges anioniques supplémentaires, réalisées dans des excès d’ions cibles, la solubilité des **MWCNTs**–**IL** est rendue possible en milieux aqueux ([Cl]<sup>–</sup>, [Br]<sup>–</sup>, [NO<sub>3</sub>]<sup>–</sup> et [SO<sub>4</sub>]<sup>2–</sup>) et organiques ([CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>–</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>–</sup>, [ClO<sub>4</sub>]<sup>–</sup> et [Tf<sub>2</sub>N]<sup>–</sup>) [87]. En 2015, B. Yu et al. ont utilisé le **MWCNTs**–[HEHIm][BF<sub>4</sub>] comme additif au lubrifiant [MBIm][BF<sub>4</sub>]. Cette étude a conduit à l’amélioration de la capacité anti-usure du [MBIm][BF<sub>4</sub>] et a, ainsi, ouvert un nouveau champ d’application aux **MWCNTs**–**IL**, à savoir, la synthèse des lubrifiants [88]. En 2017, le même processus a été utilisé par B. Wang et al., pour la synthèse du **MWCNTs**–[APMIm][Br] et son utilisation comme additif à une solution lubrifiante de triéthanolamine. À 2.0 % en poids, le **MWCNTs**–[APMIm][Br] a permis une amélioration considérable de la stabilité du lubrifiant, de ces propriétés tribologiques et de ces performances antifriction et anti-usure [89].

Dans la littérature, on retrouve un autre processus de synthèse de **MWCNTs**–**IL**. Il s’agit du chauffage sous reflux d’un mélange de **MWCNTs** et d’**IL**. Ce protocole opératoire a été utilisé par A. Pourjavadi et M. Doulabi, en 2014, pour la synthèse de **MWCNTs**–[AEVIm][BF<sub>4</sub>]. Testé comme sorbant pour solvants organiques, le **MWCNTs**–[AEVIm][BF<sub>4</sub>] a révélé une grande capacité d'absorption, une rapidité d'absorption, une possibilité de recyclage à répétitions, d’au moins 10 fois, et un degré de gonflement maximum pour le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [90]. En 2016, le même protocole opératoire a été mis en œuvre par H. Wei et al., pour la synthèse du **MWCNTs**–



[APMIm][Br] et sa transformation en trois autres **MWCNTs-IL** via des réactions d'échange anioniques réalisées dans des excès de  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  et  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ . Les quatre **MWCNTs-IL** élaborés, ont été testés comme électrocatalyseur pour la réaction de dégagement d'hydrogène (**HER** :  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ). Le **MWCNTs-[APMIm][Br]** a montré les meilleures performances **HER** [91].

Récemment, un nouveau mode opératoire de synthèse des **MWCNTs-IL** a été décrit, il s'agit de la sonication d'un mélange de **MWCNTs** et d'**IL**. En 2016, la sonication a été mis en œuvre, par H. Wei et al., pour la synthèse du **MWCNTs-[APMIm][Br]**, et son utilisation comme électrode lors de deux études différentes. La première étude, a permis de rénover les piles à combustible microbiennes (**MFC**), en mettant en place une anode *Shewanella putrefaciens* (*S. putrefaciens*) plus performante, plus stable et qui présente une meilleure adhésion des cellules *S. putrefaciens* à sa surface [92]. La deuxième étude a porté sur la reconnaissance et la surveillance des isomères dihydroxybenzène, à savoir, l'hydroquinone (**HQ**), le pyrocatechol (**CC**) et le résorcinol (**RC**). L'électrode **MWCNTs-[APMIm][Br]** a permis de déterminer les trois isomères **HQ**, **CC** et **RC**, simultanément, avec des limites de détection respectives de 0.15, 0.10 et 0.38  $\mu\text{M}$ , et des gammes d'étalonnage linéaire de [0.9, 150]  $\mu\text{M}$  pour l'**HQ** et le **CC** et de [1.9, 145]  $\mu\text{M}$  pour le et **RC** [93].

### I.1.6. Applications des CNTs

Les dimensions nanométriques des **CNTs**, leur importantes surfaces spécifiques et leurs propriétés mécaniques, électriques, chimiques et thermiques exceptionnelles, telles la résistance mécanique, la flexibilité, la conductivité thermique et électrique... en font les candidats idéaux pour diverses applications, telle la synthèse de nouveaux matériaux composites à utilisation médicale ou autres, le stockage d'énergie, l'élaboration de capteurs chimiques et biologiques, la conception de nouvelles générations d'écrans plats pour téléviseurs, tablettes et téléphones portables... [34, 35, 74, 75].

#### I.1.6.1. Émetteurs de champ d'électrons

De part leur diamètre nanométrique, leur conductivité électrique et leur stabilité chimique, les **CNTs** constituent de bons émetteurs de champ. En effet, ils offrent les meilleures propriétés en termes de stabilité d'émission électronique, de résistance mécanique et de durée de vie. Plus important encore, en fonctionnant à basses températures, ils permettent une importante économie d'énergie, à titre d'exemple, les émetteurs à **CNTs** peuvent fournir une densité de



courant de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour une tension de  $3 \text{ V.}\mu\text{m}^{-1}$ , alors qu'il en faut  $100 \text{ V.}\mu\text{m}^{-1}$  pour des émetteurs en Mo ou en Si [35].

La première application des **CNTs** comme émetteur de champ consiste en l'élaboration d'une nouvelle génération de sonde pour microscopes électroniques. En effet, l'émission de champ par les **CNTs** a été mise en évidence pour la première fois en 1995 par A. G. Rinzler et al., lors d'une étude portant sur l'utilisation **MWCNTs** comme sondes pour microscopes électroniques à haute résolution. Trois ans plus tard, en 1998, Wong et al ont réussi à améliorer d'avantage la résolution des sondes à **CNTs** en utilisant des **SWCNTs** [35, 39, 74, 94]. L'avantage des sondes à **CNTs** est lié à leur finesse particulière, qui leur permet de fournir des images à hautes résolutions, inenvisageables avec des sondes standards en Si ou en métal. De plus, de part la grande élasticité des **CNTs**, ces sondes ne crashent pas au contact mais ils flambent de façon réversible [74].

L'emploi de **CNTs** comme émetteurs de champ a suscité l'intérêt de la communauté scientifique dans divers domaines, laissant le champ libre à de nouvelles applications tels les amplificateurs à micro-ondes, les dispositifs nécessitant une cathode produisant des électrons comme les sources de rayons **X** et la plus importante de toutes, les écrans plats **FED** (Field Emission Display) ou les écrans d'affichage à émission de champ [35, 39, 74].

Les recherches dédiées à l'application de **CNTs** dans le domaine de l'affichage à émission de champ, ont connu un essor considérable ces dernières années, en raison de l'importance du commerce des écrans plats de téléviseurs, d'ordinateurs, de téléphones portables et de tablettes... En effet, ce domaine de recherche attire non seulement les chercheurs académiques mais aussi les investisseurs industriels. Le premier prototype d'écran **FED** à base de **CNTs** a été présenté par Samsung en 1999 et depuis, plusieurs grandes sociétés ont adopté cette technologie, telle Motorola, **NEC**, **NKK**, Thales et Toshiba [35, 39]. Bien que les écrans **FED** à base de **CNTs** présentent des propriétés avantageuses par rapport à ceux à base d'émetteurs conventionnels, leur densité en site d'émission, typiquement comprise entre  $10^3$  et  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  est encore trop faible pour des applications d'affichage haute résolution ou les valeurs requises sont de l'ordre de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  [74].

#### I.1.6.2. Stockage d'énergie

L'adsorption de gaz sur les **CNTs** et les interactions en découlant ont récemment attiré beaucoup d'attention, et ont permis d'envisager de nouvelles applications pour les **CNTs**,



particulièrement, le stockage d'hydrogène et la production d'énergie [35]. Cette application est principalement motivée par l'industrie automobile, qui requiert des systèmes légers et sûrs pour le stockage de l'hydrogène particulièrement pour la conception de véhicules électriques ou hybrides à piles à combustible H<sub>2</sub>-Air [74].

Les dimensions nanométriques des **CNTs** et leur topologie de surface lisse, leur confèrent une cinétique de transfert d'électrons plus rapide que celle observée pour les autres formes de carbone, ce qui en font les candidats idéaux pour la production et le stockage d'énergie [74].

À l'heure actuelle, et malgré tous les efforts déployés, aucun résultat expérimental ni modélisation théorique n'ont pu démontrer un stockage efficace d'hydrogène, par les **CNTs**. Des efforts supplémentaires doivent être déployés pour améliorer l'adéquation de ces matériaux à cet objectif en particulier en ajustant les propriétés de surface et la texture du matériau et en envisageant des nanocomposites combinant des **CNTs** et des nanoparticules de catalyseur [35].

### I.1.6.3. Capteurs chimiques et biologiques

Des recherches récentes ont montré que la résistivité électrique des **CNTs** est extrêmement sensible à la composition chimique de l'atmosphère environnante. L'adsorption des gaz à la surface des **CNTs** se fait d'une façon réversible et conduit à une modification linéaire des propriétés électriques des **CNTs** en fonction de la concentration du gaz adsorbé [35]. Le suivi de l'évolution de la conductance des **CNTs** dans le temps permet de surveiller la présence de certains gaz dans l'environnement [35, 39, 74].

Les capteurs de gaz à base de **CNTs** ont une architecture simple, ils sont sélectifs et fonctionnent aussi bien à température ambiante qu'à hautes températures, en raison de l'efficacité du transfert de charge entre les **CNTs** et les molécules gazeuses adsorbées à leur surface, même à température ambiante. Comparés aux dispositifs de détection à semi-conducteurs conventionnels, les capteurs à **CNTs** sont caractérisés par des temps de réponse d'au moins un ordre de grandeurs de moins, et par des sensibilités souvent supérieures de trois ordres de grandeur [35, 74].

La fonctionnalisation des **CNTs**, via le greffage de groupements fonctionnels d'intérêt biologique tels des protéines ou de l'**ADN** permet d'étendre le domaine d'application des **CNTs** aux biocapteurs [35, 39]. La science de la fixation de biomolécules aux **CNTs** est assez récente et se trouve confronter à des contraintes supplémentaires, telles la pharmacologie et la toxicité, néanmoins, certains résultats sont déjà brevetés et montrent des résultats prometteurs [35, 75].

CHAPITRE I.2

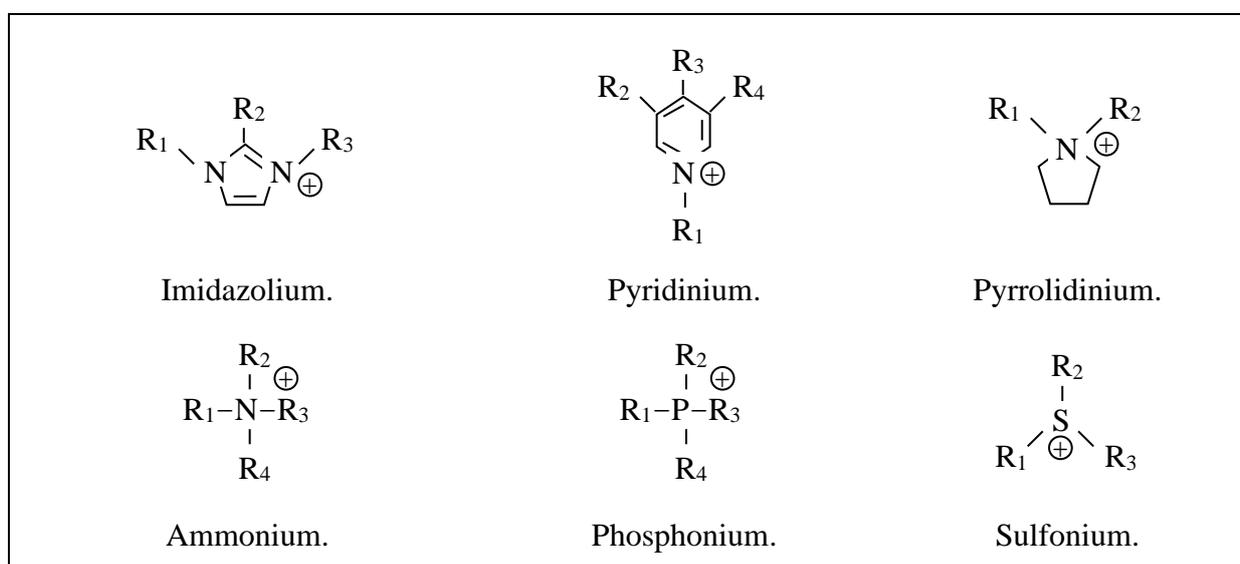
# **L**ES LIQUIDES **IONIQUES (ILs)**



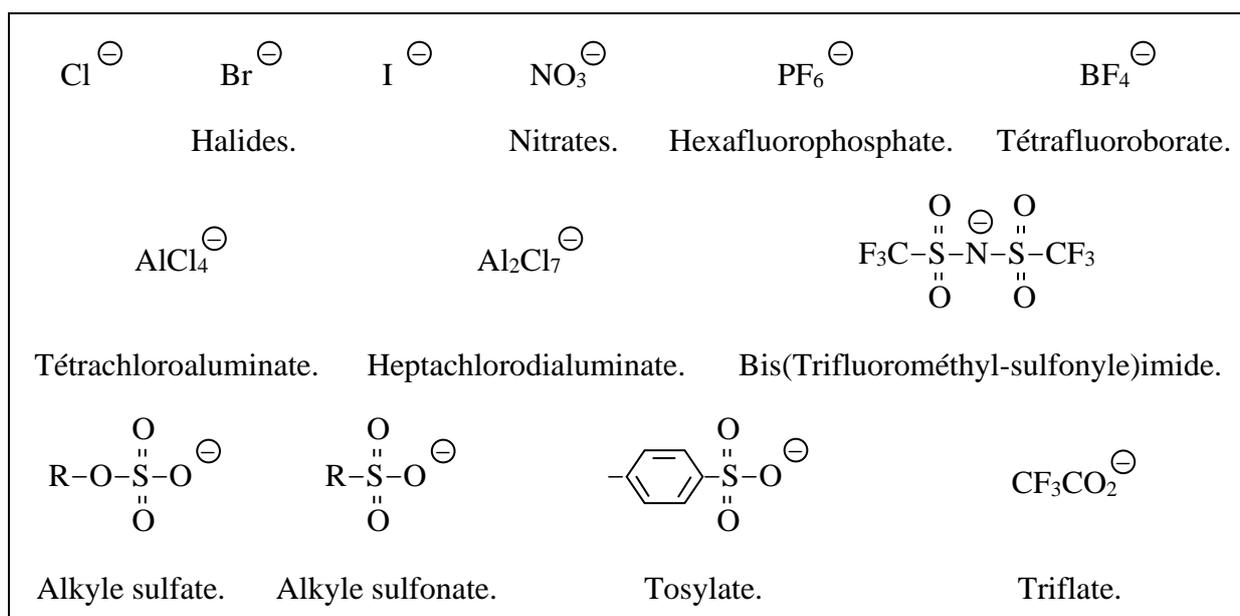
## I.2. Les liquides ioniques (ILs)

### I.2.1. Définition

Les liquides ioniques (ILs) représentent l'une des nouvelles classes les plus prometteuses des nouveaux matériaux. Conventionnellement, ce sont des sels fondus ayant une température de fusion inférieure au point d'ébullition de l'eau (100 °C), néanmoins la plupart d'entre eux sont à l'état liquide à température ambiante [42]. Les liquides ioniques sont issus de l'association d'un cation et d'un anion, souvent les cations utilisés sont organiques (**Figure I.5**) et les anions sont inorganiques (**Figure I.6**) [41-43].



**Figure I.5 :** Exemples des cations les plus fréquemment employés dans les liquides ioniques.



**Figure I.6 :** Exemples des anions les plus fréquemment employés dans les liquides ioniques.

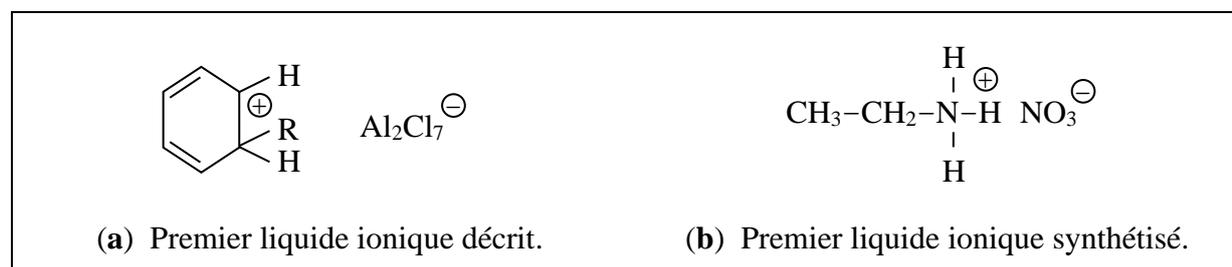


La distinction entre les sels fondus et les **ILs** est arbitrairement basée sur le fait que les **ILs** sont des sels liquides à des températures inférieures à 100 °C, alors que la température de fusion des sels fondus atteint plusieurs centaines de degré, soit 800 °C pour le chlorure de sodium (NaCl), 772 °C pour le chlorure de calcium anhydre (CaCl<sub>2</sub>) et 1010 °C pour la Cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Toutefois, la principale différence entre sels fondus et les **ILs**, réside dans le fait que les **ILs** contiennent des cations organiques plutôt qu'inorganiques, cette distinction pratique permet d'avoir certains sels fondus avec des points de fusion plus faibles que ceux de certains **ILs** comme le cas du chlorure de calcium hexahydraté (CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), caractérisé par une température de fusion de 30 °C [95, 96].

### I.2.2. Découverte des liquides ioniques

La première description des liquides ioniques remonte au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Lors d'une réaction de Friedel-Crafts, une huile rouge est observée. Plus tard, avec le développement de la technique de la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (**NMR**), Jerry Atwood identifie la structure de ce composé (**Figure I.7.a**), il s'agit d'un sel composé de l'intermédiaire stable de la réaction de Friedel-Crafts et de l'heptachlorodialuminate (Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>) [41, 43].

Quelques décennies plus tard, en 1914, le premier liquide ionique est synthétisé à température ambiante par Letton Paul Walden, il s'agit du nitrate d'éthylammonium (**Figure I.7.b**), et qui se révèle l'ancêtre des liquides ioniques à température ambiante, notés (**RTILs**) pour room temperature ionic liquids. Malgré son bas point de fusion (~ 12 °C), ses éventuelles applications n'ont pas suscité l'intérêt de la communauté scientifique, et ce en raison de sa sensibilité à l'air et à l'humidité [41, 43, 95, 97].



**Figure I.7** : Découverte des liquides ioniques.

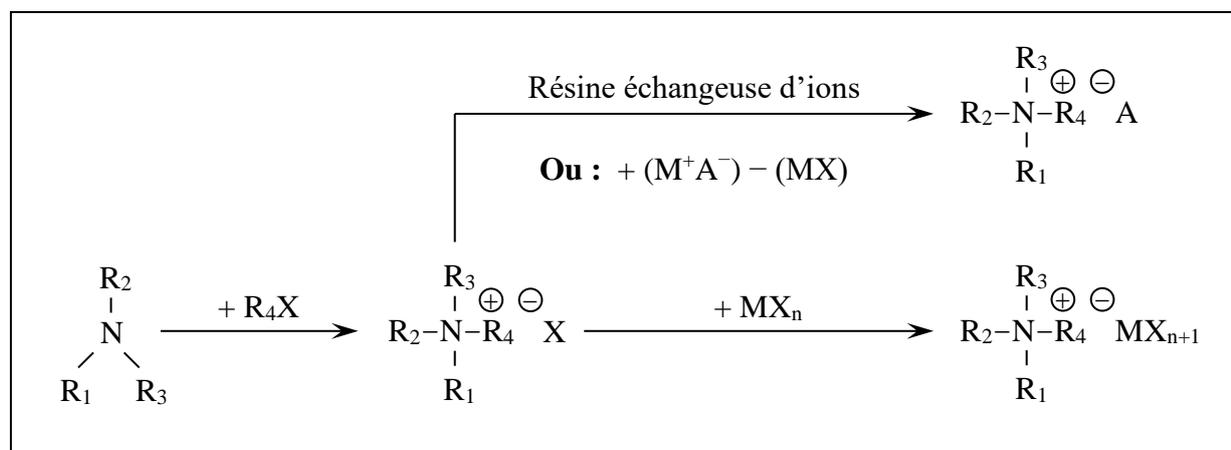
### I.2.3. Synthèse des liquides ioniques

En général, la synthèse de liquides ioniques s'effectue en deux étapes. La formation du cation, suivie, si nécessaire, d'un échange d'anions afin de former le sel souhaité. Dans certains cas, la synthèse se déroule en une seule étape, comme pour le nitrate d'éthylammonium, synthétisé



pour la première fois en 1914 par addition d'acide nitrique concentré à une amine primaire, soit l'éthylamine [95, 98, 99].

La **Figure I.8** donne une représentation schématique du processus de synthèses des liquides ioniques les plus fréquemment utilisés, ceux à base du cation ammonium. La première étape consiste en une réaction de quaternarisation, dans laquelle une amine tertiaire, soit ( $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) est alkylée avec un réactif d'alkylation approprié, tel un halogénure d'alkyle ( $\text{R}_4\text{X}$ ) ou un alkyle sulfate ( $\text{R}_4\text{SO}_4$ ), donnant ainsi lieu au liquide ionique correspondant ( $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3 \text{R}_4][\text{X}]$ ) [43, 95, 99].



**Figure I.8 :** Représentation schématique du processus de synthèse de liquides ioniques à base d'ammonium.

Dans le cas, où l'obtention du **IL** désiré est impossible en une seule étape, une réaction d'échange d'anions s'impose. Dans ce cas-là, le produit de la quaternarisation  $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3 \text{R}_4][\text{X}]$  est utilisée comme précurseur, afin de remplacer l'anion initial qui le constitue  $[\text{X}]^-$  par l'anion souhaité, et ce via une réaction de métathèse ou moyennant un acide de Lewis ( $\text{MX}_n$ ). La réaction de métathèse peut être menée en utilisant un sel métallique (**MA**), un acide de Bronsted (**HA**) ou encore une résine échangeuse d'ions (Voir **Figure I.8**) [43, 95, 99].

### I.2.3.1. Première étape : Formation du cation

La formation des cations peut être réalisée de deux manières différentes, soit par protonation soit par alkylation d'une amine, d'une phosphine ou d'un sulfone. La protonation nécessite l'utilisation d'un acide alors que l'alkylation s'effectue généralement sous l'action d'un halogénoalcane, soit, un chloroalcane, un bromoalcane ou un iodoalcane [43, 99].

L'alkylation d'une amine ou d'une phosphine est dite quaternisation. Son principe est simple, une amine ou une phosphine est mélangée avec un halogénoalcane (Chloroalcane,



bromoalcane ou iodoalcane), souvent, sans l'ajout d'aucun solvant, le mélange est ensuite agité et chauffé sous atmosphère inerte. La température et le temps de la réaction dépendent de la réactivité de l'halogénoalcane utilisé. A titre d'exemple, la quaternisation du 1-méthylimidazole avec un chloroalcane nécessite un chauffage à environ 80 °C pendant deux à trois jours afin d'assurer une réaction complète. La réaction équivalente avec un bromoalcane ne prend que 24 heures et peut être réalisée à des températures plus basses, allant de 50 à 60 °C. Les iodoalcane sont les halogénoalcane les plus réactifs des trois et ils permettent d'opérer à des températures ambiantes [43, 95].

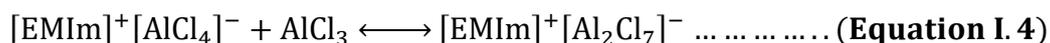
A la fin de cette réaction, un sel d'halogénure quaternaire est obtenu. Ce dernier doit être débarrassé de toute sorte d'impureté ; solvant ou réactifs en excès. Les solvants, généralement moins denses que les halogénoalcane, peuvent être éliminés par une simple décantation, quant à l'excès en réactifs, il peut être éliminé par chauffage modéré sous vide [43, 95, 99].

### **I.2.3.2. Deuxième étape : Échange d'anions**

Les réactions d'échange d'anions peuvent être effectuées de deux manières distinctes, soit par un traitement direct des sels d'halogénure avec un acide de Lewis, soit par une métathèse anionique.

#### **I.2.3.2.1. Deuxième étape : Échange d'anions moyennant un acide de Lewis**

Le traitement d'un sel d'halogénure quaternaire ( $Q^+X^-$ ) avec un acide de Lewis ( $MX_n$ ) conduit à la formation de plusieurs espèces anioniques, selon les proportions relatives des deux réactifs. À titre d'exemple, la réaction entre le chlorure de 1,3-éthyl-méthylimidazolium [EMIm][Cl] et le chlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ), peut donner lieu à trois sels différents selon les fractions molaires du [EMIm][Cl] et du  $AlCl_3$ . Dans le cas d'un excès molaire de [EMIm][Cl], le sel [EMIm][ $AlCl_4$ ] est obtenu conformément à l'**Équation (I.3)**, dans le cas contraire, les équilibres **(I.4)** et **(I.5)** prédominent, et les sels [EMIm][ $Al_2Cl_7$ ] et [EMIm][ $Al_3Cl_{10}$ ] peuvent coexister simultanément (Voir les **Équations I.4** et **I.5**) [43, 95, 99].



Souvent, l'échange anionique suit un processus assez exothermique et nécessite un refroidissement régulier du mélange réactionnel. Le procédé le plus couramment utilisé consiste



à mélanger, lentement, un acide de Lewis et un sel d'halogénure. Les acides de Lewis le plus utilisés comprennent le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), le dichloroéthylaluminium ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ ), le chlorure de bore ( $\text{BCl}_3$ ), le chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}$ ) et le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) [43, 95, 99].

#### I.2.3.2.2. Deuxième étape : Échange d'anions par métathèse anionique

En 1992, John S. Wilkes et Michael J. Zaworotko ont décrit le premier protocole de synthèse d'ILs à base de 1,3-éthyl-méthylimidazolium relativement stables à l'air et à l'eau. Il s'agit de réactions de métathèse entre le  $[\text{EMIm}][\text{I}]$  et une gamme de sels d'argent incluant l' $\text{AgNO}_3$ , l' $\text{AgNO}_2$ , l' $\text{AgBF}_4$ , l' $\text{Ag}[\text{CO}_2\text{CH}_3]$  et l' $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , conduites dans du méthanol ou dans des solutions aqueuses de méthanol. L'iodure d'argent résultant est séparé du solvant réactionnel par une simple filtration, et le solvant réactionnel est ensuite éliminé par évaporation, conduisant ainsi à la formation d'ILs à haute pureté et avec un bon rendement [95, 100].

A l'heure actuelle, cette méthode reste la plus efficace pour la synthèse de liquides ioniques hydrophiles, mais elle est évidemment limitée par le coût relativement élevé des sels d'argent, sans oublier les grandes quantités des sous-produits solides en découlant [95].

Deux ans plus tard, la première synthèse d'un IL hydrophobe est publiée par J.Fuller et al. dans le journal « Journal of the Chemical Society ». Il s'agit d'une synthèse en milieu aqueux du  $[\text{EMIm}][\text{PF}_6]$  à partir du  $[\text{EMIm}][\text{Cl}]$  et du  $\text{HPF}_6$ . Les produits de la réaction sont refroidis dans un bain de glace, filtrés puis purifiés par recristallisation dans du méthanol. Le rendement de la réaction est estimé à 62 % [95, 101].

Depuis leur découverte, la synthèse des ILs n'a pas cessé d'évoluer. La diversification des réactifs utilisés lors des réactions de métathèse anionique a permis une baisse considérable des coûts particulièrement pour les ILs hydrophiles, et ce, suite au remplacement des sels d'argent par une variété de sels métalliques, tels les sels de sodium ( $\text{NaBF}_4$ ), de lithium ( $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ ) et de potassium ( $\text{K}[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2]$ ) ainsi que des acides de Bronsted, tel l' $\text{HPF}_6$  et l' $\text{HBF}_4$  [43, 95]. La diversification des agents de métathèse a également permis d'obtenir des liquides ioniques à propriétés spécifiques (Hydrophiles, hydrophobes ou RTILs). A titre d'exemple, et vu l'intérêt porté aux RTILs dans diverses applications, l'emploi de cations organiques portant des substituants 1-alkyle, dont la longueur de chaîne dépasse trois est de plus en plus répondu, vu qu'ils permettent une considérable baisse du point de fusion [43, 95].

#### I.2.4. Propriétés des liquides ioniques

Les propriétés physico-chimiques des ILs sont dictées par la nature et la taille de leur constituant cationique et anionique. Les principaux facteurs structurels du cation sont la symétrie,



la densité de charge, la structure cyclique ou ramifiée, la flexibilité de la chaîne carbonée ainsi que le nombre d'atomes de carbone et la nature des groupements fonctionnels la constituant. Des facteurs structuraux similaires peuvent également influencer les propriétés des anions, y compris la délocalisation de la charge, soit par le volume important de l'atome central, soit par la présence d'une chaîne perfluoroalkyle [102].

#### I.2.4.1. Domaine liquidus

Les liquides ioniques présentent des domaines liquidus beaucoup plus importants que ceux des solvants moléculaires communs, souvent compris entre - 80 et 300 °C. À titre d'exemple, le domaine liquidus de l'eau s'étend sur 100 °C, de 0 à 100 °C et celui du dichlorométhane s'étale sur 145 °C, soit de - 95 à 40 °C [95, 98].

La limite liquidus inférieure d'un liquide ionique, autrement dit son point de solidification, qu'elle soit un point de cristallisation ou de vitrification, est régie par sa structure ainsi que par les interactions entre ses ions. Toutefois, et contrairement aux solvants moléculaires, sa limite liquidus supérieure, est souvent la température de sa décomposition thermique plutôt que celle de son évaporation [95, 98].

#### I.2.4.2. Point de fusion : Limite liquidus inférieure

Le faible point de fusion est la caractéristique principale des liquides ioniques, il est directement lié à la structure et la composition du **IL**, particulièrement, la charge, la taille, la symétrie, l'interaction intermoléculaire et la délocalisation de ses charges. D'une manière générale, les faibles interactions intermoléculaires et la bonne répartition de la charge dans le cation favorisent des faibles points de fusion. En effet, un liquide ionique avec un cation à faible symétrie possède un point de fusion inférieur à celui avec une symétrie élevée. Par ailleurs, l'augmentation de la taille de l'anion et sa substitution asymétrique entraînent une diminution du point de fusion. A titre d'exemple, le point de fusion des sels du [EMIm]<sup>+</sup> diminue de 87 à - 14 °C dans cet ordre [Cl]<sup>-</sup> > [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> > [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [CF<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup> [41, 95, 98, 102, 103].

#### I.2.4.3. Température de décomposition thermique : Limite liquidus supérieure

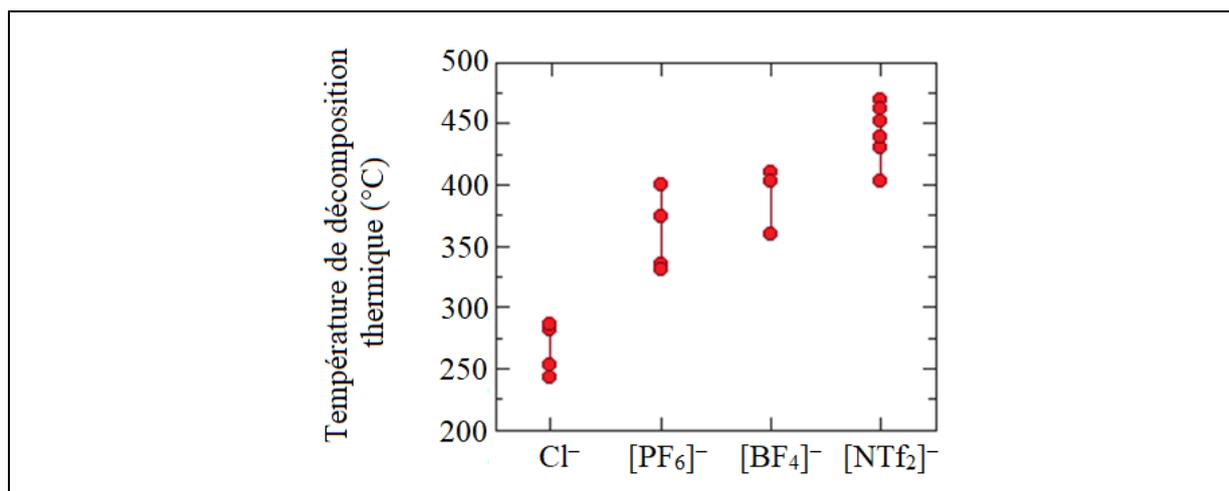
La majorité des liquides ioniques ne sont pas volatiles, de ce fait, leur limite liquidus supérieure est confondue avec leur température de décomposition thermique [95, 98].

Contrairement aux sels fondus, les ions au sein des liquides ioniques présentent des interactions coulombiennes réduites, ce qui limite fortement la formation des paires d'ions, nécessaires pour la volatilisation, et induit de faibles pressions de vapeur. Par conséquent, les



limites liquidus supérieures enregistrées pour les **ILs** sont un peu plus élevées, et sont définies par leur décomposition thermique plutôt que par leur évaporation [95, 98].

Les liquides ioniques présentent une stabilité thermique assez élevée, en effet, la plupart d'entre eux sont stables à plus de 400 °C. Leur décomposition thermique dépend de la nature des anions plutôt que celle des cations, de plus, elle diminue avec l'augmentation de l'hydrophilie des anions [41, 103].



**Figure I.9** : Domaines de décomposition thermique de liquides ioniques à base de 1,3-alkyl-méthylimidazolium [95].

Une étude menée sur une gamme d'**ILs** à base de plusieurs cations organiques appartenant à la famille des 1,3-alkyl-méthylimidazolium [RMIm]<sup>+</sup> et comprenant différents anions, montre que la température de décomposition dépend du type d'anion, particulièrement de sa nucléophilie. En effet, les **ILs** contenant des anions de faible coordination sont les plus stables thermiquement. L'ordre de stabilité peut être résumé ainsi : [C]<sup>-</sup> < [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ≈ [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> < [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> en se basant sur la représentation graphique de la **Figure I.9** [95].

#### I.2.4.4. Viscosité

Les liquides ioniques sont plus visqueux que la plupart des solvants moléculaires communs. En effet, leur viscosité à température ambiante, varient de 10 à 500 m.Pa.s et à titre comparatif, celles de l'eau, de l'éthylène-glycol et du glycérol, sont de 0.890, 16.1, et 934 m.Pa.s, respectivement [95, 102]. La viscosité des **ILs** résulte de diverses interactions intermoléculaires telles les interactions électrostatiques, les interactions de Van Der Waals et les interactions des liaisons hydrogène. Ces interactions sont principalement liées à la structure des **ILs**, elles



dépendent également d'autres paramètres, notamment la température et la nature et le taux d'impuretés [42, 104, 105].

La viscosité des liquides ioniques est principalement gouvernée par leurs structures, particulièrement, par la nature de leurs parties anioniques. A titre d'exemple, l'effet de certains anions sur la viscosité d'ILs à base d'imidazolium peut être représenté comme suit :  $[\text{BMIm}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{CO}_2] < [\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3] < [\text{BMIm}][\text{BF}_4] < [\text{BMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}] < [\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ . D'une manière générale, il est constaté que le  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  offre des ILs de très faibles viscosités, le  $[\text{PF}_6]^-$  quant à lui augmente les valeurs d'une manière significative. Le sulfate d'éthyle  $[\text{EtSO}_4]^-$  augmente la viscosité, par rapport au tétrafluoroborate  $[\text{BF}_4]^-$  [41]. Pour les ILs de la même classe anionique, la viscosité augmente avec l'allongement du groupe alkyle. En effet, pour la série 1,3-alkyl-méthylimidazolium, le passage d'un alkyle butylique à l'octyle, augmente l'hydrophobie et la viscosité des ILs [102].

La viscosité des ILs est également sensible à la présence d'impuretés, même à de faibles quantités. À titre d'exemple, la présence d'eau diminue la viscosité des liquides ioniques alors que la présence des ions chlorures l'augmente. Cette caractéristique peut être exploitée pour réajuster les valeurs selon les besoins et sans compromettre les capacités prometteuses des ILs, moyennant l'ajout de petites quantités de co-solvants. La diminution de la viscosité avec l'ajout de co-solvants dépend de [41, 105] :

- La nature du co-solvant : Des solvants polaires tel que l'eau, réduisent la viscosité des ILs de façon spectaculaire tandis que des solvants apolaires tel que le benzène n'induisent que de faibles baisses des valeurs ;
- La température : Plusieurs études ont montré que la sensibilité de la viscosité des ILs à la composition diminue avec la température.

#### I.2.4.5. Densité

En général, les liquides ioniques sont plus denses que l'eau. Leur densité dépend essentiellement de la symétrie des ions, de la taille du cycle et de la longueur de la chaîne alkyle du cation ainsi que des forces d'interaction entre le cation et l'anion. [95, 102, 103]. En effet, la densité des ILs augmente avec la symétrie du cation. Elle est également accrue par l'insertion de groupements fonctionnels dans le cation ou par l'emploi de cations à noyau aromatique plutôt que des cations à noyau pyridinium ou imidazolium. Les valeurs enregistrées dans la littérature varient de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les ILs typiques à  $2.3 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les ILs fluorés [102].



Comparé à la viscosité, l'impact des impuretés et des variations de température sur la densité des **ILs** est beaucoup moins important. À titre d'exemple, la masse volumique du [BMIm][BF<sub>4</sub>] baisse de 4 % suite à l'ajout de 20 % en masse d'eau. De même, pour un mélange équimolaire [EMIm][Cl]/[AlCl<sub>3</sub>], une éphémère diminution de 0.3 % est enregistrée suite à un chauffage de 5 °C à partir de la température ambiante [95].

#### I.2.4.6. Polarité

Plusieurs études récentes ont montré que la plupart des liquides ioniques sont des solvants raisonnablement polaires, ayant des polarités intermédiaires, similaires à celles des alcools à courtes ou à moyennes chaînes, et supérieures à celles des solvants moléculaires usuels, tels que l'acétone et le diméthylsulfoxyde, etc [41, 95].

La polarité des **ILs** dépend de leurs structures, particulièrement, de la combinaison anion-cation. En effet, pour un liquide ionique donné, contenant l'ion [Cl]<sup>-</sup>, il est possible de passer d'une miscibilité complète avec de l'eau à une immiscibilité presque totale, en remplaçant l'anion [Cl]<sup>-</sup> par l'anion [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. De même, la lipophilie d'un **IL** peut être réajustée en modifiant le degré de substitution de son cation [95].

#### I.2.5. Applications des liquides ioniques

Malgré leur mise en évidence dès 1914, l'intérêt particulier porté aux **ILs** ne remonte qu'à la fin des années 80. Dès lors, chaque année de nombreuses études sont menées afin de tirer profit des propriétés particulières de cette nouvelle classe de matériaux et d'élargir leurs champs d'applications à tous les domaines, tels la chimie, la biologie, la pharmacie et l'électrochimie, etc [96].

##### I.2.5.1. Solvant dans des réactions organiques

L'un des principaux objectifs de la chimie de synthèse organique moderne consiste en la recherche de procédés respectueux de l'environnement. En raison de la faible pression de vapeur des liquides ioniques, un intérêt majeur est porté à leur emploi comme solvants dans des réactions organiques, en vue de remplacer, dans la mesure du possibles, les solvants organiques classiques, membres de la famille des **COVs** (Composés organiques volatils), responsables de la dégradation de la couche d'ozone [96, 97].

Dans ce contexte, les liquides ioniques ont montré des propriétés dissolvantes prometteuses dans diverses réactions organiques telles que les réactions de Diels-Alder, les réactions de Baylis-Hillman, les réactions de Heck, les réactions d'estérification et les réactions



d'isomérisation...etc. En fait, des réactions de synthèses organiques typiques (Friedel-Craft, Diels-Adler, chlorination, oxydation, hydrogénation...) ont pu être menées dans **ILs** dans des conditions environnementales intéressantes et avec des rendements supérieurs à ceux obtenus en utilisant les solvants moléculaires classiques [41, 96].

### I.2.5.2. Dispositifs électrochimiques

L'application des liquides ioniques dans les dispositifs électrochimiques a fait l'objet de plusieurs études, portant essentiellement sur leur utilisation comme électrolyte dans les supra-condensateurs, les batteries lithium-ion, les piles à combustible à électrolyte polymère et les cellules solaires sensibilisées par colorant. De telles applications offrent deux avantages à savoir, la non volatilité des électrolytes et la prévention de leur dessèchement pendant le fonctionnement [41, 95].

**Tableau I.2 :** Utilisation des liquides ioniques dans des applications électrochimiques [41, 96].

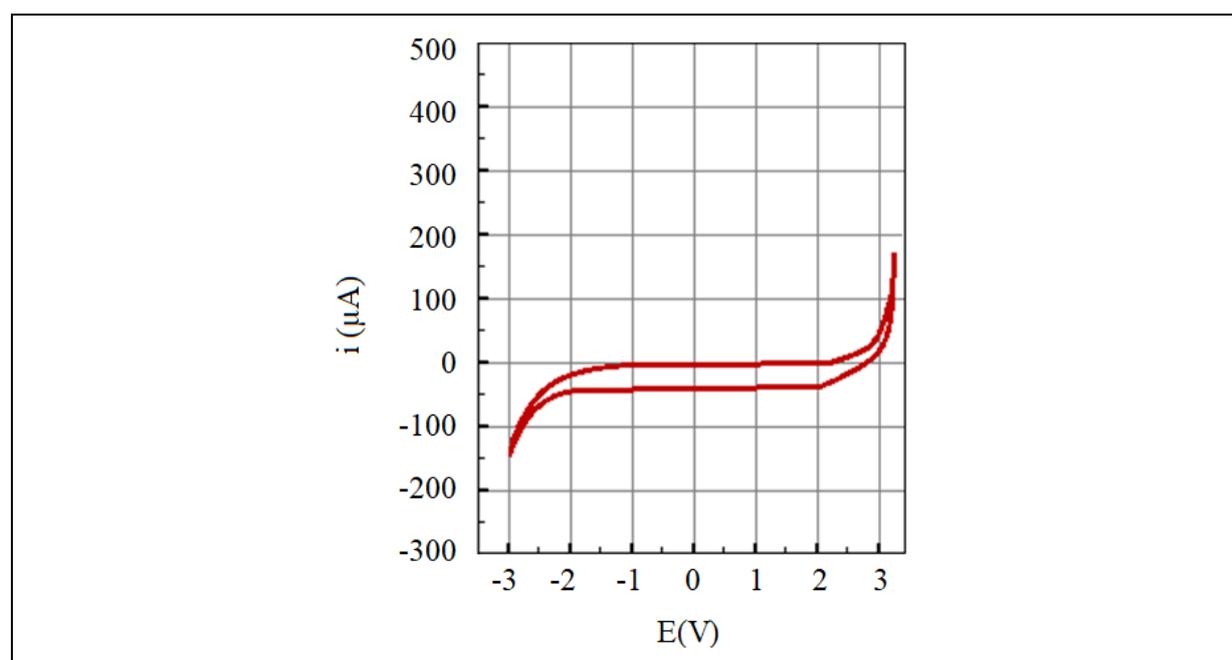
Applications	Liquides ioniques	Remarques
<b>Condensateurs électriques à double couche</b>	<b>ILs</b> à base du cation [EMIm] <sup>+</sup> .	Capacité d'échange : Solutions organiques < <b>ILs</b> < Solutions aqueuses.
	[BMIm][BF <sub>4</sub> ].	
<b>Batteries au lithium</b>	<b>ILs</b> Chloroaluminates.	Utilisés dès le début dans la fabrication des batteries au lithium.
	<b>ILs</b> avec des anions [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> et [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> couplés avec des sels de lithium du même anion.	<u>Exemple</u> : Mélange de [EMIm][BF <sub>4</sub> ] et de LiBF <sub>4</sub> avec une cathode en LiCoO <sub>2</sub> .
	<b>ILs</b> à base de pyrrolidinium et de pipéridinium.	Permettent d'éviter la réduction cathodique.
<b>Cellules solaires</b>	<b>IL</b> à base du cation [HMIm] et de l'anion [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> .	La faible pression de vapeur des <b>ILs</b> a fait d'eux des candidats potentiels pour de telles applications.
<b>Piles à combustible à membrane électrolyte polymère</b>	<b>ILs</b> mélangés avec des additifs tels que les amines.	Le choix le plus prometteur pour cette application.
	Électrolyte gélifique, à base de [BMIm][BF <sub>4</sub> ].	Thermiquement et mécaniquement stable jusqu'à 300 °C.



**Tableau I.2** (Suite) : Utilisation des liquides ioniques dans des applications électrochimiques [41, 96].

Applications	Liquides ioniques	Remarques
<b>Revêtements métalliques</b>	Solvant : [EMIm][Cl]–AlCl <sub>3</sub> .	Dépôt d'aluminium en utilisant le sel métallique AlCl <sub>3</sub> .
	Solvant : [BPy][Cl]–AlCl <sub>3</sub> .	Dépôt Cr–Al à 94 % de chrome, en utilisant le sel métallique CrCl <sub>2</sub> .
	Solvant : Chlorure de Choline couplés au sel de lithium LiCl.	Dépôt noir d'oxyde de chrome en utilisant CrCl <sub>3</sub> comme sel métallique.
	Solvant : Chlorure de Choline.	Dépôt dur et décoratif de chrome en utilisant CrCl <sub>3</sub> comme sel métallique.
	Solvant : [EMIm][BF <sub>4</sub> ].	Dépôt d'argent en utilisant AgBF <sub>4</sub> comme sel métallique.

La condition principale pour qu'un liquide ionique soit utilisé dans des applications électrochimiques est qu'il puisse offrir une large fenêtre électrochimique. Le graphique de la **Figure I.10** illustre la fenêtre électrochimique du liquide ionique le plus commun à savoir le [BMIm][BF<sub>4</sub>], obtenue par voltamétrie à balayage linéaire [41, 103].



**Figure I.10** : Fenêtre électrochimique du [BMIm][BF<sub>4</sub>] mesurée par voltamétrie à balayage linéaire, en utilisant des électrodes de tungstène et de platine [41].



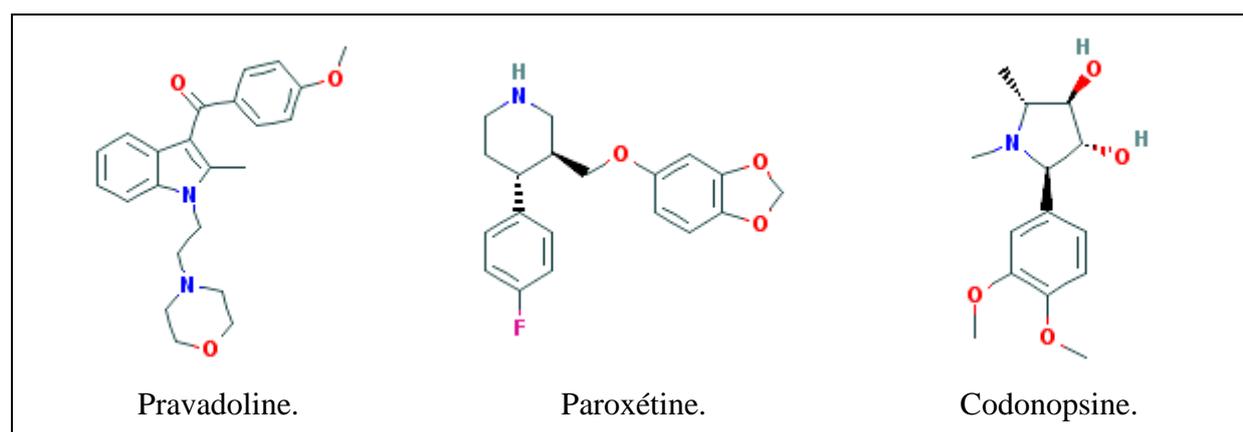
Les systèmes aqueux possèdent des fenêtres électrochimiques de 1.23 V, cet intervalle est élargit jusqu'à environ 4 V en utilisant de l'acétonitrile. Quant aux liquides ioniques, la plupart d'entre eux offrent des fenêtres électrochimiques comprises entre 4 et 5 V, toutefois, des valeurs plus importantes sont observées avec certains produits, tel le [BMIm][BF<sub>4</sub>] et le [BMPy][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], qui possèdent des fenêtres de 6 V.

### I.2.5.3. Technologies d'extraction

L'extraction par solvant est utilisée dans le retraitement nucléaire, le traitement des minerais, le traitement des parfums et d'autres industries. Les **ILs** peuvent être utilisés comme solvant d'extraction, pour la séparation de certains ions métalliques toxiques et molécules organiques. Les coefficients de partage de systèmes d'extraction à base d'**ILs** sont supérieurs à ceux des systèmes à base de solvants organiques et la solvation d'espèces ioniques (Telles que les complexes éthers couronnes, NO<sub>3</sub> et SO<sub>4</sub>) est thermodynamiquement plus favorable dans des liquides ioniques que dans des solvants classiques [41].

### I.2.5.4. Applications pharmaceutiques

Actuellement, les liquides ioniques interviennent dans l'industrie pharmaceutique comme solvant lors de la synthèse de certaines substances médicamenteuses telle la pravadoline (C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la paroxétine (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>FNO<sub>3</sub>), la codonopsine (C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>) et leurs précurseurs (**Figure I.11**) [97, 106].



**Figure I.11** : Substances médicamenteuses synthétisées en milieu **IL**.

Une nouvelle approche relative à l'utilisation des **ILs** dans l'industrie pharmaceutique a été décrite depuis environ dix ans, mais elle reste toujours au stade de la recherche. Cette approche, consiste en l'introduction des **ILs** dans la formulation des médicaments afin d'ajuster les propriétés physicochimiques des principes actifs de façon à accroître leur biodisponibilité [97].



Dans ce contexte, des travaux prometteurs, menés essentiellement aux états unis d'Amérique et en Australie et validés par des tests sur animaux ont permis la mise en place d'une nouvelle classe de produits pharmaceutiques. À titre d'exemple, la combinaison d'un antalgique portant une fonction amine telle la lidocaïne avec un émoullient tel le docusate a donné un liquide ionique aux propriétés analgésiques amplifiées par rapport à ses deux composants. De même, la combinaison d'ibuprofène, qui est un anti-inflammatoire non stéroïdien, avec une amine à longues chaînes aux propriétés antibactériennes, a permis de mettre en place un **IL** combinant deux effets complémentaires pour certaines pathologies [97].

#### **I.2.6. Comportement thermique des ILs de la famille des halogénures d'alkylbutylimidazolium**

Par rapport au nombre important de liquides ioniques disponibles sur le marché, le nombre de rapports scientifiques portant sur leur stabilité thermique reste assez limité [107]. À ce jour, il est rapporté que l'énergie d'activation des **ILs** varie entre 87 et 187 kJ·mol<sup>-1</sup>, des valeurs pouvant être affectées par de nombreux facteurs particulièrement la structure des **ILs** et les conditions opératoires d'analyse, etc [108-110].

En effet, concernant l'effet des cations, il est largement admis que les **ILs** à base d'imidazolium sont plus stables que ceux à base d'autres hétérocycles azotés, tel la pyridine, le triazole, le tétrazole et la pipéridine [111]. De plus, les cations substitués aliphatiques confèrent une stabilité thermique accrue aux **ILs** par rapport à leurs analogues aromatiques [110]. Toutefois, l'effet de la longueur de la chaîne latérale alkyle n'est pas encore entièrement élucidé. En effet, de longues chaînes peuvent aussi bien améliorer qu'entraver la stabilité thermique des **IL** à base d'imidazolium [107], ce qui soutient la divergence des données bibliographiques disponibles [112].

En ce qui concerne l'effet des contre-ions, la littérature rapporte que les **ILs** à base de cation imidazolium associé à un anion halogénure tels [Br]<sup>-</sup> et [Cl]<sup>-</sup> sont thermiquement moins stables que ceux associés à d'autres types d'ions, et ce en raison de leur caractère nucléophile [112].

Les liquides ioniques, particulièrement, ceux à base d'imidazolium, sont couramment impliqués dans des applications à haute température, en tant que fluides caloporteurs, réactif chimique ou encore solvants en synthèse organique. Ils sont également utilisés pour la dissolution



de biomasse et le stockage d'énergie thermique.... De ce fait, ils requièrent une bonne stabilité thermique à hautes températures sur de longues durées [108, 113].

Le champ d'investigation de la stabilité thermique des **ILs** reste large et loin d'être entièrement exploré. De nos jours, des études intéressantes portant sur la cinétique de décomposition thermique des **ILs**, appartenant à la famille des halogénures d'alkyl-méthylimidazolium sont disponibles, mais aucune portant sur ceux de la famille des halogénures d'alkyl-butylimidazolium, n'est encore publiée [111, 114].

Dans la perspective de mieux comprendre les mécanismes de décomposition thermique des **ILs** à base d'halogénures d'alkyl-butylimidazolium, et les relations existantes entre leurs propriétés thermo-physiques et leur structure cationique et anionique, l'étude de leur comportement thermique et de leur cinétique de dégradation s'avère indispensable. De tels études permettent d'évaluer le potentiel industriel de ce type particulier d'**ILs**, et peuvent être effectués via diverses techniques analyse, particulièrement, la calorimétrie différentielle à balayage (**DSC**) et l'analyse thermogravimétrie (**TGA**).

#### I.2.6.1. Caractérisation DSC : Détermination des températures de changement de phase

Souvent la calorimétrie différentielle à balayage est mise en œuvre dans le but de déterminer les températures de transition de phase des **ILs**, telles la cristallisation (**T<sub>c</sub>**), la transition vitreuse (**T<sub>g</sub>**) et la fusion (**T<sub>f</sub>**).

Le **Tableau I.3** regroupe quelques valeurs des températures de transition vitreuse publiées dans la littérature, pour des liquides ioniques appartenant à la famille des bromures d'alkyl-méthylimidazolium [**C<sub>n</sub>MIm**][Br], où **n** est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle.

**Tableau I.3** : Valeurs expérimentales des **T<sub>g</sub>** de liquides ioniques [**C<sub>n</sub>MIm**][Br]<sup>(\*)</sup>.

Ionic liquid	[ <b>C<sub>n</sub>MIm</b> ][Br]	<b>T<sub>g</sub></b> (°C)	Référence
[EMIm][Br]	n = 2	- 55	[115]
[BMIm][Br]	n = 4	- 50	[115]
[HMIm][Br]	n = 6	- 49	[115]

(\*) : **n** est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle

Le **Tableau I.3** met en évidence l'accroissement de la **T<sub>g</sub>** des liquides ioniques avec le nombre de carbone (**n**) de leur chaîne alkyle latérale. Ceci peut être expliqué par le fait qu'avec



l'accroissement de la taille de la chaîne alkyle, la mobilité des anions et des cations diminue, ce qui conduit à une hausse de la viscosité du **IL** et donc une augmentation de la température de sa transition vitreuse [116].

### I.2.6.2. Caractérisation TGA : Étude du comportement thermique et de la cinétique de dégradation

Malgré leur faible pression de vapeur, leur faible volatilité, leur faible point de fusion et leur caractère vert, les **ILs** sont connus pour subir une forte décomposition thermique à hautes températures, ce qui fait de leur stabilité thermique, le principal problème auquel les scientifiques sont confrontés. Dans ce domaine, l'analyse thermogravimétrique **TGA** a prouvé sa grande fiabilité, en tant que méthode d'étude de la stabilité thermique des composés organiques et inorganiques en utilisant, à la fois, un chauffage isotherme et non isotherme [117-119].

En effet, la température de début de décomposition ( $T_{\text{Début}}$ ) et le degré de conversion ( $\alpha$ ) sont généralement considérés comme paramètres clés pour évaluer la stabilité thermique des matériaux [111, 120, 121]. Toutefois, de nombreux travaux récents ont prouvé que de telles approches peuvent surestimer la stabilité thermique des **ILs** puisque des processus complexes tels que l'évaporation et la décomposition peuvent se produire simultanément [108]. Par conséquent, et dans le but de mener à bien l'opération d'évaluations des paramètres cinétiques de ce type de matériaux, à savoir, l'énergie d'activation ( $E_a$ ), le facteur pré-exponentiel ( $\text{Log}(A(s^{-1}))$ ), et le modèle du mécanisme de décomposition thermique ( $g(\alpha)$ ), la communauté scientifique suggère la mise en œuvre d'approches isothermes et non isothermes lors de l'étude de leur stabilité thermique [107, 122].

#### I.2.6.2.1. Étude du comportement thermique par TGA

Des études thermogravimétriques portant sur des liquides ioniques de la famille des bromures d'alkyl-méthylimidazolium ont montré que la dégradation thermique de ce type de composé s'effectue selon un processus à une seule étape de perte de masse [113, 123-125]. Les températures de dégradation thermiques enregistrées sont résumées dans le **Tableau I.4**.

La diminution de la stabilité thermique constatée entre le [EMIm][Br] et le [BMIm][Br], peut être attribuée au remplacement du radical méthyle par un radical alkyle plus long, en l'occurrence le butyle. En fait, la littérature est assez limitée concernant l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la décomposition thermique des **ILs**, néanmoins, elle rapporte qu'en général, l'augmentation de la teneur en matières organiques dans la chaîne latérale des cations



imidazoliums, favorise la réaction de plastification qui altère la structure du matériau et provoque ainsi une baisse de sa stabilité thermique [126, 127]. Par ailleurs, des études récentes d'Efimova et al. [113, 124] et Michael L. et al. [107] ont associé les **ILs** à longues chaînes alkyle à des températures de décomposition thermique basses.

**Tableau I.4 :** Températures de décomposition thermique du [EMIm][Br] et du [BMIm][Br] à une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup> et sous atmosphère d'azote.

Liquide ionique	T <sub>Déc</sub> (°C)	Référence
[EMIm][Br]	283 <sup>(b)</sup>	[113]
	243 <sup>(c)</sup>	[124]
[BMIm][Br]	255 <sup>(b)</sup>	[113]
	260 <sup>(c)</sup>	[123]
	273 <sup>(b)</sup>	[125]

(a) Température expérimentale de début de la décomposition thermique.  
 (b) Température évaluée comme étant la T<sub>Début, TGA</sub>.  
 (c) Température évaluée comme étant la T<sub>Début, Déc</sub>.

Outre longueur de la chaîne alkyle, le type de cations et d'anions est également un paramètre important régissant la stabilité thermique des **ILs**. En effet, plusieurs études ont montré que la stabilité thermique des **ILs** peut être fortement modifiées par la simple variation de leur anion [111, 114, 128-130].

Le **Tableau II.5** résume certaines données relatives à la décomposition thermique des **ILs** à base d'imidazolium avec différents types d'anions.

**Tableau I.5 :** Températures de décomposition thermique d'**ILs** à base d'imidazolium mesurées par TGA à une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup> et sous atmosphère d'azote.

Liquide ionique	T <sub>Début, TGA</sub> (°C)	T <sub>Début, Déc</sub> (°C)	Références
[MIm][Tf <sub>2</sub> N]	391	316	[111] <sup>(a,b)</sup>
[EMIm][Tf <sub>2</sub> N]	439	320	[128] <sup>(a)</sup> [111] <sup>(b)</sup>
[BMIm][Tf <sub>2</sub> N]	427	336	[128] <sup>(a)</sup> [111] <sup>(b)</sup>
[HMIm][Tf <sub>2</sub> N]	428	301	[128] <sup>(a)</sup> [111] <sup>(b)</sup>



**Tableau I.5** (Suite) : Températures de décomposition thermique d'ILs à base d'imidazolium mesurées par TGA à une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup> et sous atmosphère d'azote.

Liquide ionique	T <sub>Début, TGA</sub> (°C)	T <sub>Début, Déc</sub> (°C)	Références
[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	445	333	[129] <sup>(a)</sup> [111] <sup>(b)</sup>
[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	424	316	[129] <sup>(a)</sup> [111] <sup>(b)</sup>
[HMIm][BF <sub>4</sub> ]	420	332	[111] <sup>(a,b)</sup>
[BMIm][PF <sub>6</sub> ]	433	329	[130] <sup>(a)</sup> [111] <sup>(b)</sup>
[HMIm][PF <sub>6</sub> ]	422	332	[111] <sup>(a,b)</sup>
[EMIm][Ac]	221	140	[111] <sup>(a,b)</sup>
[BMIm][Ac]	216	139	[111] <sup>(a,b)</sup>
[HMIm][Ac]	216	136	[111] <sup>(a,b)</sup>
[BMIm][Cl]	257	208	[111] <sup>(a,b)</sup>
[OMIm][Cl]	275	165	[111] <sup>(a,b)</sup>
[BMIm][I]	278	238	[111] <sup>(a,b)</sup>
[BMIm][NO <sub>3</sub> ]	290	246	[111] <sup>(a,b)</sup>
[HMIm][NO <sub>3</sub> ]	288	244	[111] <sup>(a,b)</sup>
<sup>(a)</sup> Référence pour la T <sub>Début, TGA</sub> .			
<sup>(b)</sup> Référence pour la T <sub>Début, Déc</sub> .			

Le **Tableau I.5** montre clairement que la décomposition thermique des ILs à base d'imidazolium commence à moins de 300 °C. Les ILs à base d'anions bistriflimide [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, hexafluorophosphate [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> et tétrafluoroborate [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> possèdent une stabilité thermique très élevée avec des températures de début de décomposition thermique supérieures à 400 °C. En revanche, ceux à base d'anions halogènes [Cl]<sup>-</sup>, [Br]<sup>-</sup> et [I]<sup>-</sup>, d'anions nitrates [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ou acétates [Ac]<sup>-</sup> présentent un point de début de décomposition thermique relativement faible.

#### **I.2.6.2.2. Étude de la cinétique de dégradation par TGA**

L'étude cinétique d'une réaction de dégradation par TGA, consiste à déterminer l'évolution des paramètres d'Arrhenius lié à cette réaction, à savoir l'énergie d'activation (**E<sub>a</sub>**) et le facteur pré-exponentiel (**log (A(s<sup>-1</sup>))**), en fonction du taux de conversion (**α**), ainsi qu'à définir le modèle mathématique régissant le processus de dégradation (**g (α)**) [131].



L'énergie d'activation ( $E_a$ ) représente l'énergie requise pour qu'un réactif subisse une réaction chimique et elle détermine la vitesse à laquelle cette réaction se déroulera. Des énergies d'activation élevées impliquent des processus lents et inversement. Le facteur pré-exponentiel ( $\mathbf{Log (A(s^{-1}))}$ ) quant à lui, mesure le taux de collisions entre espèces moléculaires par unité de temps, des valeurs élevées indiquent une forte réactivité [131].

Le degré de conversion ( $\alpha$ ) représente le changement fractionnaire de toute propriété physique associée à l'évolution d'une réaction. En analyse **TGA**, l'évolution de la réaction de dégradation de l'échantillon est étudiée à travers l'examen du changement de masses en découlant. De ce fait, la conversion ( $\alpha$ ) est définie comme étant le rapport entre le changement de masse ( $\Delta m$ ) enregistré à l'instant ( $t$ ) et le changement de masse global ( $\Delta m_{Tot}$ ) de l'échantillon. Elle est donnée par la relation suivante [131] :

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} = \frac{\Delta m}{\Delta m_{Tot}} \dots \dots \dots \text{(Equation II. 3)}$$

L'étude cinétique d'une réaction de dégradation thermique par **TGA** peut se faire suivant des méthodes d'ajustement de modèle (Model-fitting) ou d'isoconversion (Model-free). Les méthodes iso-conversionnelles sont les plus utilisés, puisqu'ils garantissent des résultats fiables tout en allégeant les calculs. En effet, leur principe stipule que la vitesse de réaction à un degré de conversion ( $\alpha$ ) constant ne dépend que de la température, ce qui permet d'éliminer le modèle de réaction des calculs cinétiques [131].

Diverses approches sont proposées pour déterminer le triplet cinétique ( $E_a$ ,  $\mathbf{log (A(s^{-1})}$ ,  $g$  ( $\alpha$ )) suivant la méthode iso-conversionnelle. L'approche non linéaire de **Vyazovkin** utilise un algorithme numérique, développé sous l'hypothèse isoconversionnelle de base pour définir le lien entre  $E_a$  et le taux de conversion ( $\alpha$ ). L'énergie d'activation est déterminée comme étant la valeur qui minimise la fonction objective ( $\Phi (E_a)$ ) [132, 133] :

$$\Phi(E_a) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_a, T_i(t_\alpha)]\beta_j}{J[E_a, T_j(t_\alpha)]\beta_i} \dots \dots \dots \text{(Equation II. 4)}$$

Avec :

$$J[E_a, T_i(t_\alpha)] = \int_0^{T_\alpha} \exp \left[ \frac{-E_a}{RT_i(t_\alpha)} \right] dT \dots \dots \dots \text{(Equation II. 5)}$$



**I. PARTIE THÉORIQUE**  
**CHAPITRE I.2 : LES LIQUIDES IONIQUES (ILs).**



Les deux autres composants du triplet cinétique de la dégradation thermique, à savoir, le facteur pré-exponentiel **log (A(s<sup>-1</sup>))** et la forme intégrale du modèle de réaction **g (α)** sont calculés selon une approche d'effet de compensation [134] :

$$\log(A) = aE_{\alpha} + b \dots \dots \dots \text{(Equation II. 6)}$$

Autre le modèle non linéaire de **Vyazovkin**, des approches linéaires et itératives intéressantes, sont également cités dans la littérature, à l’instar du modèle linéaire **TAS** (Trache–Abdelaziz–Siwani) [135], et du modèle itératif de Kissinger, Akahira et Sunose (**it-KAS**) [136], tous les deux basés sur une forme approximative de l'intégrale de température [137-139] :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A_{\alpha}}{\beta} \int_0^{T_{\alpha}} \exp \left[ \frac{-E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \right] dT \dots \dots \dots \text{(Equation II. 7)}$$

Les calculs sont effectués à l'aide de programmes informatiques, dont les détails peuvent être consultés ailleurs [140, 141].

**CHAPITRE I.3**

# **L**ES CAPTEURS CHIMIQUES DE GAZ



### I.3. Les capteurs chimiques de gaz

La plupart des produits chimiques dissimulent des dangers plus ou moins graves, pour les personnes, les installations et/ou l'environnement, néanmoins, ils sont indispensables pour la quasi-totalité des secteurs d'activité, notamment la production industrielle, la protection de l'environnement, les industries automobile, pharmaceutique et agricole et la recherche, etc. Étant à la fois dangereux, indispensables et irremplaçables, le seul moyen de prévenir les risques liés à l'utilisation de tels produits, est le contrôle et la surveillance du milieu environnant, à travers le déploiement de capteurs de gaz appropriés [36, 142, 143].

Le but principal de tout capteur de gaz est de fournir des informations fiables, et en temps réel, sur une espèce chimique particulière ou sur la composition chimique globale du milieu environnant [143]. L'intérêt porté à la conception de ces dispositifs ne cesse d'accroître, donnant lieu à de nouveaux systèmes de détection spécialisés, performants, portatifs, miniaturisés et qui conviennent aussi bien pour la surveillance que pour le contrôle, en temps réel, de la présence et de la concentration d'un ou de plusieurs gaz cibles [36, 142].

#### I.3.1. Définitions

##### I.3.1.1. Capteur chimique

En 1991, l'IUPAC est convenu sur la définition suivante : Un capteur chimique est un dispositif qui transforme les informations chimiques, que ce soit la concentration d'un composant spécifique de l'échantillon ou la composition totale de l'échantillon, en un signal analytiquement utile [144].

##### I.3.1.2. Capteur chimique de gaz

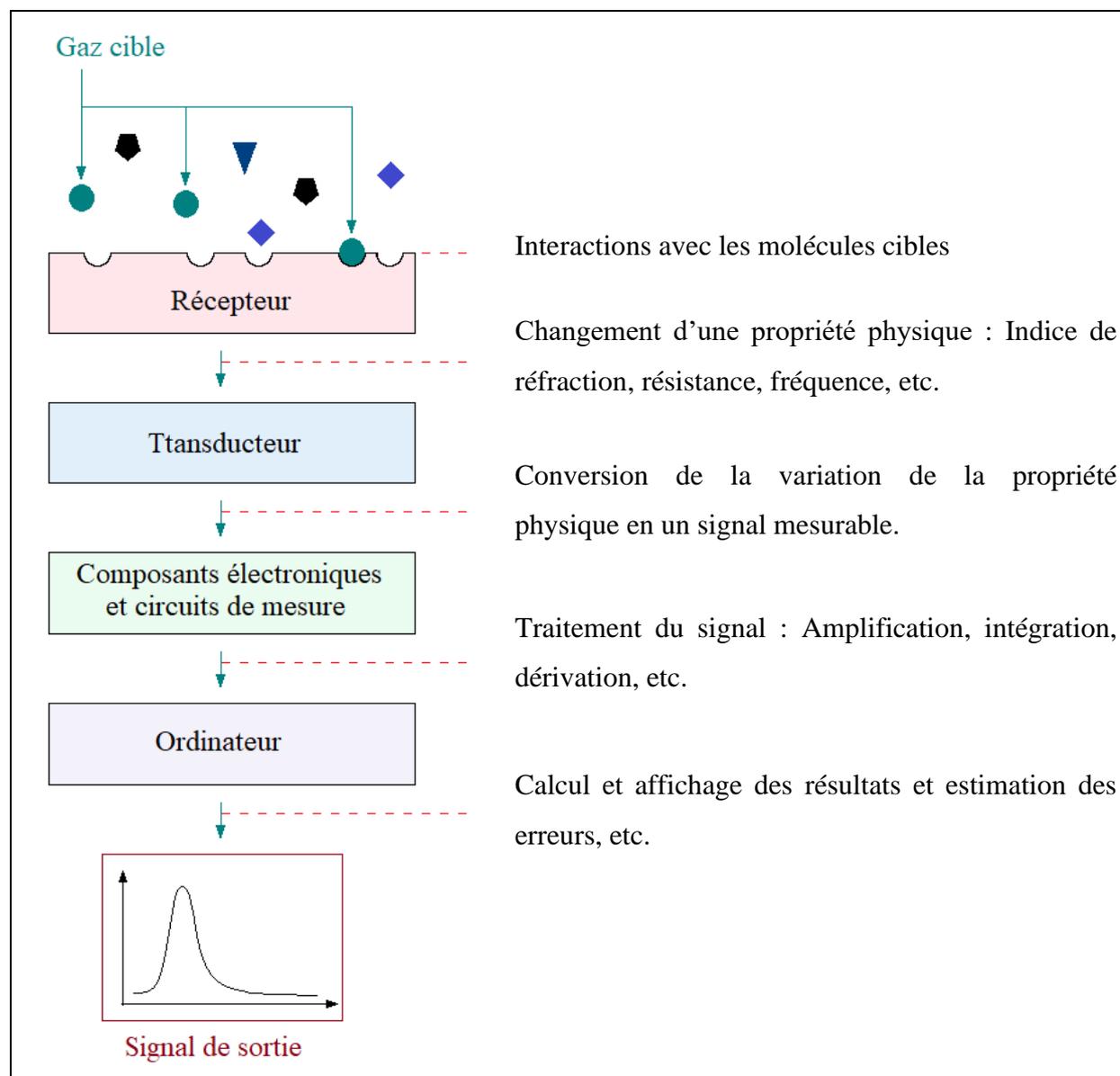
Un **capteur chimique de gaz** est un appareil capable de fournir des informations analytiques, en temps réel, relatives à la présence et à la concentration d'un ou de plusieurs gaz cibles, communément appelés analytes, dans un échantillon d'intérêt [142].

C'est un appareil capable de mesurer la concentration d'une espèce chimique gazeuse et de traduire cette mesure en un signal électrique exploitable [145].

#### I.3.2. Principe de fonctionnement des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques remplissent deux fonctions, la reconnaissance et la transduction [142]. Ils sont constitués de deux parties principales, selon la proposition de

l'IUPAC de 1999 (Voir **Figure I.12**), à savoir le récepteur et le transducteur physicochimique [144].



**Figure I.12** : Représentation schématique typique d'un capteur chimique de gaz, conformément à la proposition de l'IUPAC de 1999.

Le récepteur est la partie sensible du capteur, souvent, il s'agit d'une couche mince, capable d'interagir avec la molécule cible et de catalyser, sélectivement, une réaction chimique particulière, pour permettre la reconnaissance de l'analyte. Le récepteur est couplé à un système de transduction, qui transforme le processus de reconnaissance en un signal de sortie, souvent, une tension, un courant ou une résistance, afin de quantifier l'analyte [144-146]. Des composants supplémentaires sont intégrés dans la chaîne de détection, notamment, pour garantir le bon



fonctionnement du système et pour faciliter l'exploitation des résultats, tels des dispositifs d'amplification et de traitement de signal ainsi que des systèmes d'affichage [144].

Lorsqu'un gaz cible pénètre dans un capteur chimique de gaz, il entre en contact avec le récepteur et interagit avec lui. Cette interaction, modifie certaines propriétés physiques du récepteur, telle l'indice de réfraction, la résistance, la fréquence, etc, de façon proportionnelle à la concentration de l'analyte [142, 144].

Pour quantifier l'analyte, le transducteur, enregistre les variations apportées, à une propriété physique précise du récepteur, et les convertit en un signal mesurable. La classe du capteur utilisé, détermine le mécanisme de transduction engagé. À titre d'exemple, un capteur chimirésistif transforme la variation de la concentration du gaz cible en une résistance électrique mesurable, capable de quantifier l'analyte, alors qu'un capteur chimique optique, la convertit en un indice de réfraction mesurable [142, 144].

### I.3.3. Caractéristiques des capteurs chimiques de gaz

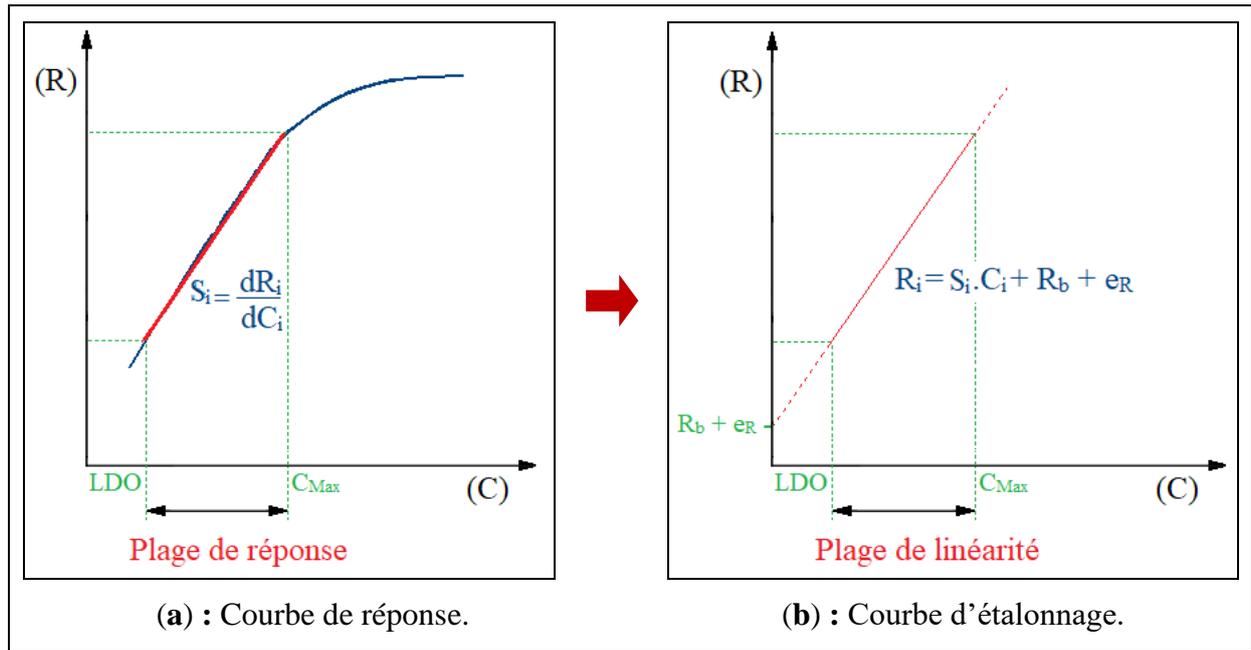
D'un point de vu commercial, un capteur chimique de gaz idéal doit remplir certaines exigences. En effet, il doit être robuste, pas excessivement cher, et aussi miniaturisé que possible afin de s'insérer facilement dans les installations sans trop les encombrer ni perturber leur fonctionnement. Il doit être assez simple à fabriquer, à manipuler et à entretenir, il doit pouvoir fonctionner en continu sans nécessiter de fréquent recalibrage et sa consommation énergétique doit être suffisamment faible, particulièrement, pour des applications nécessitant un déplacement [143].

Le choix du capteur de gaz le plus adapté pour une application donnée, se base principalement sur des critères techniques, qui définissent les performances de détection du système, notamment, la sensibilité, la limite de détection, la sélectivité, la linéarité, la résolution, le temps de réponse et la stabilité, etc [144].

#### I.3.3.1. La sensibilité (S)

C'est la variation du signal de sortie, dit réponse du capteur, en fonction de la variation du mesurande, ou de la concentration de l'analyte [142, 144, 146-149].

Elle représente la pente de la courbe de réponse du capteur, illustrée sur la **Figure I.13.a**, obtenue au moyen d'une série d'échantillons de référence [142, 147].



**Figure I.13 :** Représentation schématique des courbes de réponse et d'étalonnage d'un capteur de gaz.

La sensibilité ( $S_i$ ) d'un capteur, vis-à-vis d'un gaz cible ( $i$ ), est liée à la réponse du capteur ( $R_i$ ) et à la concentration du gaz cible ( $C_i$ ), conformément à l'Équation I.6. [142, 146, 149].

$$S_i = \frac{dR_i}{dC_i} \dots \dots \dots \text{(Equation I. 6)}$$

Un capteur de gaz sensible fournit une importante variation du signal de sortie pour une faible variation de la concentration [143].

### I.3.3.2. La limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ)

**La limite de détection (LOD :** Limite of detection) est la plus faible quantité de l'analyte, qui peut être détectée et distinguée de son absence (Réponse à blanc), dans les conditions définies et avec un bon niveau de confiance [142, 144, 148, 150].

Des résultats analytiques plus fiables sont obtenus lorsque la concentration de l'analyte dépasse **la limite de quantification (LOQ :** Limit of quantification), défini comme étant la plus petite concentration pour laquelle le capteur quantifie l'analyte avec une bonne précision [148, 150].



Les limites de détection et de quantification sont souvent estimées à partir de la moyenne de la réponse du capteur à blanc ( $R_b$ ) et de son écart-type ( $\sigma$ ), données par les **Équations I.7** et **I.8**, respectivement [151].

$$R_b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} R_{bi} \dots \dots \dots \text{(Equation I. 7)}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} (R_{bi} - R_b)^2} \dots \dots \dots \text{(Equation I. 8)}$$

Les réponses du senseur de gaz à ses limites de détection ( $R_{LOD}$ ) et de qualification ( $R_{LOQ}$ ), sont liées sa réponse à blanc ( $R_b$ ) et à son écart type ( $\sigma$ ), conformément aux **Équation I.9** et **I.10**, respectivement [142].

$$R_{LOD} = R_b + 3\sigma \dots \dots \dots \text{(Equation I. 9)}$$

$$R_{LOQ} = R_b + 10\sigma \dots \dots \dots \text{(Equation I. 10)}$$

En terme de limite de détection et de quantification, un capteur de gaz idéal doit produire un signal de sortie mesurable, avec une bonne précision, à faible concentration du gaz cible [143].

**I.3.3.3. La plage de réponse et la plage dynamique**

**La plage de réponse** est un intervalle de concentration pour lequel, le capteur détecte et quantifie l’analyte avec une bonne précision, tout en conservant la proportionnalité linéaire, préétablie entre la réponse du capteur et la concentration de l’analyte [142, 152].

La plage de réponse est limitée par la limite de détection et par les effets de saturation. En effet, sa limite inférieure n’est autre que la **LOD**, et sa limite supérieure est la concentration à laquelle la réponse du capteur s’écarte considérablement de sa courbe de réponse (**Figure I.13**), en raison de la saturation des sites de détection [142, 152].

Le rapport entre les limites de détection supérieure et inférieure représente **la plage dynamique** du capteur. L’exigence minimale pour un capteur de gaz, est une plage de réponse d’environ un ordre de grandeur, correspondante à une plage dynamique de 10 [142].

**I.3.3.4. La sélectivité**

C’est la capacité du capteur à détecter l’analyte, donc à le reconnaître et à le quantifier, avec une bonne précision, en présence d’autres substances [36, 152].



La sélectivité est souvent définie comme étant le rapport entre la sensibilité du capteur vis-à-vis de l'analyte ( $S_i$ ) et celle vis-à-vis d'un autre gaz interférent ( $S_j$ ), pour une concentration identique [148, 150, 153, 154].

$$\text{Selectivité} = \frac{S_i}{S_j} \dots \dots \dots \text{(Equation I. 11)}$$

Un capteur de gaz est dit sélectif si sa sensibilité à l'analyte est très peu affectée par la présence d'autres gaz interférents de façon à lui permettre de distinguer l'analyte dans un mélange gazeux [146, 153, 154].

**I.3.3.5. La fonction d'étalonnage et la linéarité**

La fonction d'étalonnage, illustrée sur la **Figure I.13.b**, est la représentation mathématique de la courbe de réponse du capteur (**Figure I.13.a**) [147].

En général, elle traduit une **relation de linéarité** liant la réponse du capteur en présence de l'analyte ( $R_i$ ), sa réponse à blanc ( $R_b$ ), sa sensibilité ( $S_i$ ) à l'analyte, la concentration de l'analyte ( $C_i$ ) et les erreurs de mesure ( $e_R$ ), à l'intérieur de la plage de réponse [142] :

$$R_i = S_i \cdot C_i + R_b + e_R \dots \dots \dots \text{(Equation I. 12)}$$

L'inverse de la fonction d'étalonnage permet de déterminer la concentration de l'analyte à l'intérieur de la plage de réponse, à partir de la réponse enregistrée [142].

La fonction d'étalonnage est déterminée empiriquement à travers l'enregistrement de la réponse du capteur vis-à-vis de plusieurs échantillons de référence de concentrations connues. C'est, au fait, la fonction d'interpolation, des couples de données ( $R_i$ ,  $C_i$ ) enregistrés sur la plage de réponse du capteur [142, 144]. Un étalonnage fiable est obtenu à partir d'échantillons de référence, ayant une composition chimique aussi proche que possible de celle de l'échantillon d'intérêt, de façon, à corriger l'effet de la matrice sur la réponse du capteur [142].

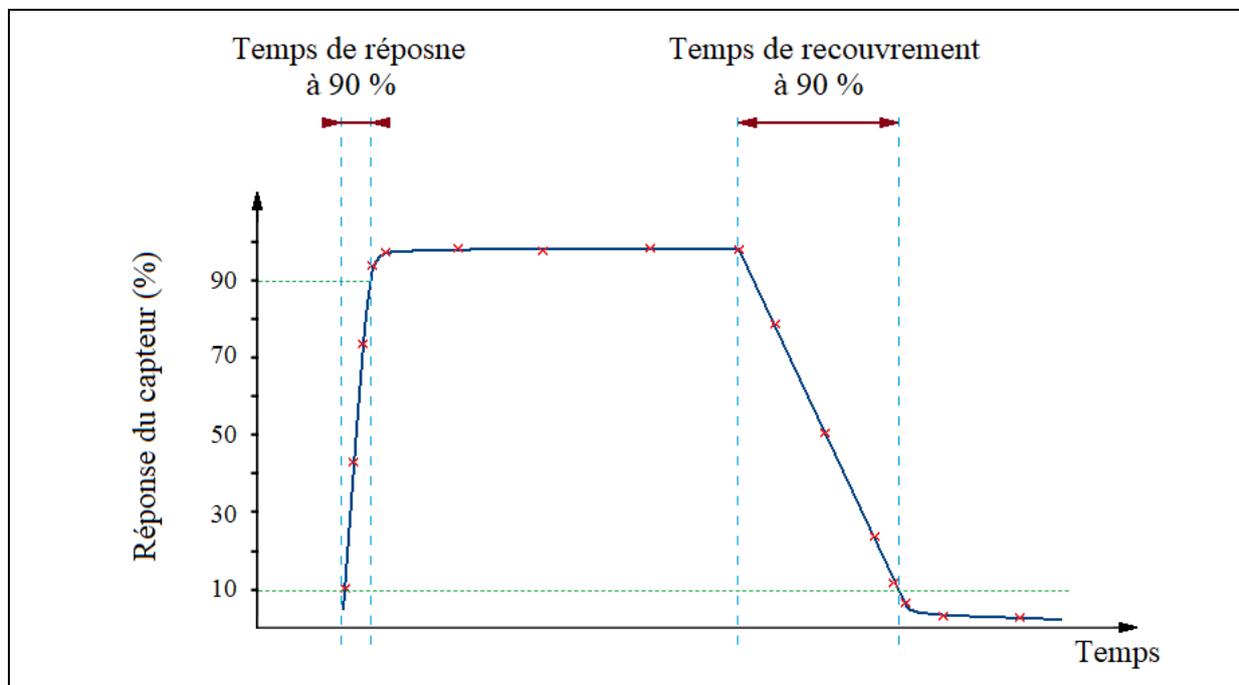
**I.3.3.6. La résolution**

C'est le plus petit changement détectable du mesurande, ou de la concentration d'analyte [142, 144, 147]. Il est également défini comme étant la plus petite variation du signal d'entrée provoquant un changement mesurable en sortie [152].

### I.3.3.7. Le temps de réponse, le temps de recouvrement et la constante de temps

Le **temps de réponse** représente le temps nécessaire à un capteur pour réagir à un évènement en produisant un signal assez stable à la suite d'une variation brusque du mesurande [147, 153, 154]. Le temps nécessaire pour revenir à la configuration initiale, une fois l'évènement disparu est dit **temps de recouvrement** [149, 153].

Mathématiquement parlant, le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire au capteur pour délivrer une proportion ( $\alpha$ ), souvent égale à 90 %, de la pleine amplitude de son signal de sortie [142, 144, 146, 148, 149, 152, 153]. Par ailleurs, le temps nécessaire au capteur, pour perdre une proportion ( $\alpha$ ), souvent égale à 90 %, de la pleine amplitude de son signal de sortie, définit le temps de recouvrement (Voir **Figure I.14**) [149, 150, 153].



**Figure I.14 :** Représentation schématique des temps de réponse et de recouvrement d'un capteur de gaz [149,153].

Un capteur de gaz idéal doit avoir une réponse rapide, soit un temps de réponse inférieur à 1 min. Pour des applications analytiques, les systèmes de détection à des temps de réponse d'environ 10 min sont satisfaisant, ceux à des temps de réponse beaucoup plus longs, ne sont acceptés que si les processus de détection mis en jeu ne permettent pas d'améliorer ces valeurs [142]. Pour des applications ayant trait à la sécurité ou à la défense, l'emploi de capteurs de gaz extrêmement rapides, caractérisés par des temps de réponse inférieurs à la seconde, est impératif, et ce, en raison de la dangerosité des produits manipulés, tel le gaz sarin, pour lequel,



les premiers symptômes d'exposition, apparaissent quelques secondes après l'inhalation du produit par l'organisme [148].

Le temps nécessaire à un capteur pour attendre 63 % de la valeur finale du signal de sortie est dit **constante de temps** [144].

#### **I.3.3.8. La stabilité**

C'est la capacité du capteur à conserver une réponse et une ligne de base constantes au cours du temps dans un environnement de référence [144, 146]. Elle mesure le taux de changement de la ligne de base et/ou de la sensibilité dans le temps [152].

Un capteur de gaz est dit stable si, pour des conditions fixes, il fournit une réponse et une ligne de base stables dans le temps [146, 149, 153].

#### **I.3.3.9. La répétabilité ou la fidélité**

C'est la capacité du capteur à délivrer des réponses très voisines, à la précision de mesure tolérée, pour des mesures répétées d'une même valeur du mesurande, dans les mêmes conditions de travail [146, 147, 149, 152, 153].

Un capteur de gaz fidèle répond au gaz cible de la même façon, en termes de temps de réponse, de temps de recouvrement et surtout de sensibilité, quels que soit le nombre de mesures effectuées et le temps les séparant [143, 146, 149, 153].

#### **I.3.3.10. La réversibilité**

C'est la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'analyte [36, 150, 153, 154].

L'examen de la réversibilité du capteur, permet de prévenir les problèmes d'empoisonnement de la couche sensible [153, 154].

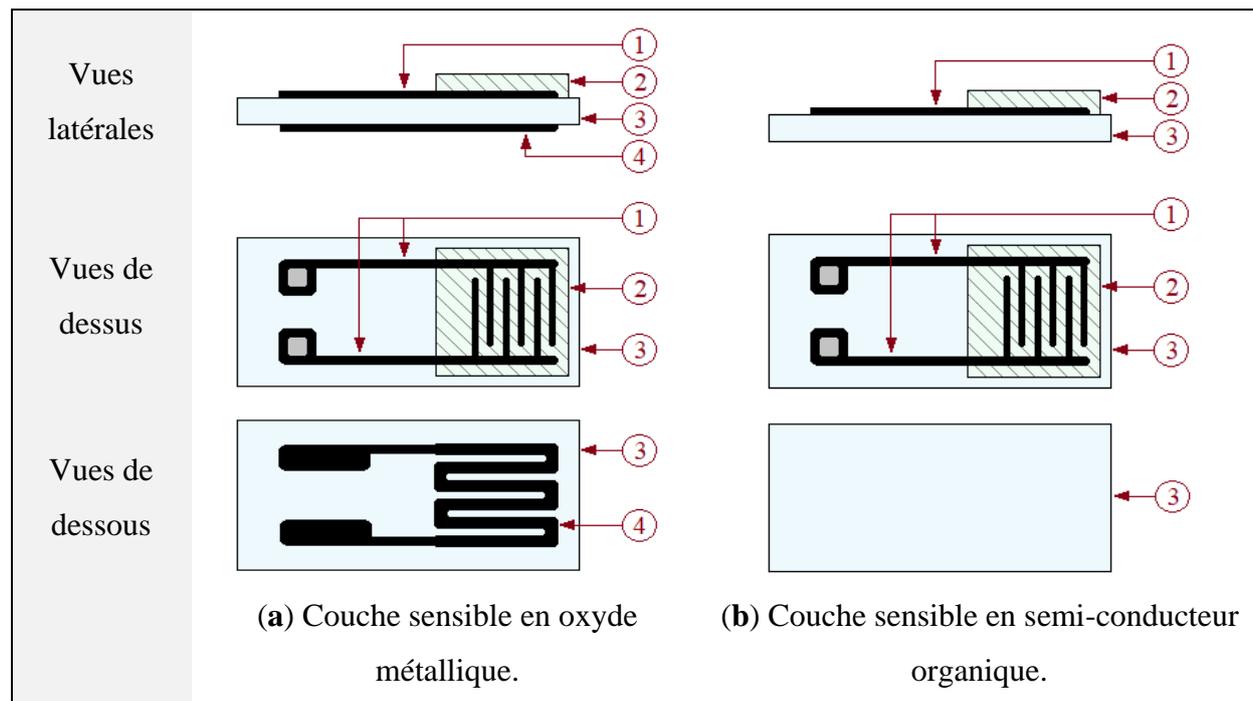
### **I.3.4. Cas particulier des capteurs chimiques : Les capteurs chimirésistifs**

En 1991, l'union internationale de chimie pure et appliquée (**IUPAC**) a proposé une classification des capteurs chimiques de gaz, selon leur mécanisme de transduction, en six grandes familles, à savoir, les capteurs optiques, les capteurs électrochimiques, les capteurs électriques, les capteurs gravimétriques, les capteurs calorimétriques, et les capteurs magnétiques [143, 144].

Les termes capteur chimique de gaz conductimétrique ou résistif ou encore, capteur de gaz chimirésistif désignent l'un des capteurs chimiques de gaz les plus anciens et les plus

couramment utilisés. Il s'agit d'un capteur de gaz électrochimique, qui contient un matériau sensible, dont la résistance électrique ( $R$ ) ou la conductance ( $G$ ), inverse de la résistance, change en fonction de la composition chimique de l'atmosphère gazeuse environnante [143-146, 155].

Le **Figure I.15** montre les deux configurations structurelles possibles pour un capteur de gaz chimirésistif [143, 155].



**Figure I.15** : Composition de deux types de capteurs de gaz chimirésistifs : (1) : Électrodes, (2) : Couche sensible, (3) : Substrat, (4) : Résistance chauffante.

Un capteur de gaz chimirésistif est constitué de deux éléments fondamentaux, une couche conductrice sensible et des électrodes de contact. La couche sensible peut être soit un oxyde métallique, tel  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{MnO}_3$ , soit un matériau organique semi-conducteur, tels les polymères conducteurs (Polypyrrole, polyaniline....) et les nanostructures à base de carbone (Le graphène, les fullerènes, les nanotubes de carbone et les nanosphères de carbone) [143, 144, 153, 155]. La composition des capteurs chimirésistifs à base d'oxyde métallique est complétée avec une résistance chauffante qui permet de ramener la couche sensible à sa température de fonctionnement optimal, souvent comprise entre 500 et 1000 °C [143, 153].

Les nanotubes de carbone, constituent un axe de recherche majeur, dans le développement des capteurs chimirésistifs. Une importante surface spécifique et diverses jonctions intertubes leur confèrent une sensibilité et une sélectivité assez élevées [150]. En raison



de l'importante surface spécifiques des **CNTs**, une modification mineure de l'environnement chimique entraîne un changement considérable de leur conductance électrique (**G**), et c'est ce qui constitue le principe de fonctionnement des systèmes de détection chimirésistifs à base de **CNTs** et de leurs nanocomposites. En effet, selon Fennell et al., l'absorption d'analytes à la surface des **CNTs** modifie la conductance de ses derniers de manière considérable soit par modulation de la barrière Schottky aux jonctions électrode–**CNTs**, soit via un transfert de charge entre les **CNTs** et l'analyte ou encore l'accroissement de la distance des jonctions intertubes **CNTs–CNTs**. Cette variation de conductance est directement liée à la quantité d'analyte adsorbé, ce qui justifie leur utilisation comme couche sensible dans des systèmes de détection chimirésistifs [150, 156].

### I.3.5. État de l'art sur l'utilisation des **CNTs** pour la détection des gaz

En raison de leurs propriétés uniques, les **CNTs** sont devenus les matériaux les plus prometteurs pour les capteurs hautement sensibles [36]. En effet, plusieurs études ont signalé la sensibilité des **CNTs** à une variété de gaz, particulièrement, la sensibilité des **SWCNTs** au  $\text{NO}_2$ , au  $\text{NH}_3$  et aux composés organiques volatils (**COVs**) et celle des **MWCNTs** au  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SF}_6$  et  $\text{Cl}_2$  [157].

Les capteurs de gaz à base de **CNTs** surpassent les matériaux de détection conventionnels en termes de sensibilité, de capacité d'adsorption et de temps de réponse et ils possèdent une bonne résistance à la corrosion et une meilleure bande passante [36] cependant leur processus de récupération s'avère souvent assez lent et incomplet [157].

#### I.3.5.1. Concernant les **SWCNTs**

En 2000, J. Kong et al. ont mis en place un capteur chimique de gaz, à base de transistor à effet de champ (**FET**), sensible au  $\text{NO}_2$  et au  $\text{NH}_3$ , via le dépôt chimique en phase gazeuse (**CVD**) de **SWCNTs** sur un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  doté d'électrode en  $\text{Ni}/\text{Au}$ . Exposé à 200 ppm de  $\text{NO}_2$ , le capteur montre une réponse relative assez élevée, comprise entre  $10^2$  et  $10^3$  et un temps de réponse rapide de l'ordre de la seconde, néanmoins son processus de récupération s'avère lent et très sensible à la température. En effet, son temps de récupération passe de 12 à 1 h suite à un chauffage à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  [157-159].

En 2003, J. Li et al. et Valentini et al. ont élaborés des capteurs de gaz chimirésistifs, dédiés à la détection des vapeurs organiques et du  $\text{NO}_2$ , respectivement [160]. Pour ce faire, J. Li et al. ont opté pour l'évaporation d'une solution de **SWCNTs** sur un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  équipé d'électrodes interdigitées (**IDEs**) en  $\text{Ti}/\text{Au}$ . Le capteur présente une limite de détection de 44 ppb



pour le NO<sub>2</sub> et de 262 ppb pour le nitrotoluène, et sa linéarité s'étend à des centaines de ppm. Son temps de récupération est trop long et excessivement sensible aux rayons UV. En effet, une brève exposition à la lumière UV, divise le temps de récupération par six, et le ramène de 1 h à 10 min [157, 159-161]. De leur part, Valentini et al. se sont servi de la PECVD pour déposer des SWCNTs sur un substrat en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si, recouvert d'une fine couche de Ni et doté d'IDEs en Pt. Cette étude a permis, à travers des cycles de chauffage thermique adéquats, dépassant les 250 °C, de maintenir la résistance des SWCNTs dans la plage de 0.1 à 2 kΩ ce qui rend leur intégration dans les circuits électroniques plus facile et moins cher. Ces traitements thermiques ont également permis d'améliorer la sensibilité du capteur. En effet, exposé à 100 ppm de NO<sub>2</sub> à 165 °C, la sensibilité au NO<sub>2</sub>, passe de 3.3 à 56 % en utilisant, respectivement, des films de SWCNTs chauffés à 250 ou à 320 °C puis refroidis à 25 °C. Le capteur présente une limite de détection de 10 ppb, et un temps de récupération assez rapide de l'ordre de quelques minutes [160, 162].

En 2005, Wongwiriyan et al. ont réalisé un capteur chimique de gaz, conductimétrique, à base de SWCNTs déposés par CVD sur un substrat en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe/Al doté d'IDEs en platine. Le capteur agit comme un dispositif ultra-sensible au NO<sub>2</sub> à température ambiante, avec une limite de détection de 50 ppb [159].

En 2006, H. Q. Nguyen et al., et lors de deux études différentes, se sont servi de la sérigraphie sur substrat en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pour élaborer un capteur de gaz chimirésistif, à base de SWCNTs, dédié à la détection du NH<sub>3</sub> à température ambiante. Ces études ont permis d'atteindre des limites de détection de 5 ppm et des temps de réponse de 10 min. Par ailleurs, en terme de récupération, H. Q. Nguyen et al. ont réussi une désorption complète du NH<sub>3</sub> en 20 min à travers un processus de dégazage sous haut flux d'azote, soit 1000 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, comprenant un chauffage à 80 °C pendant 5 min suivi d'un maintien à température ambiante pendant 15 min [157, 163, 164].

En 2009, N.D. Hoa et al. ont élaboré deux capteurs de gaz chimirésistifs, l'un basé sur la croissance à l'arc électrique de SWCNTs sur un substrat en SiO<sub>2</sub> doté d'IDEs en argent, et l'autre, issu du traitement du premier capteur avec du méthanol. Les deux capteurs se sont avérés sensibles et sélectifs, pour la détection du NO et du NH<sub>3</sub>, même à des faibles concentrations de l'ordre du ppm. En fait, l'exposition à 2 ppm de NO induit une importante réduction de la résistance des SWCNTs alors que le NH<sub>3</sub> provoque le phénomène inverse, ce qui permet la distinction entre les deux gaz. Pour une même concentration, les réponses les plus élevées sont enregistrées pour le NO. Ainsi, dans la plage de concentration étudiée, soit de 2 à 40 ppm, la



réponse au NO est, environ, trois fois supérieure à celle au NH<sub>3</sub> et en terme de linéarité, un phénomène de saturation est enregistré pour le NO à partir de 20 ppm alors que la linéarité est assurée sur tout l'intervalle de mesure pour le NH<sub>3</sub>. Le traitement au méthanol permet d'améliorer le temps de réponse et le temps de récupération des deux capteurs. À titre d'exemple, pour une exposition au NO à 300 °C, le traitement au méthanol fait chuter le temps de réponse de 0.76 à 0.3 min et le temps de récupération de 7.5 à 1.39 min. Par ailleurs, il induit une diminution de la réponse du capteur d'environ 42 % et 9 % pour le NH<sub>3</sub> et le NO, respectivement, pour passer de 17 à 0.4 % pour 40 ppm de NH<sub>3</sub> et de 46 à 5 % pour 40 ppm de NO [159, 165].

En 2011, Ganzhorn et al. ont mis en place un capteur de gaz à base à base de transistor à effet de champ à barrière de Schottky, via le dépôt de **SWCNTs** sur un substrat en Si/SiO<sub>2</sub> doté d'électrodes en palladium. Malgré la faible interaction entre les **CNTs** et l'hydrogène, le capteur s'est révélé très sensible au H<sub>2</sub> même à de très faibles concentrations, allant jusqu'à 1 ppm [159].

Toujours, en 2011, des capteurs de gaz chimirésistifs à base de couche de **SWCNTs** ont été élaborés par F. Yao et al [166], Y. Battie et al. [167] et M.C. Horrillo et al. [168], via la déposition d'une fine couche de **SWCNTs** par la technique de dip-pen, de filtration sur membrane en nitrocellulose ou par **CVD**, respectivement, sur un support en Si/SiO<sub>2</sub>, muni d'**IDEs** en platine [166, 167], ou en Ti/Pt [168].

L'étude menée par F. Yao et al. permet de mettre en évidence la sensibilité et la sélectivité des **SWCNTs** vis-à-vis de la détection du NO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub> ainsi que l'effet de l'humidité sur ces deux paramètres. En fait, exposé à 2 ppm de chacun des deux gaz, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, sous une température ambiante et un faible taux d'humidité, le capteur s'avère sensible au NO<sub>2</sub> mais pas au SO<sub>2</sub>. À des niveaux plus importants d'humidité, soit à 92 %, le senseur acquiert une sensibilité et une sélectivité notables vis-à-vis des deux gaz, en effet, selon que nous soyons en présence de NO<sub>2</sub> ou de SO<sub>2</sub>, une diminution ou une augmentation de la résistance des **SWCNTs** est constatée, respectivement [166, 169].

Le senseur de gaz élaboré par Y. Battie et al. a été testé vis-à-vis de la détection du NO<sub>2</sub> et du NH<sub>3</sub>. Les résultats obtenus, montrent une meilleure sensibilité au NH<sub>3</sub> qu'au NO<sub>2</sub>, et ce à différentes concentrations de l'ordre du ppm, et des limites de détection assez faibles, soit 20 ppm pour le NO<sub>2</sub> et 600 ppb pour le NH<sub>3</sub>. Ces résultats mettent également en évidence la sélectivité du senseur, vis-à-vis des deux gaz étudiés, en fait, le NO<sub>2</sub> réduit la résistance du système alors que le NH<sub>3</sub> induit une augmentation des valeurs. À ravers cette étude, Battie et al. ont réussi



une récupération complète des **SWCNTs** via l'utilisation de deux techniques différentes, le chauffage pour le  $\text{NH}_3$  et la mise sous vide pour le  $\text{NO}_2$  [167, 169].

L'étude menée par M.C. Horrillo et al. a porté sur la conception d'un senseur de gaz dédié à la détection des agents chimiques de guerre (**CWAs**) à température ambiante. Le capteur est exposé à trois simulants de **CWAs**, à savoir, le diméthyl-méthylphosphonate (**DMMP**), l'éther méthylique de dipropylène glycol (**DPGME**) et le diméthylacétamide (**DMA**). La sensibilité du senseur est examinée à 22, 77, 145 et 230 °C et pour trois intervalles de concentrations différents, soient, [0.01, 0.05] ppm pour le **DMMP**, [0.1, 0.8] ppm pour le **DPGME** et [50, 200] ppm pour le **DMA**. Cette étude permet de mettre en évidence la linéarité de la réponse du capteur sur les intervalles de concentrations examinés. Elle permet également la détermination des limites de détection du capteur vis-à-vis du **DMMP**, du **DPGME** et du **DMA**. Les valeurs enregistrées, soient 0.01 ppm pour le **DMMP**, 0.1 ppm pour le **DPGME** et 50 ppm pour le **DMA**, sont bien au dessous des doses létales médianes (**LD50**) des **CWAs** étudiés. L'avantage, le plus remarquable de ce système de détection, réside dans sa sélectivité aux trois simulants de **CWAs** étudiés ainsi que dans ses importantes performances de détection à température ambiante, qui permettent d'améliorer la sélectivité des nez nanoélectroniques via le développement d'appareils miniatures et portables à base de **SWCNTs** [168, 169].

En 2012, A. L. Ndiaye et al. ont élaborés deux capteurs de gaz chimirésistifs, via l'évaporation d'une goutte d'une solution de **SWCNTs** sur un substrat en alumine doté d'**IDEs** en platine. Pour ce faire, deux types de solutions de dispersion sont utilisé, un tensioactif, le dodécylbenzène sulfonate de sodium (**NaDDB**) et un solvant organique, le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). Les deux capteurs montrent une importante sensibilité au  $\text{NO}_2$ , même à des concentrations de l'ordre du ppb. Les meilleurs résultats, en terme de sensibilité et de linéarité, dans l'intervalle de concentration testé, soit [50, 200] ppb, sont enregistrés pour les **SWCNTs** dispersés dans du **NaDDB** [169, 170].

Toujours, en 2012, G. Chen et al. se sont servi de la lithographie par faisceau électronique pour élaborer un capteur chimique de gaz, conductimétrique, à base de **SWCNTs**. Les expériences de détection sont menées sous atmosphère inerte. L'éclairage **UV** permet d'améliorer les performances globales du capteur telle la sensibilité vis-à-vis du  $\text{NO}$ , du  $\text{NO}_2$  et du  $\text{NH}_3$ , la linéarité de la réponse à faibles concentrations, allant jusqu'à 50 ppm et la limite de détection qui atteint 590 ppq pour le  $\text{NO}$ , 1.51 ppm pour et  $\text{NO}_2$ , et 27.8 ppt pour le  $\text{NH}_3$  [169, 171].



En 2014, J.-W. Han et al. ont élaboré un capteur de gaz chimirésistif, flexible, dédié à la détection du  $\text{NH}_3$ , via l'évaporation d'une goutte d'une suspension de **SWCNTs** sur un papier cellulosique. Les connexions électriques sont assurées via des électrodes en cuivre recouvertes d'une fine couche d'or. Exposé à des concentrations variables de  $\text{NH}_3$ , comprises entre 10 et 100 ppm, le capteur montre des performances raisonnables, en termes de réponse et de temps de récupération à température ambiante, d'uniformité et de répétabilité, qui, sont nettement supérieures à celles des capteurs fabriqués sur des substrats en verre, de sensibilité aux  $\text{NH}_3$  et de limite de détection, qui atteint les 5 ppm. Sa flexibilité et son faible coût de fabrication, en font un excellent choix pour des applications nécessitant l'emploi de films jetables, néanmoins, des travaux supplémentaires s'avèrent indispensables pour résoudre certains problèmes liés à l'effet de l'humidité, la dérive de la ligne de base et le vieillissement du capteur [172, 173].

En 2018, D. Kumar et al. ont utilisé la technique de filtration sous vide à travers une membrane en polycarbonate, pour élaborer un capteur chimirésistif de gaz, à base de **SWCNTs** dédié à la détection de produits explosifs, portant le groupe  $\text{NO}_2$ , particulièrement, le 2,4-dinitrotoluène (**DNT**) [174]. Le capteur s'est montré sensible à des traces de **DNT**, pouvant atteindre les 2 ppb ou moins encore, à température ambiante. Sa réponse augmente avec l'accroissement de la concentration des vapeurs de **DNT**. En fait, un chauffage de 22 à 90 °C, ramène la concentration du **DNT** de 0.22 à 438 ppm, ce qui provoque une augmentation considérable de la réponse du capteur, pour passer de 0.35 à 5.40 %. L'humidité présente un effet inverse sur la réponse du capteur, en effet, en passant d'une atmosphère inerte vers une atmosphère chargée à [40, 45] % d'humidité, la réponse du capteur sous 178 ppm de **DNT** chute de 8 %, et passe de 2.5 à 2.3 %. La récupération du capteur étant trop lente et incomplète, néanmoins, son exposition à la lumière UV permet une régénération complète et assez rapide [172, 174].

#### I.3.5.2. Concernant les **MWCNTs**

En 2001, O. K. Varghese et al. ont élaboré deux capteurs chimiques de gaz, à base de **MWCNTs**, l'un capacitif et l'autre résistif. Les deux dispositifs comprennent un substrat en  $\text{SiO}_2$ , des **IDEs** en cuivre, et une fine couche de **MWCNTs** déposée, par spin coating, sur toute la surface du capteur capacitif et sur les surfaces inter-électrodes pour le capteur résistif. Un comportement réversible est démontré, pour les deux capteurs, en réponse à l'humidité, au  $\text{CO}$  et au  $\text{CO}_2$ . Les temps de réponse enregistrés varient entre 2 et 3 min pour le  $\text{NH}_3$ , et la récupération s'étale sur plusieurs jours, en opérant sous vide et à 100 °C [157, 175].



En 2007, L. H. Nguyen et al. ont développé un capteur de gaz chimirésistif en déposant des **MWCNTs** par **CVD** sur un substrat en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) équipé d'**IDEs** en platine. Le capteur se révèle sensible au  $\text{NH}_3$  à température ambiante et présente une réponse rapide et assez élevée. À titre d'exemple, lorsque la concentration du  $\text{NH}_3$  passe de 2500 à 7500 ppm, la réponse relative du capteur grimpe de 75 % à 85 % [157].

Toujours en 2007, G. Sun et al. ont élaboré un capteur chimique de gaz, ampérométrique, doté d'une électrode de travail recouverte d'un film électrocatalyseur en **MWCNTs** et d'une électrode auxiliaire en platine. Le capteur montre une importante sensibilité au  $\text{Cl}_2$ , une excellente réponse et des temps de réponse et de récupération d'environ 150 s. Il présente une excellente stabilité à long temps, allant jusqu'à 90 jours, et ce, malgré la présence de certains gaz redox, tels que  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  [157, 176].

En 2008, S. I. Moon et al. ont mis en place un capteur chimique de gaz, conductimétrique, à base de **MWCNTs**. Un film fin de **MWCNTs** a été imprimé sur un substrat en Si via la technique de sérigraphie, et les connexions ont été assurées via des électrodes en Au/Cr. Testé vis-à-vis de la détection du  $\text{NO}_2$ , la réponse relative enregistrée est de 22.7 % pour 50 ppm de  $\text{NO}_2$ . Moon et al. ont réussi la récupération totale des **MWCNTs** dans 10 min, par chauffage électrique de pouvoir calorifique de 28.8 cal, en appliquant une tension de 10 V et un courant de 20 mA [157, 177].

En 2010, S. H. Lee et al. ont élaboré un capteur de gaz chimirésistif à base de **MWCNTs** dédié à la détection du NO. Le capteur comprend une fine couche de **MWCNTs**, déposée par spin coating sur une plaque en Si, dotée d'électrodes Cu/Bakélite. Le capteur est exposé à 50 ppm de NO et différents champs électriques, positifs et négatifs, lui sont appliqués, afin d'améliorer sa sensibilité et son processus de récupération. Les résultats obtenus montrent qu'un champ électrique de 1000 V permet d'augmenter la sensibilité du système d'un facteur de 2.5, alors qu'un inversement de la polarisation engendre un effondrement de la sensibilité d'un facteur de 0.5. Cette étude met en évidence l'apport des champs électriques positifs pour améliorer la sensibilité des **MWCNTs** vis-à-vis du NO ainsi que l'intérêt des valeurs négatives pour leur récupération [169, 176].

En 2012, C. E. Cava et al. ont mis en place deux capteurs de gaz chimirésistifs en déposant une couche sensible en **MWCNTs** sur des électrodes en Cr/Au moyennant deux techniques différentes, l'évaporation de goutte (Drop coating) et l'auto-assemblage (Self-assembly film). La comparaison des deux dispositifs de détection, vis-à-vis de la détection de 10



% d'oxygène à 160 °C, montre que la technique d'auto-assemblage donne les meilleurs résultats en termes d'homogénéité de la couche sensible, de son adhérence au substrat, de sa sensibilité à l'O<sub>2</sub> et de son temps de récupération. En fait, l'auto-assemblage fournit un capteur de gaz, avec un temps de récupération de 0.9 s à 160 °C et une sensibilité 3.4 fois supérieure à celle du capteur obtenu par évaporation de goutte [176, 178].

En 2015, R. Krishnamoorthy et al., ont élaboré un capteur de gaz chimirésistif, en déposant des gouttes d'une suspension de **MWCNTs** dans du n,n-diméthylformamide (**DMF**), sur des **EIDs** en Ag. Les **MWCNTs** utilisés sont élaborés par pyrolyse d'un mélange de ferrocène et de xylène, à 770, 870 et 970 °C. Des cycles d'adsorption/de désorption, réversibles et répétables sont mis en évidence, à différentes concentrations en oxygène comprises entre 0.3 et 100 %. Cette étude montre la diminution de la réponse du capteur avec l'accroissement de la concentration en oxygène, et sa linéarité n'est assurée que pour des faibles concentrations en oxygène, comprises entre 0.3 et 20 %. La sensibilité du système à 0.3 % d'O<sub>2</sub> est estimée à 0.03 %, elle atteint les 3.6 % à 100 % d'O<sub>2</sub>. À 5 % d'O<sub>2</sub>, les **MWCNTs** synthétisés à 870 °C présentent les réponses les plus importantes, sans jamais atteindre la saturation, même après 5 min d'exposition, contrairement à ceux synthétisés à 770 et 970 °C qui atteignent la saturation après 2 et 5 min d'exposition à 5 % d'O<sub>2</sub>, respectivement. À 90 °C, le temps de réponse le plus court est enregistré pour les **MWCNTs** élaborés à 870 °C, soit 60 s, contre 71 pour les échantillons élaborés à 970 °C et 80 s pour ceux élaborés à 770 °C. De même, les temps de récupération enregistrés à 90 °C, pour les **MWCNTs** élaborés à 870, 970 et 770 °C sont de 180, 240 et 300 s, respectivement [172, 179].

En résumé, tous les travaux exposés dans les paragraphes (I.3.5.1.) et (I.3.5.2.) sont listés en **Annexe I** et **II**, respectivement, sous forme de table récapitulative, indiquant, pour chaque étude, le type de capteur mis en place, les gaz cibles étudiés, les limites de détection obtenues, les temps de réponse et de récupération enregistrés, le numéro de l'article dans les références bibliographiques utilisés, son année de publication et son auteur principal.

### **I.3.6. État de l'art sur l'utilisation des RTILs pour la détection des gaz**

La volatilité négligeable des **ILs** et leur stabilité élevée, combinées avec leur importante conductivité intrinsèque, leur large fenêtre de potentiel et dans certains cas, la solubilité accrue des gaz dedans, en font des milieux électrolytiques idéaux pour la détection d'une large gamme de gaz, dans des conditions de températures extrêmes, et sans éventuelle évaporation ou dégradation du solvant [44].



En 2009, Shen et al. ont mis en place un capteur ampérométrique d'oxygène à base d'une membrane bimétallique Pt-Au, associée à quatre liquides ioniques différents du même anion [Tf<sub>2</sub>N], à savoir [BMIm][Tf<sub>2</sub>N], [BDMIm][Tf<sub>2</sub>N], [BMPy][Tf<sub>2</sub>N] et [N<sub>6,2,2,2</sub>][Tf<sub>2</sub>N]. Le système de détection ainsi élaboré a montré une relation linéaire entre l'intensité du courant et la concentration d'oxygène, ainsi que des temps de réponse assez rapides, et ce pour des concentrations volumiques en oxygène comprises entre 0.05 à 0.4 % . Les meilleures sensibilités sont enregistrées pour les dispositifs de détection à base de **RTIL** imidazolium, estimées à environ 21 nA.ppm<sup>-1</sup>, contre 130 nA.ppm<sup>-1</sup> pour le [BMPy][Tf<sub>2</sub>N] et 15 nA.ppm<sup>-1</sup> pour le [N<sub>6,2,2,2</sub>][Tf<sub>2</sub>N] [180].

Au cours de la même année, l'emploi de liquides ioniques pour la détection de gaz nitroaromatiques explosifs est rapporté par Yu et al.. En effet, ces chercheurs ont signalé l'emploi du [BMIm][BF<sub>4</sub>] en couche mince, pour mettre en place un capteur électrochimique à microbalance à cristal de quartz (**QCM**), dédié à la détection des vapeurs d'éthyl-nitrobenzène (**ENB**) et de dinitrotoluène (**DNT**). Dans un tel dispositif de détection, le [BMIm][BF<sub>4</sub>] joue un rôle double. En fait, il sert de solvant pour la pré-concentration de vapeurs explosives pour la détection **QCM** et il sert également d'électrolytes pour la détection ampérométrique. Le capteur ainsi élaboré montre des réponses ampérométriques et fréquentielles linéaires avec la concentration des gaz cibles utilisés. Il est réversible et reproductible, et en combinant, à la fois, des mécanismes de transduction électrochimique et piézoélectrique, il permet de valider les résultats des mesures et d'améliorer les performances de détection, particulièrement, augmenter la précision et réduire les taux des faux positifs et des faux négatifs [181].

Au cours de la même année, d'autres chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des **ILs** pour la détection des gaz explosifs. En effet, Forzani et al. ont proposé une plate-forme hybride, dédiée à la détection électrochimique et colorimétrique des vapeurs explosives du trinitrotoluène (**TNT**). Cette plateforme comprend une fine couche du **RTIL** [BMIm][PF<sub>6</sub>] qui sert de pré-concentreur sélectif aux vapeurs de **TNT** et qui permet également de transporter ces vapeurs rapidement vers les électrodes pour mesure. Les vapeurs explosives sont détectées via des techniques électrochimiques, particulièrement la voltamétrie cyclique, et colorimétrique, basées sur le changement de l'absorbance de la couche sensible. La combinaison de deux techniques analytiques, ayant des principes de détection distincts, a permis d'obtenir une empreinte unique pour l'identification et la quantification du **TNT** [182]. En 2010, le même groupe a perfectionné le système de détection ainsi décrit, en l'équipant d'une nano-jonction en polymère



semi-conducteur, soit le poly(éthylènedioxythiophène (**PEDOT**), sensible aux produits de réduction du **TNT**. Ceci a permis de distinguer le **TNT** des autres interférents redox, présents dans l'air ambiant, en mesurant à la fois, le courant de réduction du **TNT** et la conductance du **PEDOT**. Une réponse ampérométrique linéaire est observée pour des concentrations de **TNT** allant entre  $30 \cdot 10^{-6}$  et 6 nM avec des temps de réponse compris entre 1 et 2 min et un seuil de détection de l'ordre du ppt [183].

En 2010, R. G. Compton et al., ont proposé un capteur ampérométrique d'O<sub>2</sub> de type Clark, composé d'un réseau de microélectrodes en or déposées sur une puce de silicium et utilisant le **RTIL** [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] comme électrolyte. Un temps de réponse d'environ 20 s a été enregistré sur une gamme de concentration volumique allant de 2 à 13 % [44]. En collaboration avec d'autres chercheurs, R. G. Compton a également signalé la détection de trois autres gaz, en considérant des systèmes de détection ampérométriques à base d'électrodes en platine associés à des liquides ionique appropriés, le [BMIm][Ac] et le [EMIm][Tf<sub>2</sub>N] sont utilisés pour la détection du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>S respectivement, et une gamme d'ILs englobant le [EMIm][Tf<sub>2</sub>N], le [BMIm][Tf<sub>2</sub>N], le [BMPy][Tf<sub>2</sub>N], [BMIm][BF<sub>4</sub>], [BMIm][PF<sub>6</sub>], [BMIm][OTf], [N<sub>6,2,2,2</sub>][Tf<sub>2</sub>N] et [HMIm][Cl] est testé pour la détection du Cl<sub>2</sub> [184-186].

Le système de détection du CO<sub>2</sub> mis en place s'est avéré irréversible en raison de la forte absorption du CO<sub>2</sub> par le **RTIL** [184], cependant, celui du H<sub>2</sub>S, a montré un comportement réversible pour des concentrations comprises entre 200 et 10.000 ppm, sur des périodes allant de 0 à 20 min et avec des temps de réponse d'environ 140 min [185]. Tous les ILs utilisés dans le système de détection du Cl<sub>2</sub> se sont avérés extrêmement efficaces, ce qui fait des **RTILs** un moyen utile pour une détection robuste du gaz Cl<sub>2</sub> [186].

Au cours de la même année, Guo et al. ont mis en place un système de détection hautement sélectif aux vapeurs explosives de **TNT**, à base d'une électrode à pâte de Graphène-IL, en combinant du graphène au **RTIL** [BMIm][PF<sub>6</sub>]. Le dispositif de détection montre une relation linéaire entre l'intensité du courant consommé et la concentration du **TNT** dans l'air, sur une large gamme de concentrations allant de 2 à 1000 ppb ainsi qu'une faible limite de détection atteignant les 0.5 ppb [187].

En 2011, S. R. Ng et al., ont publié une étude portant sur l'utilisation d'un gel nanocomposite, à base de graphène et de [BMIm][PF<sub>6</sub>] pour la détection ampérométrique du monoxyde d'azote NO. Le capteur de gaz élaboré présente une réponse linéaire pour des concentrations en monoxyde d'azote comprises entre 1 et 16 M. Des temps de réponse de moins



de 4 s et une limite de détection de 16 nM sont enregistrés. Cette étude a permis d'élargir le champ d'application du graphène à la réalisation de nouvelles plates-formes de détection sensibles aux NO [188].

En 2011, M. A. G. Zevenbergen et al., ont mis en place un capteur ampérométrique d'éthylène gazeux en déposant une fine couche du **RTIL** [BMIm][BF<sub>4</sub>] sur un circuit électronique conçu au laboratoire, comprenant des électrodes en Au-Pt. Une limite de détection de 760 ppb et une réponse linéaire allant jusqu'à 10 ppm sont atteintes dans un environnement humide. En effet, il s'est avéré que le système de détection ainsi conçu, ne permet la détection de l'éthylène que pour des taux d'humidité dépassant les 40 % ce qui limite son application dans des environnements secs [189].

En 2012, X. Mu et al. ont décrit un processus de microfabrication d'un capteur chimirésistif de gaz toxiques, en l'occurrence le CH<sub>4</sub> et le SO<sub>2</sub>, à base du **RTIL** [BMPy][Tf<sub>2</sub>N]. Le dispositif est doté d'une électrode plane en or déposée sur une membrane perméable qui facilite la diffusion des gaz vers elle. Une bonne sensibilité vis-à-vis de la détection des deux gaz cibles est observée, dans la plage de concentration d'intérêt, allant jusqu'à 5 % pour le méthane et 5 ppm pour le SO<sub>2</sub> [190].

En 2014, Z. Wang et al. ont élaboré un senseur électrochimique de gaz, à base du **RTIL** [BMPy][Tf<sub>2</sub>N], capable de détecter et de doser le méthane avec une grande précision. Ce niveau d'exactitude est obtenu grâce à une stratégie d'étalon interne qui minimise les incertitudes liées au milieu environnant. Le capteur s'est avéré spécifique au méthane. Il présente une limite de détection de 3 000 ppm, et il permet de quantifier le méthane de manière fiable et sélective dans une plage de concentration volumique allant 0.3 à 20 % [191].

En 2016, Z. Wang et al. ont développé un système de détection de gaz ultrasensible, basée sur la mesure de la capacité différentielle du **RTIL** [BMPy][Tf<sub>2</sub>N] électrolyté à l'interface d'une électrode en or, en présence et en l'absence des molécules du gaz cible. Le changement capacitif observé est proportionnel à la concentration du gaz cible, de plus, il atteint son maximum à une valeur de potentiel unique pour chaque gaz. Le senseur de gaz ainsi élaboré a permis la détection du SO<sub>2</sub> à des niveaux ppb en présence d'autres espèces interférentes à savoir, le CO<sub>2</sub>, le O<sub>2</sub>, le NO<sub>2</sub>, le NO, le H<sub>2</sub>O, l'H<sub>2</sub> et le cyclohexane [192].

En 2018, M. Ge et al. ont mis en place deux senseurs de gaz ampérométriques, dédiés à la détection du NH<sub>3</sub> et du HCl, à base d'un **RTIL**, soit le [BMPy][Tf<sub>2</sub>N] et le [EMIm][Tf<sub>2</sub>N],



# I. PARTIE THÉORIQUE

## CHAPITRE I.3 : LES CAPTEURS CHIMIQUES DE GAZ.



respectivement, et d'une électrode à microcanaux en or. Ces dispositifs ont montré des performances de détection assez intéressants. En effet, les limites de détection enregistrées sont de 3.7 ppm pour le  $\text{NH}_3$  et 3.6 ppm pour l' $\text{HCl}$ , des valeurs inférieures aux limites d'exposition admissibles pour les deux gaz, établies par l'administration de la sécurité et de la santé au travail (**OSHA**), soit 25 ppm pour le  $\text{NH}_3$  et 5 ppm pour l' $\text{HCl}$ . Les deux capteurs ont montré un faible temps de réponse, estimé à 15 s, et des sensibilités assez élevées, soit  $14 \text{ nA.ppm}^{-1}$  pour l' $\text{HCl}$  et  $143 \text{ nA.ppm}^{-1}$  pour le  $\text{NH}_3$  [193].

En **Annexe III**, une table récapitulative de quelques travaux de recherche portant sur la conception de capteurs chimiques de gaz, à base de liquides ioniques fondus à température ambiante **RTILs**, et leurs principales performances.

# **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

**S**

CHAPITRE I

**STRATÉGIE**

**EXPÉRIMENTALE**



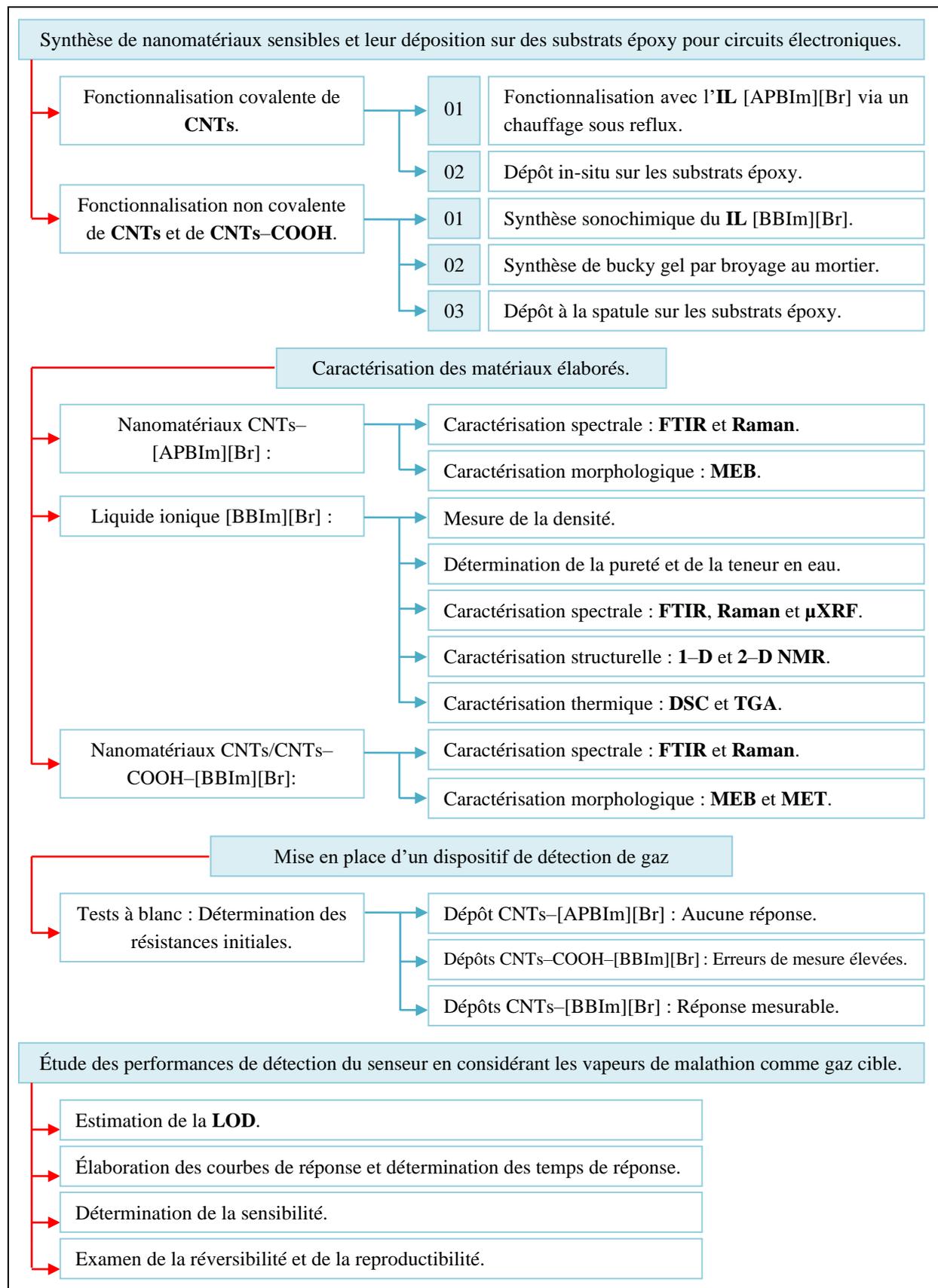
### II.1. Stratégie expérimentale

La stratégie expérimentale adoptée lors de cette étude, illustrée sur l'organigramme de la **Figure II.1**, est définie à partir de l'étude de plusieurs thèses et publications scientifiques portant sur la synthèse de nanomatériaux à base de liquides ioniques et de nanotubes de carbone ainsi que l'exploitation des résultats des essais menés au sein du Département Accidents et Catastrophes du Centre de Recherche et de Développement de la Gendarmerie Nationale (**CRD–GN**) et au Département Incendies et Explosions de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie de la Gendarmerie Nationale (**INCC–GN**).



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE I : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE.



**Figure II.1 :** Organigramme illustrant la stratégie expérimentale mise au point pour la réalisation d'un senseur chimirésistif de gaz et l'étude de ses performances de détection.



### II.1.1. Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés lors des différentes phases de cette étude, ainsi que leurs principales propriétés, telles que la pureté, la densité et la masse molaire, ajoutant à cela la longueur et le diamètre pour les nanotubes de carbone bruts (CNTs) et fonctionnalisés (CNTs–COOH) sont résumés dans le **Tableau II.1**.

**Tableau II.1** : Caractéristiques des produits chimiques utilisés pour la conception du capteur chimique de gaz et l'étude de ses performances.

Opération	Réactifs (Formule)	Fabricant	Propriétés
<b>Fonctionnalisation covalente de CNTs avec un IL</b>			
<b>Synthèse de CNTs–COOH</b>	<b>CNTs</b>	EX NANO LABS USA	Pureté = 85 %, longueur : 5–20 $\mu\text{m}$ , diamètre : 10–30 nm.
	Acide nitrique ( <b>HNO<sub>3</sub></b> )	SIGMA-ALDRICH	Pureté $\geq$ 65 %, $d_4^{20} = 1.37\text{-}1.41$ $\text{g.cm}^{-3}$ , $M_w = 63.01$ $\text{g.mol}^{-1}$ .
	Acide sulfurique ( <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> )	SIGMA-ALDRICH	Pureté : 95-97 %, $d_4^{25} = 1.84$ $\text{g.cm}^{-3}$ , $M_w = 98.08$ $\text{g.mol}^{-1}$ .
<b>Synthèse de CNTs–COCl</b>	Chlorure de thionyle ( <b>SOCl<sub>2</sub></b> )	ACROS ORGANICS	Pureté = 99.7 %, $d_4^{20} = 1.64$ $\text{g.cm}^{-3}$ , $M_w = 118.97$ $\text{g.mol}^{-1}$ .
<b>Synthèse de CNTs–IL</b>	1,3-aminopropyl-imidazole ( <b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub></b> )	ALFA AESAR	Pureté = 98 %, $d_4^{20} = 1.049$ $\text{g.cm}^{-3}$ , $M_w = 125.18$ $\text{g.mol}^{-1}$ .
	1-bromobutane ( <b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br</b> )	ALFA AESAR	Pureté = 98 %, $d_4^{20} = 1.275$ $\text{g.cm}^{-3}$ , $M_w = 137.03$ $\text{g.mol}^{-1}$ .
	2-méthyltétrahydro-furane ( <b>C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O</b> )	ACROS ORGANICS	Pureté = 99 %, $d_4^{20} = 0.860$ $\text{g.cm}^{-3}$ , $M_w = 86.13$ $\text{g.mol}^{-1}$ .
	Acide chlorhydrique ( <b>HCl</b> )	VWR	Pureté = 37 %, $d_4^{20} = 1.18$ $\text{g.cm}^{-3}$ , $M_w = 36.46$ $\text{g.mol}^{-1}$ .
	Bicarbonate de sodium ( <b>NaHCO<sub>3</sub></b> )	SIGMA-ALDRICH	Pureté $\geq$ 99.5 %, $M_w = 84.01$ $\text{g.mol}^{-1}$ .
	Éthanol ( <b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</b> )	VWR	Pureté (37 %), $d_4^{20} = 0.7895$ $\text{g.cm}^{-3}$ , $M_w = 46.07$ $\text{g.mol}^{-1}$ .



**Tableau II.1** (Suite) : Caractéristiques des produits chimiques utilisés pour la conception du capteur chimique de gaz et l'étude de ses performances.

Opération	Réactifs (Formule)	Fabricant	Propriétés
<b>Fonctionnalisation non-covalente de CNTs avec un IL</b>			
<b>Synthèse et caractérisation d'IL</b>	1-bromobutane (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br)	ACROS ORGANICS	Pureté = 99 %, d <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 1.27, M = 137.02 g.mol <sup>-1</sup> .
	n-butylimidazole (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )	SIGMA-ALDRICH	Pureté = 99 %, d <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0.948, M = 124.19 g.mol <sup>-1</sup> .
<b>Synthèse de CNTs-IL</b>	<b>CNTs</b>	NANO LABS USA	Pureté > 95 %, longueur : 5–20 μm, diamètre : 10–20 nm.
	<b>CNTs-COOH</b>	CARBON NANOTUBES PLUS	Pureté > 98 %, longueur : 10–30 μm, diamètre : 20–30 nm.
<b>Études des performances de détection du senseur de gaz élaboré</b>			
<b>Essais de détection</b>	Malathion (C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub> )	SIGMA-ALDRICH	Pureté ≥ 98.0 %, M = 330.36 g.mol <sup>-1</sup> .

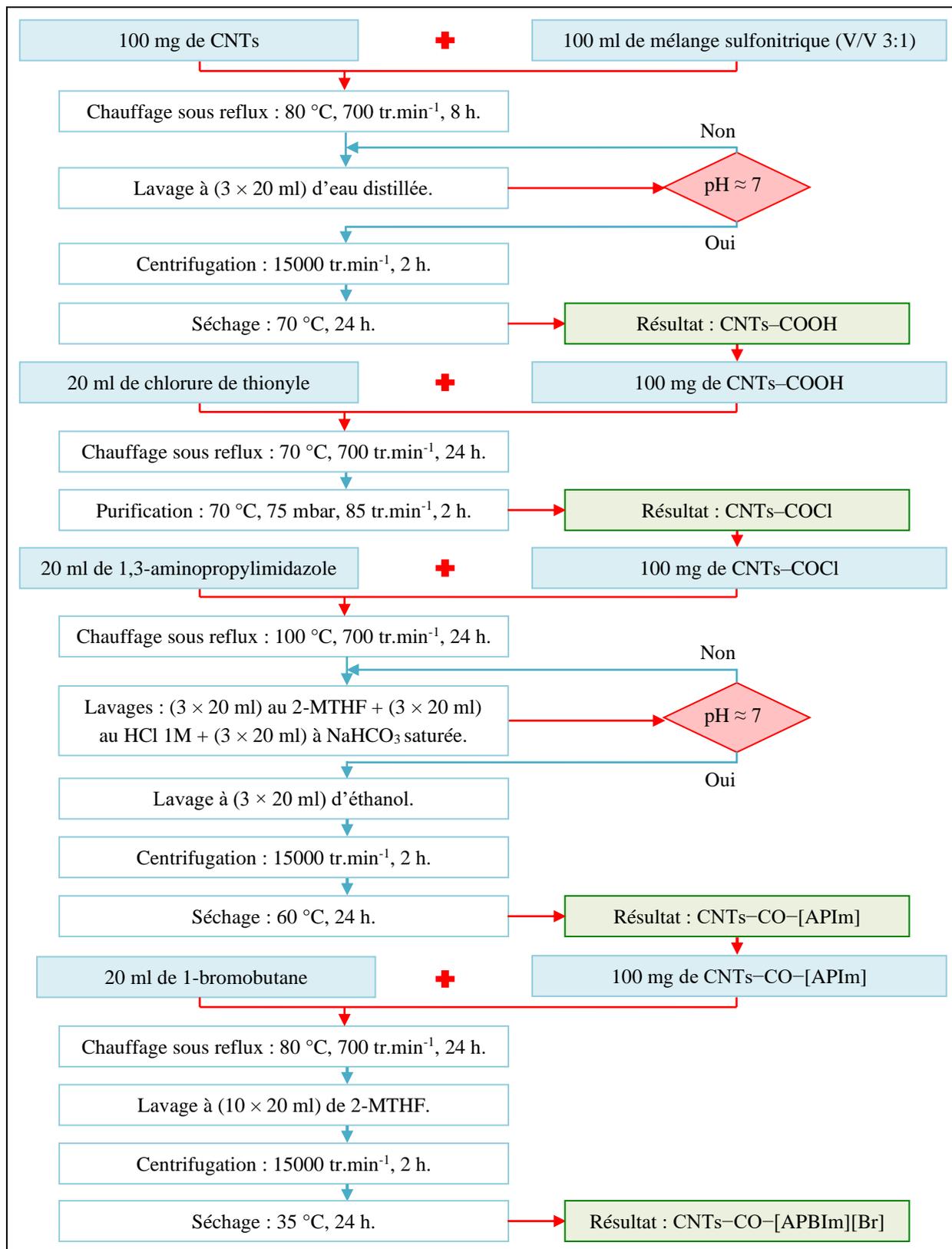
### II.1.2. Fonctionnalisation covalente de CNTs avec un IL : Élaboration de CNTs-IL

Il s'agit de procéder au greffage du **RTIL** bromure de 1,3-aminopropyl-butylimidazolium, à la surface des **CNTs** suivant le protocole de fonctionnalisation covalente résumé dans l'organigramme de la **Figure II.2**.



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE I : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE.



**Figure II.2 :** Organigramme illustrant le protocole de fonctionnalisation covalente des CNTs avec le RTIL bromure de 1,3-aminopropyl-butylimidazolium.



### II.1.2.1. Première étape : Fonctionnalisation acide des CNTs

Dans un ballon de 500 ml, contenant 100 ml d'un mélange sulfonitrique 75 : 25, 100 mg de nanotubes de carbone bruts (CNTs) sont introduits. Le mélange est porté à 80 °C puis laissé agir pendant 8 h sous agitation magnétique à 700 tr.min<sup>-1</sup> à l'aide d'un montage sous reflux (Figure II.3) [194-196].

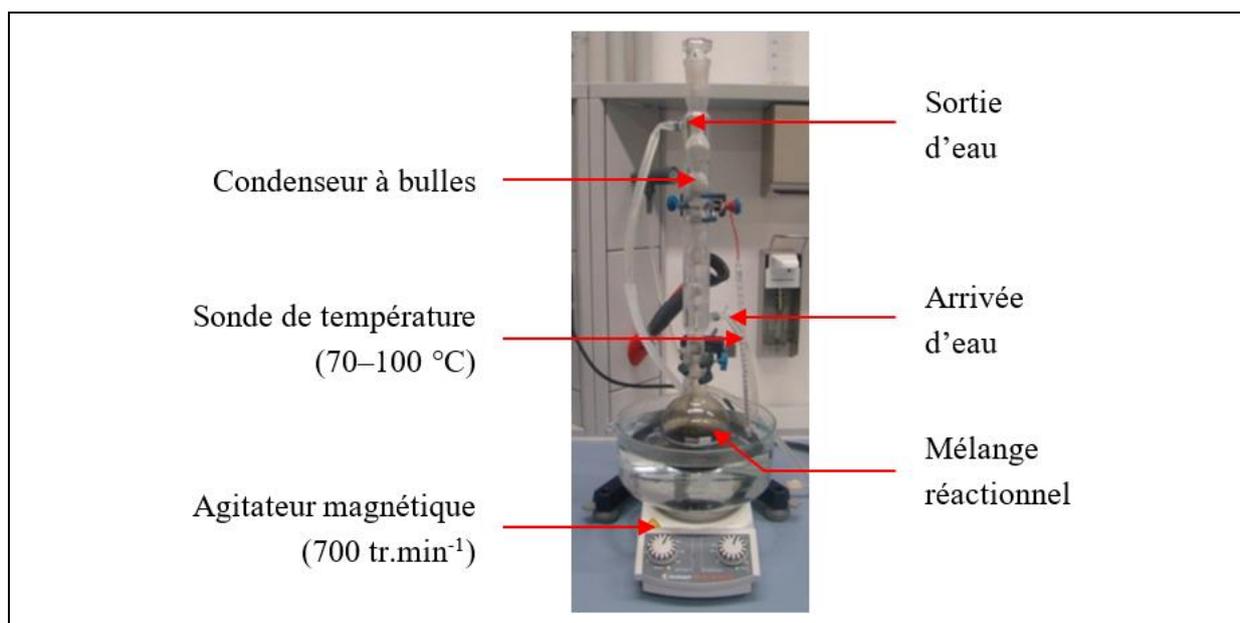


Figure II.3 : Photo du montage de chauffage sous reflux mis en place.

Le produit fini (CNTs-COOH) est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre, il est ensuite récupéré par centrifugation à 15000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 2 h, et séché à l'étuve à 70 °C pendant 24 h. La fonctionnalisation acide des CNTs peut être résumée comme illustré sur la Figure II.4 [194-196] :

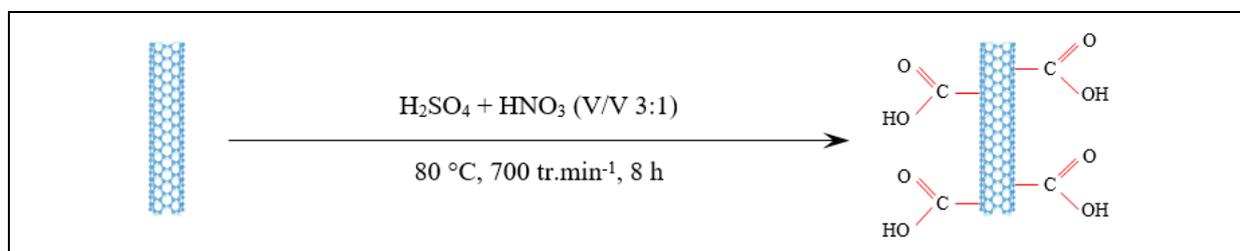
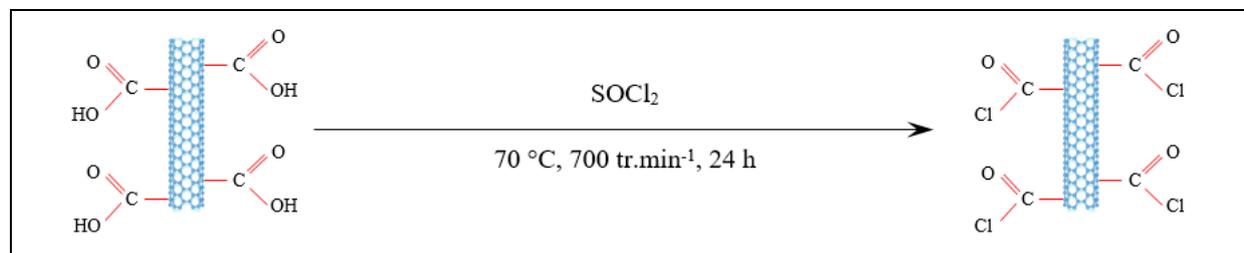


Figure II.4 : Fonctionnalisation acide des CNTs dans un bain sulfonitrique (V/V 3:1).

### II.1.2.2. Deuxième étape : Synthèse de CNTs-COCl

Une quantité de 100 mg de NTCs-COOH est introduite dans un ballon de 250 ml contenant 20 ml de chlorure de thionyle. La dispersion des CNTs-COOH dans le bain est assurée

via un chauffage sous reflux à 70°C et une agitation magnétique de 700 tr.min<sup>-1</sup> pendant 24 h (**Figure II.3**) [195, 196].

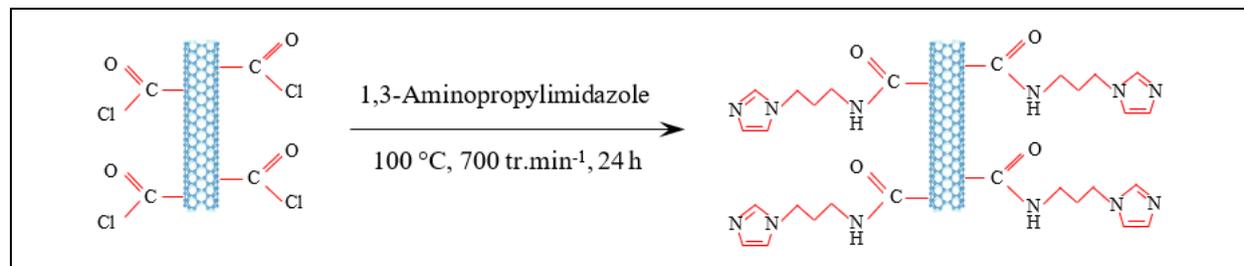


**Figure II.5** : Synthèse de CNTs-COCl à partir de CNTs-COOH.

Les CNTs-COCl ainsi obtenus (**Figure II.5**) sont récupérés par évaporation du chlorure de thionyle au moyen d'un rota-vapeur de marque **BUCHI**, modèle **R-210** en considérant une température de 70°C, une pression de 75 mbars, une vitesse de rotation de 85 tr.min<sup>-1</sup> et une durée de 2 h [195, 196].

### II.1.2.3. Troisième étape : Synthèse de CNTs-CO-[APIm]

Dans un ballon de 250 ml, contenant 20 ml de 1,3-aminopropylimidazole (**1,3-API**), 100 mg de nanotubes de carbone fonctionnalisés CNTs-COCl sont introduits. Le mélange est porté à 100 °C et laissé agir sous reflux pendant 24 h en utilisant une agitation magnétique de 700 tr.min<sup>-1</sup> (**Figure II.3**) [195].



**Figure II.6** : Synthèse de CNTs-CO-[APIm] à partir de CNTs-COCl.

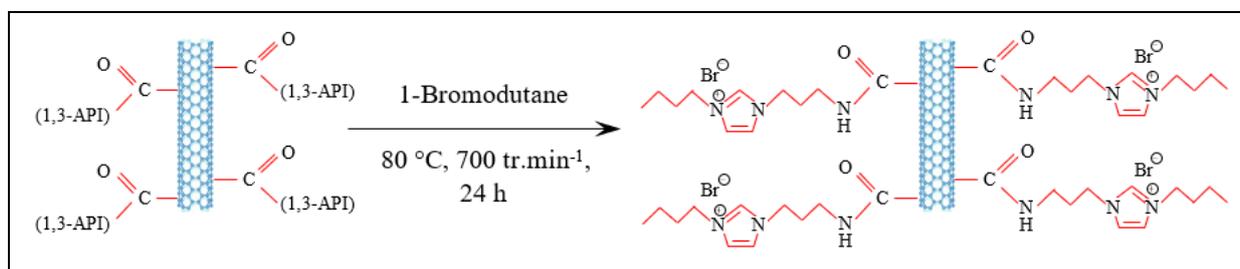
Le produit intermédiaire ainsi obtenu (CNTs-CO-[APIm]) (**Figure II.6**) a subi plusieurs lavages successifs en utilisant le 2-Méthyltétrahydrofuranne (**2-MTHF**), une solution d'acide chlorhydrique (**HCl** 1M) puis une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

Un dernier lavage à l'éthanol est opéré avant la récupération du CNTs-CO-[APIm] par centrifugation à 15000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 2 h. Le produit fini est séché à l'étuve à 60 °C pendant 24 h [195].

#### II.1.2.4. Quatrième étape : Synthèse de CNTs–[APBIm][Br]

Une quantité de 100 mg de CNTs–CO–[APIm] est introduite dans un ballon de 250 ml contenant 20 ml de 1-bromobutane. La dispersion des nanotubes dans le bain est assurée à travers un chauffage sous reflux à 80 °C et une agitation magnétique de 700 tr.min<sup>-1</sup> pendant 24 h (**Figure II.3**) [195].

Le produit fini (CNTs–[APBIm][Br]) a subi plusieurs lavages au 2-Méthyltétrahydrofuranne, pour ensuite être récupéré par centrifugation à 15000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 2 h et laissé sécher à l'étuve à 35 °C pendant 24 h [195].



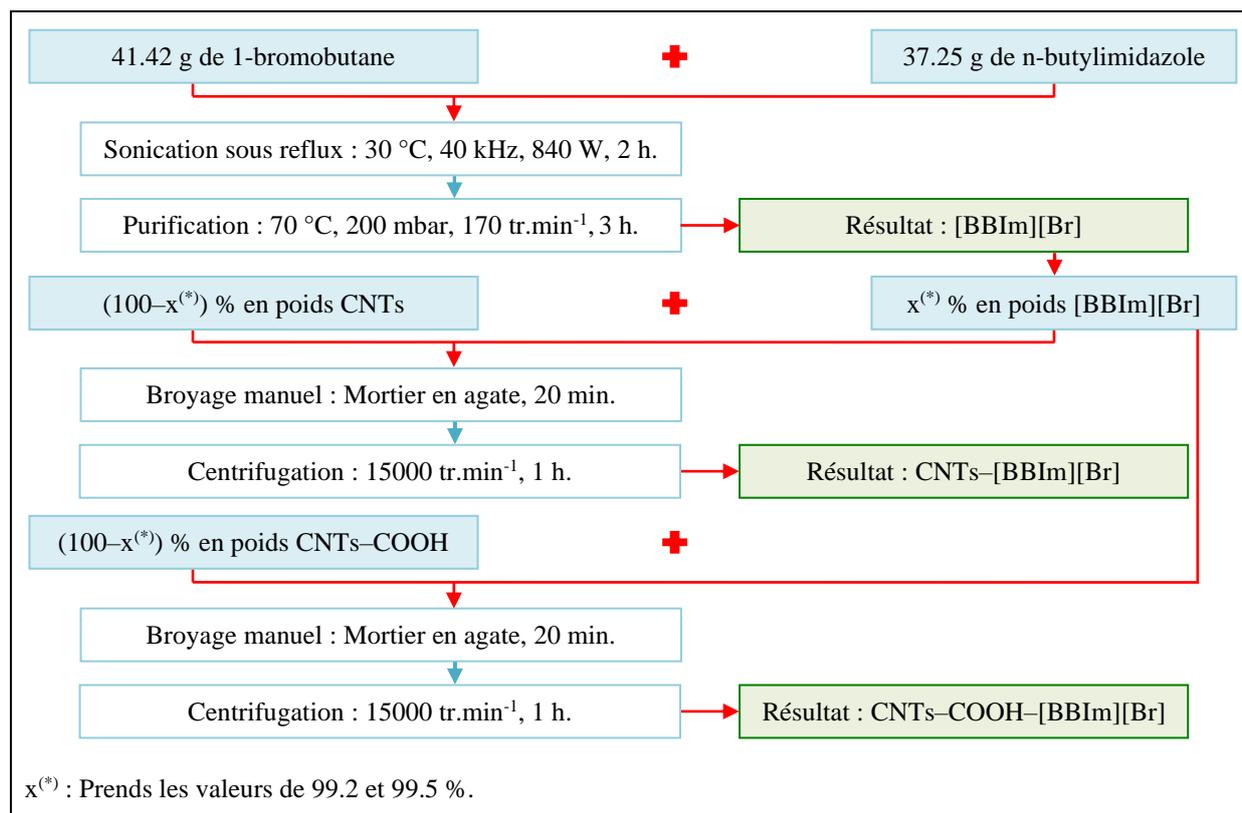
**Figure II.7** : Synthèse de CNTs–[APBIm][Br] à partir du produit intermédiaire CNTs–CO–[APIm].

La **Figure II.7** résume la dernière étape de fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone CNTs avec le liquide ionique bromure de 1,3-aminopropyl-butylimidazolium [APBIm][Br].

#### II.1.3. Fonctionnalisation non-covalente de CNTs avec un IL : Élaboration de CNTs–IL et CNTs–COOH–IL

Grâce aux interactions spécifiques entre les ILs et les CNTs, la fonctionnalisation non covalente constitue un moyen simple et rapide pour modifier la surface des CNTs tout en conservant leur structure chimique. Ce type de traitement peut donner lieu à différents types d'hybrides CNTs–ILs particulièrement les bucky gels, objet de la présente étude [59].

Dans ce qui suit, nous allons s'intéresser à la mise en place de deux types de bucky gels à base du RTIL bromure de 1,3-dibutylimidazolium et de CNTs bruts et fonctionnalisés CNTs–COOH. En effet, nous allons détailler le protocole opératoire mis en place pour la synthèse du bromure de 1,3-dibutylimidazolium et son greffage physique à la surface des CNTs et des CNTs–COOH, illustré sur l'organigramme de la **Figure II.8**.



**Figure II.8 :** Organigramme illustrant le protocole de fonctionnalisation non-covalente des CNTs/CNTs-COOH avec le RTIL bromure de 1,3-dibutylimidazolium.

### II.1.3.1. Synthèse du bromure de 1,3-dibutylimidazolium : [BBIm][Br]

Dans la perspective de promouvoir les approches de synthèse vertes des **ILs**, basées sur l'utilisation des ultrasons, l'analyse et l'exploitation de quelques références bibliographiques dans le domaine [48, 197, 198] et les expérimentations menées au laboratoire pour optimiser les conditions opératoires de la synthèse du [BBIm][Br] (Rapport de réactifs, temps et température de réaction, intensité et puissance des radiations ultrasoniques) ont permis de mettre en place la procédure expérimentale suivante.

La synthèse du [BBIm][Br] est réalisée à partir d'un mélange équimolaire de n-butylimidazole et de 1-bromobutane. En effet, une quantité de 41.42 g de 1-bromobutane est ajoutée à 37.25 g de n-butylimidazole, dans un ballon à fond rond de 250 ml, accordé à un condenseur à bulles suivant un montage sous reflux. Le ballon est plongé dans un puissant bain à ultrasons comme illustré sur la **Figure II.9.1.a**.

Le mélange réactionnel (**Figure II.9.1.b**) est exposé, pendant 2 h, à un rayonnement ultrasons de 40 kHz de fréquence et de 840 W de puissance.

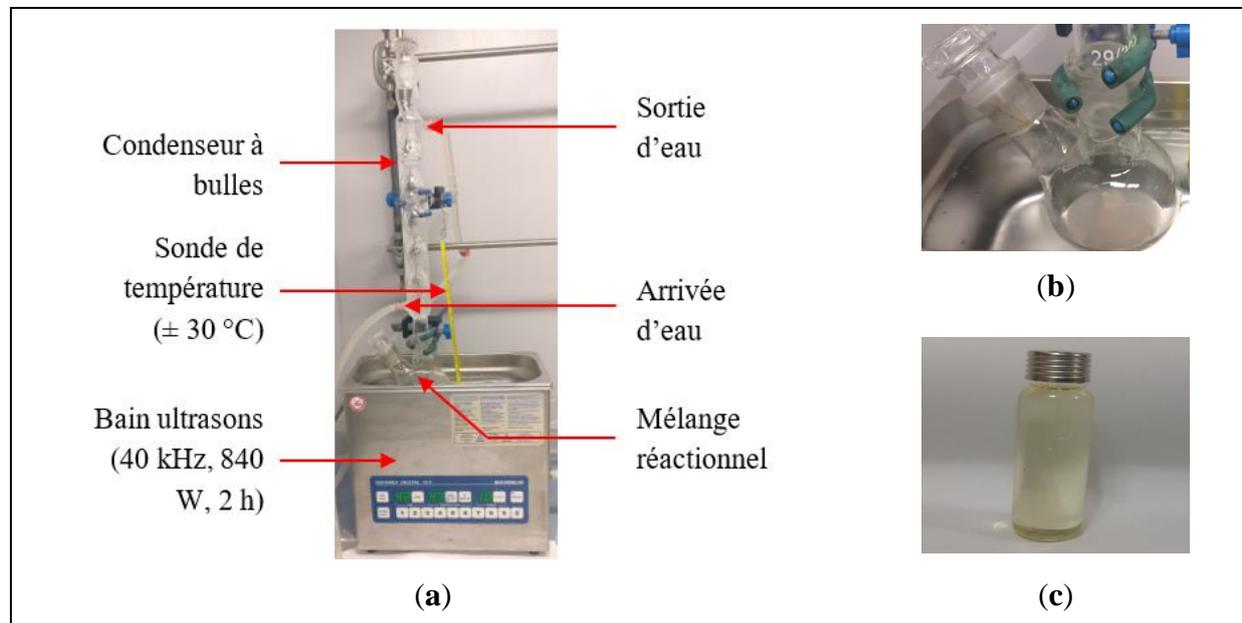


## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE I : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE.



En raison du caractère exothermique de la réaction de synthèse mise en œuvre, un refroidissement régulier du mélange réactionnel est assuré de façon à maintenir sa température au-alentours de  $30 \pm 2$  °C.



**Figure II.9** : Photos relatives au procédé de synthèse du [BBIm][Br]. (a) : Montage expérimental mis en place, (b) : Mélange réactionnel, (c) : Liquide ionique synthétisé.

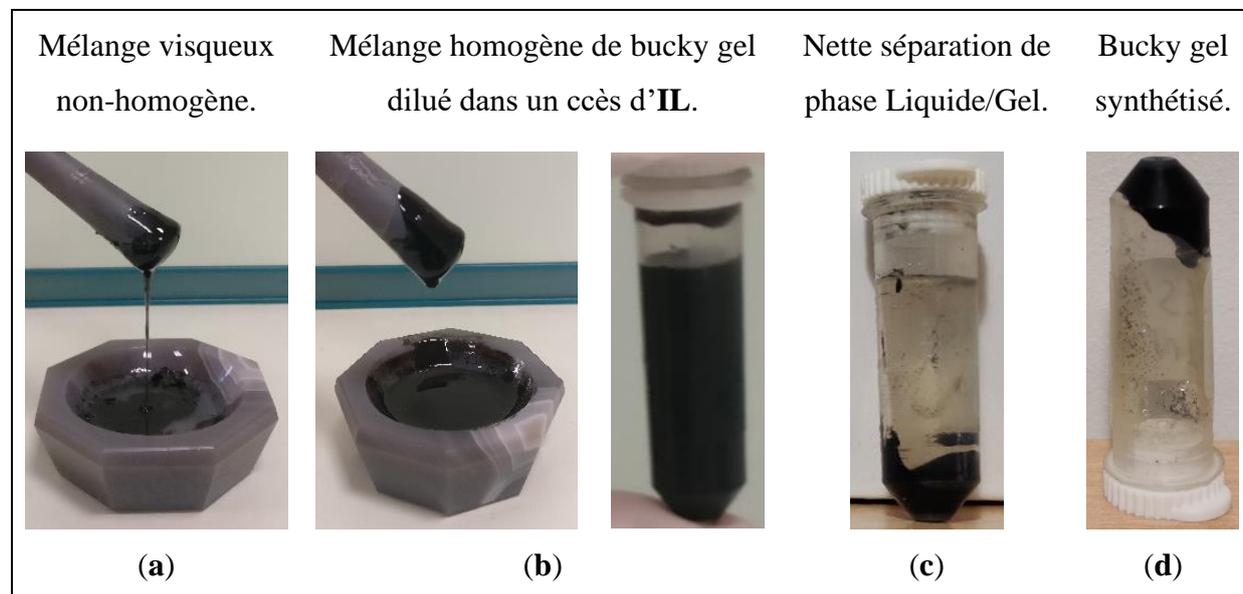
À la fin de la réaction, un liquide jaune pâle est obtenu. Le produit est soumis à un chauffage à vide pendant 3 h afin de le débarrasser des éventuels résidus des réactifs initiaux n'ayant pas réagi. La purification est menée dans un rota-vapeur de marque **BUCHI**, modèle **R-210** en considérant une température de 70°C, une vitesse de rotation de 170 tr.min<sup>-1</sup> et une pression de 200 mbar.

Après purification, une quantité de 75.38 g de bromure de 1,3-dibutyl-imidazolium est obtenu et conservée dans des flacons bien fermés. Le rendement de synthèse s'élève ainsi à 96.7 %, soit environ 97 % (**Figure II.9.c**).

#### II.1.3.2. Synthèse des nanocomposites CNTs-[BBIm][Br] et CNTs-COOH-[BBIm][Br]

Sur la base de l'analyse de quelques références bibliographiques [59-61, 63] et des expérimentations menées au laboratoire, les protocoles opératoires de synthèse des bucky gels CNTs-[BBIm][Br] et CNTs-COOH-[BBIm][Br] sont définis comme suit.

La gélification est menée moyennant un mortier en agate de 40 ml, en considérant un mélange CNTs/ILs en excès de liquide ionique. Les différentes étapes de transformation du mélange CNTs/ILs en un Bucky gel sont illustrées sur la **Figure II.10**.



**Figure II.10** : Photos relatives au procédé de synthèse de bucky gel mis en place. **(a)** : Mélange CNTs/ILs avant broyage, **(b)** : Mélange CNTs/ILs à la fin du broyage, **(c)** : Mélange CNTs/ILs après centrifugation, **(d)** : Bucky gel récupéré.

Lors de cette thèse, quatre bucky gels différents sont élaborés en mélangeant environ 4.0 g de bromure de 1,3-dibutylimidazolium préalablement synthétisé, avec environ 20.0 ou 32.0 mg de CNTs ou de CNTs–COOH, soit des pourcentages massiques respectifs de 0.5 et 0.8 %.

**Tableau II.2** : Masses d'IL et de CNTs/CNTs–COOH utilisées pour l'élaboration des bucky gels étudiés.

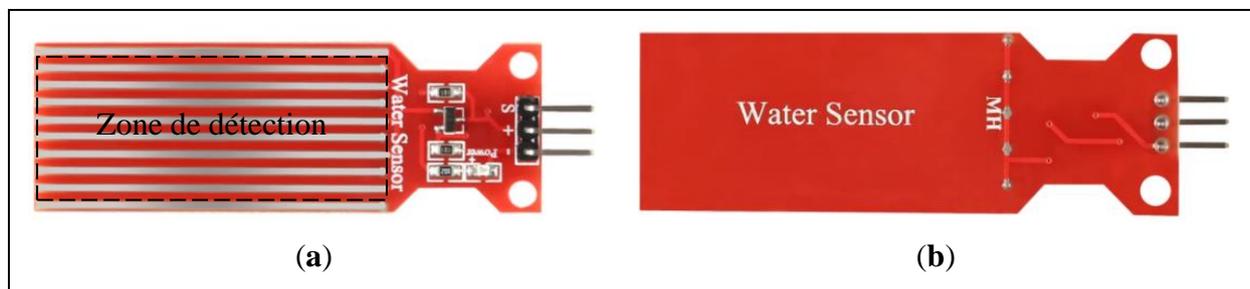
Masse d'IL (mg)	Masse de CNTs (mg)	Type de CNTs	Code du gel obtenu
4003.60	21.1246	CNTs	0.5-CNTs–IL
4004.81	32.9814	CNTs	0.8-CNTs–IL
4007.06	20.6438	CNTs–COOH	0.5-CNTs–COOH–IL
4002.64	33.1807	CNTs–COOH	0.8-CNTs–COOH–IL

Les masses exactes d'IL et de CNTs/CNTs–COOH utilisées pour chaque échantillon sont résumées dans le **Tableau II.2**.

Les quatre mélanges sont manuellement broyés pendant 20 min et les bucky gels ainsi formés sont ensuite séparés de l'excès du liquide ionique via une centrifugation de 1 h, à 15000  $\text{tr.min}^{-1}$ .

#### II.1.4. Élaboration de couches sensibles de CNTs–IL

Le support utilisé pour la déposition de couches sensibles des nanocomposites préalablement préparés CNTs–[APBIm][Br], CNTs–[BBIm][Br] et CNTs–COOH–[BBIm][Br], consiste en une plaque époxy pour circuits électroniques, disponible dans le commerce, illustrée sur la **Figure II.1**. Il s'agit d'un capteur de niveau d' $\text{H}_2\text{O}$  de marque **TZT** dont les principales caractéristiques techniques sont résumées en **Annexe IV**.

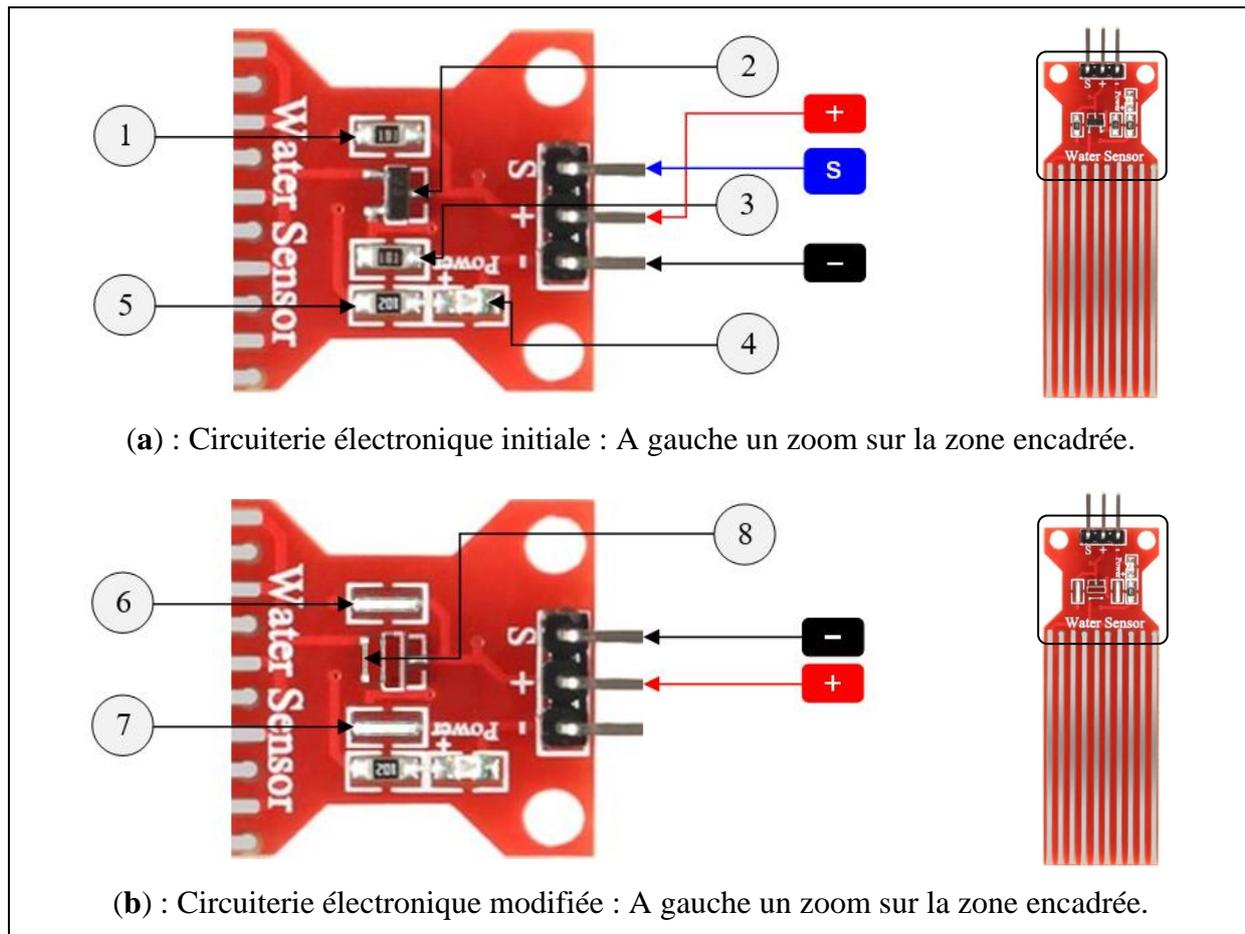


**Figure II.11** : Photo de la plaque époxy utilisée comme substrat pour la réalisation des films sensibles. (a) : Face avant, (b) : Face arrière.

Le capteur **TZT** est un module électronique destiné à la détection d' $\text{H}_2\text{O}$ . Il est doté de deux électrodes interdigitées en cuivre et sa circuiterie électronique est structurée de façon à lui permettre de détecter l' $\text{H}_2\text{O}$  à partir d'un seuil de détection préalablement défini.

Compte tenu de notre objectif, à savoir, élaborer un senseur chimirésistif de gaz, capable de détecter de faibles quantités du gaz cible, les électrodes du capteur **TZT** sont préalablement recouverte d'une fine couche en Or moyennant un processus de pulvérisation cathodique, de plus, sa circuiterie électronique est réajustée comme illustré sur la **Figure II.12**, afin de détecter tout changement, même minime, de la résistance du substrat, et donc permettre de signaler les premières traces de gaz détectées.

En effet, les deux résistances (1) et (3) et le comparateur (2), initialement utilisés pour fixer le seuil de détection d'eau sont supprimés et remplacés par des câbles en cuivre (6), (7) et (8) pour refermer le circuit. La LED (4) et sa résistance de régulation de courant (5) sont déconnectées et l'alimentation du nouveau circuit est assurée entre les branches (+) et (S) au lieu de (+) et (-) (Voir **Figure II.12**).



**Figure II.12 :** Photo du capteur de niveau d'H<sub>2</sub>O TZZT avant et après réajustement de sa circuiterie. (1) et (3) : Résistances, (2) : Comparateur, (4) : LED, (5) : Résistance de régulation, (6), (7) et (8) : Soudures de câble en cuivre.

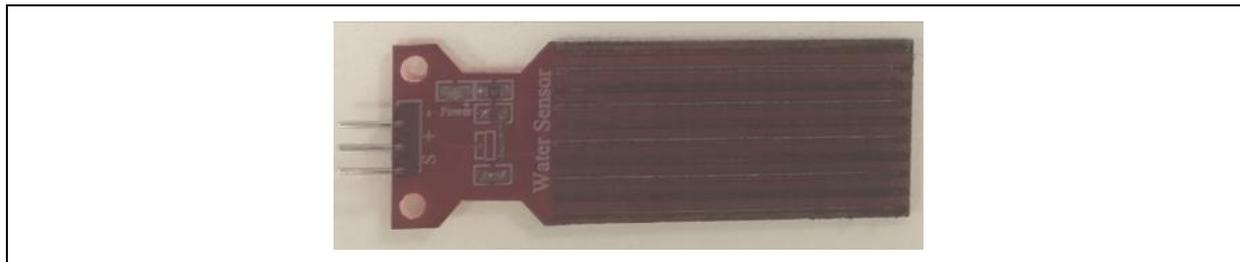
Tous les détails nécessaires relatifs aux modifications apportées sur la circuiterie électronique initiale du capteur de niveau d'eau TZZT sont donnés en **Annexe V**.

#### II.1.4.1. Couches sensibles en CNTs-[APBIm][Br]

Le dépôt de couches sensibles de CNTs-[APBIm][Br] sur la surface du capteur TZZT modifié (**Figure II.12.b**) est effectué suivant un processus de dépôt chimique in-situ [199].

Le substrat est nettoyé par sonication dans de l'eau, de l'acétone et de l'alcool isopropylique pendant 5 min. Il est ensuite plongé dans le mélange réactionnel de synthèse de CNTs-[APBIm][Br], dès le début de la dernière étape (Voir paragraphe (II.1.2.4.)) [199, 200].

Graduellement une fine couche noire se forme sur toute la surface de la plaque époxy TZZT modifiée, comme illustré sur la **Figure II.13**.

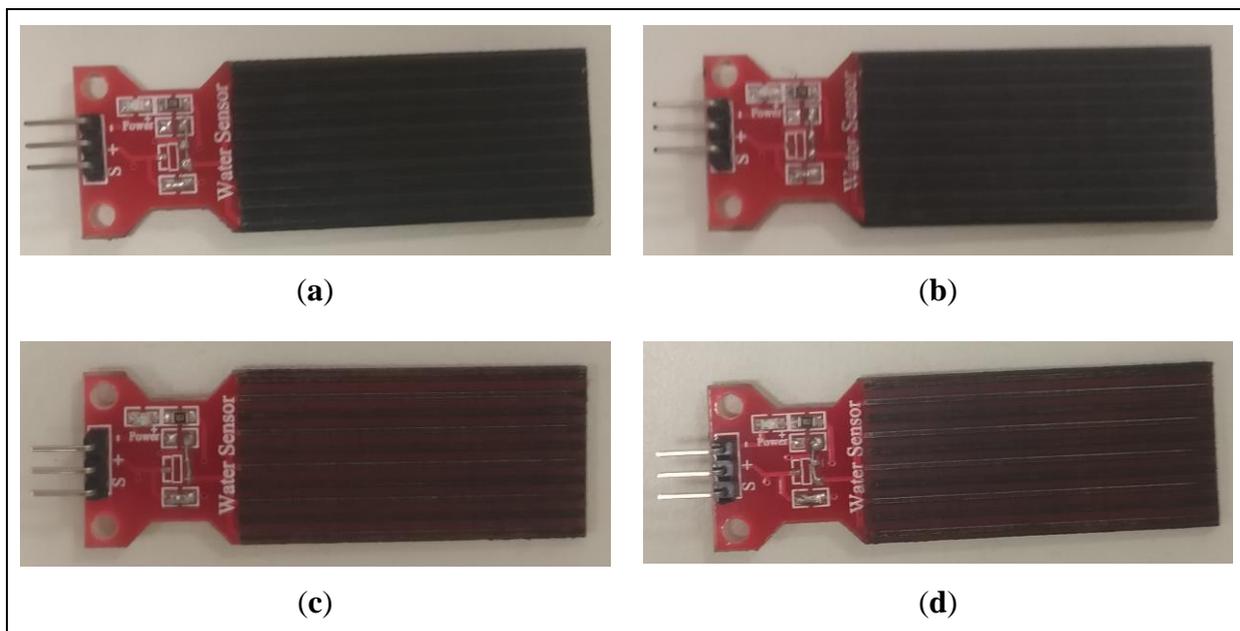


**Figure II.13** : Photo de la plaque époxy **TZT** modifiée, recouverte d'une fine couche de  $\text{CNTs-}[\text{APBIm}][\text{Br}]$ .

À la fin de la réaction de synthèse de  $\text{CNTs-}[\text{APBIm}][\text{Br}]$ , la plaque époxy **TZT** ainsi traitée est introduite dans une étuve portée à  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , et y est laissée pendant 2 h pour séchage [199].

#### II.1.4.2. Couches sensibles en $\text{CNTs-}[\text{BBIm}][\text{Br}]$ et $\text{CNTs-COOH-}[\text{BBIm}][\text{Br}]$

Après nettoyage des plaques époxy (**Figure II.12.b**), à l'eau, à l'acétone puis à l'alcool isopropylique, par sonication pendant 5 min, des couches sensibles de  $\text{CNTs-}[\text{BBIm}][\text{Br}]$  et de  $\text{CNTs-COOH-}[\text{BBIm}][\text{Br}]$  sont déposées au niveau de leur surfaces de détection, comme illustré sur la **Figure II.14**.



**Figure II.14** : Photo des plaques époxy **TZT** modifiées, recouvertes de fines couches de bucky gel. (a) :  $0.5\text{-CNTs-}[\text{BBIm}][\text{Br}]$ , (b) :  $0.8\text{-CNTs-}[\text{BBIm}][\text{Br}]$ , (c) :  $0.5\text{-CNTs-COOH-}[\text{BBIm}][\text{Br}]$ , (d) :  $0.8\text{-CNTs-COOH-}[\text{BBIm}][\text{Br}]$ .

Pour chacun des bucky gels étudiés, une quantité bien déterminée est déposée sur une plaque époxy, puis elle est étalée sur la totalité de sa zone de détection (**Figure II.11.a**) moyennant

une spatule, de façon à former une couche assez homogène et que les dispositifs de détection de même nature (**CNTs-IL**) ou (**CNTs-COOH-IL**) aient des résistances initiales proches [200].

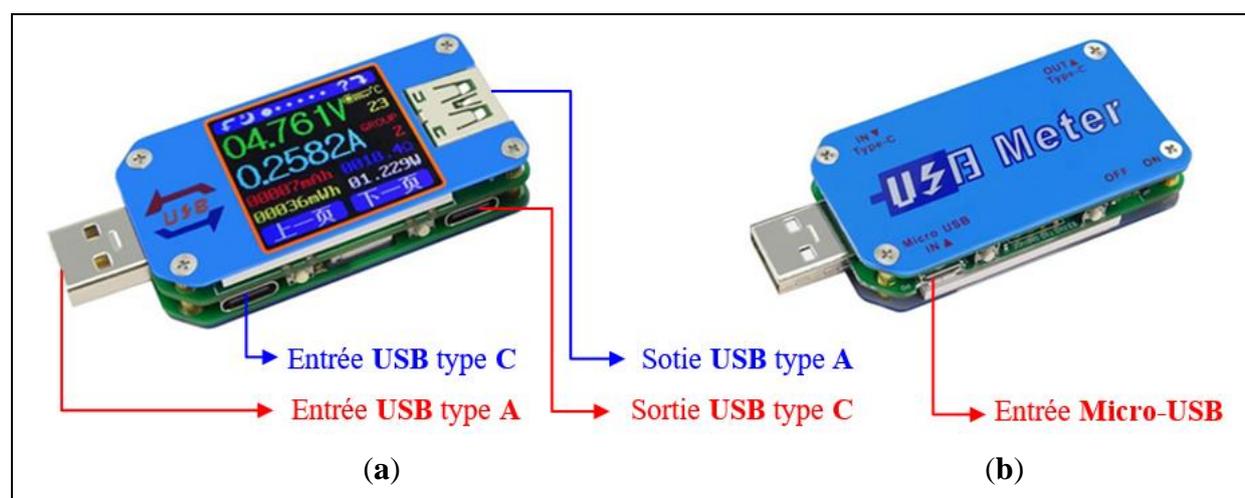
**Tableau II.3** : Caractéristiques des couches sensibles élaborées à base de bucky gel.

Type	Nom de la couche sensible	Masse (mg)	Courant initial (mA)	Potentiel initial (mV)	Résistance initiale ( $\Omega$ )
CNTs-IL	0.5-CNTs-[BBIm][Br]	7.1	$110.0 \pm 0.5$	$5096 \pm 4.5$	$46.32 \pm 0.25$
	0.8-CNTs-[BBIm][Br]	4.9	$109.0 \pm 0.5$	$5096 \pm 4.5$	$46.75 \pm 0.25$
CNTs-COOH-IL	0.5-CNTs-COOH-[BBIm][Br]	13.6	$1.6 \pm 0.4$	$5099 \pm 4.5$	$3187 \pm 800$
	0.8-CNTs-COOH-[BBIm][Br]	15.3	$1.5 \pm 0.4$	$5099 \pm 4.5$	$3399 \pm 909$

Les quantités de matière utilisées, la tension et le courant consommés à vide par chacune des quatre couches sensibles élaborées ainsi que la valeur de leur résistance initiale sont résumées dans le **Tableau II.3**.

### II.1.5. Mise en place d'un senseur de gaz chimirésistif

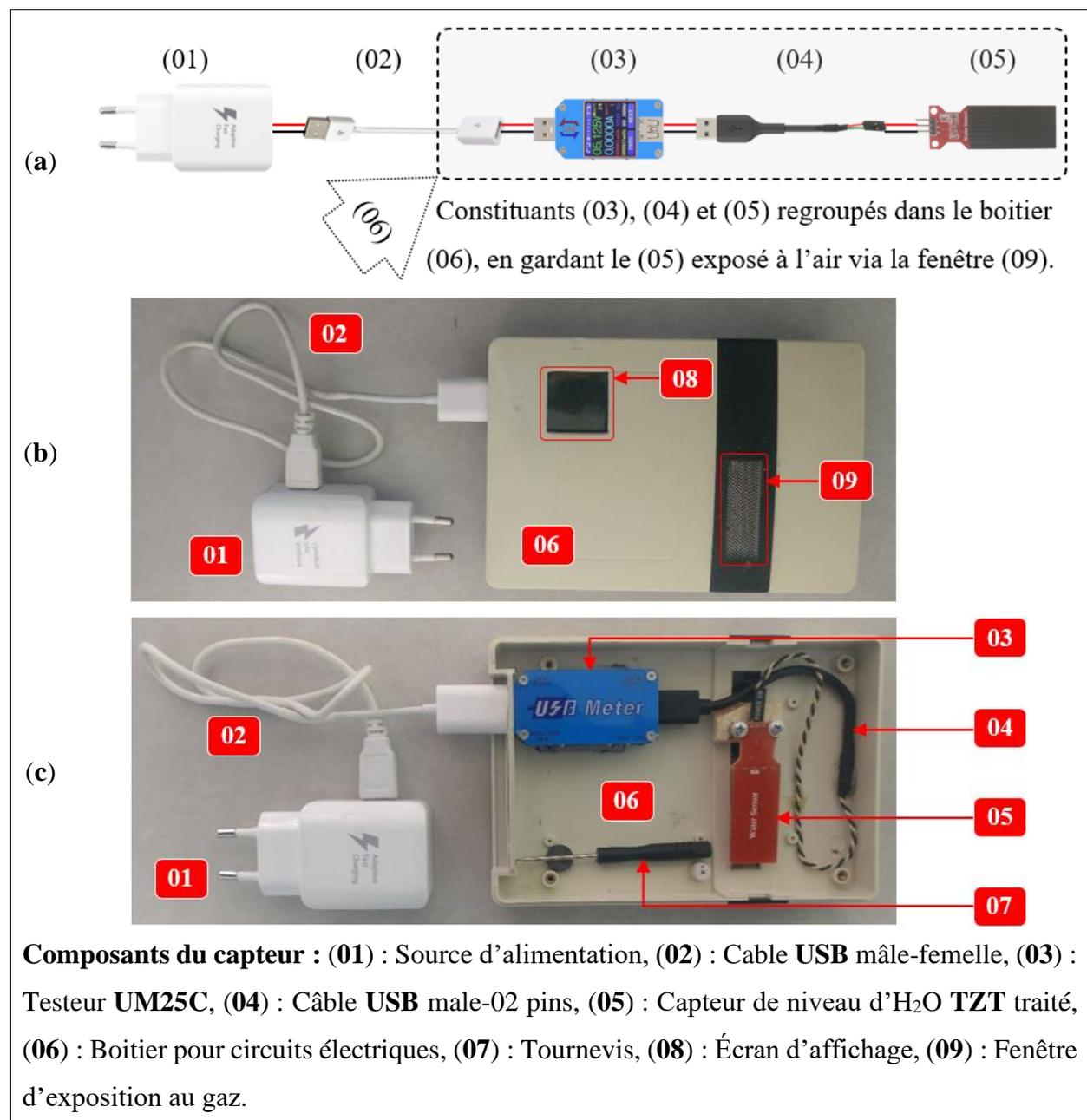
La mise en marche du capteur de niveau d'eau **TZT**, nécessite une alimentation électrique stable de 5 V, et le branchement de sa piste (**S**) à une sortie analogique d'une carte compatible, **Arduino** ou autre. Suite aux modifications apportées au capteur, la mesure de sa résistance est rendue possible par le biais d'un testeur **USB** (**USB meter**), interposé entre le capteur **TZT** et l'alimentation électrique.



**Figure II.15** : Photo du testeur **USB**, marque **HangZhou RuiDeng Technologies**, modèle **UM25C**. (a) : Face avant, (b) : Face arrière.

Parmi la large gamme de testeurs **USB** présents sur le marché, notre choix a porté sur l'**UM25C** de la société **HangZhou RuiDeng Technologies**, représenté sur la **Figure II.15**.

Les principales caractéristiques techniques de l'**UM25C** sont données en **Annexe VI**. En résumé, il s'agit d'un testeur **USB** (**USB meter**) qui permet, entre autres, de mesurer la tension et le courant consommés ainsi que la résistance équivalente du circuit branché sur l'un de ses ports **USB** de sortie (Type A/Type C). L'alimentation du système est assurée moyennant l'un des ports **USB** de sortie (Type A/Type C). L'alimentation du système est assurée moyennant l'un des ports d'entrée **USB** du testeur (Type A/Type C/ Micro **USB**) (**Figure II.15**).



**Figure II.16 :** Présentation du capteur de gaz élaboré. (a) : Représentation schématique du capteur, (b) : Photo du capteur, (c) : Photo de la structure du capteur.



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE I : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE.



La **Figure II.16**, donne une photo et une représentation schématique du capteur de gaz élaboré. En effet, il consiste en un assemblage des différents constituants présentés en **Annexe VII**, à savoir :

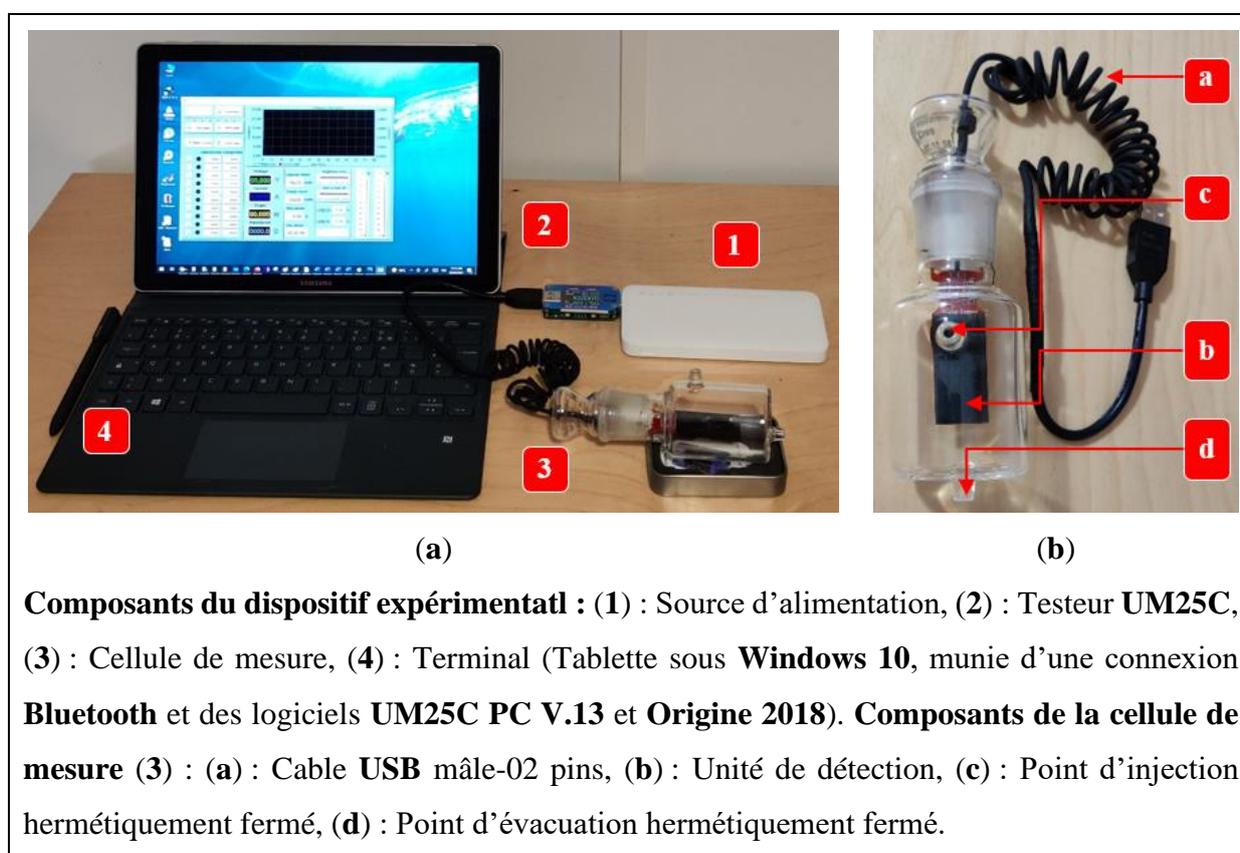
- Une alimentation 5V stable (**01**) : Il s'agit d'un chargeur rapide (Fast charge) pour téléphone portable de marque Samsung, capable de délivrer jusqu'à 2 A de courant continu avec une tension continue de 5 V. Il assure une alimentation électrique stable du capteur, tout le long de son fonctionnement ;
- Un câble **USB** mâle-femelle (**02**) : Il s'agit d'un câble robuste, de marque **Samsung**, qui résiste à des tensions de 5 V et des courants de 2 A. Il relie le testeur **UM25C** à la source d'alimentation et assure ainsi son alimentation électrique ;
- Un testeur **USB** modèle **UM25C** (**03**) : Il s'agit d'une carte électronique, qui, une fois alimentée en courant stable, et reliée en série à l'unité de détection via le câble **USB** mâle à deux pins, permet d'évaluer la variation de la résistance des couches sensibles, toutes les secondes à travers la mesure du courant qui les traverse et la tension entre leurs bornes ;
- Un câble **USB** mâle à deux pins (**04**) : Il s'agit d'un câble de marque **Samsung** modifié, qui résiste à des tensions de 5 V et des courants allant jusqu'à 2 A. Il assure l'alimentation électrique de l'unité de détection de gaz (Capteur **TZT** modifié) en la reliant au testeur **UM25C** ;
- Une unité de détection (**05**) : Il s'agit de l'élément clé du capteur de gaz élaboré, et consiste en un capteur de niveau d' $H_2O$  **TZT** modifié comme indiqué aux paragraphes (**II.1.4.**), (**II.1.4.1.**) et (**II.1.4.2.**). En contact avec des vapeurs du gaz cible, la résistance de la couche sensible déposée en surface change de manière proportionnelle à la quantité du gaz présente dans le milieu ;
- Un boîtier pour circuits électriques (**06**) : Il regroupe l'ensemble des composants en un seul dispositif de détection, tout en maintenant l'unité de détection en contact direct avec l'air environnant.

Le système ainsi conçu, et grâce aux fonctionnalités du testeur **UM25C**, permet de stocker les mesures effectuées, dans un fichier de données type **Excel**, **csv** ou **txt**. Il permet également de fournir une représentation graphique des résultats en temps réel, soit directement sur l'écran d'affichage du testeur **USB** soit sur l'écran d'un ordinateur ou d'un smartphone préalablement relié à l'**UM25C** via **Bluetooth**.

La récupération des résultats sur un terminal, ordinateur ou smartphone peut être effectuée moyennant le logiciel de contrôle **UM25C PC**, qui ne prend en charge que les appareils dotés d'un système d'exploitation **Windows** (Version **Windows 7** ou plus), ou **Android** (Version **Android 5.0** ou plus).

### II.1.6. Mise en place d'un dispositif d'étude des performances du senseur de gaz élaboré vis-à-vis la détection des vapeurs de malathion

Afin d'examiner les performances de détection du senseur de gaz élaboré, le dispositif expérimental illustré sur la **Figure II.17** est mis en place.



**Figure II.17 :** Dispositif expérimental élaboré pour l'étude des performances de détection. (a) : Photo du dispositif, (b) : Photo de la cellule de mesure.

Le **Figure II.18** montre une représentation schématique détaillée du dispositif expérimental mis en place pour étudier les performances de détection du senseur de gaz élaboré.





d'évacuation, situé en bas de la cellule, tous les deux, hermétiquement fermés moyennant des couvercles en **PTFE/Silicone (Figure II.17.b)**.

L'unité de détection est reliée au testeur **USB**, moyennant le câble **USB** mâle à deux pins, à travers le couvercle de la cellule de mesure. Le système est alimenté à 5 Vcc à travers l'**UM25C** qui enregistre les variations du courant et du potentiel occasionnées par l'injection du gaz cible. Les données sont récupérées sur une tablette, préalablement connectée au testeur **USB** via **Bluetooth**. Ils sont ensuite traités et représentés sous formes graphiques moyennant le logiciel de traitement et d'analyse de données scientifique **Origine (Figure II.18)**.

### II.1.7. Tests de performance effectués

L'étude des performances de détection du senseur de gaz mis en place a porté sur deux échantillons de couches sensibles à base de **CNTs** bruts, fonctionnalisés avec le bromure de 1,3-dibutylimidazolium **[BBIm][Br]** via un processus de fonctionnalisation non covalente, en considérant des pourcentages massiques en **CNTs** de 0.5 % et 0.8 %, notés respectivement 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br].

Les couches sensibles à base de **CNTs-COOH** fonctionnalisés avec le **[BBIm][Br]** via un processus de fonctionnalisation non-covalente, noté 0.5-CNTs-COOH-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-COOH-[BBIm][Br] sont écartées de cette étude en raison de l'ampleur des erreurs de mesure enregistrés, qui représentent environ 25 % de la valeur initiale du courant.

La couche sensible à base de **CNTs** fonctionnalisés avec le bromure de 1,3-aminopropyl-butylimidazolium via un processus de fonctionnalisation covalente, noté CNTs-[APBIm][Br] est également écartée de cette étude puisqu'aucune réponse n'a été enregistré par le testeur **UM25C**, suite à son examen préliminaire à vide. Le mode de dépôt adopté n'a probablement pas permis d'obtenir des couches continues, ce qui n'a pas permis le passage du courant à travers l'unité de détection et donc aucune réponse n'est enregistrée.

L'étude des performances est effectuée à température ambiante et a porté sur quatre tests, soit ; l'estimation de la limite de détection, les tests de réponse, les tests de sensibilité et les tests de reproductibilité et de réversibilité. Un seul gaz cible est étudié, il s'agit des vapeurs du malathion, un gaz organophosphoré, appartenant à la famille des pesticides et considéré comme simulant du gaz neurotoxique **VX**. Les principales propriétés du gaz cible étudié sont données en **Annexe VIII**.



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE I : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE.



Différentes concentrations du gaz cible, comprises entre 15 et 400 ppm sont examinées. Les prélèvements sont effectués à partir de vials de 4 ml, préalablement remplis de 3 ml de malathion, est étuvées pendant 3 h à 40 °C. Une seringue étanche aux gaz, provenant de chez **VWR**, ayant une capacité de 100 µl, et une résolution de 2 µl, est utilisée pour réaliser les prélèvements.

Pour chaque couche sensible et avant chaque injection du gaz cible, l'unité de détection est mise au four pendant 1 h à 40 °C, pour éliminer les vapeurs d'eau et de malathion, éventuellement retenues par sa couche sensible (Régénération des couches sensibles), elle est ensuite laissée refroidir, sous flux de gaz inerte (N<sub>2</sub>), pendant 30 min à l'intérieure de la cellule de mesure. En parallèle, la cellule de mesure est également débarrassée des éventuelles vapeurs de malathion résiduelles, qu'elle peut avoir emmagasiné, en l'exposant à un flux continue de gaz inerte, soit l'azote, pendant 1 h.

Toute le long des tests des performances, la tension (**U**) et le courant (**I**) consommés par chacune des couches sensibles, ainsi que leur résistance équivalente (**R**) et la température de travail sont affichés sur l'écran du testeur **UM25C**. La tension et le courant consommés sont enregistrés à travers le logiciel **UM25C PC**, sur une tablette préalablement reliée à l'**UM25C** via une connexion **Bluetooth**.

Le calcul de la résistance initiale des couches sensibles (**R<sub>0</sub>**) et de la variation relative de sa valeur (**ΔR/R<sub>0</sub>**) à l'instant (**t**), sont effectués suivant les relations ci-dessous :

$$R_0 = \frac{U_0}{I_0} \dots \dots \dots \text{(Equation II. 1)}$$

$$\Delta R/R_0 = \frac{(U/I) - R_0}{R_0} \dots \dots \dots \text{(Equation II. 2)}$$

Sachant que :

- **R<sub>0</sub>**, **U<sub>0</sub>** et **I<sub>0</sub>** représentent, respectivement, la résistance équivalent de la couche sensible examinée, sa tension et son courant consommés, avant l'injection du gaz cible ;
- **R**, **U** et **I** représentent, respectivement, la résistance équivalent de la couche sensible examinée, sa tension et son courant consommés, à l'instant (**t**).

Le tracé des courbes de réponse (**ΔR/R<sub>0</sub> = f(t)**) et des courbes illustrant la réponse relative correspondant à la stabilisation des courbes de réponse noté (**ΔR/R<sub>0</sub>)<sub>Max</sub>** en fonction de la concentration du gaz cible injecté (**C<sub>Malathion</sub>**), soit les courbes (**(ΔR/R<sub>0</sub>)<sub>Max</sub> = f(C<sub>Malathion</sub>)**),



a permis d'évaluer les performances de détection du senseur de gaz élaborée, via l'estimation de sa limite de détection, ainsi que le calcul de sa sensibilité, son temps de réponse et l'examen de sa réversibilité....

Les erreurs de mesures ( $e_I$ ), ( $e_U$ ) et ( $e_R$ ), correspondantes aux valeurs du courant ( $I$ ), de la tension ( $U$ ) et de la résistance ( $R$ ), respectivement, sont calculées en tenant compte des spécifications techniques de l'USB meter utilisé. En effet, comme signalé en **Annexe VI**, l'UM25C permet de mesurer le potentiel électrique sur un intervalle de mesure allant de [4, 24] V, avec une résolution ( $R_U$ ) de 0.001 et une précision de  $\pm 0.5 \text{ ‰} + 2$  digits. Les erreurs de mesure correspondantes aux valeurs du potentiel enregistrées sont donc calculés conformément à la formule suivante :

$$e_U = 0.5 \text{ ‰} \times U + 2 \times R_U \dots \dots \dots \text{(Equation II. 3)}$$

Conformément à la fiche technique que l'UM25C, donnée en **Annexe VI**, le courant électrique peut être mesuré entre 0 et 5 A, avec une résolution ( $R_I$ ) de 0.0001 et une précision de  $\pm 1 \text{ ‰} + 4$  digits. Les erreurs de mesure correspondantes aux intensités de courant enregistrées sont donc calculées conformément à la formule suivante :

$$e_I = 1 \text{ ‰} \times I + 4 \times R_I \dots \dots \dots \text{(Equation II. 4)}$$

Finalement, les erreurs de mesure correspondantes aux valeurs des résistances enregistrées sont calculées comme suit :

$$R = \frac{U}{I} \Rightarrow \frac{e_R}{R} = \frac{e_U}{U} + \frac{e_I}{I} \dots \dots \dots \text{(Equation II. 5)}$$

**II.1.7.1. Estimation de la limite de détection (LOD)**

Ces tests visent à déterminer, pour chacune des couches sensibles examinées, la plus petite concentration en vapeurs de malathion, induisant une variation perceptible de la résistance du senseur de gaz, dont la valeur correspondant à la réponse du senseur à blanc ( $R_b$ ) augmentée de trois fois son écart type ( $3 \sigma$ ), comme indiqué par l'Équation I.9.

Pour ce faire, en premier lieu, dix tests à blanc sont effectués, en considérant chacune des couches sensibles 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br]. Les courbes de réponse ( $\Delta R/R_0 = f(t)$ ) sont tracées, et les réponses à blancs ( $R_{bi}$ ) sont déterminées.

Les tests à blanc vont permettre de déterminer la réponse correspondante à la limite de détection du senseur de gaz, pour chacune des deux couches sensibles examinées. Par la suite,



nous allons déterminer la réponse  $(\Delta R/R_0)_{Max}$  des deux couches sensibles, sur une période de 30 min, suite à l'injection de 2, 10, 12, 14, 16 et 18  $\mu\text{l}$  de vapeurs de malathion, soit des concentrations volumiques de 15.4, 76.9, 92.3, 107.7, 123.1 et 138.5 ppm, respectivement. La limite de détection est déterminée comme étant la concentration correspondante à une réponse maximale équivalente à  $R_b + 3 \sigma$ .

### II.1.7.2. Tests de réponse

Ces tests visent à élucider le comportement du senseur de gaz en présence de plusieurs concentrations de vapeurs de malathion, et ce, pour chacune des couches sensibles étudiées.

Pour ce faire, nous avons procédé à l'enregistrement de l'évolution de la résistance relative de chaque couche sensible suite à l'injection de 20, 22, 24, 26 et 28  $\mu\text{l}$  de malathion, soit des concentrations volumiques respectives de 153.8, 169.2, 184.6, 200.0 et 215.4 ppm. . Les résultats des mesures sont représentés sous forme de graphs, illustrant la résistance relative  $(\Delta R/R_0)$  de chaque couche sensible en fonction du temps  $(\Delta R/R_0 = f(t))$ , dits courbes de réponse.

Le tracé des courbes de réponse  $(\Delta R/R_0 = f(t))$  a permis de déterminer les temps de réponse ( $t_R$ ) relatifs à chaque concentration du gaz cible et pour chaque unité de détection. En effet, pour chaque couple (Concentration du gaz cible, Unité de détection), le temps de réponse est déterminé graphiquement comme étant le temps nécessaire pour avoir une  $(\Delta R/R_0)$  équivalente à 90 % de la variation relative maximal  $(\Delta R/R_0)_{Max}$  de la résistance du senseur de gaz examiné.

### II.1.7.3. Tests de sensibilité

Ces tests visent à déterminer la sensibilité du senseur de gaz aux vapeurs de malathion, et d'établir une éventuelle corrélation entre la variation relative de sa résistance équivalente et la concertation du gaz cible, et ce, pour chacune des couches sensibles étudiées.

Pour ce faire, nous avons exploiter les courbes de réponse préalablement tracées en (II.1.7.2.) pour déterminer les  $(\Delta R/R_0)_{Max}$  caractéristiques des deux couches sensibles étudiées et des cinq concentrations du gaz cible considérées. En effet, ce sont les valeurs correspondantes aux paliers des courbes  $(\Delta R/R_0 = f(t))$ . Les résultats des mesures sont représentés sous formes de graphiques, illustrant le lien existant entre  $(\Delta R/R_0)_{Max}$  et la concentration du gaz cible injecté  $((\Delta R/R_0)_{Max} = f(C_{Malathion}))$ .



La sensibilité du senseur représente la pente des courbes  $((\Delta R/R_0)_{Max} = f(C_{Malathion}))$ , à l'intérieur de l'intervalle de linéarité.

#### II.1.7.4. Tests de reproductibilité et de réversibilité

Ces tests visent à vérifier la reproductibilité des résultats des tests de réponse ainsi que la réversibilité du senseur de gaz mis en place.

Pour ce faire, nous avons repris les tests de réponses, cinq fois successives, après régénération des couches sensibles à l'étuve et ventilation de la cellule de mesure à l'azote, comme indiqué au paragraphe (II.1.7.).

La désorption totale des vapeurs de malathion, et donc la réversibilité du senseur de gaz élaboré, est repérée par le retour des valeurs des résistances relatives enregistrées à leurs valeurs initiales, précédant l'injection du gaz cible. Par ailleurs, la reproductibilité des résultats est confirmée à travers la comparaison de l'allure des courbes de réponse, issu des cinq cycles d'injection.



## Conclusions

L'objet de ce chapitre, consiste tout d'abord en la synthèse de cinq nanomatériaux sensibles à base de **CNTs** bruts et de **CNTs-COOH**, fonctionnalisés avec deux liquides ioniques fondus à température ambiante de la famille imidazolium. Deux modes de fonctionnalisation sont mis en place, la fonctionnalisation covalente pour le bromure de 1,3-aminopropylbutylimidazolium [APBIm][Br] et la fonctionnalisation non-covalente pour le bromure de 1,3-dibutylimidazolium [BBIIm][Br].

La fonctionnalisation covalente des **CNTs** a porté sur des **CNTs** bruts. Elle est effectuée suivant un processus de chauffage sous reflux en quatre étapes qui comprend la fonctionnalisation acide des **CNTs** dans un bain sulfonitrique 75 : 25 (Conditions opératoires : 80 °C, 700 tr.min<sup>-1</sup>, 8 h), suivie de la fixation du radical libre Cl en présence du SOCl<sub>2</sub> (Conditions opératoires : 70 °C, 700 tr.min<sup>-1</sup>, 24 h), puis la substitution des groupements Cl par des groupements imidazoles (Conditions opératoires : 100 °C, 700 tr.min<sup>-1</sup>, 24 h), et enfin, l'élaboration du nanomatériau **CNTs-IL** noté **CNTs-[APBIm][Br]**, en présence du 1-bromobutane (Conditions opératoires : 80 °C, 700 tr.min<sup>-1</sup>, 24 h).

La fonctionnalisation non-covalente des **CNTs** a porté sur des **CNTs** bruts et des **CNTs-COOH**. Elle est effectuée suivant un processus de sonication sous reflux suivi d'un broyage manuel. En effet, la sonication sous reflux a permis de mettre en place le liquide ionique [BBIIm][Br] suivant un processus de synthèse sans solvant. Le broyage de ce dernier en présence de 0.5 ou de 0.8 % en poids, de **CNTs** bruts ou **CNTs-COOH**, a permis l'obtention de quatre nanomatériaux **CNTs-IL** différents, de type bucky gel, notés : 0.5-CNTs-[BBIIm][Br], 0.8-CNTs-[BBIIm][Br], 0.5-CNTs-COOH-[BBIIm][Br] et 0.8-CNTs-COOH-[BBIIm][Br].

En deuxième lieu, l'unité de détection du senseur de gaz est formée en déposant des couches minces des nanomatériaux élaborés sur des plaques époxy, dotées d'électrodes interdigitées en cuivre, recouvertes d'une fine couche en or. Pour ce faire, les électrodes sont d'abord recouvertes d'une fine couche en or via un processus de pulvérisation cathodique. Le processus de dépôt chimique in-situ est ensuite mis en œuvre pour former les couches sensibles de **CNTs-[APBIm][Br]** alors que les bucky gels sont étalés, à la spatule, sur toute la surface de détection.

Par la suite, le dispositif de détection est mis en place en reliant l'une des unités de détection ainsi élaborée, à un testeur **USB** modèle **UM25C**, qui affiche, toute les secondes, la



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE I : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE.



résistance équivalente des couches sensibles ainsi que le courant et la tension qu'elles consomment. Un premier examen préliminaire à vide a permis d'enregistrer les résistances initiales de l'ensemble des couches sensibles élaborées, exceptée celle à base de CNTs-[APBIm][Br], de plus, les couches sensibles à base du bucky gel CNTs-COOH-[BBIm][Br] ont montré de très faibles réponses avec des erreurs de mesure de l'ordre du 25 %. Ceci justifie l'exclusion des unités de détection à base des nanomatériaux CNTs-[APBIm][Br] et CNTs-COOH-[BBIm][Br] des tests de performances de détection envisagés.

Finalement, un dispositif expérimental et un protocole opératoire sont mis en place pour étudier les performances du senseur de gaz ainsi élaboré, vis-à-vis de la détection d'un gaz organophosphoré particulier, il s'agit des vapeurs du malathion. Le dispositif expérimental d'étude de performance comprend une des unités de détection à base de bucky gel, citées-supra, placée dans une cellule de mesure étanche en verre. La cellule comprend un point d'injection pour l'introduction du gaz cible, et un point d'évacuation qui permet d'évacuer les éventuels résidus du gaz, après chaque test. Les résultats des mesures sont transférés via **Bluetooth** à un terminal, doté d'un logiciel **Origine**, pour le traitement et l'analyse des données.

Par ailleurs, le protocole opératoire mise en place pour l'étude des performances de détection, prend en charge cinq paramètres différents pour chaque couche sensible, à savoir, la limite de détection, le temps de réponse, la sensibilité, la reproductibilité et la réversibilité :

- La limite de détection sera déterminée expérimentalement en examinant le comportement du senseur de gaz à la recherche de la plus petite variation perceptible de sa résistance, suite à son exposition à des teneurs progressives de vapeurs de malathion allant de 15.4 à 138.5 ppm ;
- Les temps de réponses seront déterminés graphiquement, à travers le tracé des courbes de réponse pour cinq concentrations différentes du gaz cible ( $C_{\text{Malathion}}$ ), comprises entre 150 et 250 ppm. Il s'agit du temps correspondant à une variation relative de la résistance  $(\Delta R/R_0)$  équivalente à 90 % de l'amplitude maximale  $(\Delta R/R_0)_{\text{Max}}$  ;
- La sensibilité du senseur à la détection des vapeurs du malathion, sera déterminée en représentant graphiquement l'amplitude maximale  $(\Delta R/R_0)_{\text{Max}}$  de la réponse du senseur de gaz en fonction de la concentration du gaz cible l'ayant induite ;
- La reproductibilité des résultats et la réversibilité du senseur seront examinées, en considérant cinq cycles de détection et cinq concentrations différentes du gaz cible, comprises entre 150 et 250 ppm.



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE I : STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE.

---



Dans le chapitre suivant, nous enchaînons avec les résultats des différents tests de effectués pour la caractérisation des nanomatériaux élaborés et l'étude des performances de détection du senseur de gaz mis en place.

CHAPITRE II.2

# RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS



## II.2. Résultats des caractérisations

Afin de s'assurer de l'identité et des propriétés des nanomatériaux et du liquide ionique élaborés, l'ensemble des tests de caractérisations suivants sont effectués, conformément au **Tableau II.4** :

- Mesure de la densité ;
- Caractérisations spectrales via la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**), la spectroscopie **Raman** et la microfluorescence de rayons **X** (**μXRF**) ;
- Caractérisation structurelle via la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (**NMR**) unidimensionnelle (**1D-NMR**), du proton (**<sup>1</sup>H-NMR**), du carbone (**<sup>13</sup>C-NMR**) et de l'azote (**<sup>15</sup>N-NMR**) et la **NMR** bidimensionnelle (**2D-NMR**) englobant la spectroscopie de corrélation **<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H** notée (**<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY**), les spectroscopies de corrélations hétéronucléaires à simple quantum **<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C** et **<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N**, notées respectivement (**<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC**) et (**<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HSQC**) ainsi que les spectroscopies de corrélations hétéronucléaires à multiples liaisons **<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C** et **<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N**, notées respectivement (**<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC**) et (**<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMBC**) ;
- Caractérisations thermiques via la calorimétrie différentielle à balayage (**DSC**) et l'analyse thermogravimétrique (**TGA**) ;
- Caractérisations morphologiques via des observations au microscope électronique à balayage (**MEB**) et à transmission (**MET**).

**Tableau II.4** : Tests de caractérisations réalisés pour l'identification des nanomatériaux et du liquide ionique élaborés.

Caractérisation		Produit	Poudre CNTs-IL	Liquide ionique	Bucky gels CNTs-IL	
			CNTs- [APBIm][Br]	[BBIm][Br]	CNTs- [BBIm][Br]	CNTs-COOH- [BBIm][Br]
Densité				×		
Spectrale	FTIR		×	×	×	×
	Raman		×	×	×	×
	μXRF			×		



**Tableau II.4** (Suite) : Tests de caractérisations réalisés pour l'identification des nanomatériaux et du liquide ionique élaborés.

Produit		Poudre CNTs–IL	Liquide ionique	Bucky gels CNTs–IL	
		CNTs– [APBIm][Br]	[BBIm][Br]	CNTs– [BBIm][Br]	CNTs–COOH– [BBIm][Br]
Caractérisation					
Structurelle	1D–NMR		$^1\text{H}$ –NMR, $^{13}\text{C}$ –NMR et $^{15}\text{N}$ –NMR		
	2D–NMR		$^1\text{H}$ – $^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$ HSQC, $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$ HMBC, $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$ HMBC		
Thermique	TGA		×		
	DSC		×		
Morphologique	MEB	×		×	×
	MET			×	×

### II.2.1. Caractérisation de la poudre CNTs–[APBIm][Br]

#### II.2.1.1. Caractérisations spectrales

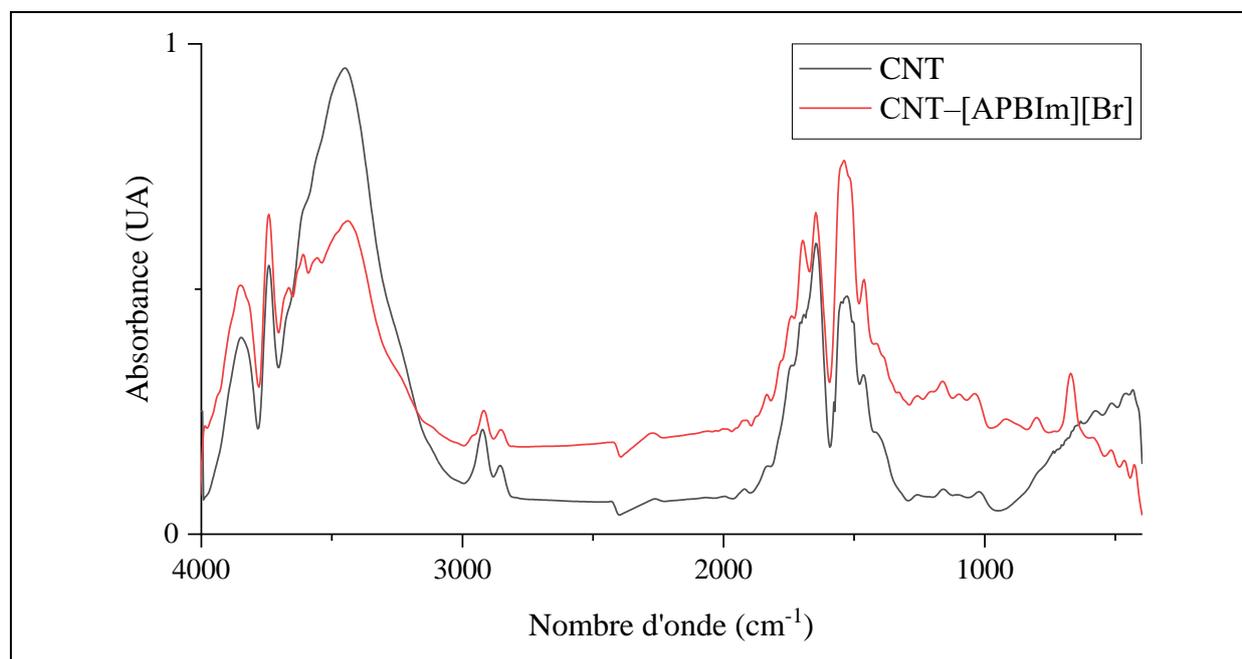
##### II.2.1.1.1. Caractérisation FTIR

Toutes les caractérisations spectrales **FTIR** sont effectuées au niveau du département Examen véhicule de l'**INCC–GN**, au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque **Thermo Fisher Scientific**, modèle **Nicolet 6700**, en mode absorbance avec un balayage spectral allant de 3999.7036 à 401.1274  $\text{cm}^{-1}$  et une résolution de 8.000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les caractérisations **FTIR** de deux échantillons de **CNTs** bruts et fonctionnalisés CNTs–[APBIm][Br] sont effectués dans le but d'obtenir une analyse qualitative des groupements fonctionnels les constituant, et ainsi mettre en évidence la fonctionnalisation covalente des **CNTs** avec le liquide ionique [APBIm][Br]. Pour ce faire, deux pastilles KBr de 200 mg contenant des

traces de **CNTs** ou **CNTs**–[APBIm][Br] sont préparées et analysées. Les spectres d'absorption infrarouges (**IR**) obtenus sont illustrés sur la **Figure II.19**.

Le spectre **IR** des **CNTs**–[APBIm][Br] montre des bandes d'absorption dans la région 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations d'élongation (O–H) et (N–H) [201]. À environ 2856 et 2924  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent, sur les spectres **IR** des deux échantillons, les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des groupements (–CH<sub>2</sub>) et (–CH<sub>3</sub>), respectivement. L'intensité de ces pics augmente avec la fonctionnalisation, suite au greffage des chaînes aliphatiques du [APBIm][Br] sur la paroi latérale des **CNTs** [202-204].



**Figure II.19** : Spectres d'absorption **IR** de **CNTs** bruts et fonctionnalisés **CNTs**–[APBIm][Br].

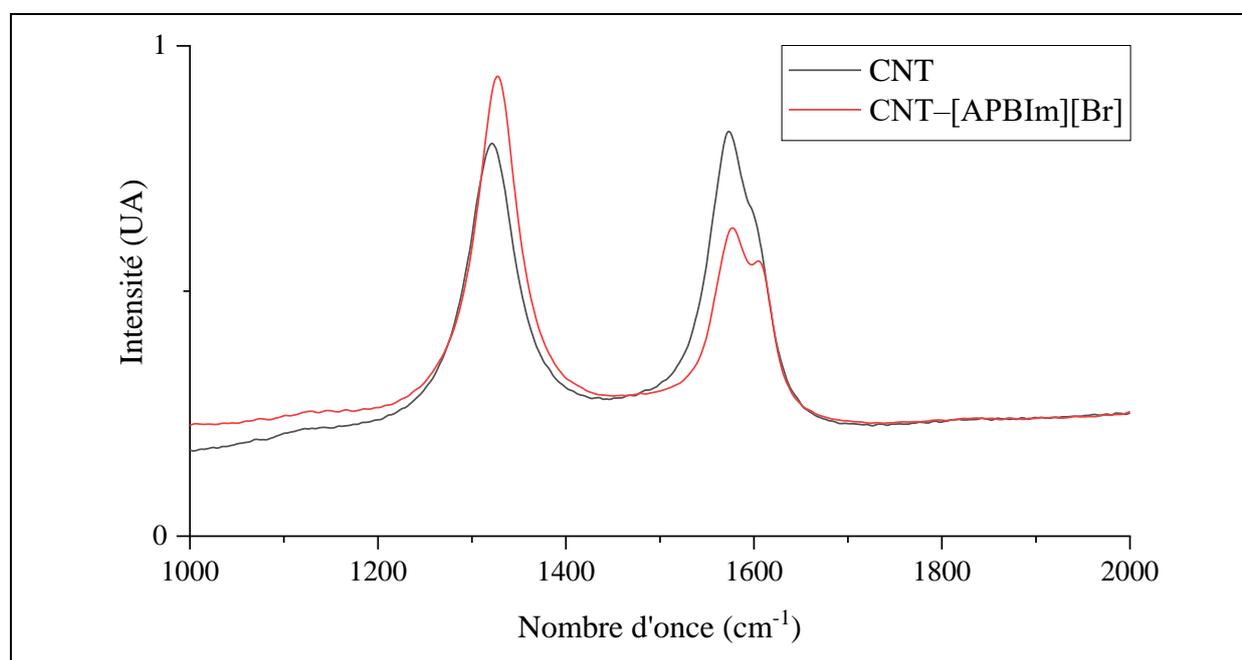
En comparant les spectres **FTIR** des **CNTs** bruts et fonctionnalisés, la présence du groupement imidazole dans les **CNTs** traités est confirmée par l'apparition de bandes d'absorption supplémentaires sur le spectre d'absorption **IR** de ces derniers, attribuées aux vibrations caractéristiques du noyau imidazole. En effet, la bande d'absorption **IR** à 1465.6  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux élongations (C=C) et (C=N) du noyau imidazole [204]. La bande d'absorption à 1554.3  $\text{cm}^{-1}$  est liée à l'élongation du noyau imidazole [203]. De plus, les pics à 1160.9 et 674.97  $\text{cm}^{-1}$  sont associés aux élongations (CH<sub>2</sub>–N) et (C–N) du [APBIm][Br] [201, 203], respectivement.

Par ailleurs, le greffage covalent du [APBIm][Br] à la surface des **CNTs**, via des liaisons amides, est bien mis en évidence par l'accroissement de l'intensité de la bande **IR** apparaissant aux alentours de 1644  $\text{cm}^{-1}$ , qui caractérise l'élongation des liaisons (C=O) à la

surface des **CNTs** bruts ainsi que l'élongation des liaisons (C=O) et (-NH-CO) dans les CNTs-[APBIm][Br] [201, 204].

### II.2.1.1.2. Caractérisation Raman

Les caractérisations **Raman** des **CNTs** bruts et fonctionnalisés CNTs-[APBIm][Br] sont réalisées au niveau du département Microtraces de l'**INCC-GN**, au moyen d'un spectromètre **Raman**, de marque **HORIBA Jobin Yvon**, modèle **LabRam**, fonctionnant à température ambiante et utilisant un laser He-Ne de 633 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure II.20**.



**Figure II.20** : Spectres **Raman** de **CNTs** bruts et fonctionnalisés CNTs-[APBIm][Br].

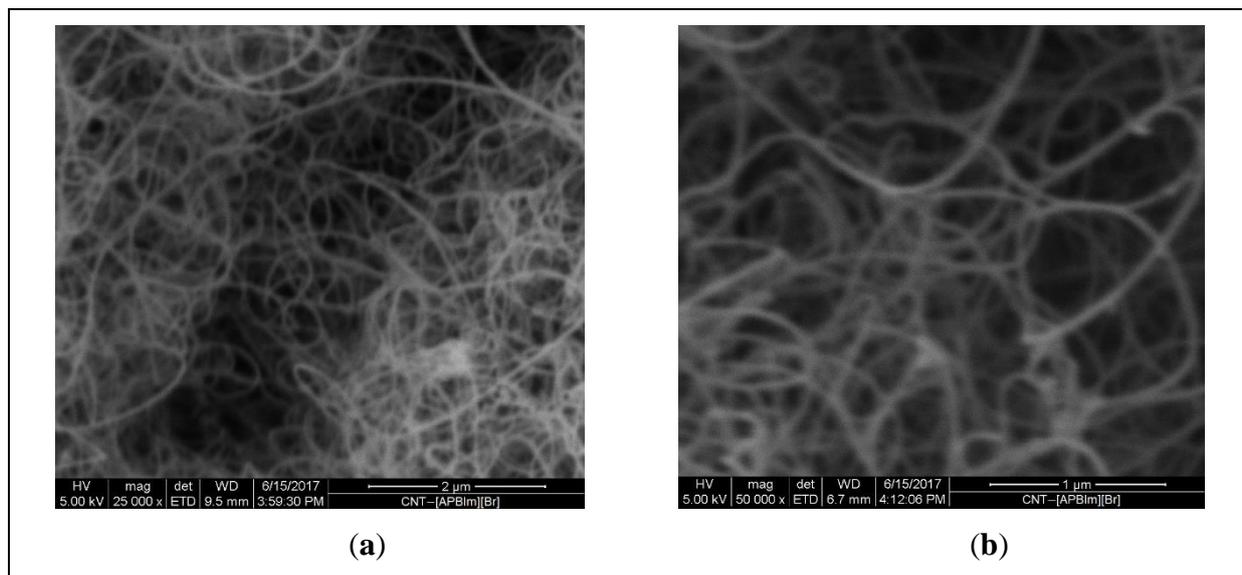
Sur les spectres **Raman** des deux échantillons de **CNTs** analysés, apparaissent clairement les bandes **G** et **D** représentatives des modes Graphite et Diamant, aux alentours de 1580 et 1330  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. La bande **G**, due à l'élongation des liaisons (C-C) dans des directions tangentielles au nanotube, correspond au signal  $\text{sp}^2$  dans le réseau de carbone conjugué. La bande **D**, correspond aux carbones  $\text{sp}^3$  présents dans la structure de carbones  $\text{sp}^2$  des feuillets de graphène. Elle caractérise les défauts de surface aux extrémités des tubes ainsi que les impuretés, hétéroatomes et matériaux carbonés amorphes entretenant dans la structure des **CNTs** [202, 205-207].

À travers une étude comparative des spectres **Raman** des **NCTs** et **NCTs**-[APBIm][Br], portant sur l'intensité des bandes **D** (**I<sub>D</sub>**) et **G** (**I<sub>G</sub>**), leurs positions spectrales et le

rapport de surface ( $I_D/I_G$ ), la fonctionnalisation covalente des **CNTs** avec l'**IL** est mise en évidence. En effet, les spectres **Raman** enregistrés, montrent une nette amélioration de l'intensité de la bande **D** associée à une chute considérable de l'intensité de la bande **G**, ce qui ramène le rapport  $I_D/I_G$  de 1.17 à 1.49. Ceci peut être attribué à l'augmentation du nombre d'atomes de carbone  $sp^3$  formés sur les **CNTs** suite au greffage chimique du **IL** à leur surface [109, 202, 207]. Par ailleurs, la **Figure II.20** montre un léger décalage des bandes **D** et **G** vers des valeurs inférieures, soit de 1332 à 1327  $cm^{-1}$  pour la bande **D** et de 1587 à 1577  $cm^{-1}$  pour la bande **G**. Ceci confirme l'établissement de liens chimiques entre les **CNTs** et le liquide ionique [APBIm][Br] lors de la fonctionnalisation [202, 207].

### II.2.1.2. Caractérisation morphologique MEB

Les caractérisations morphologiques au **MEB** des **CNTs** fonctionnalisés **CNTs**–[APBIm][Br] sont effectuées au niveau du département Balistique de l'**INCC**–**GN**, au moyen d'un microscope électronique à balayage de marque **FEI**, modèle **Quanta 600**, en utilisant le détecteur des électrons secondaires **ETD**.



**Figure II.21** : Micrographies **MEB** des **CNTs**–[APBIm][Br]. (a) Grossissement de 25.000, (b) : Grossissement de 50.000.

Des micrographies des nanotubes de carbone fonctionnalisés **CNTs**–[APBIm][Br], obtenues à 5,00 kV avec des résolutions de 1 et 2  $\mu m$  et des grossissements respectifs de 25.000 et 50.000 sont illustrées sur la **Figure II.21**.



Les images **MEB** obtenues, montrent une bonne dispersion des CNTs–[APBIm][Br] et mettent en évidence la préservation de la morphologie nano-tubulaire des CNTs après leur fonctionnalisation covalente avec le liquide ionique [APBIm][Br].

## II.2.2. Résultats des caractérisations du liquide ionique [BBIm][Br]

### II.2.2.1. Mesure de la densité

La densité du liquide ionique préparé [BBIm][Br] est mesurée à 25.4 °C, moyennant un pycnomètre de Gay-Lussac de 49.863 ml et une balance, de marque **Denver Instrument**, modèle **SI-234** ayant une précision de 0.0001 g, conformément au protocole opératoire rapporté par C.P. Fredlake et al. [208].

Les échantillons de [BBIm][Br] examinés, sont préalablement séchés à 70 °C pendant 48 h, puis scellées et stockées dans un dessiccateur. Les mesures de densité sont répétées cinq fois successives, et la valeur retenue ( $d_{IL}$ ) est définie comme étant la moyenne des cinq (05) résultats obtenus ( $d_{IL}(i)$ ).

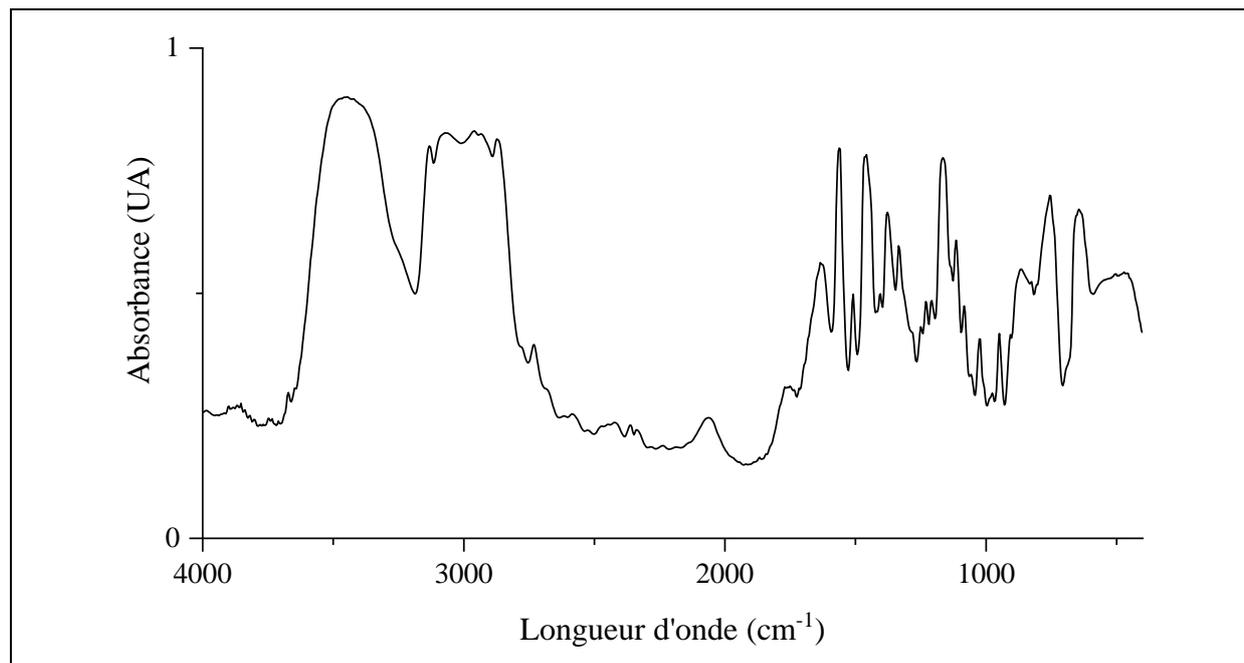
Le [BBIm][Br] ainsi préparé s'est avérée plus dense que l'eau. Sa densité est estimée à 1.18 g.cm<sup>-1</sup>, mesurée à température ambiante de 25.4 °C.

### II.2.2.2. Caractérisations spectrales

#### II.2.2.2.1. Caractérisation FTIR

La spectroscopie **FTIR** constitue un outil simple, non destructif et reproductible qui nécessite peu d'échantillon et qui offre de précieuses informations fonctionnelles sur la nature des groupements chimiques disponibles dans les produits de synthèse, c'est pourquoi il s'agit du premier test de caractérisation chimique auquel le liquide ionique synthétisé est soumis.

Une gouttelette du liquide ionique [BBIm][Br] préalablement élaboré est prise en sandwich entre deux pastilles KBr. L'ensemble est introduit dans le spectromètre **FTIR** pour analyse. Le spectre d'absorption **IR** enregistré est illustré sur la figure (**Figure II.22**).



**Figure II.22** : Spectres d'absorption **IR** du liquide ionique **[BBIIm][Br]**.

À partir du spectre illustré sur la **Figure II.22**, la liste des bandes d'absorption **IR** caractéristiques du **[BBIIm][Br]** synthétisé et leurs affectations fonctionnelles est établie et présentée dans le **Tableau II.5**.

**Tableau II.5** : Liste des bandes d'absorption **IR** observées pour le **[BBIIm][Br]** synthétisé et leurs affectations fonctionnelles.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Affectations fonctionnelles	Références
<b>644</b>	Noyau imidazole [ $\delta^{op}(\text{NC}(\text{H})\text{N})$ ], $\delta^{op}(\text{N})\text{CH}_2$ ), $\nu(\text{N})\text{CH}_2$ .	[209, 210].
<b>755</b>	Noyau imidazole [ $\delta_s(\text{HCCH})$ ], $\omega(\text{C-H})$ .	[209, 211-214].
<b>825</b>	Noyau imidazole [ $\delta(\text{NC}(\text{H})\text{N})$ , $\delta(\text{CCH})$ ], $\omega(\text{CH}_2)$ , $\omega(\text{CH})$ .	[215].
<b>863</b>	$\omega(\text{C-H})$ , $\rho_{as}(\text{CH}_2)$ .	[211, 215].
<b>948</b>	Noyau imidazole $\delta_{as}^{ip}$ , $\nu(\text{CC})$ .	[209, 210].
<b>975</b>	Noyau imidazole $\delta_{as}^{ip}$ , $\nu_{as}(\text{CC})$ .	[209, 210].
<b>1025</b>	Noyau imidazole $\delta_s^{ip}$ , $\nu(\text{CC})$ , $\nu(\text{N})\text{CH}_2$ .	[209-211, 214].
<b>1056</b>	Noyau imidazole $\nu_{as}^{ip}$ , $\nu(\text{CC})$ , $\rho(\text{CH}_3)$ .	[209, 211, 212, 215].
<b>1083</b>	Noyau imidazole $\nu_s^{ip}$ , $\nu(\text{CC})$ , $\rho(\text{N-C})$ .	[209, 211, 212, 215, 216].



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS



**Tableau II.5** (Suite) : Liste des bandes d'absorption **IR** observées pour le [BBIm][Br] synthétisé et leurs affectations fonctionnelles.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Affectations fonctionnelles	Références
1114	Noyau imidazole [ $\delta_s(\text{HCCH})$ ], $\nu(\text{CC})$ , $\rho(\text{CH})$ .	[209, 211, 212, 214, 215].
1164	Noyau imidazole [ $\nu_{\text{as}}^{\text{ip}}$ , $\rho(\text{CH})$ ], $\nu(\text{N})\text{CH}_2$ , $\nu(\text{CC})$ , $\nu(\text{N-But})$ .	[210-212, 214, 216].
1207	Noyau imidazole $\nu_s$ , $\nu(\text{CN})$ , $\nu(\text{CH}_2\text{N})$ .	[209, 214].
1230	Noyau imidazole [ $\rho(\text{CH})$ ], $\nu(\text{N})\text{CH}_2$ , $\nu(\text{C-N})$ .	[209-211].
1249	Noyau imidazole [ $\nu_{\text{as}}^{\text{ip}}$ , $\rho(\text{CH})$ ], $\nu(\text{N})\text{CH}_2$ , $\nu(\text{Butyl})$ .	[210, 211].
1334	Noyau imidazole $\nu_{\text{as}}^{\text{ip}}$ , $\nu(\text{N})\text{CH}_2$ , $\nu(\text{CC})$ .	[210-212, 214, 215].
1376	$\delta_s(\text{CH}_3)$ , $\nu_{\text{as}}(\text{CH(N)CH})$ .	[198, 210, 217].
1403	Noyau imidazole [ $\nu$ , $\nu(\text{C-N})$ , $\nu(\text{C=N})$ ], $\rho(\text{N})\text{CH}$ , $\nu(\text{N})\text{CH}_2$ , $\delta(\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CH})$ .	[209, 210].
1457	$\delta(\text{CH}_2)$ , $\delta_{\text{as}}(\text{CCH})$ , $\delta_{\text{as}}(\text{HCH})$ , $\delta_{\text{as}}(\text{Terminal}(\text{CH}_3\text{HCH}))$ .	[198, 209-212, 214, 215].
1508	Noyau imidazole $\nu_{\text{as}}^{\text{ip}}$ , $\nu(\text{N})\text{CH}_2$ .	[209, 218].
1562	Noyau imidazole [ $\nu(\text{C=N})$ , $\rho(\text{CH})$ ].	[209-211, 215].
1635	$\nu(\text{C=C})$ .	[198, 211, 216].
2873	$\nu(\text{CH})$ , $\nu(\text{CH}_2)$ .	[210, 211, 215, 216].
2958	$\nu(\text{CH})$ , $\nu(\text{CH}_3)$ , $\nu_{\text{as}}(\text{Terminal}(\text{CH}_3\text{HCH}))$ .	[198, 212, 216, 217].
3070	Noyau imidazole [ $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ ].	[209, 211, 214-217].
3131	Noyau imidazole [ $\nu(\text{NC(H)NCH})$ , $\nu_s(\text{CH})$ ].	[198, 210-212, 214, 215, 217].

**Notations :** ( $\nu$ ) Elongation, ( $\delta$ ) Déformation, ( $\rho$ ) Rotation plane, ( $\omega$ ) Balancement, ( $\text{op}$ ) Hors plan), ( $\text{ip}$ ) Dans le plan, ( $s$ ) Symétrique, ( $\text{as}$ ) Anti-symétrique.

La **Figure II.22** montre diverses bandes vibrationnelles typiques des liquides ioniques à base d'imidazolium. En effet, les principales bandes d'absorption **IR** caractéristiques de l'anneau imidazole sont observées aux alentours de 1083, 1562, 1635, 3070 et 3131 cm<sup>-1</sup>, et elles



correspondent, à la déformation dans le plan des liaisons (C–N) [215, 216] et à l'élongation des liaisons (C=N) [210, 211], (C=C) [198, 211, 216], (C–H) [209, 211, 214-217] et (=C H) [198, 210, 214, 215, 217], respectivement.

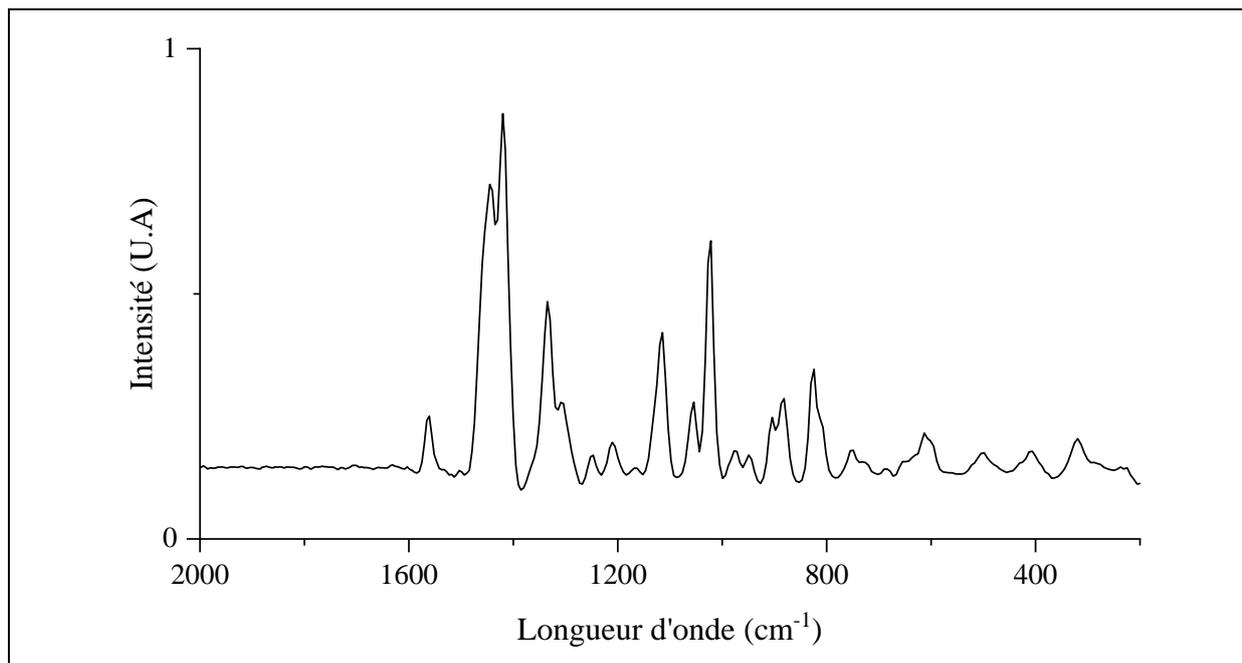
Par ailleurs, les principales bandes d'absorption **IR** caractéristiques de la chaîne butylique apparaissent clairement sur le spectre **IR** de la **Figure II.22**. En effet, les déformations typiques des groupements (CH<sub>3</sub>) et (CH<sub>2</sub>) sont observées à 1376 cm<sup>-1</sup> [198, 217] et à 1457 cm<sup>-1</sup> [198, 209-211, 214, 215], respectivement et l'élongation des liaisons (C–H) est enregistrée à 2873 et 2958 cm<sup>-1</sup> [198, 216].

Le spectre de la **Figure II.22** fait également apparaître des pics d'absorption **IR** aux alentours de 644 et 1025 cm<sup>-1</sup> [209, 210], 1164 cm<sup>-1</sup> [210-212, 214, 215] et 1508 cm<sup>-1</sup> [218], caractéristiques des modes d'élongation des groupements (CH<sub>2</sub>(N)), reliant la chaîne butyle au noyau imidazole. De plus, il montre l'absence de la bande **IR** caractéristique de l'élongation de la liaison (C–Br) ce qui affirme la formation du liquide ionique [BBIm][Br], dans lequel le Brome existe à l'état libre sans aucune connexion covalente avec le cation [219].

#### II.2.2.2.2. Caractérisation Raman

La caractérisation **Raman** du liquide ionique [BBIm][Br], est réalisée au niveau du département Incendie et explosions de l'**INCC–GN**, au moyen d'un spectromètre **Raman**, de marque **Rigaku**, modèle **Progeny ResQ 1064**, fonctionnant à température ambiante et utilisant un laser de 1064 nm.

La spectroscopie **Raman** est effectuée dans le but de mieux élucider la structure du [BBIm][Br] et de consolider les résultats des caractérisations **FTIR**. Le résultat obtenu est illustré sur la **Figure II.23**.



**Figure II.23** : Spectres **Raman** du liquide ionique [BBIIm][Br].

L'exploitation du spectre de la **Figure II.23** a permis d'établir une liste des principales bandes **Raman** enregistrées pour le [BBIIm][Br] synthétisé ainsi que leurs attributions fonctionnelles, comme illustré dans le **Tableau II.6**.

**Tableau II.6** : Liste des bandes **Raman** observées pour le [BBIIm][Br] synthétisé et leurs affectations fonctionnelles.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Affectations fonctionnelles	Références
224	$\omega(\text{N-C})$ , $\tau(\text{N-C})$ , $\rho(\text{CH}_2)$ .	[209, 211, 214].
237	$\omega(\text{N-C})$ .	[211, 214].
319	$\delta((\text{N})\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{CN})$ , $\nu(\text{CC})$ .	[209, 211, 215, 220].
406	$\delta((\text{N})\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CH}_3)$ .	[211, 214, 220, 221].
498	$\delta((\text{N})\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CH}_3)$ .	[222].
613	Noyau imidazole $\delta_s^{\text{ip}}$ , $\nu((\text{N})\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CC})$ .	[209, 212, 220].
684	Noyau imidazole $\delta_{\text{as}}^{\text{ip}}$ , $\nu((\text{N})\text{CH}_2)$ .	[211, 212, 214, 220-222].
731	Noyau imidazole [ $\delta_s(\text{HCCH})$ ], $\nu((\text{N})\text{CH}_2)$ .	[220].
748	Noyau imidazole [ $\delta(\text{C=C-H})$ ], ( $\delta(\text{HCCH})$ ), $\nu((\text{N})\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CC})$ .	[209, 212, 220].



**II. PARTIE EXPÉRIMENTALE**  
**CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS**



**Tableau II.6** (Suite) : Liste des bandes **Raman** observées pour le [BBIm][Br] synthétisé et leurs affectations fonctionnelles.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Affectations fonctionnelles	Références
824	Noyau imidazole [ $\delta$ (HCCH), $\delta^{op}$ (NC(H)N)].	[209, 220].
881	$\rho$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (NC(H)N), $\delta$ (CCH), chaîne butylique [ $\nu_s$ (CCC)].	[209, 211, 214, 220].
904	Chaîne butylique [ $\nu_s$ (CCC)].	[220].
949	Noyau imidazole [ $\delta_s^{ip}$ , $\nu_{as}^{ip}$ ], $\nu$ (CC).	[220-222].
977	Noyau imidazole $\delta_{as}^{ip}$ , $\nu$ (CC).	[212, 215].
1021	Noyau imidazole $\delta_s^{ip}$ , $\nu$ ((N)CH <sub>2</sub> ), $\nu$ (C–C), $\delta$ (CC), $\rho$ (C–H).	[209, 211, 212, 214, 215, 220, 222].
1054	Noyau imidazole [ $\nu_{as}^{ip}$ (CN)], chaîne butylique [ $\nu$ (CC)].	[211, 214, 215, 220, 221].
1114	Noyau imidazole [ $\nu_s^{ip}$ , $\delta_s$ (HCCH)], $\nu$ (CC), $\delta$ (CH), $\rho^{op}$ (CH <sub>3</sub> ).	[67, 211, 214, 215].
1167	Noyau imidazole $\nu_{as}$ , $\nu$ ((N)CH <sub>2</sub> ), $\rho$ (CH).	[209, 211, 215, 222].
1210	$\delta^{op}$ (CH), $\rho$ (CH <sub>2</sub> ), $\nu$ CC).	[215, 222].
1247	$\nu$ (CC).	[222].
1309	Noyau imidazole [ $\rho$ (CH)], $\tau$ (CH <sub>2</sub> ).	[211, 214, 215].
1334	Noyau imidazole [ $\nu_s^{ip}$ , $\nu$ (C–N), $\nu$ (C=N)], $\nu$ ((N)CH <sub>2</sub> ), $\nu$ (CC), $\delta$ (CH <sub>3</sub> ).	[209, 211, 213-215, 220, 221].
1420	Noyau imidazole $\nu_{as}^{ip}$ , $\nu$ ((N)CH <sub>2</sub> ), $\nu$ (CC), chaîne butylique [ $\delta_s$ (HCH)].	[211, 212, 215, 220-222].
1444	Noyau imidazole $\nu_s^{ip}$ , chaîne butylique [ $\delta_s$ (HCH)].	[211, 214, 220].
1560	Noyau imidazole [ $\nu_s^{ip}$ , $\nu$ (C=N)], $\nu$ ((N)CH <sub>2</sub> ).	[209, 211, 212, 214, 220-222].

**Notations :** ( $\nu$ ) Elongation, ( $\delta$ ) Déformation, ( $\rho$ ) Rotation plane, ( $\omega$ ) Balancement, (**op**) Hors plan), (**ip**) Dans le plan, (**s**) Symétrique, (**as**) Anti-symétrique.



La région spectrale comprise entre 700 et 300  $\text{cm}^{-1}$  englobe plusieurs pics **Raman**, essentiellement dus aux vibrations de déformations et d'élongation des groupements ( $\text{CH}_2(\text{N})$ ), observés à 319, 406, 498  $\text{cm}^{-1}$  [211, 214, 215, 220-222] et à 613 et 684  $\text{cm}^{-1}$  [211, 212, 214, 220-222], respectivement.

Les bandes enregistrées à 731, 748 et 824  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la déformation (HCCH) du noyau imidazole, à la déformation (CC) ainsi qu'aux élongations ((N) $\text{CH}_2$ ), (NC(H)N), (C=C-H) [209, 212, 220]. Les bandes d'absorption typiques des divers modes de vibration de la chaîne butyle apparaissent à 881 et 904  $\text{cm}^{-1}$  [209, 211, 214, 220].

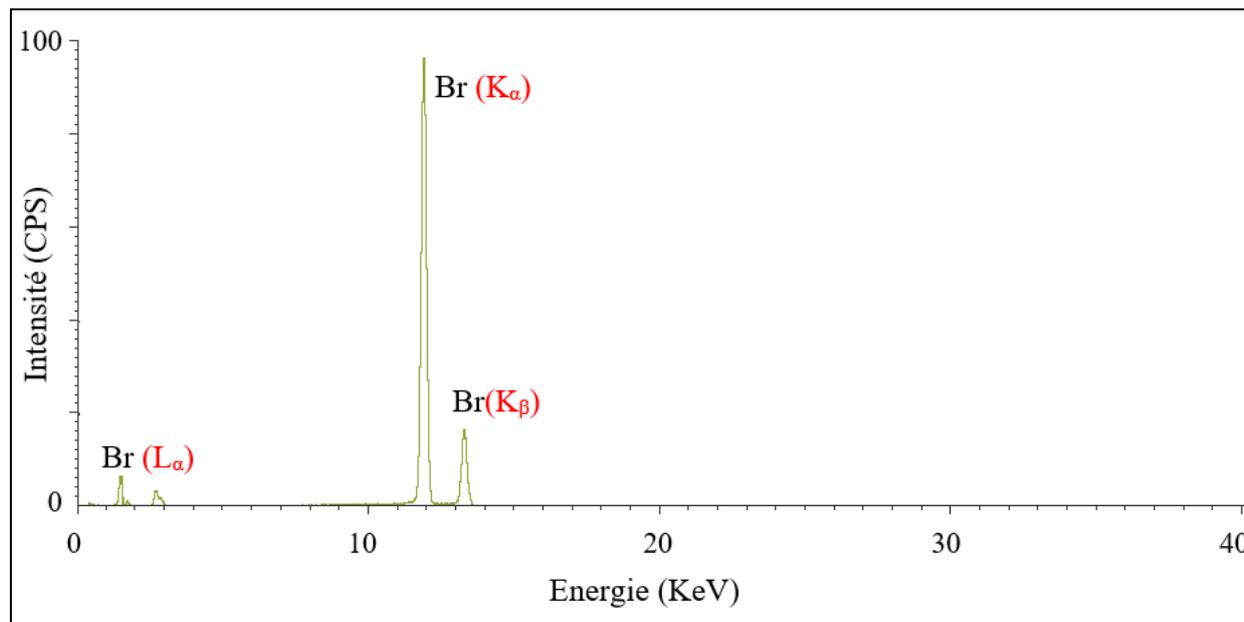
Dans la région spectrale allant de 1021 à 1247  $\text{cm}^{-1}$ , plusieurs modes de vibration de la chaîne butyle apparaissent à 1021, 1054, 1114, 1167, 1210 et 1247  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspondent aux élongations (CC) et ((N) $\text{CH}_2$ ) et aux rotations planes (CH), ( $\text{CH}_2$ ) et ( $\text{CH}_3$ ) [72, 209, 211-215, 221, 222]. Dans cette région, la déformation symétrique dans le plan du noyau imidazole est observée à 1021  $\text{cm}^{-1}$  [212, 220] tandis que ses vibrations d'élongation sont enregistrées à 1114 [213] et 1167  $\text{cm}^{-1}$  [211].

Entre 1334 et 1560  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes caractéristiques de la vibration d'élongation dans le plan du noyau imidazole apparaissent à 1334, 1420, 1444 et 1560  $\text{cm}^{-1}$ , avec une contribution significative des élongations (C=N), (CN) et ((N) $\text{CH}_2$ ) à 1334  $\text{cm}^{-1}$  [209, 211, 214, 215, 220, 221], de la déformation symétrique (HCH) de la chaîne butyle à 1420 et 1444  $\text{cm}^{-1}$  [220], ainsi que des élongations (C=N) et ((N) $\text{CH}_2$ ) à 1560  $\text{cm}^{-1}$  [209, 211, 212, 214, 220-222].

### II.2.2.2.3. Caractérisation $\mu\text{XRF}$

La caractérisation spectrale  $\mu\text{XRF}$  du liquide ionique synthétisé [BBI<sub>m</sub>][Br], est menée au niveau du département Examen véhicule de l'INCC-GN, au moyen d'un analyseur  $\mu\text{XRF}$  de marque HORIBA, modèle XGT 5000, doté d'une source de rayons X en Rhodium, capable d'analyser les éléments chimiques du tableau périodique compris entre le sodium ( $^{11}\text{Na}$ ) et l'uranium ( $^{92}\text{U}$ ).

La **Figure II.24** illustre le spectre de fluorescence X du liquide ionique synthétisé, à savoir le bromure de 1,3-dibutylimidazolium.

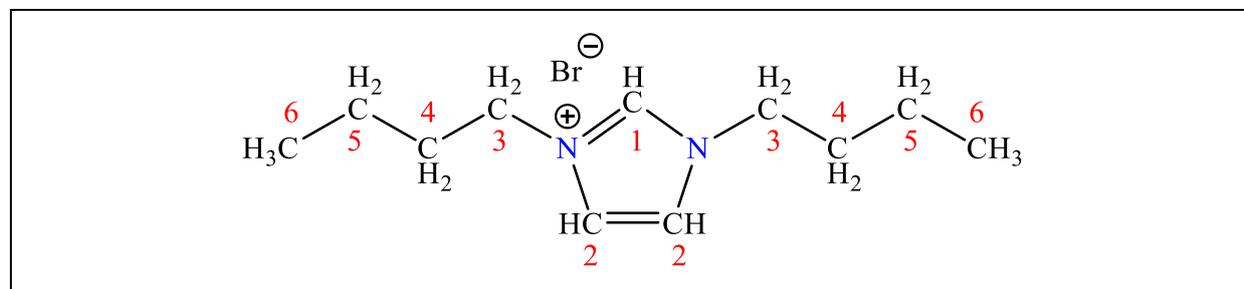


**Figure II.24** : Spectre de fluorescence X du liquide ionique [BBIm][Br].

Le spectre de fluorescence X du IL [BBIm][Br], illustré sur la **Figure II.24**, obtenu à 30 keV, met en évidence les pics de fluorescence caractéristiques du Brome. En effet, nous distinguons les raies ( $L_{\alpha 1}$ ), ( $L_{\alpha 2}$ ), ( $K_{\alpha}$ ) et ( $K_{\beta}$ ) à 1.48, 1.52, 11.90 et 13.29 keV, respectivement, ce qui corrobore les résultats des caractérisations ultérieures, qui affirment la synthèse du [BBIm][Br].

### II.2.2.3. Caractérisations structurales NMR

Afin de confirmer la structure du liquide ionique synthétisé, illustrée sur la **Figure II.25**, diverses expériences NMR uni et bi-unidimensionnelles sont conduites, au niveau du département Incendie et explosions de l'INCC-GN, moyennant un spectromètre NMR de marque **Bruker**, modèle **Ascend 400 MHz**.



**Figure II.25** : Structure chimique du liquide ionique [BBIm][Br].

Tous les spectres NMR sont enregistrés à température ambiante, à partir d'un échantillon de [BBIm][Br] préalablement traité. En effet, un volume de 2 ml de [BBIm][Br] est



dilué dans 500  $\mu\text{l}$  de diméthylsulfoxyde deutéré ( $\text{DMSO-d}_6$ ). Le mélange est secoué, puis rigoureusement agité dans un vortex pendant 1 min. Une quantité de 550  $\mu\text{l}$  y'est prélevée et transférée dans un tube NMR de 5 mm pour analyse.

L'interprétation des résultats des caractérisations NMR uni et bi-unidimensionnelles est effectuée conformément à l'ouvrage intitulé « NMR data interpretation explained » [223].

### II.2.2.3.1. Caractérisation 1D-NMR

Les résultats des expériences NMR unidimensionnelles effectuées, soient  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  et  $^{15}\text{N-NMR}$  sont résumés sur les Figures II.26.a, II.26.b et II.26.c.

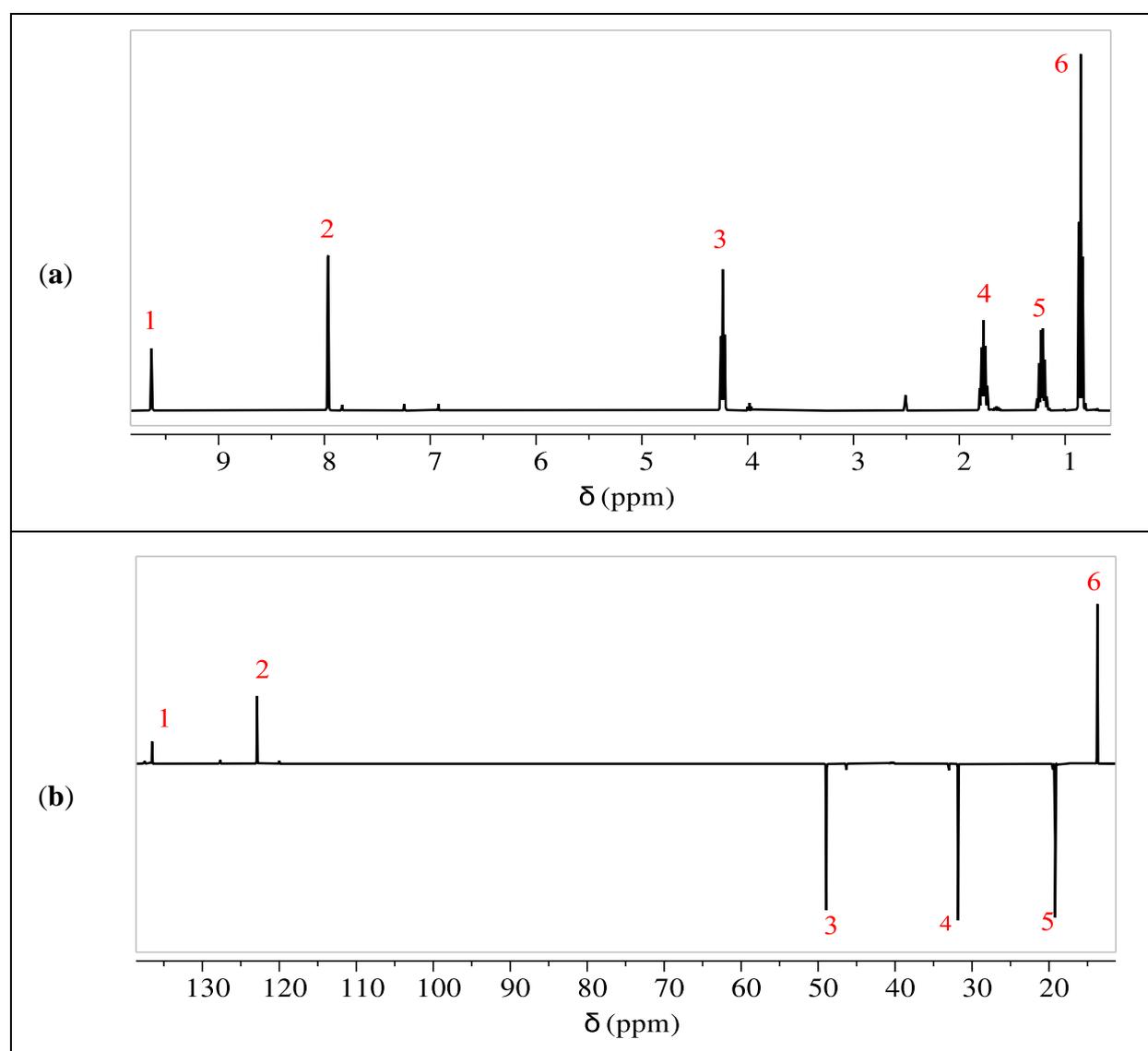
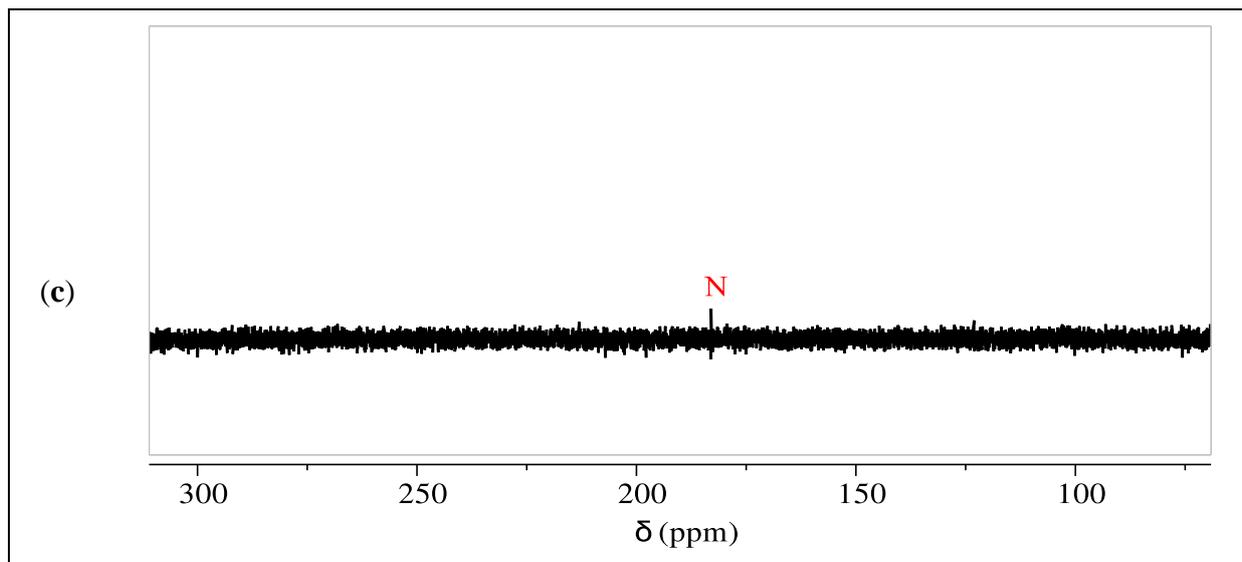


Figure II.26 : Spectres 1D-NMR du liquide ionique [BBIm][Br]. (a) Spectre  $^1\text{H-NMR}$ , (b) : Spectre  $^{13}\text{C-NMR}$ , (c) : Spectre  $^{15}\text{N-NMR}$ .



**Figure II.26** (Suite) : Spectres **1D-NMR** du liquide ionique [BBIIm][Br]. (a) Spectre  $^1\text{H-NMR}$ , (b) : Spectre  $^{13}\text{C-NMR}$ , (c) : Spectre  $^{15}\text{N-NMR}$ .

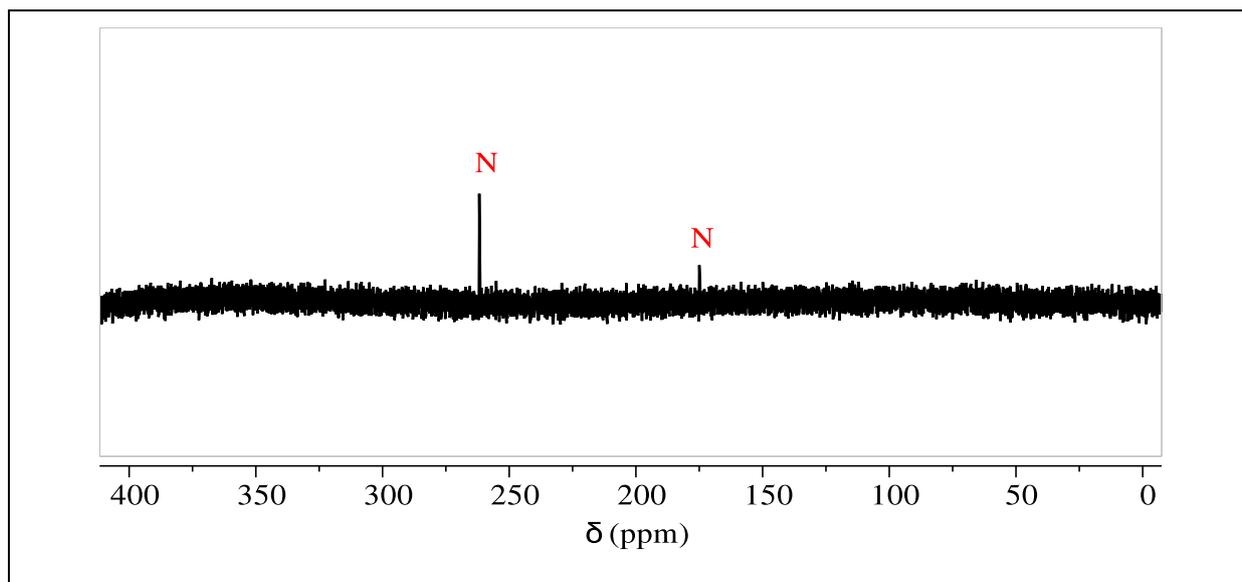
Les spectres **1D-NMR** de la **Figure II.26** décrivent les déplacements chimiques du proton, du carbone et de l'azote, comme suit :

- $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) –  $\delta$  ppm : 0.85 (t), 1.21 (m), 1.77 (m), 4.24 (t), 7.97 (d) et 9.63 (s) ;
- $^{13}\text{C-NMR/DEPT-135}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) –  $\delta$  ppm : 13.71 ( $\text{CH}_3$ ), 19.21 ( $\text{CH}_2$ ), 31.83 ( $\text{CH}_2$ ), 48.93 ( $\text{CH}_2$ ), 122.90 (CH) et 136.53 (CH) ;
- $^{15}\text{N-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) –  $\delta$  ppm : 182.98.

Théoriquement, sur le spectre  $^1\text{H-NMR}$ , les déplacements chimiques de 7.97 et 9.63 ppm correspondent aux protons du cycle aromatique [223]. D'après la structure du liquide ionique [BBIIm][Br], présentée sur la **Figure II.25**, le proton ( $\text{NCHN}$ ) n'a pas de protons voisins, alors que les protons ( $\text{CH=CH}$ ) en ont, à cet effet, leur résonance devrait se manifester sur le spectre  $^1\text{H-NMR}$ , sous la forme d'un singulet et d'un doublet, respectivement. Ainsi, le singulet à 9.63 ppm correspond au proton ( $\text{NCHN}$ ) et le doublet à 7.97 ppm est attribué aux protons ( $\text{CH=CH}$ ). Le blindage protonique des chaînes butyles augmente avec la distance qui les sépare du noyau imidazole ( $\text{R}_5$ ), par conséquent, les pics à 0.85 et 4.24 ppm correspondent aux protons ( $\text{CH}_3$ ) et ( $\text{CH}_2\text{-R}_5$ ), respectivement, tandis que ceux à 1.21 et 1.77 sont, respectivement, attribués aux protons ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) et ( $\text{CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ ) [223].



L'expérience  $^{13}\text{C}$ -NMR, plus précisément, le spectre  $^{13}\text{C}$ -NMR/DEPT-135 (Distortionless enhanced polarization transfer), montre des pics positifs, caractéristiques des carbones ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ ) et ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), situés à 13.71, 122.90 et 136.53 ppm, pouvant être associés aux carbones ( $\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ), ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{HN}$ ) et ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). Les pics négatifs, correspondant au carbone ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), apparaissent à 19.21, 31.83 et 48.93, et peuvent être attribués aux carbones ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-R}_5$ ), ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ ) ou ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ) [223].

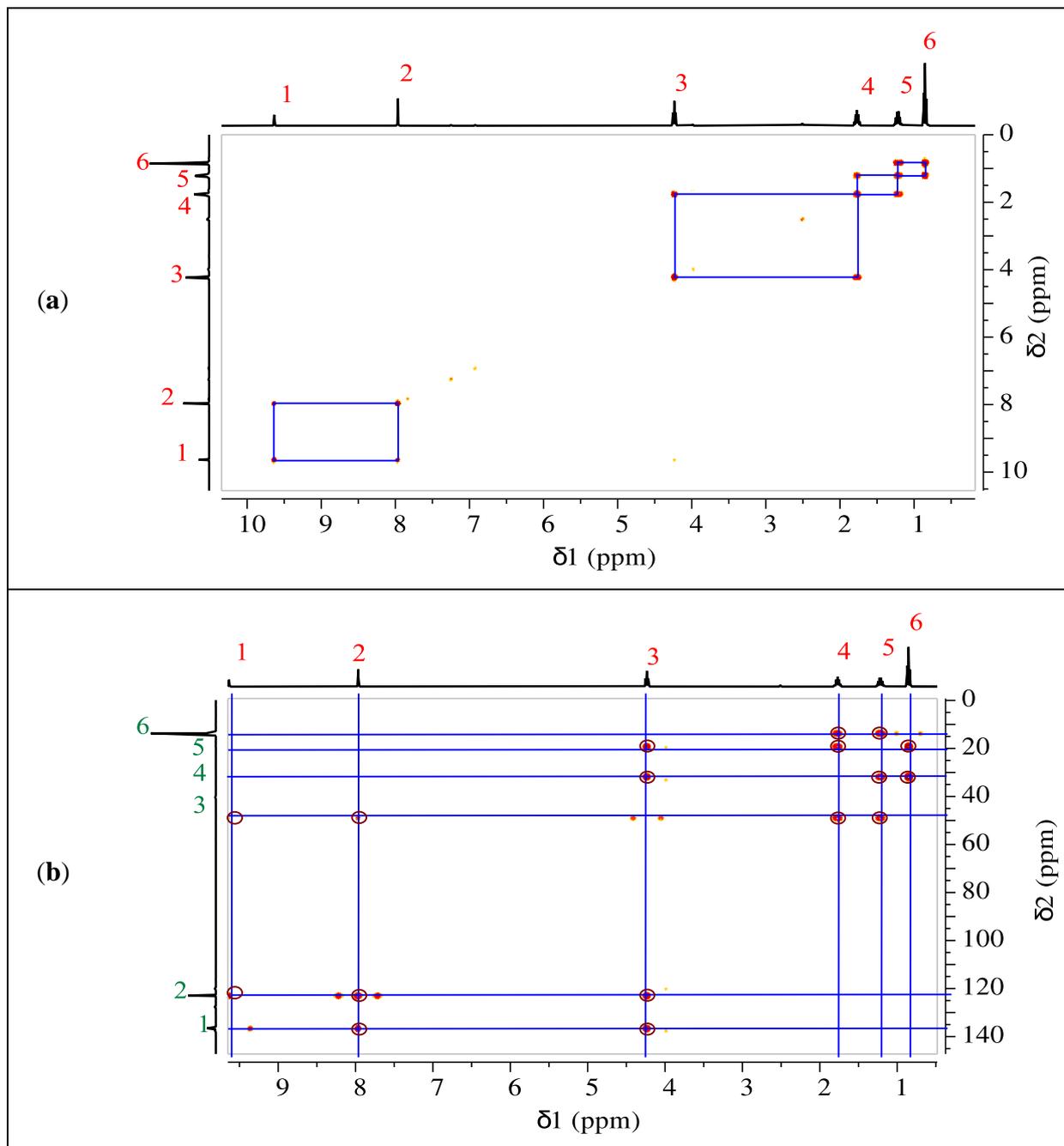


**Figure II.27** : Spectres  $^{15}\text{N}$ -NMR du précurseur n-butylimidazole.

Concernant le spectre  $^{15}\text{N}$ -NMR du [BBIm][Br], les atomes d'azote constituant le noyau imidazole sont représentés avec un seul pic à 182.98 ppm, alors qu'ils étaient initialement représentés par deux pics distincts sur le spectre  $^{15}\text{N}$ -NMR du précurseur n-butylimidazole, situés à 174.31 et 261.80 ppm, comme illustré sur la **Figure II.27**. Ce résultat confirme la synthèse du [BBIm][Br], contenant deux atomes d'azote chimiquement équivalents [223].

#### II.2.2.3.2. Caractérisation 2D-NMR

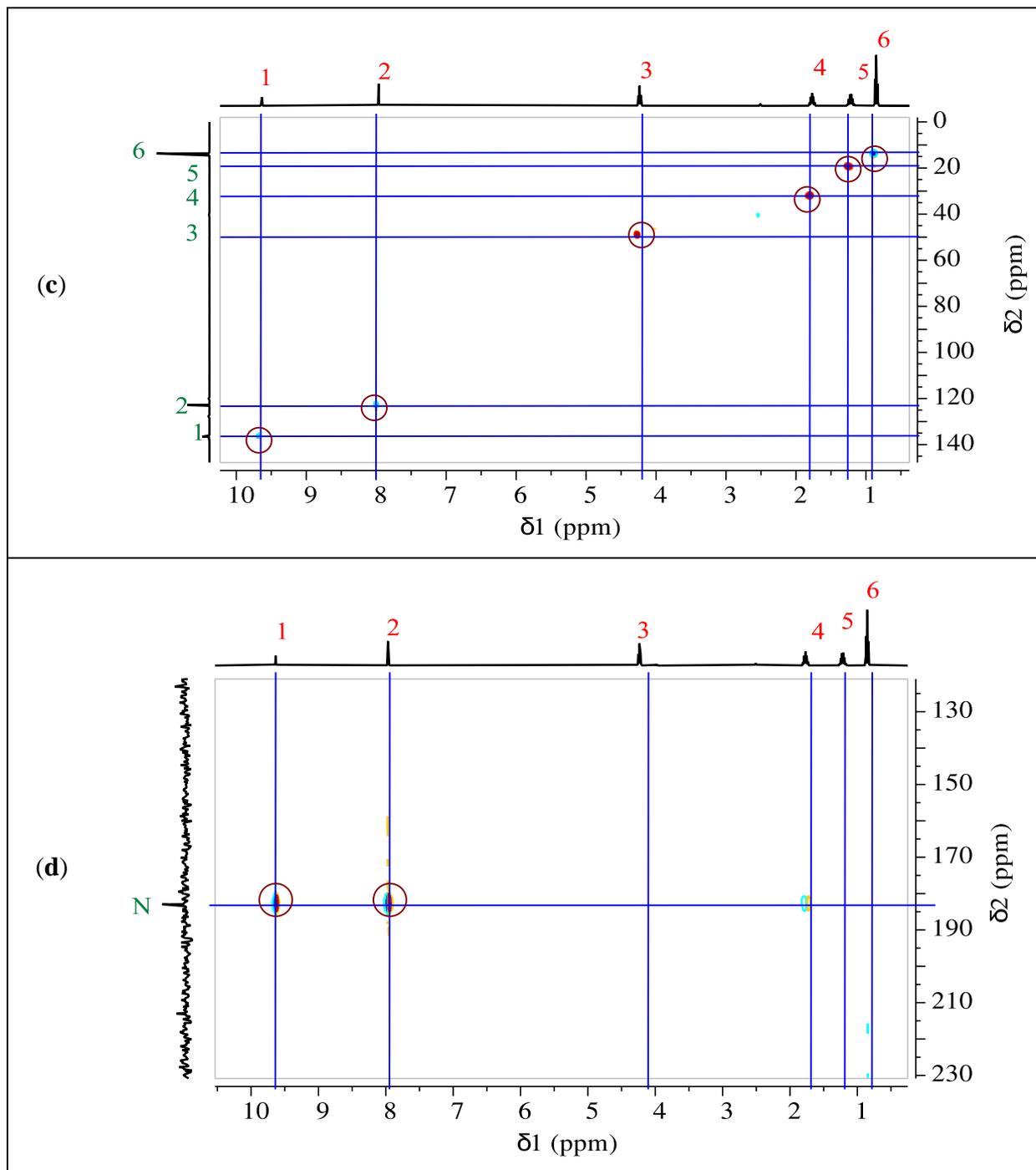
Les résultats des expériences NMR bidimensionnelles effectuées, soient  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC,  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC sont résumés sur les **Figures II.28.a, II.28.b, II.28.c, II.28.d et II.28.e**.



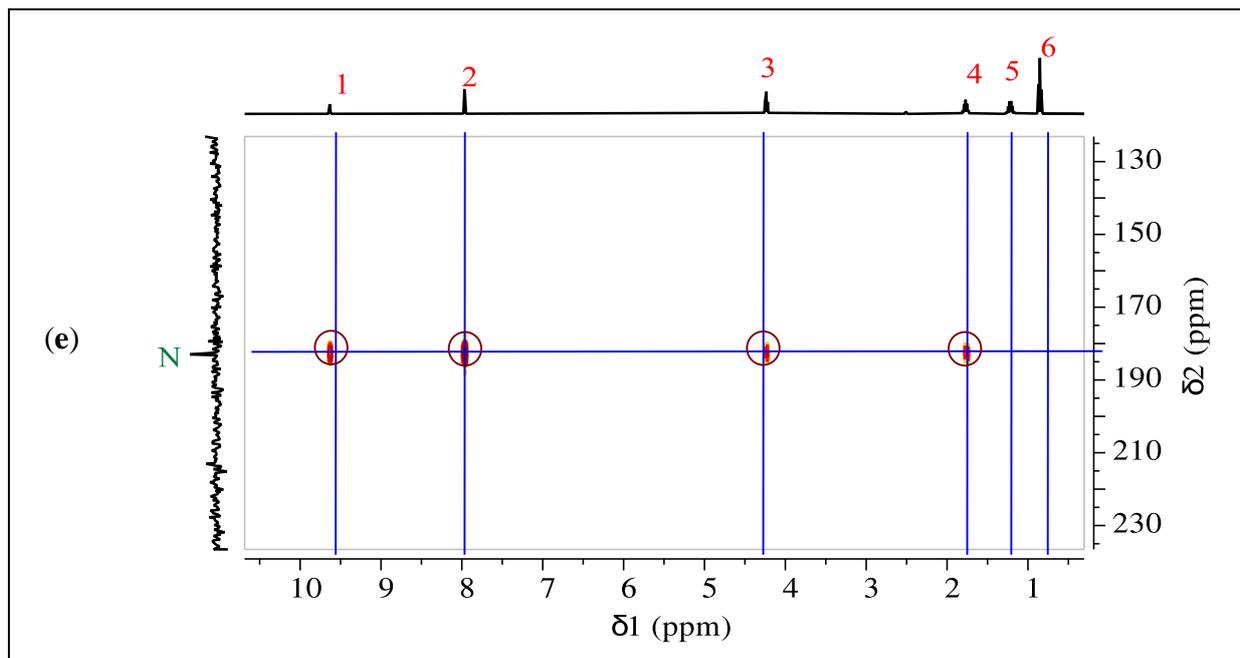
**Figure II.28** : Spectres 2D-NMR du liquide ionique [BBIIm][Br]. (a) Spectre  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, (b) : Spectre  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, (c) : Spectre  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC, (d) : Spectre  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC, (e) : Spectre  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC.



II. PARTIE EXPÉRIMENTALE  
CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS



**Figure II.28 (Suite) :** Spectres 2D-NMR du liquide ionique [BBIIm][Br]. (a) Spectre  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, (b) : Spectre  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, (c) : Spectre  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC, (d) : Spectre  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC, (e) : Spectre  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC.



**Figure II.28** (Suite) : Spectres **2D-NMR** du liquide ionique [BBI<sub>m</sub>][Br]. (a) Spectre <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, (b) : Spectre <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC, (c) : Spectre <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HSQC, (d) : Spectre <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC, (e) : Spectre <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMBC.

Les résultats obtenus à partir des expériences **2D-NMR**, peuvent être résumés par les corrélations suivantes :

- <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) –  $\delta$  ppm : (0.85-1.21), (1.21-1.77), (1.77-4.24) et (7.97-9.63) ;
- <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) –  $\delta$  ppm : (0.85-13.71), (1.21-19.21), (1.77-31.83), (4.24-48.93), (7.97-122.90) et (9.63-136.53) ;
- <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HSQC (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) –  $\delta$  ppm : (7.97-182.98) et (9.63-182.98) ;
- <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) –  $\delta$  ppm : [(1.21-13.71) et (1.77-13.71)], [(0.85-19.21), (1.77-19.21) et (4.24-19.21)], [(0.85-31.83), (1.21-31.83) et (4.24-31.83)], [(1.21-48.93), (1.77-48.93), (7.97-48.93) et (9.63-48.93)], [(4.24-122.90), (7.97-122.90) et (9.63-122.90)] et [(4.24-136.53) et (7.97-136.53)] ;
- <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMBC (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) –  $\delta$  ppm : (1.77-182.98), (4.24-182.98), (7.97-182.98) et (9.63-182.98).

L'expérience <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY est effectuée dans le but d'identifier les protons voisins à travers la mise en évidence des corrélations **HH-COSY** qui les relient les uns aux autres. En effet, sur la base du spectre de la **Figure II.28.a**, les protons constituant la chaîne butyle sont identifiés



et liés les uns aux autres, en fonction de leur déplacement chimique dans l'ordre suivant : 0.85, 1.21, 1.77 et 4.24 ppm. De même, les protons du noyaux imidazole sont identifiés par les deux déplacements chimiques de 7.97 et 9.63 ppm.

Le but escompté de l'expérience  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC, est d'identifier les carbones et les protons séparés par deux, trois et, parfois quatre liaisons (Cas des systèmes conjugués), à travers la mise en évidence et l'analyse des corrélations HC-HMBC qui les relient. En effet, sur la base du spectre de la **Figure II.28.d**, les déplacements chimiques de 136.53, 122.90, 48.3 et 13.71 ppm du spectre  $^{13}\text{C}$ -NMR, peuvent être attribués aux carbones ( $\text{NCHN}$ ), ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), ( $\text{CH}_2\text{-R}_5$ ) et ( $\text{CH}_3$ ), respectivement, et ceux à 9.97, 7.97, 4.24 et 0.85 ppm, du spectre  $^1\text{H}$ -NMR sont associés aux protons ( $\text{NCHN}$ ), ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), ( $\text{CH}_2\text{-R}_5$ ) et ( $\text{CH}_3$ ), respectivement.

L'expérience  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, qui sert à identifier les protons portés par chaque carbone à travers les corrélations HC-HSQC qui les relient, permet de confirmer et de compléter les informations structurelles collectées jusqu'à présent. En effet, le spectre de la **Figure II.28.b** montre que les protons à 1.77 ppm et 1.21 ppm sont directement liés aux carbones à 31.83 ppm et 19.21 ppm, respectivement.

Les expériences  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC et  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC permettent de recueillir le même type d'information que les expériences  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC et  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC respectivement, en considérant les atomes d'azote au lieu de ceux du carbone. En effet, les **Figures II.28.c** et **II.28.e**, permettent d'attribuer les déplacements chimiques enregistrés à 1.77 et 4.24 ppm, sur le spectre  $^1\text{H}$ -NMR aux protons ( $\text{CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ ) et ( $\text{CH}_2\text{-R}_5$ ), respectivement. Par ailleurs, ils confirment que le déplacement chimique observé à 182.98 ppm sur le spectre  $^{15}\text{N}$ -NMR, représente deux atomes d'azote chimiquement équivalent, constituant le noyau imidazole [BBIIm][Br].

Sur la base de la discussion ci-dessus, la combinaison des résultats des expériences NMR uni et bidimensionnelle confirme la réussite de la synthèse du liquide ionique bromure de 1,3-dibutylimidazolium [BBIIm][Br], grâce à une identification complète de sa structure chimique (**Figure II.25**). Pour bien élucider la discussion ci-dessus, des détails supplémentaires sur les résultats 1D-NMR et 2D-NMR sont fournis en **Annexe X**.

#### II.2.2.4. Caractérisations thermiques

Vu les performances exceptionnelles du [BBIIm][Br] dans divers domaines, tels que l'extraction [51, 52], la détection [52, 53], le stockage d'énergie [53] et la synthèse organique [53-

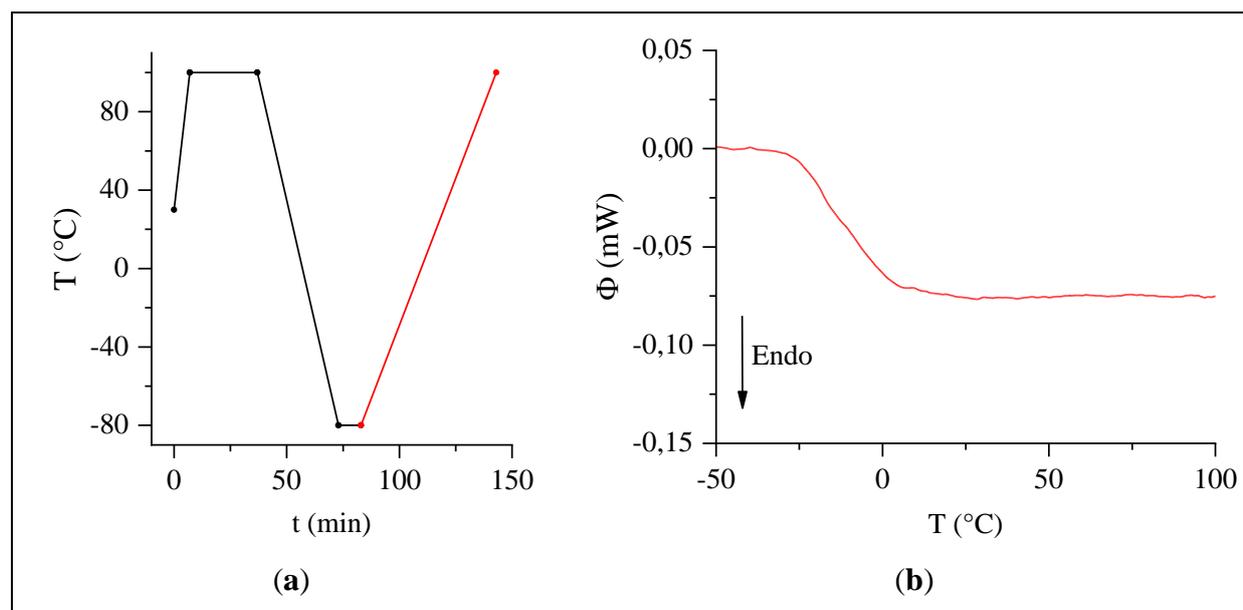
57]..., il est intéressant d'évaluer son potentiel industriel à travers l'étude de sa cinétique de dégradation thermique.

Dans la perspective de promouvoir la compréhension du comportement thermique des **ILs**, de la famille des halogénures d'alkyl-butylimidazolium, le comportement thermique du [BBIm][Br] synthétisé est étudié par **DSC** et **TGA**, et sa stabilité thermique est évaluée de manière appropriée, via l'utilisation de méthodes cinétiques isoconversionnelles. Les résultats obtenus sont également comparés à ceux rapportés dans la littérature.

#### II.2.2.4.1. Caractérisation DSC

Vue l'absence de données bibliographiques sur les températures de transition de phase du [BBIm][Br], le comportement thermique du liquide ionique synthétisé est étudié par **DSC** à la recherche d'éventuels points de cristallisation ( $T_c$ ), de transition vitreuse ( $T_g$ ) ou de fusion ( $T_f$ ).

Les analyses sont effectuées sur un calorimètre différentiel à balayage de marque **TA Instruments**, modèle **DSC Q20**, après une étape préliminaire d'étalonnage en température et en capacité calorifique. L'étalonnage calorifique est effectué avec du saphir, et celui de la température est réalisé avec deux matériaux de haute pureté, en l'occurrence l'indium et le zinc, tous les deux purs à plus de 99.99 %. La plage de température considérée lors de cette étude s'étale entre - 80 à 100 °C afin d'éviter toute perte de masse due à une éventuelle évaporation ou décomposition thermique.



**Figure II.29** : Détermination des points de transition de phase du [BBIm][Br] par **DSC**. (a) : Programme de chauffe/refroidissement utilisé, (b) : Courbe **DSC** du [BBIm][Br].



La **Figure II.29.a** illustre le programme de température appliqué lors l'analyse **DSC** du [BBIm][Br]. Le tronçon noir de la courbe constitue l'étape de pré-conditionnement de l'échantillon. En effet, l'eau et les impuretés absorbées par les **ILs** affectent leurs propriétés thermiques. Ainsi, pour avoir des résultats significatifs, un séchage préalable du [BBIm][Br], allant jusqu'à 100 °C est appliqué et maintenu pendant 30 min. Par ailleurs, vu que la transition vitreuse des **ILs**, est habituellement observée à basse température, l'échantillon est refroidi jusqu'à - 80 °C afin de pouvoir déceler une quelconque température de transition vitreuse [224].

Le tronçon rouge de la courbe illustrée sur la **Figure II.29.a**, constitue l'étape de chauffage final. En général, les **ILs** ne présentent pas de transitions de phase au-dessus de 100 °C. À cet effet, le programme de chauffe appliqué au [BBIm][Br] lors de cette analyse **DSC** prévoit un chauffage jusqu'à 100 °C, à la recherche d'éventuels points de transition de phase [224].

La **Figure II.29.b** représente la courbe du flux de chaleur correspondante à l'étape de chauffage final du [BBIm][Br], entre - 80 et 100 °C. Elle montre une transition vitreuse sans relaxation enthalpique à une température ( $T_g$ ) de - 11 °C, déterminée comme étant le point médian qui se situe sur la tangente d'inflexion de la courbe **DSC**, et ce conformément à la méthode dite « Règle du point d'inflexion ». Le chauffage ultérieur de l'échantillon amorphe ne présente aucun pic de cristallisation exothermique, ce qui peut être expliqué par l'absence de noyaux cristallins au chauffage en raison de la lenteur des cinétiques de nucléation et de croissance dans les conditions d'analyse **DSC** [225].

En l'absence d'étude ultérieure portant sur le comportement thermique du [BBIm][Br], aucune référence bibliographique n'est disponible pour pouvoir évaluer la valeur de la température de transition vitreuse obtenue. Cependant, une comparaison avec quelques valeurs de  $T_g$  publiées dans la littérature, pour des liquides ioniques appartenant à la famille des bromures d'alkyl-méthylimidazolium (**Tableau I.3**), montre que le résultat obtenu est en parfait accord avec l'accroissement de la  $T_g$  des liquides ioniques avec le nombre de carbone constituant leurs chaînes alkyles [116]. En effet, en considérant les **ILs** de la famille des bromures d'alkyl-butylimidazolium [C<sub>n</sub>BIm][Br], le **Tableau I.3**, montre que le [BBIm][Br] avec un n = 4 présente une  $T_g$  de - 11 °C contre une  $T_g$  de - 50 °C pour le [BMIm][Br] ayant un n = 2.

#### II.2.2.4.2. Caractérisation TGA

La décomposition thermique du [BBIm][Br] synthétisé est examinée par **TGA**, moyennant un analyseur thermogravimétrique, de marque **TA Instruments**, modèle **TGA Q500**.



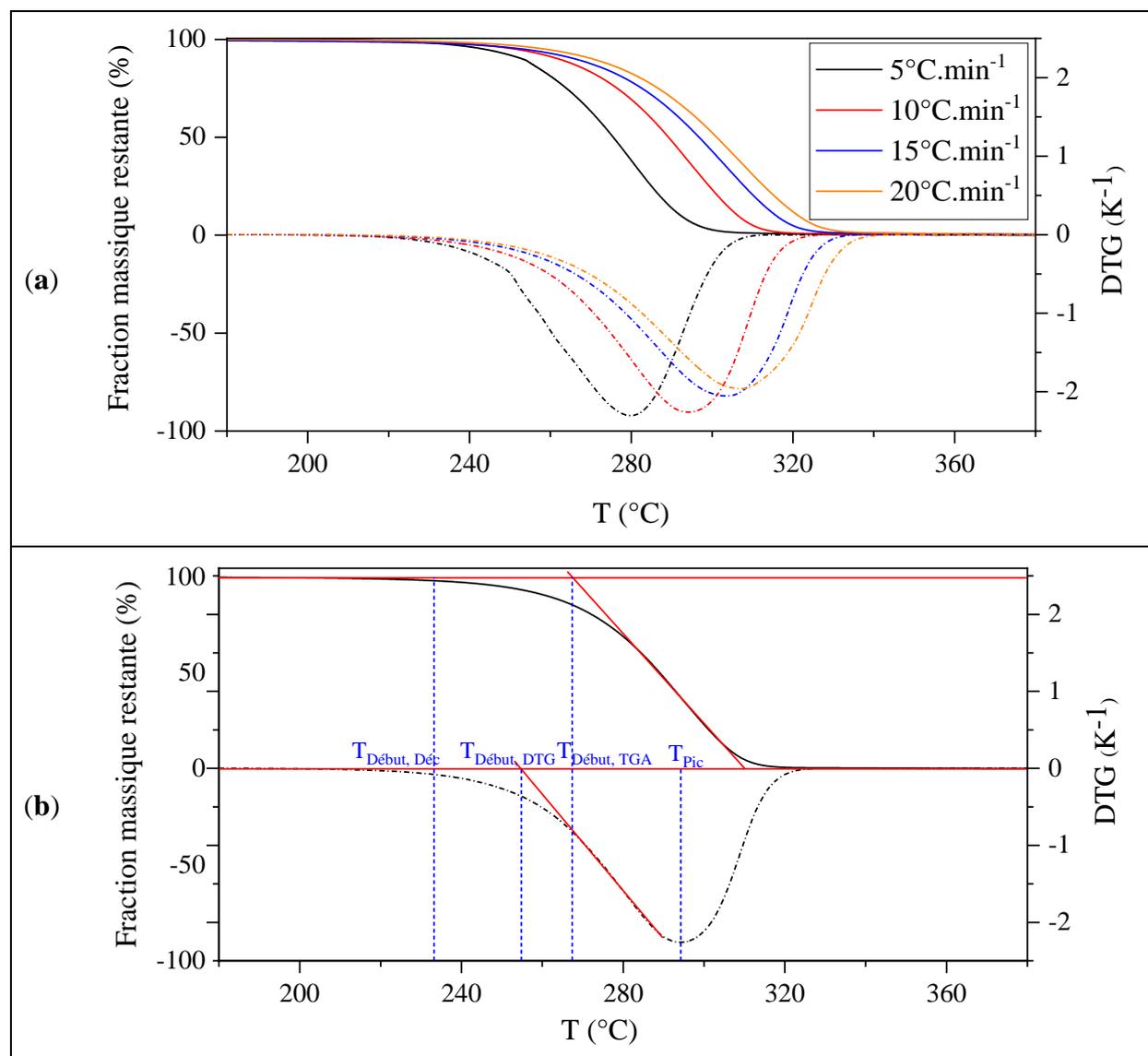
## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS



L'équipement est préalablement étalonné en température à l'aide des points Curie de deux matériaux de référence l'alumel et le nickel, situés à 154.2 et 355.3 °C, respectivement. La microbalance TGA est également pré-calibrée moyennant deux masses certifiées de 100 et 1000 mg.

L'analyse TGA du [BBI<sub>m</sub>][Br] est réalisée sous atmosphère inerte d'azote, avec un débit de 30 ml.min<sup>-1</sup>. Les taux de perte de masse sont enregistrés pour des petites quantités d'échantillons, comprises entre 4 et 6 mg, en considérant quatre vitesses de chauffe ( $\beta$ ) différentes soit : 5, 10, 15 et 20 °C.min<sup>-1</sup>.



**Figure II.30 :** Étude de la décomposition thermique du [BBI<sub>m</sub>][Br] par TAG. (a) : Courbes TGA non isothermes de la décomposition thermique à 5, 10, 15 et 20 °C.min<sup>-1</sup>, (b) : Représentation des températures de décomposition thermique de [BBI<sub>m</sub>][Br] à 10 °C.min<sup>-1</sup>.



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS



La **Figure 30.a** montre les courbes **TGA** non isothermes entre 180 à 380 °C, relatives aux pertes de masse occasionnées par la décomposition thermique du [BBIm][Br] sous quatre vitesses de chauffe différentes (Courbe en trait plein) ainsi que les courbes dérivées **DTG** correspondantes (Courbes en pointillés). Une perte de masse en une seule étape est observée jusqu'à la consommation totale de l'échantillon. Par ailleurs, et comme prévisible, l'augmentation de la vitesse de chauffe, provoque un fort décalage des courbes **TGA** et **DTG** vers des températures plus élevées.

La détermination de la température de décomposition thermique par **TGA** peut se faire de diverses manières, en considérant soit la température de début de la dégradation thermique observée sur les courbes **TGA** ( $T_{\text{Début, TGA}}$ ) ou **DTG** ( $T_{\text{Début, DTG}}$ ) ou encore la température correspondante au pic de la courbe dérivée **DTG** ( $T_{\text{pic}}$ ), illustrées sur la **Figure II.30.b**.

La température ( $T_{\text{Début, TGA}}$ ) est calculée à partir de la courbe **TGA**, comme étant l'intersection de la ligne de base à perte de masse nulle avec la tangente de la courbe de perte de masse en fonction de la température. La ( $T_{\text{Début, DTG}}$ ) quant à elle, est déterminée à partir de l'intersection de la ligne de base avec la tangente du pic de la courbe dérivée **DTG** (**Figure II.30.b**). Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau II.7**.

**Tableau II.7** : Températures de décomposition thermique du [BBIm][Br] synthétisé, obtenues par **TGA** à différentes vitesses de chauffe et sous atmosphère d'azote.

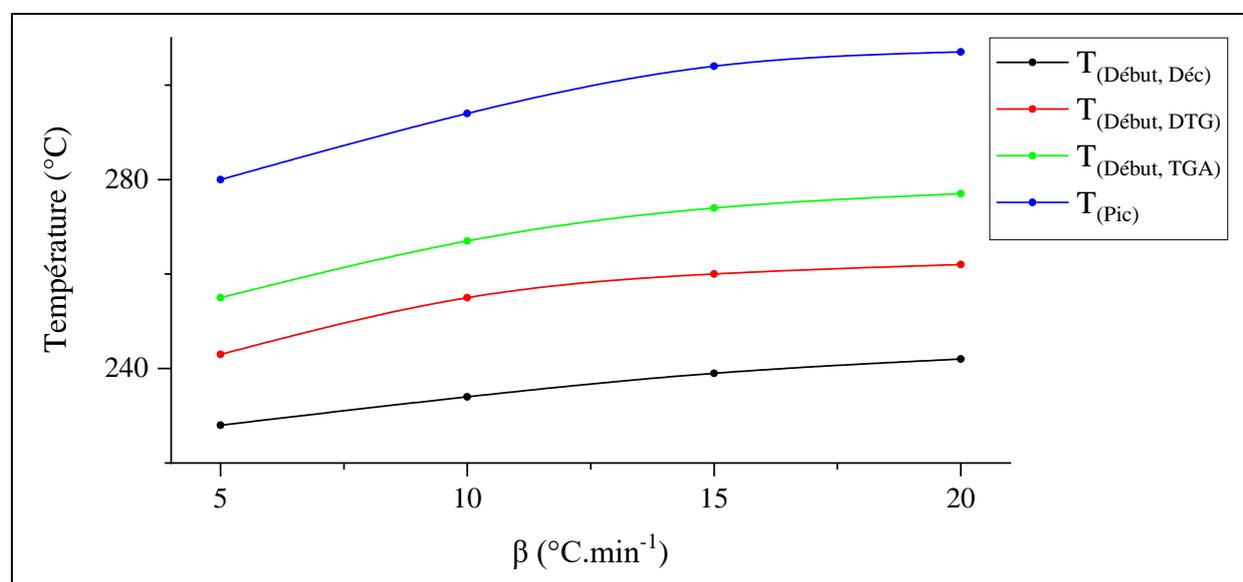
$\beta$ (°C.min <sup>-1</sup> )	$T_{\text{Début, Déc}}$ (°C)	$T_{\text{Début, DTG}}$ (°C)	$T_{\text{Début, TGA}}$ (°C)	$T_{\text{Pic}}$ (°C)
5	228	243	255	280
10	234	255	267	294
15	239	260	274	304
20	242	262	277	307

Le **Tableau II.7** montre que les quatre méthodes utilisées pour évaluer la stabilité thermique du liquide ionique donnent des résultats significativement différents, pouvant aller jusqu'à 65 °C de différence. En effet, en considérant la même vitesse de chauffe, les valeurs les plus élevées sont toujours observées pour  $T_{\text{Pic}}$ , où, la perte de masse due à la décomposition thermique dépasse les 60 %. Par ailleurs, les températures de début de décomposition observées sur les courbes **TGA** et **DTG** sont plus faibles et fortement différentes les unes des autres ( $\Delta T \approx 15$  °C). Elles correspondent à des pertes de masse de 15 et 7 %, respectivement (**Figure II.30.b**).



Il s'avère que les méthodes de calcul utilisée surestiment la température réelle de décomposition thermique du [BBIm][Br]. En fait, la perte de masse réelle par dégradation thermique commence déjà à des températures plus basses [110, 226]. La stabilité thermique du [BBIm][Br] est observée jusqu'à  $T_{\text{Début, Déc}}$ , ou une perte de masse de 1 % est enregistrée. La différence entre la  $T_{\text{Début, Déc}}$  et la  $T_{\text{Début, TGA}}$  peut atteindre les 30 °C, comme indiqué sur le **Tableau II.7**. Par conséquent, pour une discussion plus approfondie, c'est plus pratique de considérer la température de départ de la décomposition thermique  $T_{\text{Début, Déc}}$ .

Le lien entre les températures de décomposition enregistrées et les vitesses de chauffe utilisées est mis en évidence à travers les représentations graphiques de la **Figure II.31**. Ces dernières sont établies à partir des résultats expérimentaux rapportés dans le **Tableau II.7**.



**Figure II.31** : Évolution des températures de décomposition thermique du [BBIm][Br] avec la vitesse de chauffe.

Les courbes de la **Figure II.31** montrent une variation non linéaire des températures de dégradation du [BBIm][Br] avec la vitesse de chauffe, ce qui soutient le fait que la transition étudiée consiste bien en une réaction chimique, à savoir, la décomposition thermique du liquide ionique étudié [227]. En l'absence d'études ultérieures portant sur la dégradation thermique du [BBIm][Br], il est impossible de procéder à une quelconque comparaison des données expérimentales obtenues avec ceux de la littérature. Cependant, des études portant sur des liquides ioniques de structures chimiques similaires tels que les halogénures d'alkyl-méthylimidazolium peuvent donner une idée sur le processus de décomposition thermique du [BBIm][Br]. En effet, il est rapporté dans la littérature que la décomposition thermique de ce type particulier d'IL



s'effectue selon un processus à une seule étape de perte de masse [113-125]. Cependant, ces composés possèdent une meilleure stabilité thermique par rapport au [BBIm][Br], qui présente une température de début de décomposition thermique plus basse, comme indiqué dans le **Tableau I.4**.

En comparaison avec les résultats illustrés sur le **Tableau I.4**, la diminution de la stabilité thermique des **ILs** du [EMIm][Br] à 283 °C [113], au [BMIm][Br] à 255 °C [113] puis au [BBIm][Br] évaluée lors de cette étude à 234 °C, peut être attribuée au remplacement du radical méthyle par un radical alkyle plus long, en l'occurrence le butyle. Par ailleurs, le début de décomposition thermique du [BBIm][Br] observé à 234 °C est en accord avec les données bibliographiques résumées dans le **Tableau I.5**.

#### II.2.2.4.3. Calculs cinétiques

La stabilité thermique du [BBIm][Br] ne peut être suffisamment décrite à travers l'évaluation de ses températures de décomposition thermique  $T_{Début, Déc}$ ,  $T_{Début, DTG}$ ,  $T_{Début, TGA}$  et  $T_{Pic}$ . De ce fait, les courbes **TGA** sont davantage exploitées dans le but de déterminer les paramètres cinétiques d'Arrhenius qui régissent le processus de dégradation observés, ainsi que le modèle de réaction qui décrit le mieux ce processus. Compte tenu de la faible pression de vapeur des **ILs**, la décomposition thermique sera supposée être le processus prédominant.

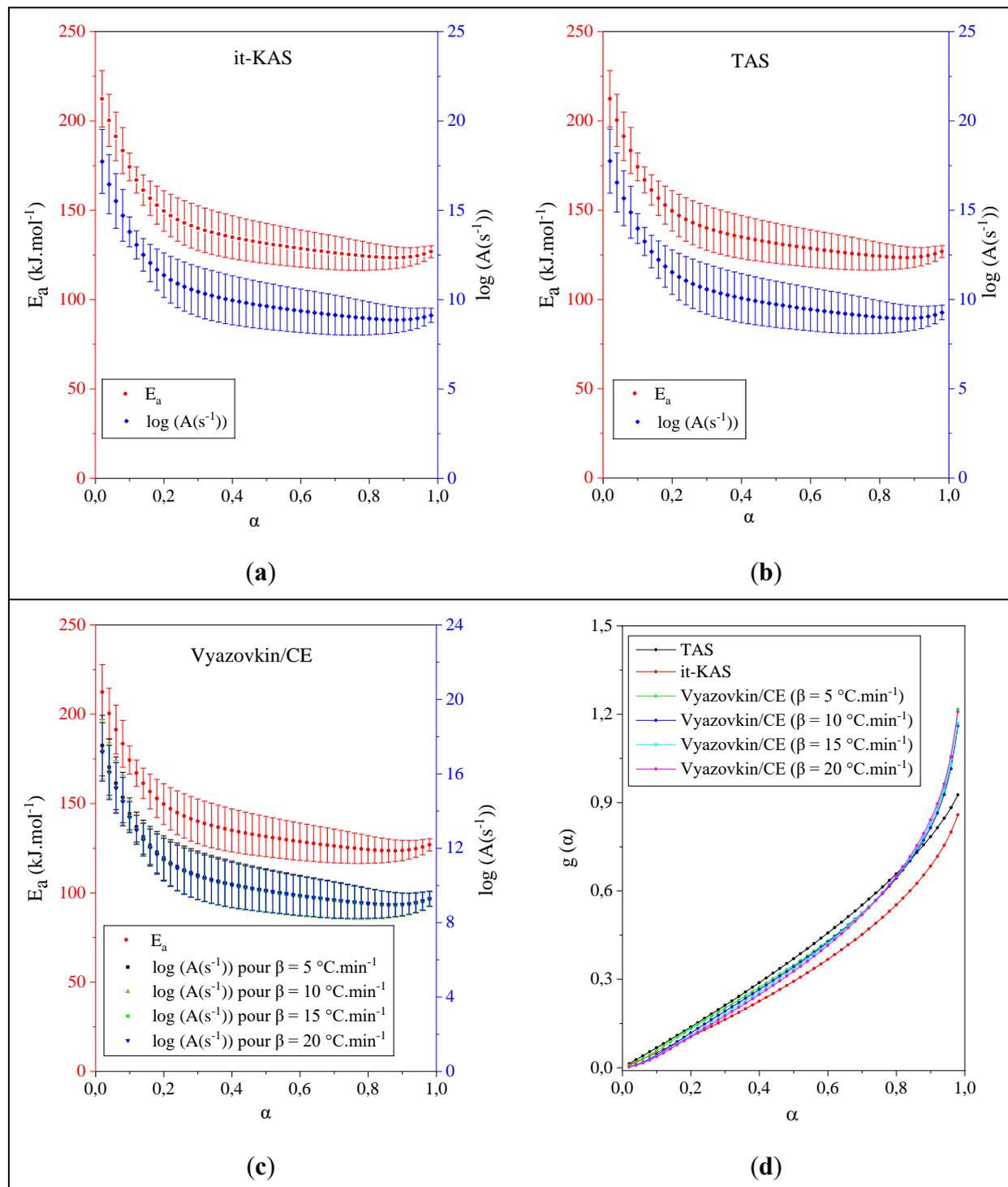
La détermination du triplet cinétique du [BBIm][Br], à savoir, l'énergie d'activation ( $E_a$ ), le facteur pré-exponentiel ( $\text{Log}(A(s^{-1}))$ ), et le mécanisme de décomposition thermique ( $g(\alpha)$ ) est effectuée à travers une analyse cinétique iso-conversionnelle des résultats **TGA**, et ce, conformément aux recommandations de la confédération internationale d'analyse thermique et calorimétrie (**ICTAC**) [228].

Le lien entre les paramètres cinétiques  $E_a$  et  $\text{Log}(A(s^{-1}))$  et le degré de conversion ( $\alpha$ ) est déterminé moyennant trois modèles iso-conventionnels, à savoir le modèle non-linéaire de **Vyazovkin** [229, 230], le modèle linéaire de Trache, Abdelaziz et Siwani (**TAS**) [135] et le modèle itératif de Kissinger, Akahira et Sunose (**it-KAS**) [136]. Les résultats obtenus sont représentés sur les **Figures II.32.a**, **II.32.b** et **II.32.c**, sous formes de graphiques, donnant l'évolution de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et du facteur pré-exponentiel  $\text{Log}(A(s^{-1}))$  du [BBIm][Br] avec le degré de conversion  $\alpha$ .



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS



**Figure II.32** : Détermination des paramètres cinétiques du [BBIIm][Br]. (a), (b) et (c) : Variation de l'énergie d'activation et du logarithme décimal du facteur pré-exponentiel avec le degré de conversion. (d) : Modèle de réaction intégrale  $g(\alpha)$  en fonction du degré de conversion  $\alpha$  calculé suivant trois modèles cinétiques différents.



La **Figure II.32.a** mis en évidence un grand accord entre les trois modèles **it-KAS**, **TAS** et **Vyazovkin**, concernant l'évolution de l'énergie d'activation et du facteurs pré-exponentiels avec le taux de conversion  $\alpha$ . Un écart relatif inférieur à 1 % est enregistré, soulignant la grande cohérence des calculs effectués. Le niveau de précision obtenu pour le calcul des énergies d'activation à l'aide des modèles linéaires **it-KAS** et **TAS** peut s'expliquer par la forte corrélation linéaire des données expérimentales, confirmée par un coefficient de régression ( $R^2$ ) supérieur à 0.9993. Les **Figures II.32.a**, **II.32.b** et **II.32.c** montrent également une tendance d'évolution similaire de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et du facteur pré-exponentiel ( $\text{Log}(A(s^{-1}))$ ) par rapport au degré de conversion. Ce comportement s'explique par l'effet de compensation [134].

Les courbes illustrées sur les **Figures II.32.a**, **II.32.b** et **II.32.c**, montrent que pour des taux de conversion compris entre 0 et 0.5, l'énergie d'activation est fortement liée à  $\alpha$ . En effet, les valeurs initiales enregistrées aux alentours de  $212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  chutent jusqu'à environ  $126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour se stabiliser à ce niveau-là pour des degrés de conversion dépassant les 0.5. Cela signifie que la vitesse de décomposition thermique du [BBIm][Br] augment avec le taux de conversion pour se stabiliser aux alentours de  $\alpha = 0.5$ . Ce comportement est caractéristique des réactions compétitives dans un processus à plusieurs étapes [231], ce qui indique que la décomposition thermique du [BBIm][Br] suit plusieurs chemins et chacun d'entre eux possède sa propre énergie d'activation. Un comportement thermique qui a déjà été observé et décrit pour plusieurs liquides ioniques de la famille d'halogénures d'imidazolium [232, 233].

Encore une fois, aucune donnée théorique ou expérimentale, portant sur la cinétique de dégradation thermique du [BBIm][Br] n'est disponible, à nos jours. À cet effet, et pour avoir une idée sur la stabilité thermique et la réactivité du **II** synthétisé, les résultats obtenus sont comparés aux paramètres de dégradation thermique de liquides ioniques de structure similaire, disponibles dans la littérature.

Le **Tableau II.8** recense les valeurs de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et du facteur pré-exponentiel ( $\text{log}(A(s^{-1}))$ ) du bromure d'alkylimidazolium disponibles dans la littérature ainsi que celle de l'énergie d'activation moyenne expérimentale du [BBIm][Br]. En cas d'une forte variation de l'  $E_a$  avec le taux de conversion (**Figure II.33.a-c**), un grand d'écart est associé à la valeur de l'énergie d'activation moyenne. Ainsi, il est généralement recommandé de tenir compte de la variabilité de l'énergie d'activation si l'écart entre la plus grande et la plus petite valeur enregistrée dépasse les 30 % [131]. Pour le [BBIm][Br] synthétisé, cet écart est estimé à 40 %, ce qui est



assez élevé par rapport à la valeur recommandée. Cependant, à des fins de comparaison, il est plus commode de considérer les valeurs moyennes des énergies d'activation [234, 235].

**Tableau II.8 :** Paramètres cinétiques de la décomposition thermique de [EMIm][Br], [BMIm][Br] et [BBIm][Br].

Liquide ionique	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Log (A(s <sup>-1</sup> ))	Ref
[EMIm][Br]	125	10.4	[124]
[BMIm][Br]	127	11	[113]
	128	/	[111]
[BBIm][Br]	140 ± 20 <sup>(a)</sup>	10.5 ± 2.1 <sup>(a)</sup>	Présente étude

<sup>(a)</sup> Valeurs correspondant à l'écart type des données calculées.

On peut observer à partir du **Tableau II.8** que l'énergie d'activation de la décomposition thermique du [BBIm][Br] est relativement élevée par rapport au [BMIm][Br] et au [EMIm][Br]. Ceci résulte de la contribution des  $E_a$  assez élevées, caractérisant la première phase de décomposition thermique du [BBIm][Br] entre  $\alpha = 0$  et 0.5, suivie de la contribution de valeurs comparables à celles du [BMIm][Br] et du [EMIm][Br], à des taux de conversion dépassant les 0.5 (**Figure II.32.a–c**). L'étude chimique quantique de la décomposition thermique de plusieurs **ILs** à base d'halogénures d'imidazolium a révélé une relation entre la longueur de la chaîne alkyle et l' $E_a$  de la décomposition thermique de ce type d'**ILs** [236], qui stipule que les chaînes alkyles les plus longues contribuent à augmenter l'énergie d'activation de la décomposition thermique des **ILs** correspondants, ce qui peut expliquer la valeur élevée enregistrée pour le [BBIm][Br] lors de cette étude.

Un autre paramètre important dans l'étude du mécanisme de décomposition thermique du [BBIm][Br] est d'examiner la variation des modèles de réaction les plus probables ( $g(\alpha)$ ), dérivés des modèles iso-conversionnels utilisés. Cette variation est représentée sur la **Figure II.33.d** et les modèles mathématiques correspondants sont résumés dans le **Tableau II.9**. L'approche non linéaire de **Vyazovkin** ne fournit pas le modèle  $g(\alpha)$ , pour cette raison, et dans le but de fournir des valeurs numériques du modèle expérimental  $g(\alpha)$ , cette approche est couplée à l'effet de compensation [134].



**Tableau II.9** : Formules mathématiques du modèle de réaction intégral  $g(\alpha)$  de la décomposition thermique du [BBIm][Br].

Approche	Modèle	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
TAS	TAS	$F_{1/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$
it-KAS	it-KAS	$F_{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$

Le **Tableau II.9** montre que la décomposition thermique du [BBIm][Br] suit principalement un mécanisme réactionnel ( $F_n$ ) d'ordre  $n$ . Le modèle de réaction  $g(\alpha)$  fourni par les méthodes **it-KAS** et **TAS** sont, respectivement, ( $F_{1/2}$ ) et ( $F_{1/3}$ ). Ces résultats sont assez cohérents par rapport aux données disponibles dans la littérature pour des liquides ioniques de structures chimiques similaires. Ils montrent que le [BBIm][Br] est thermiquement moins stable que les **ILs** appartenant à la famille des bromures d'alkyl-méthylimidazolium, cependant, son importante énergie d'activation est son faible facteur pré-exponentiel lui confèrent une faible vitesse de réaction et une moindre réactivité vis-à-vis de la décomposition thermique.

#### II.2.2.5. Contrôle de la pureté

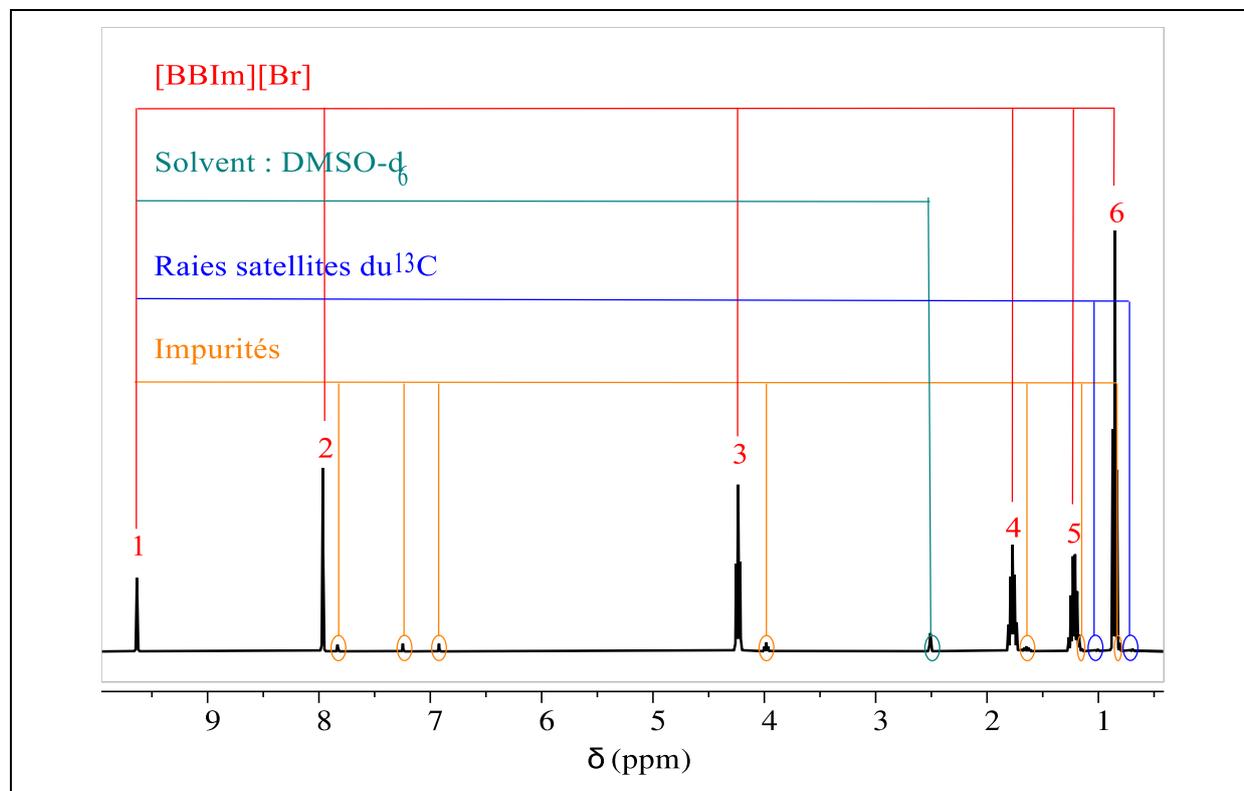
De manière générale, les liquides ioniques sont préparés à l'aide d'un processus en deux étapes, qui consiste en une quaternisation avec un haloalcane suivie d'un échange d'anions, pour obtenir l'**IL** souhaité. L'échange d'anions peut être réalisé soit par traitement direct des sels d'halogénure avec un acide de Lewis, soit par métathèse anionique [95, 237].

L'alkylation peut produire des impuretés organiques, constituées généralement des matières premières n'ayant pas réagi, tandis que l'échange d'anions peut conduire à des déchets d'halogénure piégés dans le liquide ionique [95, 237].

Dans certains cas, la quaternisation seule suffit pour préparer des **ILs**, comme le cas du protocole de synthèse du bromure de 1,3-dibutylimidazolium adopté lors de cette étude. Les seules impuretés susceptibles d'être présentes en quantités significatives dans une tel **IL** sont les matières premières n'ayant pas réagi [95].

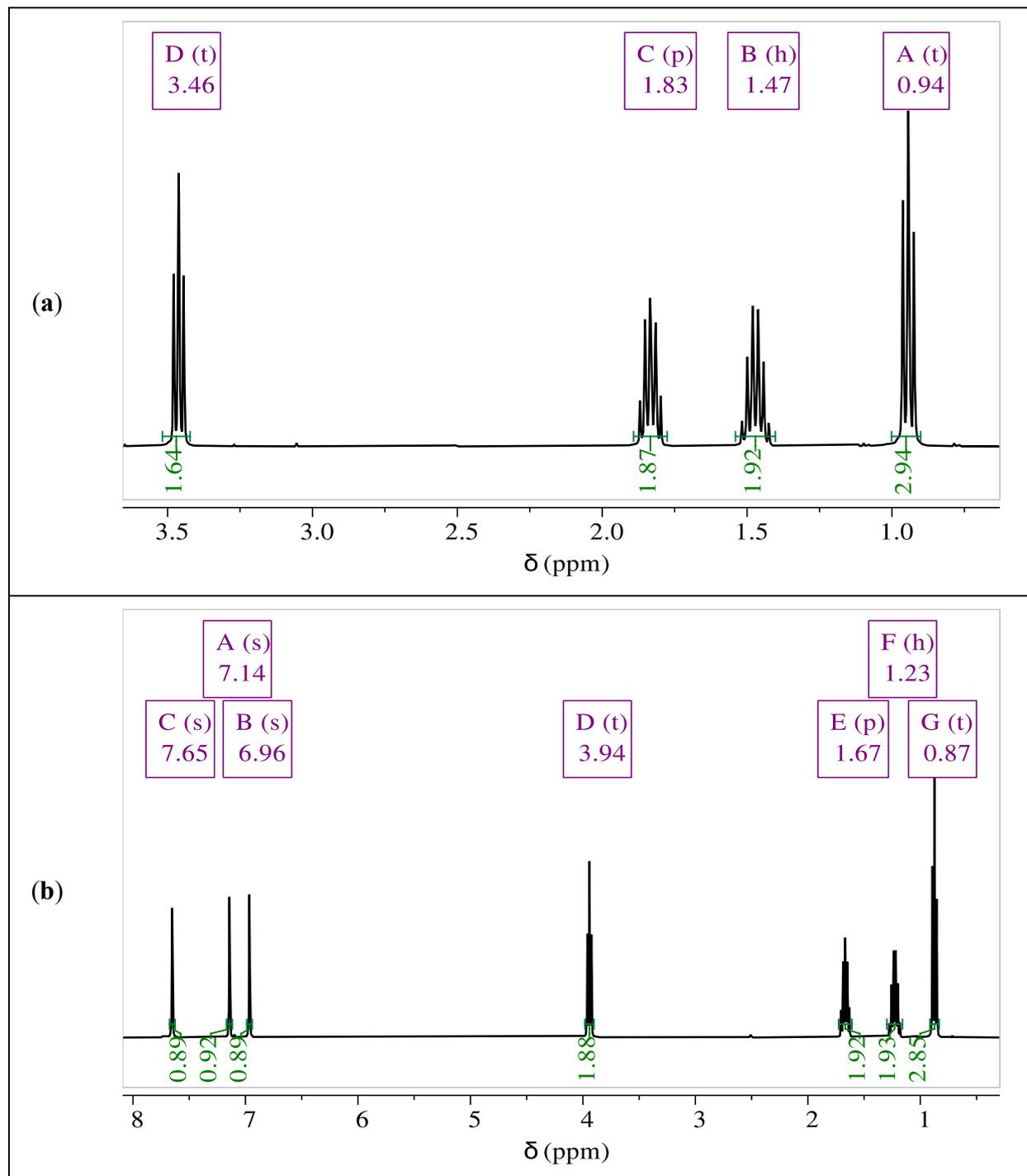
En effet, le spectre  $^1\text{H-NMR}$  du [BBIm][Br], illustré sur la **Figure II.33**, mis en évidence des déplacements chimiques mineurs, caractéristiques d'un faible taux d'impuretés, pouvant être attribués aux réactifs initiaux, résiduels de la synthèse du liquide ionique. Dans le but d'identifier ces impuretés avec précision via une analyse  $^1\text{H-NRM}$  quantitative (**qH-NMR**)

du [BBIm][Br], une étape préliminaire, consistant en une caractérisation  $^1\text{H-NMR}$  des réactifs de départ, à savoir, le 1-bromobutane et le n-butylimidazole, s'impose.



**Figure II.33** : Spectre  $^1\text{H-NMR}$  révélant les déplacements chimiques relatifs au liquide ionique [BBIm][Br], aux impuretés, au solvant et aux raies satellites  $^{13}\text{C}$ .

Les caractérisations  $^1\text{H-NMR}$  du 1-bromobutane et du n-butylimidazole sont effectuées dans les mêmes conditions opératoires que pour la  $^1\text{H-NMR}$  du [BBIm][Br]. Les résultats obtenus sont présentés sur les **Figure II.34.a** et **II.34.b**.



**Figure II.34** : Spectres  $^1\text{H-NMR}$  des réactifs de synthèse du  $[\text{BBIm}][\text{Br}]$ . (a) : Spectre du 1-bromobutane, (b) : Spectre du n-butylimidazole.

Les spectres  $^1\text{H-NMR}$  de la **Figure II.34** décrivent les déplacements chimiques du proton des réactifs initiaux de synthèse du  $[\text{BBIm}][\text{Br}]$ , comme suit :

- 1-bromobutane ( $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) –  $\delta$  ppm) : 0.94 (t), 1.47 (h), 1.83 (p) et 3.46 (t) ;



- n-butylimidazole : ( $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) –  $\delta$  ppm) : 0.87 (t), 1.23 (h), 1.67 (p), 3.94 (t), 6.96 (s), 7.14 (s) et 7.65 (s) .

Les résultats obtenus des caractérisation  $^1\text{H-NMR}$  des matières premières en combinaison avec ceux du [BBIm][Br] révèlent la présence d'une seule impureté dans le liquide ionique, à savoir, le n-butylimidazole.

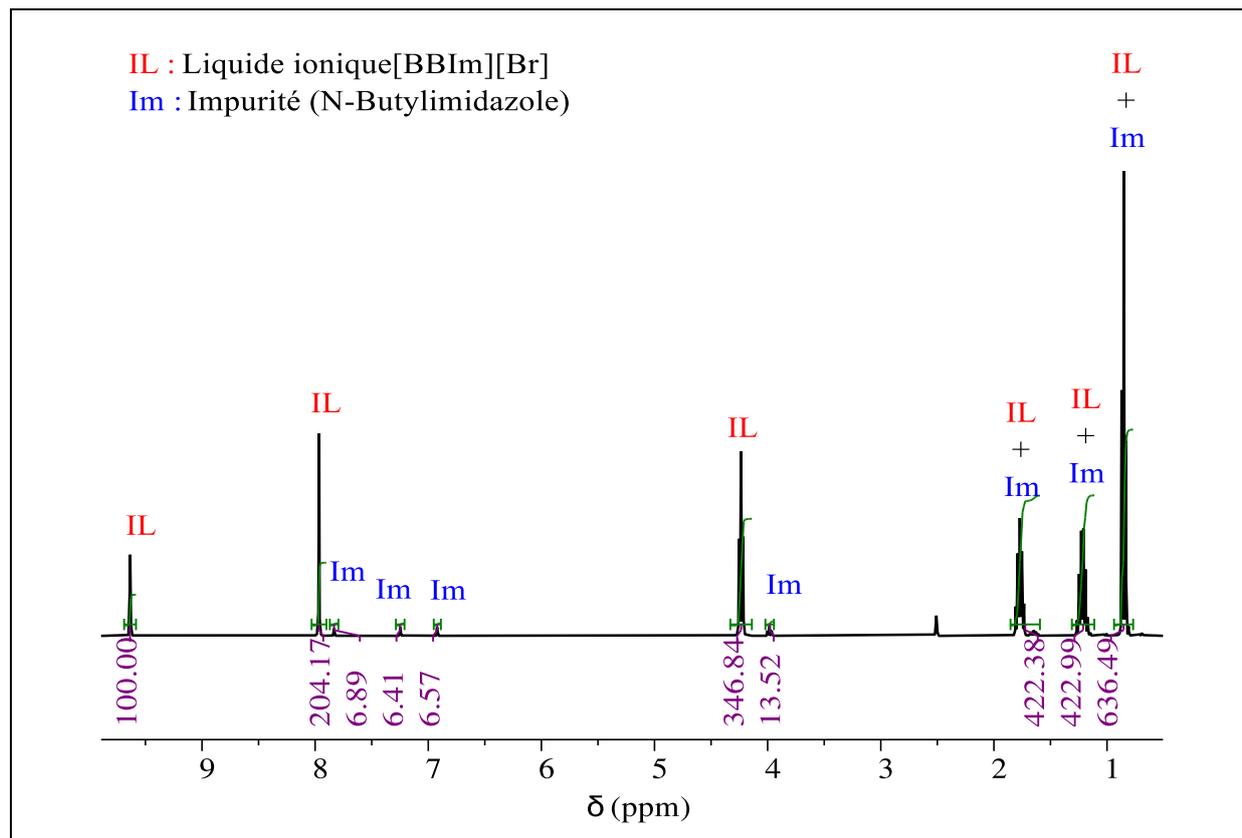
#### II.2.2.5.1. Mesure de la pureté via la caractérisation $q\text{H-NMR}$

Bien que souvent utilisée pour l'analyse structurale, la **NMR** est également considérée comme un outil quantitatif de première importance. Avec l'évolution des logiciels de traitement de données **NMR**, la  $q\text{H-NMR}$  relative (100 %), en particulier, est devenue la principale norme pour le contrôle de pureté, dans la plupart des laboratoires de synthèses organiques. En  $q\text{H-NMR}$  relative (100 %), l'intensité intégrée d'un signal de résonance est directement proportionnelle au nombre de protons représentés par ce signal. Ceci permet de déterminer l'abondance relative des molécules dans l'échantillon les unes par rapport aux autres, sans avoir besoin de connaître la masse exacte de l'échantillon [237].

Lors de cette étude, la  $q\text{H-NMR}$  relative (100 %) est mise en œuvre pour déterminer le pourcentage massique du n-butylimidazole dans le liquide ionique [BBIm][Br]. Les paramètres d'acquisition et de prétraitement utilisés sont les suivants [237] :

- Paramètres d'acquisition : Nombre de scans (256), Dummy scans (4), fenêtre spectrale (14.7 ppm), délai de relaxation (30 s), taille du domaine FID/Time (65536), temps d'acquisition (5.57s), largeur de l'impulsion d'excitation P1 à  $90^\circ$  (9.8  $\mu\text{s}$ ) ;
- Paramètres de traitement : Traitement par élargissement de ligne (LB = 0.1 Hz), traitement par Lorentzien-Gaussien (LB = -0.3 Hz, GB = 0.05), remplissage du zéro (Jusqu'à 256K points de données réels), mise en phase (Automatique), correction de la ligne de base (Polynôme d'ordre 5).

La **Figure II.35** représente le spectre  $q\text{H-NMR}$  du [BBIm][Br], corrigé, bien phasé et correctement référencé, obtenu en utilisant les paramètres d'acquisition et de traitement quantitatifs cités supra.

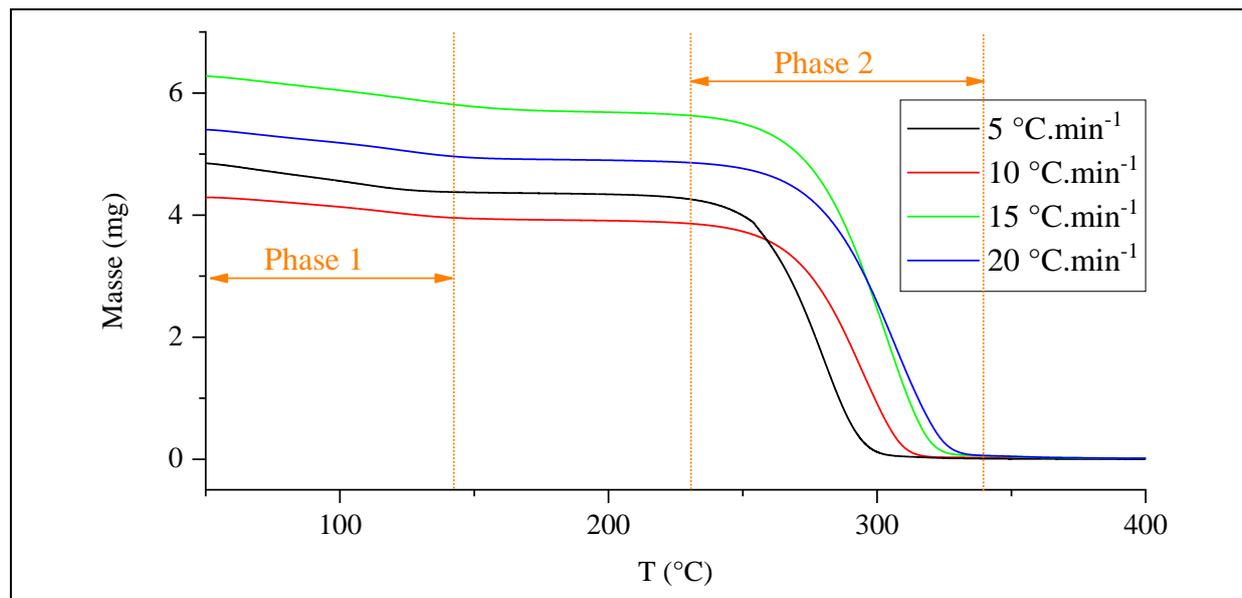


**Figure II.35** : Spectre  $^1\text{H-NMR}$  du liquide ionique [BBIIm][Br] synthétisé.

Après l'établissement de la liste des intégrales figurant dans le spectre  $^1\text{H-NMR}$  du [BBIIm][Br] (Valeurs sous les pics de la **Figure II.35**), la pureté du [BBIIm][Br] préparé est évaluée à 96,56 %, soit environ 97 %, conformément au protocole opératoire détaillé en **Annexe XI** [237].

#### II.2.2.5.2. Mesure du taux d' $\text{H}_2\text{O}$ absorbé par TGA

En dehors de l'étude du comportement thermique et de la cinétique de dégradation thermique des matériaux, l'analyse thermogravimétrique **TGA** est souvent utilisée pour évaluer l'hygroscopicité des matériaux, à travers l'examen des pertes de masse enregistrées aux alentours du point d'évaporation de l'eau 100 °C. De ce fait, et compte tenu du caractère hygroscopique des **ILs**, les résultats des caractérisations **TGA** du [BBIIm][Br] synthétisé sont d'avantage exploités afin d'estimer la quantité d'eau absorbée par ce matériau, après une période de stockage d'un mois dans des conditions ordinaires.



**Figure II.36 :** Contrôle de l'hygroscopicité du liquide ionique [BBIIm][Br].

Les courbes TGA illustrées sur la **Figure II.36** montrent que le [BBIIm][Br] passe par deux étapes de perte de masse au cours du processus de chauffage appliqué. La première étape, indépendante de la vitesse de chauffe, correspond à la perte de masse occasionnée par l'évaporation de l'eau absorbée par l'IL. La deuxième étape, est quant à elle liée à la décomposition thermique du liquide ionique, comme détaillé au paragraphe (II.2.2.4.2.).

La quantité d'eau absorbée par le bromure de 1,3-dibutylimidazolium synthétisé est ainsi estimée à  $9.1 \pm 0.5$  %.

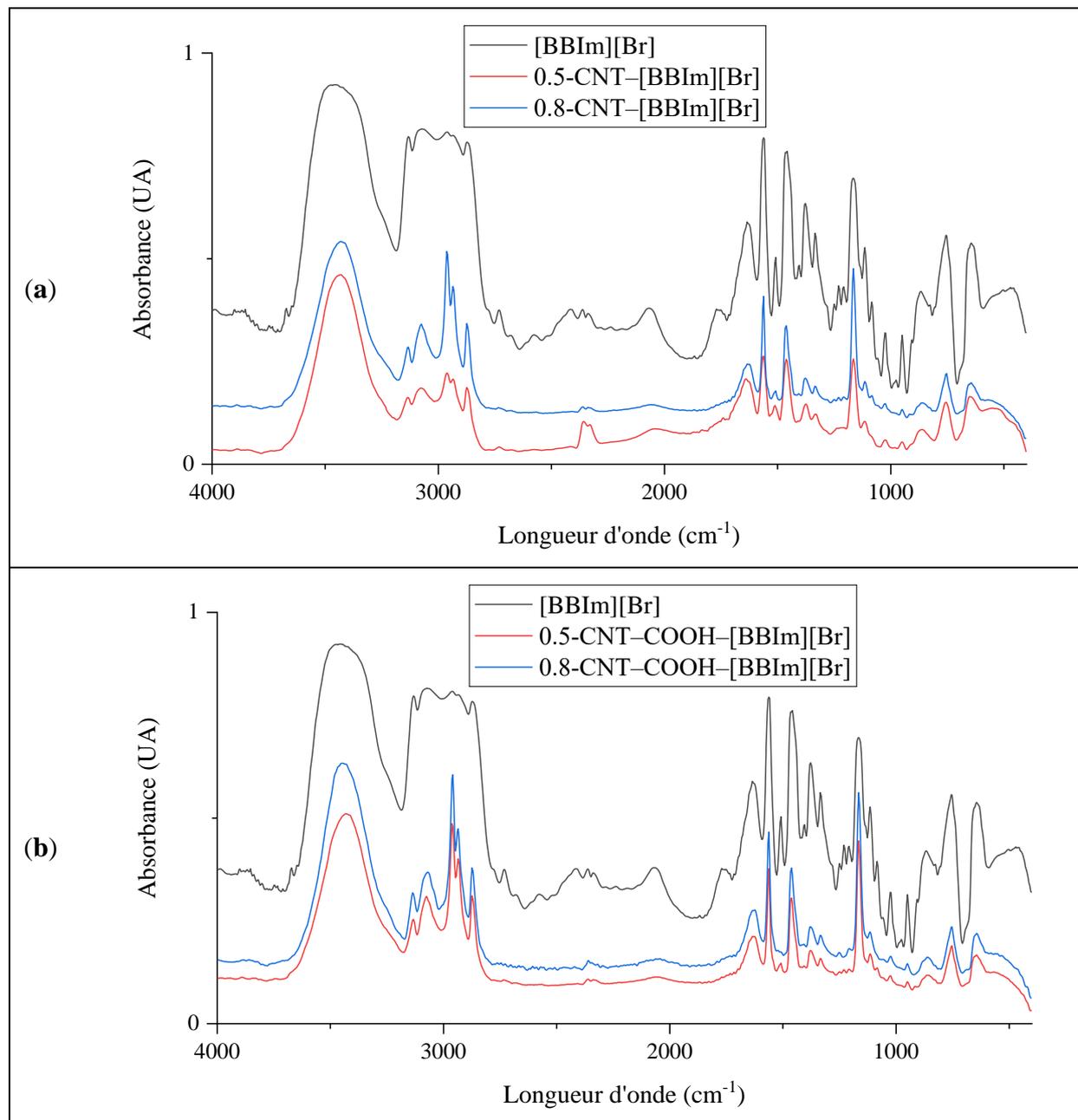
### II.2.3. Résultats des caractérisations des bucky gels CNTs–[BBIIm][Br] et CNTs–COOH–[BBIIm][Br]

Dans un premier temps, et dans le but d'étudier les interactions ayant lieu dans les bucky gels synthétisés, entre les CNTs/CNTs–COOH et le liquide ionique [BBIIm][Br], des analyses spectrales FTIR et Raman sont effectuées. La morphologie des bucky gels est ensuite mise en évidence via des caractérisations morphologies MEB et MET.

#### II.2.3.1. Caractérisations spectrales

##### II.2.3.1.1. Caractérisation FTIR

Les résultats des caractérisations spectrales FTIR, du liquide ionique [BBIIm][Br] et des ces nanomatériaux CNTs–[BBIIm][Br] ou CNTs–COOH–[BBIIm][Br] sont représentés sur la **Figure II.37**.



**Figure II.37** : Spectres d'absorption IR du [BBIIm][Br] et de ses bucky gels. (a) : [BBIIm][Br] et ses bucky gels à base de CNTs, (b) : [BBIIm][Br] et ses bucky gels à base de CNTs-COOH.

Les **Figures II.37.a** et **II.37.b** montrent que les nanomatériaux CNTs-[BBIIm][Br] et CNTs-COOH-[BBIIm][Br] ainsi que le liquide ionique [BBIIm][Br], présentent des spectres d'absorption IR assez identiques. En effet, les bandes d'absorption IR observés pour les quatre bucky gels synthétisés, sont principalement dues aux vibrations IR caractéristiques du cation [BBIIm]<sup>+</sup>. Brièvement, entre 3060 et 3140 cm<sup>-1</sup>, apparaissent les bandes d'élongation des liaisons (C-H) du noyau imidazole [198, 209-212, 214-217]. Le pic observé à environ 1562 cm<sup>-1</sup> est



associé à l'élongation (C=N) du noyau imidazole [209, 210, 211, 215], et celui enregistré aux alentours de  $1164\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'élongation (N)CH<sub>2</sub> du noyau imidazole et l'élongation asymétrique dans le plan du même noyau [210-212, 214, 216].

La littérature rapporte que les fréquences des vibrations d'élongation (C–H) et (C=N) ainsi que la fréquence de vibration d'élongation symétrique dans le plan du noyau imidazole sont sensibles à la densité électronique du noyau imidazole [238]. Cependant, les **Figures II.37.a** et **II.37.b** montre qu'aucune modification significative des modes de vibration liés au noyau imidazole n'est observé, à part quelques petits décalage, vers des fréquences plus élevées, pouvant aller jusqu'à  $+3\text{ cm}^{-1}$ . Ceci prouve que la configuration électronique du noyau imidazole est conservée lors de la gélification [238].

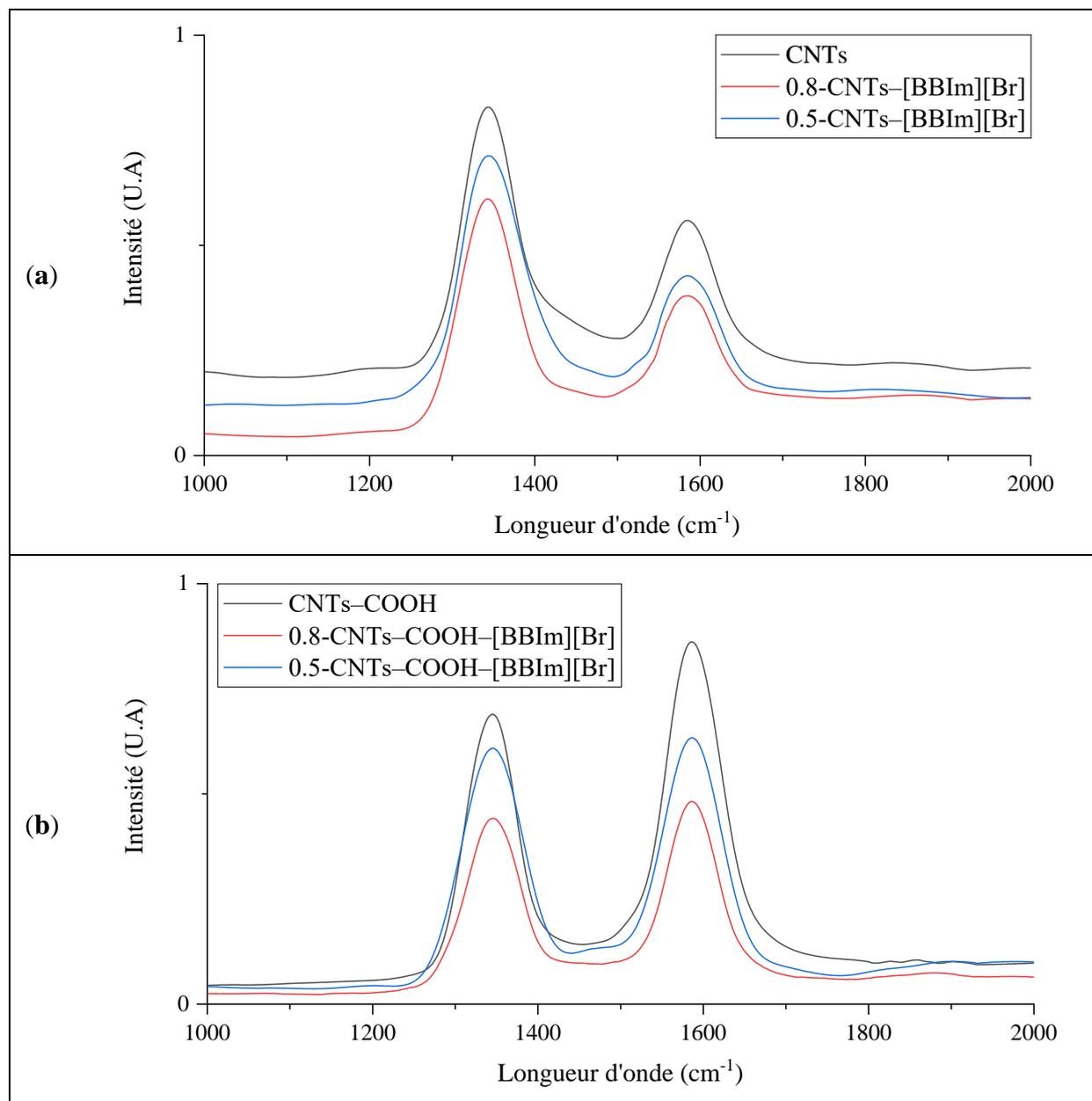
Des études ultérieures ont signalé que plusieurs liaisons hydrogène peuvent se former entre les groupements (CH) des chaînes alkyles et ceux du noyau imidazole, ce qui fait de ces modes de vibration des sondes spectroscopiques utiles pour l'examen des interactions des liaisons hydrogène dans les liquides ioniques. Étant donné qu'aucun changement significatif des fréquences d'élongation (C–H) de la chaîne butyle ni du noyau imidazole n'est observé entre  $2873$  et  $3131\text{ cm}^{-1}$ , il apparaît clairement que la formation du gel n'a pas affecté les interactions des liaisons hydrogène dans le liquide ionique. Ces résultats suggèrent que l'ajout de **CNTs** bruts ou fonctionnalisés **CNTs–COOH** n'apporte aucune perturbation significative de la structure locale des cations imidazoliums [BBIm]<sup>+</sup> [238, 239].

#### II.2.3.1.2. Caractérisation Raman

Les nanotubes de carbone bruts **CNTs** et fonctionnalisés **CNTs–COOH** interagissent facilement avec le liquide ionique [BBIm][Br] pour former le gel. En effet, la dispersion de faibles quantités de nanotubes de carbone dans le [BBIm][Br], soit des rapports massiques de 0.5 et 0.8 % ont permis la formation du bucky gel. Après centrifugation, la quantité du liquide ionique libre dans le gel est réduite à des taux tellement faibles qu'il n'est plus possible de séparer le [BBIm][Br] du produit fini. Cette forte interaction entre les nanotubes de carbone et le liquide ionique est confirmée via diverses caractérisations **Raman** [80].

Afin d'élucider la formation des bucky gels, les caractérisations **Raman** ont porté sur un échantillon de **CNTs** bruts et fonctionnalisé **CNTs–COOH**, un échantillon du liquide ionique [BBIm][Br], et un échantillon de chacun des quatre bucky gels synthétisés, à savoir 0.5-CNTs–[BBIm][Br], 0.8-CNTs–[BBIm][Br], 0.5-CNTs–COOH–[BBIm][Br] et 0.8-CNTs–COOH–

[BBIm][Br]. Ces caractérisations sont réalisées au niveau du département Microtraces de l'INCC–GN, au moyen d'un spectromètre **Raman**, de marque **HORIBA Jobin Yvon**, modèle **LabRam**, fonctionnant à température ambiante et utilisant un laser He–Ne de 633 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure II.38**.



**Figure II.38** : Spectres **Raman** de CNTs bruts et fonctionnalisés **CNTs–COOH** et leurs bucky gels respectifs. (a) : CNTs et ses bucky gels, (b) : CNTs–COOH et ses bucky gels.

Les spectres **Raman** des bucky gels CNTs-[BBIm][Br] et CNTs-COOH-[BBIm][Br], représentés sur les **Figures II.38.a** et **II.38.b** permettent de distinguer les deux bandes **D** et **G**, typiques des nanotubes de carbone. La bande **D** apparaît aux alentours de 1343



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS



$\text{cm}^{-1}$  pour les **CNTs** et leurs bucky gel et à 1345 pour les **CNTs–COOH** et leurs bucky gel. La bande **G** est observée à environ  $1584 \text{ cm}^{-1}$  pour les **CNTs** et leurs bucky gel et à  $1586 \text{ cm}^{-1}$  pour les **CNTs–COOH** et leurs bucky gel.

Le **Tableau II.10** résume les données obtenues à partir des spectre **Raman** des **CNTs** bruts et fonctionnalisés **CNTs–COOH**, ainsi que leurs bucky gels respectifs.

**Tableau II.10** : Récapitulatif des résultats des analyses spectrales **Raman** des **CNTs** bruts et fonctionnalisés **CNTs–COOH** et leurs bucky gels respectifs.

Matériau	Bande D	Bande G	Rapport $I_D/I_G$
CNTs	1343	1584	1.48
0.8-CNTs–[BBIm][Br]	1343	1584	1.60
0.5-CNTs–[BBIm][Br]	1343	1583	1.67
CNTs–COOH	1345	1586	0.80
0.8-CNTs–COOH–[BBIm][Br]	1345	1586	0.92
0.5-CNTs–COOH–[BBIm][Br]	1345	1586	0.96

La sensibilité de la position et de l'intensité de la bande tangentielle **G** et de la bande attribué au désordre **D**, aux changements structurelles et électroniques des **CNTs** est exploitée pour définir le type l'interaction établies entre le [BBIm][Br] et les **CNTs** bruts et fonctionnalisés **CNTs–COOH** lors de l'élaboration des bucky gels [80, 82, 238, 239].

Comme illustré sur le **Tableau II.10**, aucun décalage significatif des bandes **D** et **G** n'est observé entre les nanotubes de carbone bruts **CNTs** et fonctionnalisés **CNTs–COOH** et leurs bucky gels respectifs. Par ailleurs, un accroissement des rapports des intensités ( $I_D/I_G$ ) avec la gélification est bien mis en évidence. En effet, le rapport  $I_D/I_G$  des **CNTs** bruts, initialement évalué à 1.48, grimpe à 1.60 et 1.67 dans les nanocomposites 0.8-CNTs–[BBIm][Br] et 0.5-CNTs–[BBIm][Br], respectivement. De même, celui des **CNTs–COOH** passe de 0.80 à 0.92 dans les 0.8-CNTs–COOH–[BBIm][Br] et à 0.96 dans les 0.5-CNTs–COOH–[BBIm][Br]. Le rapport  $I_D/I_G$  est souvent utilisé pour caractériser le degré de cristallinité et de pureté des **CNTs**. L'accroissement des valeurs constaté suite à la gélification, peut être attribué à l'introduction de longues chaînes carbonées du [BBIm][Br] qui entraînent plus de défauts dans le réseau graphitique des **CNTs** et des **CNTs–COOH** [80, 82, 239].

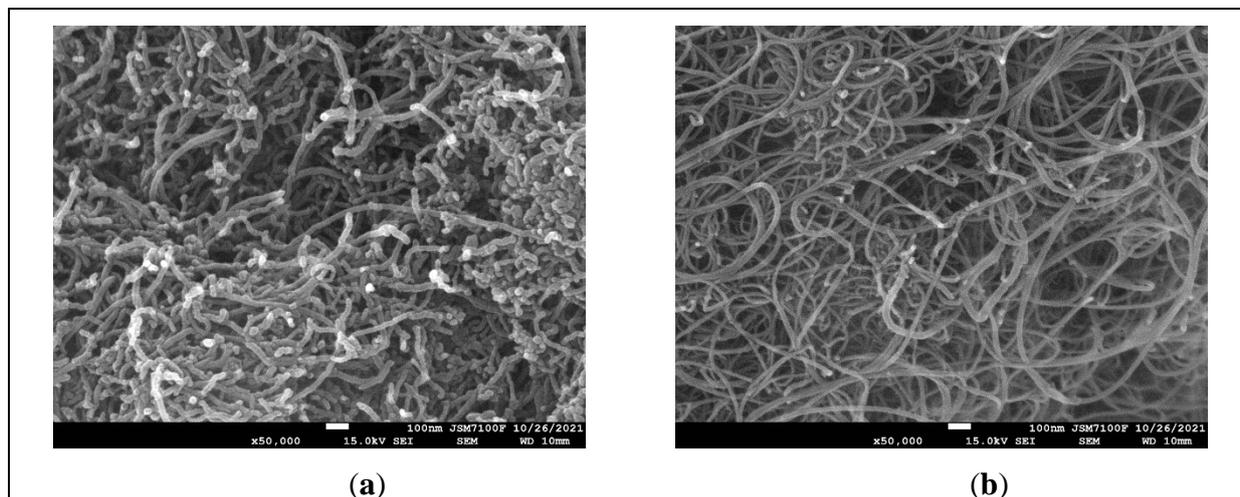
Les résultats des caractérisations **Raman** sont en parfait accord avec ceux des analyses **FTIR**. En effet, la modification des rapports d'intensité ( $I_G/I_D$ ), relatifs aux nanotubes de carbone bruts **CNTs** et fonctionnalisés **CNTs-COOH** prouve leur fonctionnalisation. De plus, la préservation de la forme et des positions de leurs pics **G** et **D** confirme la conservation de leur structure chimique et électronique après gélification. La formation des bucky gels résulte donc d'un processus de fonctionnalisation physique non-covalente [80, 82, 238, 239].

### II.2.3.2. Caractérisations morphologiques

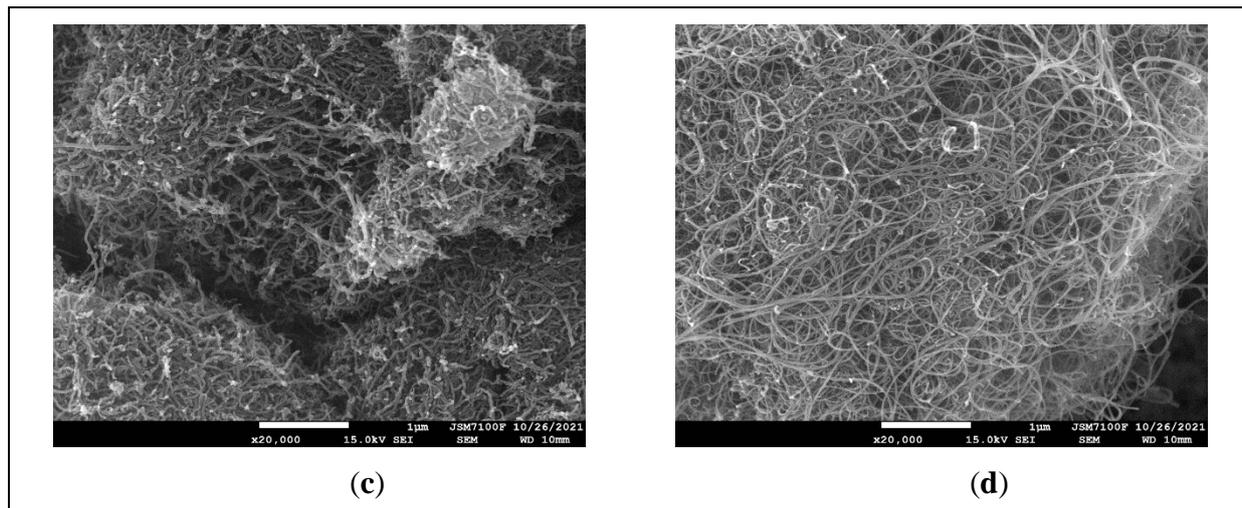
#### II.2.3.2.1. Caractérisations MEB

Les caractérisations morphologiques au **MEB** des quatre bucky gels à base de nanotubes de carbone bruts **CNTs** et fonctionnalisés **CNTs-COOH** et du liquide ionique **[BBIIm][Br]** sont effectuées au niveau du Centre de microscopie électronique à balayage **CMEBA** de l'Université de Rennes 1, au moyen d'un microscope électronique à balayage de marque **JEOL**, modèle **JSM 7100 F**, doté d'un canon à émission de champ (**SEM FEG**) type Schottky, et d'un détecteur d'électrons secondaires type Everhart-Thornley.

Des micrographies des nanomatériaux **CNTs-[BBIIm][Br]** et **CNTs-COOH-[BBIIm][Br]**, obtenues à 15,00 kV avec des résolutions de 1  $\mu\text{m}$  et de 100 nm, respectivement et des grossissements respectifs de 20.000 et 50.000 sont illustrées sur la **Figure II.39**.



**Figure II.39** : Micrographies **MEB** des bucky gels. (a) : 0.5-CNTs-[BBIIm][Br]  $\times$  50.000, (b) : 0.8-CNTs-[BBIIm][Br]  $\times$  50.000, (c) : 0.5-CNTs-COOH-[BBIIm][Br]  $\times$  20.000, (d) : 0.8-CNTs-COOH-[BBIIm][Br]  $\times$  20.000 .



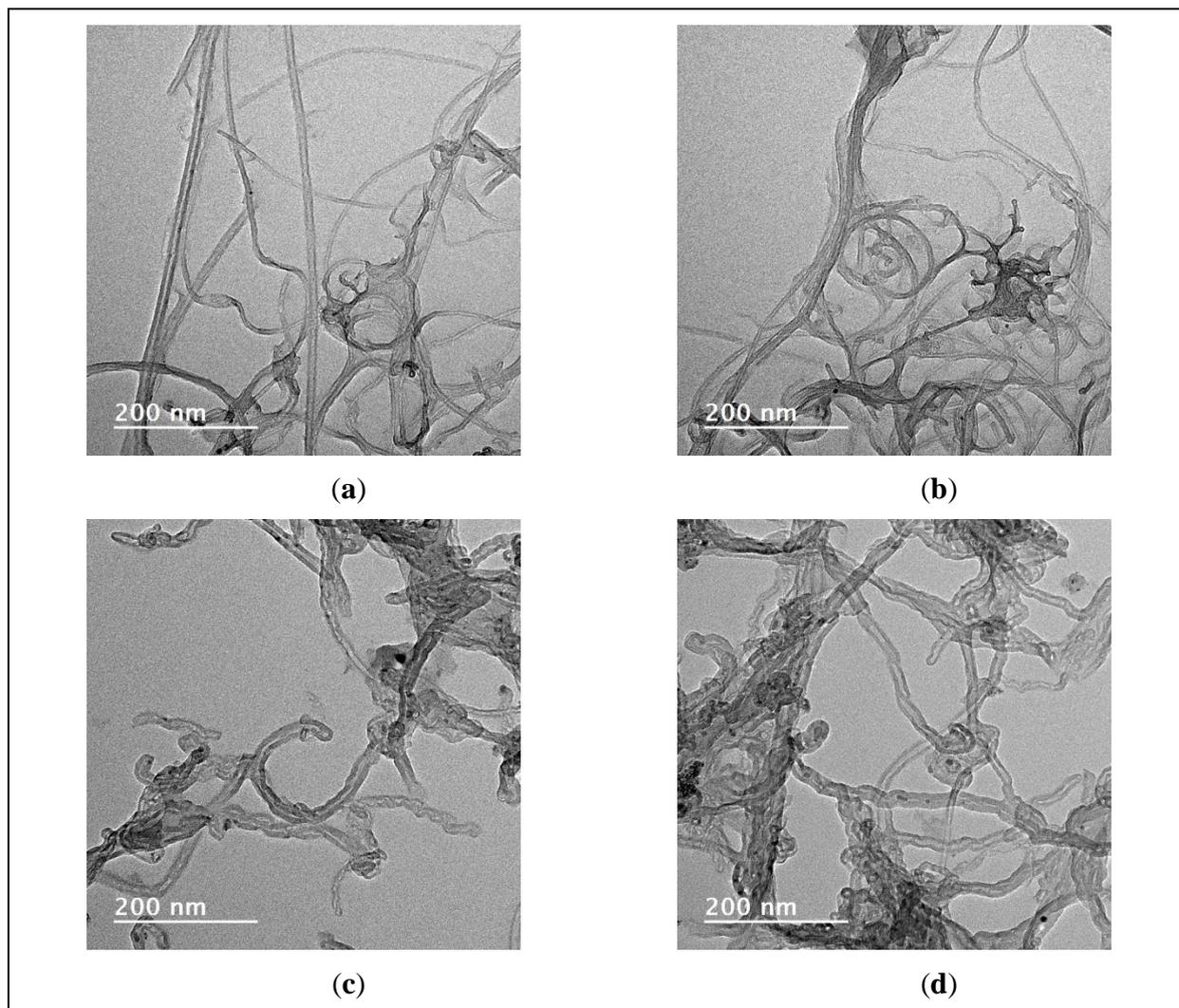
**Figure II.39 (Suite)40** : Micrographies **MEB** des bucky gels. (a) : 0.5-CNTs-[BBIIm][Br]  $\times$  50.000, (b) : 0.8-CNTs-[BBIIm][Br]  $\times$  50.000, (c) : 0.5-CNTs-COOH-[BBIIm][Br]  $\times$  20.000, (d) : 0.8-CNTs-COOH-[BBIIm][Br]  $\times$  20.000 .

Les images **MEB** obtenues mettent en évidence la préservation de la morphologie nano-tubulaire des nanotubes de carbone après leur fonctionnalisation non-covalente avec le liquide ionique [BBIIm][Br].

#### II.2.3.2.2. Caractérisations MET

Les caractérisations morphologiques au **MET** des quatre bucky gels à base de nanotubes de carbone bruts **CNTs** et fonctionnalisés **CNTs-COOH** et du liquide ionique [BBIIm][Br] sont effectuées au niveau de la Plateforme de microscopie électronique en transmission **THEMIS** de l'Université de Rennes 1, au moyen d'un microscope électronique en transmission de marque **JEOL**, modèle **2100** doté d'un canon thermique à pointe **LaB<sub>6</sub>**. Les images sont prises en mode imagerie conventionnelle en champs clairs moyennant une caméra **CCD GATAN Orius 200D**.

Des micrographies des nanomatériaux **CNTs-[BBIIm][Br]** et **CNTs-COOH-[BBIIm][Br]**, obtenues à 200 kV avec des résolutions de 200 nm, sont illustrées sur la **Figure II.40**.



**Figure II.40** : Micrographies **MET** des bucky gels. (a) : 0.5-CNTs-[BBIIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIIm][Br], (c) : 0.5-CNTs-COOH-[BBIIm][Br], (d) : 0.8-CNTs-COOH-[BBIIm][Br].

Les images **MET** obtenues corroborent les résultats des caractérisations **MEB**, relatives à la préservation de la morphologie nano-tubulaire des nanotubes de carbone après leur fonctionnalisation non-covalente avec le liquide ionique [BBIIm][Br]. Par ailleurs, ces images mettent en évidence la bonne dispersion des **CNTs** et des **CNTs-COOH** dans les bucky gels. En effet, avec l'accroissement de la teneur en [BBIIm][Br], l'enchevêtrement des **CNTs** et des **CNTs-COOH** diminue graduellement, ainsi, des parties de nanotubes s'étendent et s'exposent librement à l'extérieur tandis que d'autres restent encore proches les unes des autres [61].



## Conclusions

L'objet de ce chapitre, consiste à confirmer l'identité et à déterminer certaines propriétés du liquide ionique [BBI<sub>m</sub>][Br] et des nanomatériaux synthétisés CNTs-[APBI<sub>m</sub>][Br], 0.5-CNTs-[BBI<sub>m</sub>][Br], 0.8-CNTs-[BBI<sub>m</sub>][Br], 0.5-CNTs-COOH-[BBI<sub>m</sub>][Br] et 0.8-CNTs-COOH-[BBI<sub>m</sub>][Br] à travers l'interprétation des résultats des divers tests de caractérisation spectrale, structurelle, morphologique et/ou thermique effectués.

### Caractérisation des CNTs-[APBI<sub>m</sub>][Br]

La fonctionnalisation covalente des **CNTs** avec le liquide ionique [APBI<sub>m</sub>][Br] est mise en évidence à travers des caractérisations **FTIR**, **Raman** et **MEB**. En effet, le spectre d'absorption **IR** du CNTs-[APBI<sub>m</sub>][Br] met en évidence les différentes modes de vibration des chaînes alkyles et du noyau imidazole caractéristique du [APBI<sub>m</sub>][Br]. Il confirme également le greffage covalent du [APBI<sub>m</sub>][Br] à la surface des **CNTs**, via des liaisons amides par l'accroissement de l'intensité de la bande **IR** aux alentours de 1644 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de l'élongation des liaisons (C=O) et (-NH-CO) dans le CNTs-[APBI<sub>m</sub>][Br] [201, 204].

Les caractérisation **Raman** confirment la fonctionnalisation des **CNTs** avec le [APBI<sub>m</sub>][Br] à travers l'accroissement du rapport de l'intensité des bandes **D** et **G**, qui passe de 1.17 à 1.49. De plus, elles valident l'établissement de liens chimiques entre les **CNTs** et le [APBI<sub>m</sub>][Br] lors de la fonctionnalisation, via la mise en évidence d'un décalage spectrale des bandes **D** et **G** vers des valeurs inférieures, soit de 1332 à 1327 cm<sup>-1</sup> pour la bande **D** et de 1587 à 1577 cm<sup>-1</sup> pour la bande **G** [202, 207].

Les résultats **FTIR** et **Raman** sont complétés avec des caractérisations morphologique au **MEB** qui mettent en évidence la préservation de la structure nano-tubulaire des **CNTs** après leur fonctionnalisation covalente avec le liquide ionique [APBI<sub>m</sub>][Br].

### Caractérisation du [BBI<sub>m</sub>][Br]

L'identification du liquide ionique [BBI<sub>m</sub>][Br] et la détermination de sa pureté et de certaines de ses propriétés est effectuée via des caractérisations **FTIR**, **Raman**, **μXRF**, **1D/2D-NMR**, **DSC** et **TGA**.

Les spectres **FTIR** et **Raman** du liquide ionique [BBI<sub>m</sub>][Br] mettent en évidence diverses modes de vibration caractéristiques de ses chaînes butyles latérales ainsi que ceux typiques de son noyau imidazole. L'apparition des bandes d'absorption **IR** caractéristiques des



élongations des groupements ( $\text{CH}_2(\text{N})$ ), reliant la chaîne butyle au noyau imidazole, aux alentours de  $644$  et  $1025 \text{ cm}^{-1}$  [209, 210],  $1164 \text{ cm}^{-1}$  [210-212, 214, 215] et  $1508 \text{ cm}^{-1}$  [218], permet d'affirmer la formation du [BBIm][Br] [219].

Le spectre de fluorescence **X** du [BBIm][Br], met en évidence les pics de fluorescence caractéristiques du Brome, notamment les raies ( $\text{L}_{\alpha 1}$ ), ( $\text{L}_{\alpha 2}$ ), ( $\text{K}_{\alpha}$ ) et ( $\text{K}_{\beta}$ ) à  $1.48$ ,  $1.52$ ,  $11.90$  et  $13.29 \text{ keV}$ , respectivement. Ainsi, considérant les résultats **FTIR**, qui montrent l'absence de la bande **IR** caractéristique de l'élongation ( $\text{C}-\text{Br}$ ), la formation du liquide ionique [BBIm][Br], dans lequel le brome existe à l'état libre sans aucune connexion covalente avec le cation est confirmé [219].

Les caractérisation **1D-NMR** ont permis de déterminer les déplacements chimiques du proton, du carbone et de l'azote dans le DMSO- $d_6$  caractéristique du [BBIm][Br]. Sur le spectre  $^{15}\text{N-NMR}$  du [BBIm][Br], il apparaît clairement que les atomes d'azote constituant le noyau imidazole sont représentés avec un seul pic à  $182.98 \text{ ppm}$ , alors qu'ils étaient initialement représentés par deux pics distincts sur le spectre  $^{15}\text{N-NMR}$  du précurseur n-butylimidazole, situés à  $174.31$  et  $261.80 \text{ ppm}$ . Ceci confirme la synthèse du [BBIm][Br], contenant deux atomes d'azote chimiquement équivalents [223]. Les caractérisation **2D-NMR** ont permis d'élucider la structure chimique du [BBIm][Br] à travers la mise en évidence des corrélations mononucléaires **HH-COSY**, et hétéro-nucléaires **HC-HMBC**, **HN-HMBC**, **HC-HSQC** et **HN-HSQC**.

L'analyse **DSC** a mis en évidence la transition vitreuse du [BBIm][Br] à une  $T_g$  de  $-11 \text{ }^\circ\text{C}$ . La stabilité thermique et la cinétique de décomposition de ce liquide ionique sont évaluées via une analyse **TGA** non isotherme à différentes vitesses de chauffage. Le triplet cinétique est déterminé à l'aide de méthodes cinétiques iso-conversionnelles, à savoir les approches **it-KAS**, **TAS** et **Vyazovkin**. Les calculs cinétiques ont montré que le [BBIm][Br] subit une perte de masse en une seule étape entre  $180$  à  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'énergie d'activation associée à cette perte de masse est évaluée à  $140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le [BBIm][Br] synthétisé, avec une assez forte énergie d'activation, ne montre aucun signe de dégradation thermique à basse température, ce qui prouve sa stabilité pour une exposition à long terme. Le mécanisme de décomposition thermique qui représente le mieux les données expérimentales obtenues est le mécanisme réactionnel ( $F_n$ ) d'ordre **n**.

Des caractérisations supplémentaires sont effectuées pour déterminer certaines propriétés du [BBIm][Br] synthétisé. En effet, sa densité à  $25.4 \text{ }^\circ\text{C}$  est estimée à  $1.18 \text{ g.cm}^{-3}$ . L'examen de sa pureté par **qH-NMR** a prouvé l'efficacité du protocole de purification adopté



vis-à-vis de l'élimination du 1-bromobutane. En effet, seules des traces du n-butylimidazole sont observés sur le spectre  $^1\text{H-NMR}$  du [BBIIm][Br], à un taux de 3.3 %, ce qui donne une pureté d'environ 97 %. Par ailleurs, le caractère hygroscopique du [BBIIm][Br] est mis en évidence à travers une analyse **TGA**, qui a permis d'évaluer la quantité d'eau absorbée après une période de stockage d'un mois dans des conditions ordinaires à  $9.1 \pm 0.5$  %.

### Caractérisation des nanomatériaux CNTs-[BBIIm][Br] et CNTs-COOH-[BBIIm][Br]

La fonctionnalisation non-covalente des CNTs butes et des CNTs-COOH avec le liquide ionique [BBIIm][Br] est mise en évidence via des caractérisations spectrales **FTIR** et **Raman**. En effet, les spectres d'absorption **IR** des bucky gels synthétisés, font apparaître les modes de vibrations **IR** caractéristiques du cation [BBIIm]<sup>+</sup> avec de faibles décalages, ne dépassant pas les  $+ 3 \text{ cm}^{-1}$  pour les fréquences de vibration liés au noyau imidazole, particulièrement l'élongation (C=N) à environ  $1562 \text{ cm}^{-1}$  [209-211, 215], et l'élongation (N)CH<sub>2</sub> ainsi que l'élongation asymétrique dans le plan noyau imidazole aux alentours de  $1164 \text{ cm}^{-1}$  [210-212, 214, 216], ce qui prouve la conservation de la configuration électronique du noyau imidazole lors de la gélification [238]. Les résultats des caractérisations **Raman** sont en parfait accord avec ceux des analyses **FTIR**. En effet, suite à la formation des bucky gels, la modification des rapports (**I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>**) prouve la fonctionnalisation des CNTs et des CNTs-COOH, par ailleurs, la préservation de la forme et de la position des pics **G** et **D** confirme la conservation de la structure chimique et électronique des CNTs et des CNTs-COOH après gélification, ce qui confirme que la formation des bucky gels résulte d'un processus de fonctionnalisation physique non-covalente [80, 82, 238, 239].

Des micrographies **MET** et **MEB** des nanomatériaux CNTs-[BBIIm][Br] et CNTs-COOH-[BBIIm][Br], mettent en évidence la préservation de la morphologie nano-tubulaire des nanotubes de carbone après leur fonctionnalisation non-covalente avec le liquide ionique [BBIIm][Br]. Les images **MET** en particulier, montre la bonne dispersion des CNTs et des CNTs-COOH dans les bucky gels et la diminution de leur enchevêtrement avec l'accroissement de la teneur en [BBIIm][Br].

CHAPITRE II.3

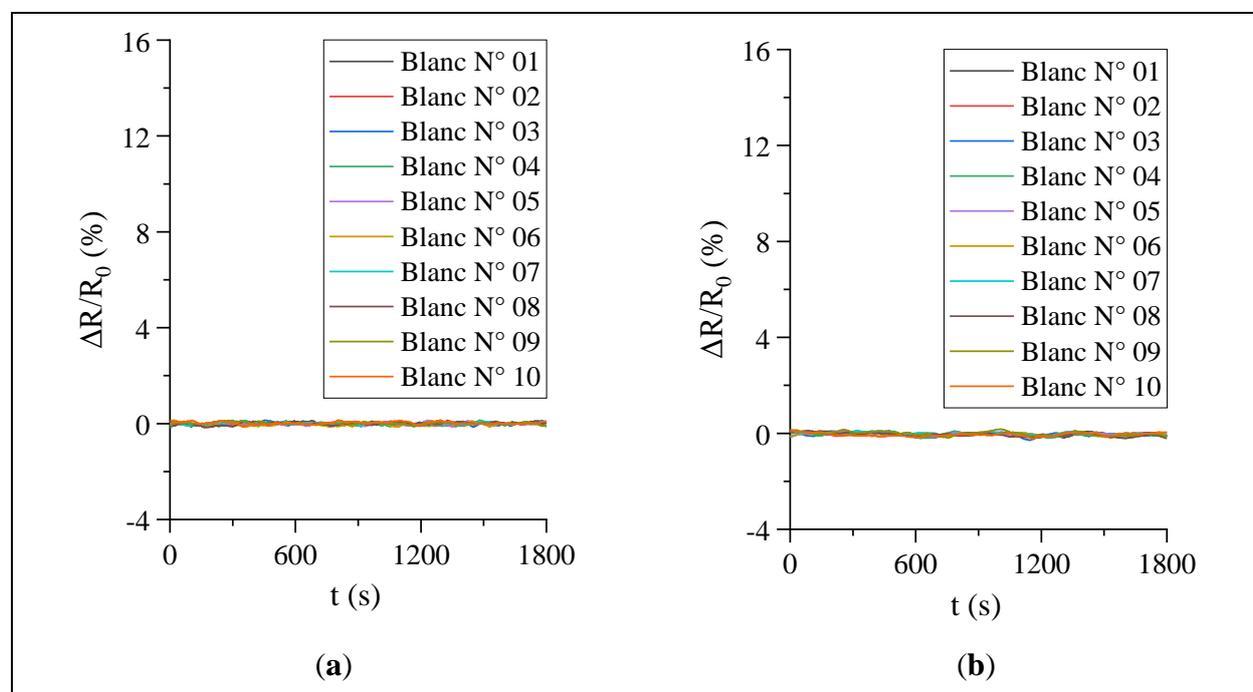
# **R**ÉSULTATS DES **TESTS DE** **PERFORMANCES**

### II.3. Résultats des tests de performances

Le présent chapitre s'intéresse aux résultats des tests de performance du senseur de gaz préalablement élaboré vis-à-vis de la détection de vapeurs organophosphorées, particulièrement les vapeurs de malathion, le pesticide le plus largement utilisé de la famille des COPs et simulant de l'agent neurotoxique VX.

#### II.3.1. Estimation de la limite de détection (LOD)

La **Figure II.41** représente les résultats de dix tests de détection à blanc effectués sur les deux senseurs de gaz élaborés à base de couche sensible en bucky gel chargé à 0.5 et à 0.8 % de CNTs, notées, respectivement, 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br].



**Figure II.41** : Résultats de dix tests à blanc, en considérant deux couches sensibles différentes.

(a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br].

Les courbes des **Figures II.41.a** et **II.41.b** ont permis d'estimer la réponse correspondante à la limite de détection du senseur de gaz pour les deux couches sensibles examinées, 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br], à -0.21 et -0.26 %, respectivement, et ce conformément à l'**Équation I.9**. Le **Tableau II.11** regroupe les réponses maximales de chacune des deux couches sensibles examinées, lors des dix tests à blanc.



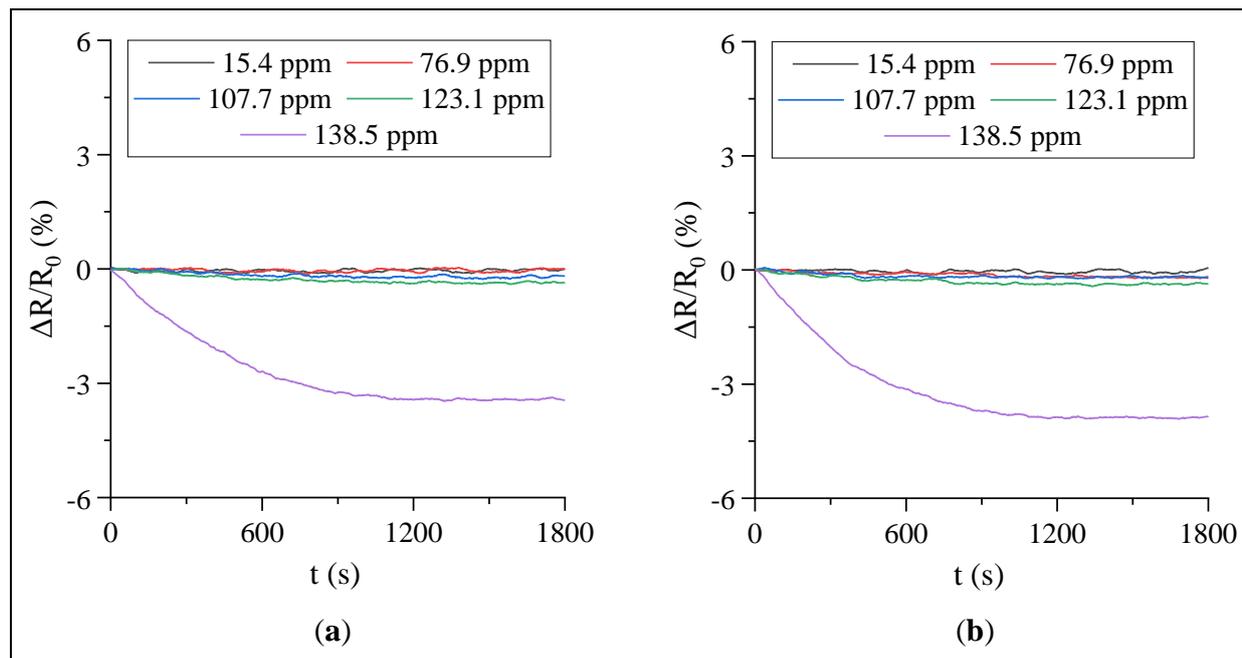
**Tableau II.11** : Paramètres issus des tests à blanc, permettant la détermination de la réponse correspondante à la **LOD** du senseur de gaz élaboré pour les deux couches sensibles examinées.

Test à blanc	Réponse maximale de la couche sensible (%)	
	0.5-CNTs-[BBIm][Br]	0.8-CNTs-[BBIm][Br]
N° 01	- 0.13	- 0.19
N° 02	- 0.15	- 0.17
N° 03	- 0.15	- 0.17
N° 04	- 0.19	- 0.21
N° 05	- 0.12	- 0.16
N° 06	- 0.14	- 0.20
N° 07	- 0.13	- 0.17
N° 08	- 0.17	- 0.22
N° 09	- 0.11	- 0.19
N° 10	- 0.14	- 0.22
<b>R<sub>b</sub> (%)</b>	- 0.14	- 0.19
<b>σ (%)</b>	0.024	0.022

Notification : (**R<sub>b</sub>**) – Réponse à blanc, (**σ**) – Écart type de **R<sub>b</sub>**.

Afin de déterminer la limite de détection du senseur de gaz élaboré, des concentrations progressives en vapeurs de malathion, comprises entre 15 et 140 ppm sont injectées tout en enregistrant la réponse du senseur.

La **Figure II.42** représente les résultats des tests de détection effectués sur les deux senseurs de gaz élaborés à base de couche sensible en bucky gel chargé à 0.5 et à 0.8 % de CNTs, notées, respectivement, 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br], et ce, suite à l'injection de 2, 10, 14, 16 et 18 µl de malathion, soit des concentrations volumiques respectives de 15.4, 76.9, 107.7, 123.1 et 138.5 ppm.



**Figure II.42 :** Détermination de la limite de détection du senseur de gaz élaboré vis-à-vis des vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br].

Les graphes de la **Figure II.42.a**, relatifs à la couche sensible 0.5-CNTs-[BBIm][Br], ne montrent aucune réponse vis-à-vis des vapeurs de malathion pour des concentrations de 15.4 et 76.9 ppm. À partir de 107.7 ppm une légère baisse de la résistance relative du senseur est observée, estimée à - 0.2 % pour une concentration de 107.7 ppm et à -0.4 % pour 123.1 ppm. À 138.5 ppm une réponse considérable est enregistrée, évaluée à - 3.4 %. Concernant la couche sensible 0.8-CNTs-[BBIm][Br], les graphes de la **Figure II.41.b**, montrent une légère baisse de la résistance relative du senseur à partir de 76.9 ppm, estimée à - 0.2 % pour des concentrations de 76.9 et 107.7 ppm et à - 0.4 % pour 123.1 ppm. À 138.5 ppm une réponse plus importante est enregistrée, estimée à - 3.9 %.

La **Figure II.42** mis en évidence la sensibilité du senseur de gaz élaboré à base 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br], vis-à-vis des vapeurs organophosphorées de malathion. Par ailleurs, elle permet également d'estimer la limite de détection du dispositif entre 107.7 et 123.1 ppm.

Le **Tableau II.12** résume les performances de détection de certains senseurs chimiques de gaz, dédiés à la détection de composés organophosphorés. Selon la nature du triplet (Couche sensible, substrat, électrode), les limites de détection enregistrées pour des senseurs de gaz chimirésistifs varient de 750 ppb [240] à 150 ppm [241]. Les meilleurs résultats sont



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE II.3 : RÉSULTATS DES TETS DE PERFORMANCES



enregistrés pour une couche sensible en nanocomposite à base de graphite, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{CaSO}_2$  déposée en couche mince sur un substrat en  $\text{SiO}_2$  doté d'électrodes en platine [240].

La limite de détection du senseur de gaz élaboré lors de cette étude est tout à fait intéressante, comparées à certaines données publiées dans la littérature, qui ont révélés des limites des détection assez proches, telle l'étude publiée par I. M. Jisun et al. en 2011. L'étude porte sur l'élaboration d'un système chimirésistif dédié à la détection de vapeurs organiques, particulièrement les vapeurs du diisopropyl méthylphosphonate (**DIMP**), simulant du Soman, un redoutable agent neurotoxique de guerre. Lors de cette étude, le senseur de gaz est mis en place en déposant diverses couches sensibles sur un substrat en quartz doté d'électrode en or. Une limite de détection de 150 ppm est enregistrée pour quatre des couches sensibles examinées, à savoir le p-terphénylthiol et le 1-mercapto-(triéthylène glycol) méthyl, tous les deux fonctionnalisés avec des nanoparticules en or, ainsi que le polypyrrole et le poly(3-hexylthiophène) [241].

En raison de la haute neurotoxicité avérée de la plupart des composés organophosphorés, et ce même à très faibles doses, une limite de détection comprise entre 107.7 et 123.1 ppm est loin d'être suffisante. De ce fait, il est indispensable d'entreprendre des études supplémentaires, dans le but de réduire cette valeur le plus possible, et d'atteindre l'ordre du ppm voire celui du ppb.



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE II.3 : RÉSULTATS DES TETS DE PERFORMANCES



**Tableau II.12** : Performances de détection de composés organophosphorés de certains senseurs chimiques de gaz.

Gaz cible	T.Senseur*	Dose/LOD	C.Sensible*	Sub/Élec*	Réponse	Lin*	Rév*	t <sub>R</sub> *	t <sub>Rec</sub> *	Réf*
Ypérit	Chimirésistif	10 ppm	<b>Poly(P<sub>4,4,4,6</sub> SPA)**</b>	Polyester/ Graphite	30.2 %	/	Oui	≈ 5 min	≈ 15 min	[17]
<b>DMMP**</b> (Simulant du Soman)	Chimirésistif	750 ppb	Graphite + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaSO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Pt	9.67 % – Sensibilité : 12.9 % .ppb <sup>-1</sup>	[5, 1700] ppb	Oui	≈ 5 min	≈ 5 min	[240]
Sarin (GB)	SAW	0.1 mg.m <sup>-3</sup>	<b>MDMT-β- CD***</b>	Quartz/Au	0.18 %	Non	Oui	307 s	45 s	[242]
		0.3 mg.m <sup>-3</sup>			0.27 %			260 s	55 s	
		0.7 mg.m <sup>-3</sup>			0.46 %			220 s	70 s	
		1.0 mg.m <sup>-3</sup>			0.49 %	[0.7, 2.0] mg.m <sup>-3</sup>		200 s	81 s	
		1.5 mg.m <sup>-3</sup>			0.58 %			180 s	95 s	
		2.0 mg.m <sup>-3</sup>			0.64 %			159 s	103 s	
		2.5 mg.m <sup>-3</sup>			0.72 %			148 s	115 s	
		3 mg.m <sup>-3</sup>			0.81 %			140 s	130 s	
<b>DMMP**</b> (Simulant du Sarin)	Chimirésistif	25 ppm 1620 ppm	<b>SWCNTs</b>	<b>PET****/Cu</b>	85 % pour 1620 ppm	Non	Oui	≈ 22 min	≈ 8 min	[243]
		25 ppm 299 ppm			226 % pour 299 ppm	[25, 10.000] ppm	Oui	≈ 22 min	≈ 8 min	



## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### CHAPITRE II.3 : RÉSULTATS DES TETS DE PERFORMANCES



**Tableau II.12** (Suite) : Performances de détection de composés organophosphorés de certains senseurs chimiques de gaz.

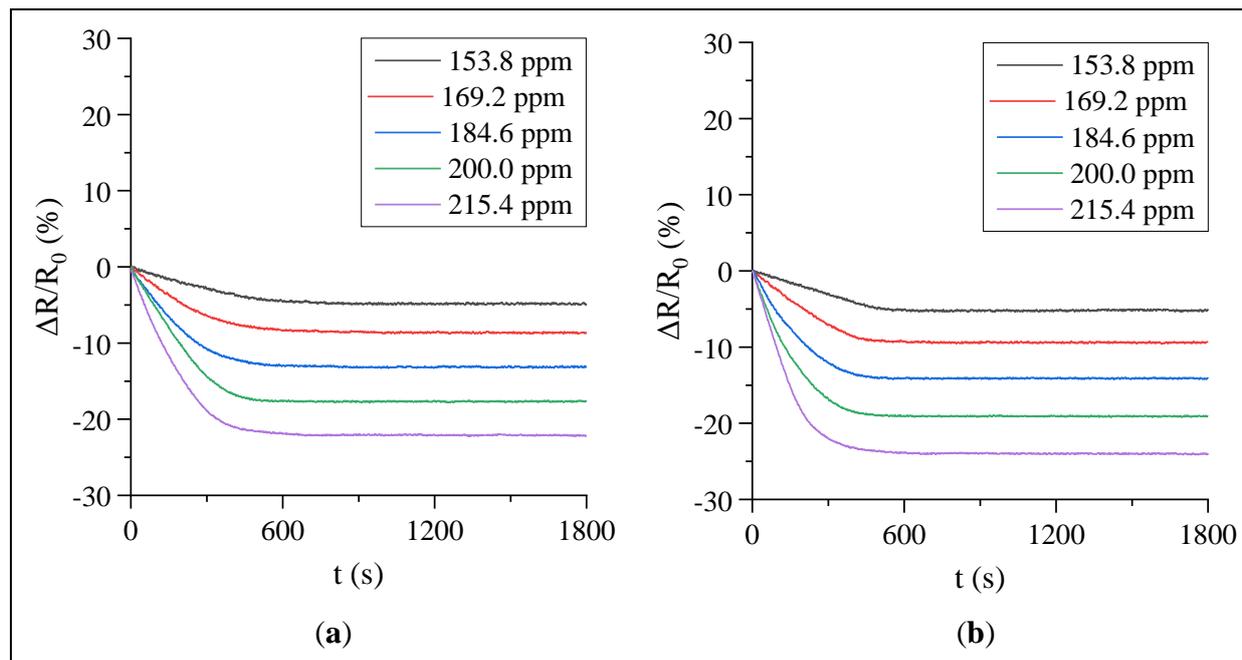
Gaz cible	T.Senseur*	Dose	C.Sensible*	Sub/Élec*	Réponse	Lin*	Rév*	t <sub>R</sub> *	t <sub>Rec</sub> *	Réf*
<b>DIMP**</b> (Simulant du Soman)	Chimirésistif	150, 225 et 300 ppm	<b>TPT–AuNPs***</b>	Quartz/Au	0.27 % .ppm <sup>-1</sup>	Non	Oui	120 s	77 s	[241]
			<b>3EG–AuNPs***</b>		1.55 % .ppm <sup>-1</sup>		Oui	144 s	116 s	
			<b>DDT–AuNPs***</b>		Insensible	/	/	/	/	
			<b>PPy***</b>		1.50 % .ppm <sup>-1</sup>	Non	Oui	120 s	49 s	
			<b>P3HT***</b>		3.20 % .ppm <sup>-1</sup>		Oui	105 s	1–14 min	
<b>DMMP**</b> (Simulant du Soman)	Chimirésistif	10 ppm	<b>FCAs***</b>	SiO <sub>2</sub> /Pt	2.2 %	Non	Oui	17 min	≈ 10 min	[244]
		50 ppm			5.5 %					
		100 ppm			23 %					

#### Compléments d'informations :

- (\*) : (**T.Senseur**) – Type du senseur, (**C.Sensible**) – Couche sensible, (**Sub/Élec**) – Substrat/Électrodes, (**Lin**) – Linéarité, (**Rev**) – Réversibilité, (**t<sub>R</sub>**) – Temps de réponse, (**t<sub>Rec</sub>**) – Temps de recouvrement, (**Ref**) – Référence bibliographique ;
- (\*\*): (**DMMP**) – Diméthyl méthylphosphonate, (**DIMP**) – Diisopropyl méthylphosphonate ;
- (\*\*\*) : (**Poly(P<sub>4,4,4,6</sub> SPA)**) – Poly(tributylhexylphosphonium 3-sulfopropyl acrylate), (**TPT–AuNPs**) – p-Terphénylthiol fonctionnalisé avec des nanoparticules en or, (**3EG–AuNPs**) – 1-Mercapto-(triéthylène glycol) méthyl fonctionnalisé avec des nanoparticules en or, (**DDT–AuNPs**) – Dodécane-thiol fonctionnalisé avec des nanoparticules en or, (**PPy**) – Polypyrrole, (**P3HT**) – Poly(3-hexylthiophène), (**MDMT–β–CD**) : mono[6-déoxy-6-[(mercaptodécaméthylène)thio]]-β-CD, (**FCAs**) – Fibres de carbone activées.
- (\*\*\*\*) : (**PET**) – Polyéthylène téréphthalate.

### II.3.2. Tests de réponse

Les **Figures II.43.a** et **II.43.b**, montrent l'évolution, dans le temps, de la variation de la résistance relative du senseur de gaz élaboré à base des couches sensibles 0.5-CNTs–[BBIm][Br] et 0.8-CNTs–[BBIm][Br], suite à l'injection de 20, 22, 24, 26 et 28  $\mu\text{l}$  de vapeurs de malathion, soit des concentrations volumiques de 153.8, 169.2, 184.6, 200.0 et 215.4 ppm, respectivement.



**Figure II.43** : Résultats des tests de réponse du senseur de gaz élaboré vis-à-vis des vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs–[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs–[BBIm][Br].

Les graphes de la **Figure II.43** montrent la diminution de la résistance des couches sensibles à base de CNTs fonctionnalisés avec le [BBIm][Br], suite à l'injection des vapeurs de malathion, pour se stabiliser au bout d'un certain temps dit, temps de réponse ( $t_r$ ), affirmant ainsi la sensibilité du senseur étudié au gaz cible considéré et dans le domaine des concentrations choisies. Selon Fennell et al., cette diminution des valeurs peut être expliquée par un éventuel transfert de charge depuis les CNTs vers les molécules de malathion, suite à leur absorption à la surface des bucky gels [150, 245]. En effet, lorsque les anions  $[\text{Br}^-]$ , se trouvant à la surface des CNTs entre en contact avec les vapeurs de malathion, un transfert de charge partiel a lieu depuis les anions  $[\text{Br}^-]$  vers les molécules de malathion, réduisant ainsi l'effet donneur d'électrons des anions bromures vers les CNTs. La population des trous électroniques dans les CNTs augmente



provoquant ainsi la diminution de la résistance relative du capteur de gaz à base de CNTs–[BBIm][Br] [156].

Les graphes de la **Figure II.43** ont permis de déterminer graphiquement les temps de réponse, relatifs à chaque concentration du gaz cible, et ce, en considérant la variation relative de la résistance du senseur correspondante à 90 % de l’amplitude maximale de la réponse. Les résultats des calculs sont portés sur le **Tableau II.13**.

**Tableau II.13** : Temps de réponse ( $t_R$ ) et réponses maximales ( $R_{Max}$ ) du senseur de gaz à base de couches sensible en bucky gel CNTs–[BBIm][Br] vis-à-vis diverses concentrations de vapeurs de malathion ( $C_{Malathion}$ ).

Couche sensible	$C_{Malathion}$ (ppm)	$R_{Max}$ (%)	$t_R$ (s)
<b>0.5-CNTs–[BBIm][Br]</b>	153.8	- 4.8	540
	169.2	- 8.6	440
	184.6	- 13.2	380
	200.0	- 17.6	360
	215.4	- 22.1	340
<b>0.8-CNTs–[BBIm][Br]</b>	153.8	- 5.2	460
	169.2	- 9.4	400
	184.6	- 14.1	340
	200.0	- 19.1	320
	215.4	- 24.0	280

Le **Tableau II.13** met en évidence l’influence de la concentration du gaz cible et de la teneur de la couche sensible en CNTs, sur l’amplitude et le temps de réponse du senseur de gaz étudié. L’amplitude maximale de la réponse suite à l’injection d’une concentration donnée de vapeur de malathion, est d’autant plus important que l’est cette dernière, alors que le temps de réponse lui est inversement proportionnel. En effet, en augmentant la concentration du gaz cible de 153.8 à 215.4 ppm, le temps de réponse du senseur de gaz à base de la couche sensible 0.5-CNTs–[BBIm][Br] chute de 540 à 340 s et sa réponse maximale grimpe de 4.8 à 22.1 %, en parallèle, et pour le senseur à base de la couche 0.8-CNTs–[BBIm][Br], le temps de réponse baisse de 460 à 280 s et la réponse maximale augmente de 5.2 à 24.0 %.

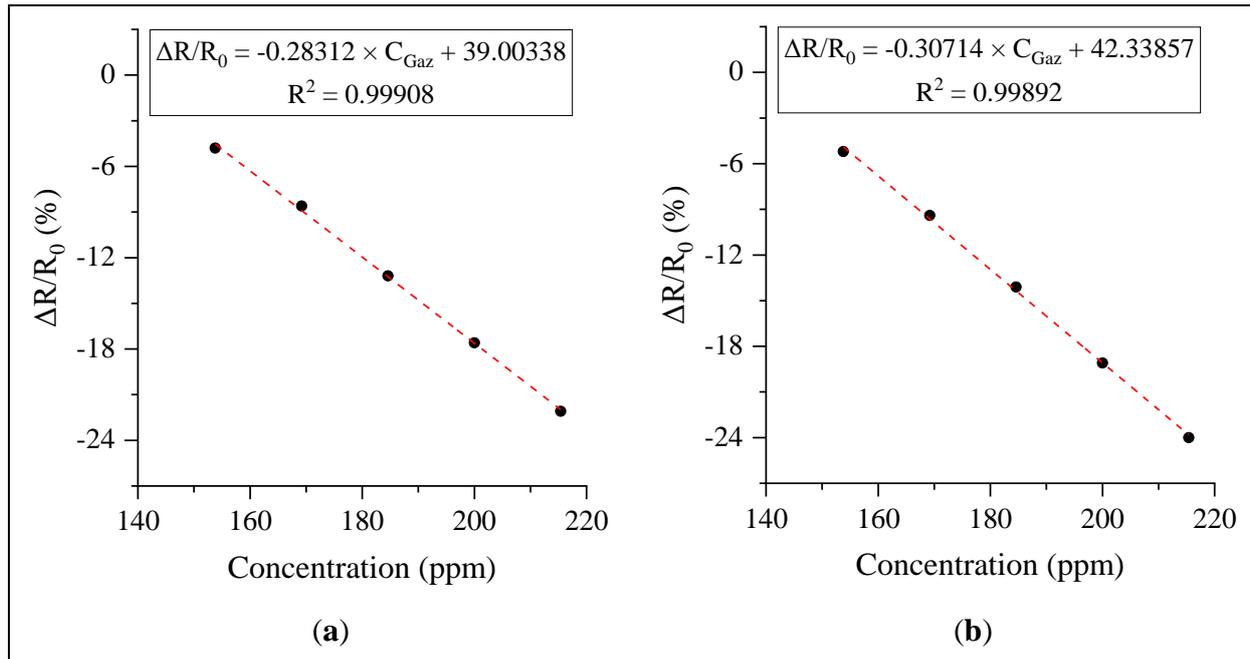


L'accroissement de la teneur en **CNTs** dans les bucky gel de 0.5 à 0.8 %, permet d'améliorer l'amplitude et le temps de réponse du senseur de gaz étudié. Les meilleurs résultats, sont obtenus pour le senseur de gaz à base d'une couche sensible en bucky gel **CNTs**–[BBIm][Br] chargé à 0.8 % de **CNTs**. L'amplitude maximale des réponses passent de - 5.2 à -24.0 % et les temps de réponse baissent de 460 à 280 s, lorsque la concentration du gaz cible grimpe de 153.8 à 215.4 ppm.

Comparés à des études ultérieures, les résultats obtenus sont assez prometteurs. En effet, en termes de temps de réponse, en considérant le **DIMP** comme gaz cible, et conformément aux données du **Tableau II.11**, les valeurs enregistrées pour des senseurs de gaz chimirésistifs, varient de 105 s [241] à 22 min [243]. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la détection de 150 ppm de **DIMP** sur une couche sensible en poly(3-hexylthiophène) déposée sur un substrat en quartz doté d'électrodes en or [241]. Le temps de réponse le plus élevé, soit 22 min, est observé pour la détection de 25 ppm de **DIMP** sur une couche sensible en **SWCNTs** déposée en couche mince sur un substrat en polyéthylène téréphthalate muni d'électrodes en cuivre [243]. Par ailleurs, en ce qui concerne l'amplitude maximale de la réponse, les valeurs enregistrées varient de 2.2 % [244] à 226 % [243], pour des senseurs de gaz chimirésistifs testés pour la détection de divers **COPs** à différentes concentrations. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la détection de 299 ppm de **DIMP** sur une couche sensible en **SWCNTs** déposée en couche mince sur un substrat en polyéthylène téréphthalate muni d'électrodes en cuivre [243]. La plus petite réponse enregistrée est attribuée à la détection de 10 ppm de diméthyl méthylphosphonate (**DMMP**) sur une couche sensible en fibres de carbone activées, déposés sur un substrat en SiO<sub>2</sub> doté d'électrodes en Pt [244].

### II.3.3. Tests de sensibilité

Les **Figures II.44.a** et **II.44.b**, illustrent la variation de la résistance relative du senseur de gaz élaboré en fonction de la concentration des vapeurs de malathion, en considérant les deux couches sensibles à base du bucky gel **CNTs**–[BBIm][Br], chargé à 0.5 ou à 0.8 % de **CNTs**, notés 0.5-**CNTs**–[BBIm][Br] et 0.8-**CNTs**–[BBIm][Br], respectivement.



**Figure II.44 :** Variation de la résistance relative du senseur de gaz élaborés en fonction de la concentration des vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br].

Les **Figures II.44.a** et **II.44.b**, mettent en évidence une assez bonne linéarité des réponses du senseur de gaz dans le domaine de concentration considéré, soit de 154 à 215 ppm. En effet, lorsque la quantité du gaz cible injecté passe de 153.8 à 215.4 ppm, la variation de la résistance relative du senseur de gaz à base de la couche sensible 0.5-CNTs-[BBIm][Br] chute de -4.2 à -22.1 % et celle du senseur à base de 0.8-CNTs-[BBIm][Br] chute de -5.2 à -24.0 %.

Conformément aux représentations graphiques de la **Figure II.44**, les baisses des résistances relatives observées, sont liées à la concentration du gaz cible injecté suivant des lois linéaires ( $\Delta R/R_0 = f(C_{\text{Malathion}})$ ), caractérisées par des coefficients de corrélation  $R^2$  estimés à 0.99908 pour la couche sensible chargée à 0.5 % de **CNTs** et à 0.99892 pour celle à 0.8 % de **CNTs**. À travers ces corrélations, la sensibilité du senseur est estimée à 0.28 %. $\text{ppm}^{-1}$  en considérant la couche sensible 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et à 0.30 %. $\text{ppm}^{-1}$  en considérant la couche 0.8-CNTs-[BBIm][Br].

Le **Tableau II.14** résume les valeurs des coefficients de corrélation ainsi que celles des sensibilités en %. $\text{ppm}^{-1}$  du senseur de gaz réalisé en considérant les deux couches sensibles à base du bucky gel CNTs-[BBIm][Br], chargé à 0.5 et 0.8 % de **CNTs**.



**Tableau II.14 :** Paramètres caractéristiques des corrélations linéaires ( $\Delta R/R_0 = f(C_{\text{Malation}})$ ) relatives aux senseurs de gaz à base de couches sensible en bucky gel CNTs–[BBIm][Br].

Couche sensible	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )	Sensibilité (%.ppm <sup>-1</sup> )
0.5-CNTs–[BBIm][Br]	0.99908	0.28 %
0.8-CNTs–[BBIm][Br]	0.99892	0.30 %

Le **Tableau II.14** met en évidence une légère amélioration de la sensibilité du senseur de gaz élaboré, aux vapeurs de malathion, suite à l'accroissement de la teneur de sa couche sensible en CNTs. En effet, avec l'augmentation du taux des CNTs de 0.5 à 0.8 %, la sensibilité du senseur passe de 0.28 à 0.30 %. La fonctionnalisation non-covalente des CNTs avec le liquide ionique [BBIm][Br] permet de bien séparer les faisceaux des CNTs, comme le montrent les clichés MET, illustrés sur la **Figure II.40**. Cette dispersion permet aux molécules du gaz cible d'accéder plus facilement à la surface des nanotubes, pour y être absorber. La détection des vapeurs de malathion s'effectue suite à leur adsorption à la surface des CNTs–[BBIm][Br]. Avec l'accroissement du taux des CNTs dans les bucky gels, la surface spécifique du matériau sensible augmente, fournissant ainsi plus de sites actifs pour l'adsorption des molécules du gaz cible, d'où l'accroissement de la sensibilité du senseur aux vapeurs de malathion avec l'accroissement de sa teneur en CNTs. De plus, en présence des anions [Br]<sup>-</sup>, issus de la fonctionnalisation non covalente des CNTs avec le liquide ionique [BBIm][Br], le phénomène d'adsorption, s'effectue via un transfert électronique à partir du matériau sensible vers le gaz cible, et sera facilité par les propriétés électriques exceptionnelles des CNTs, ainsi l'accroissement de la teneur du bucky gel en CNTs permet d'améliorer d'avantage la sensibilité du capteur étudié au gaz cible [200].

Comparés à des études ultérieures, les valeurs de sensibilité enregistrées pour les deux couches sensibles 0.5-CNTs–[BBIm][Br] et 0.8-CNTs–[BBIm][Br] sont assez intéressantes. En effet, conformément au recueil bibliographique résumé dans le **Tableau II.12**, les sensibilités des senseurs de gaz chimirésistifs, dédié à la détection de composés organophosphorée varie de à 0.27 %.ppm<sup>-1</sup> [241] à 12.9 %.ppb<sup>-1</sup> [240]. Les meilleurs résultats sont observés pour une couche sensible en nanocomposite à base de graphite, de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de CaSO<sub>2</sub> déposé en couche mince sur un substrat en SiO<sub>2</sub> doté d'électrodes en platine et exposé à des vapeurs de DMMP [240].

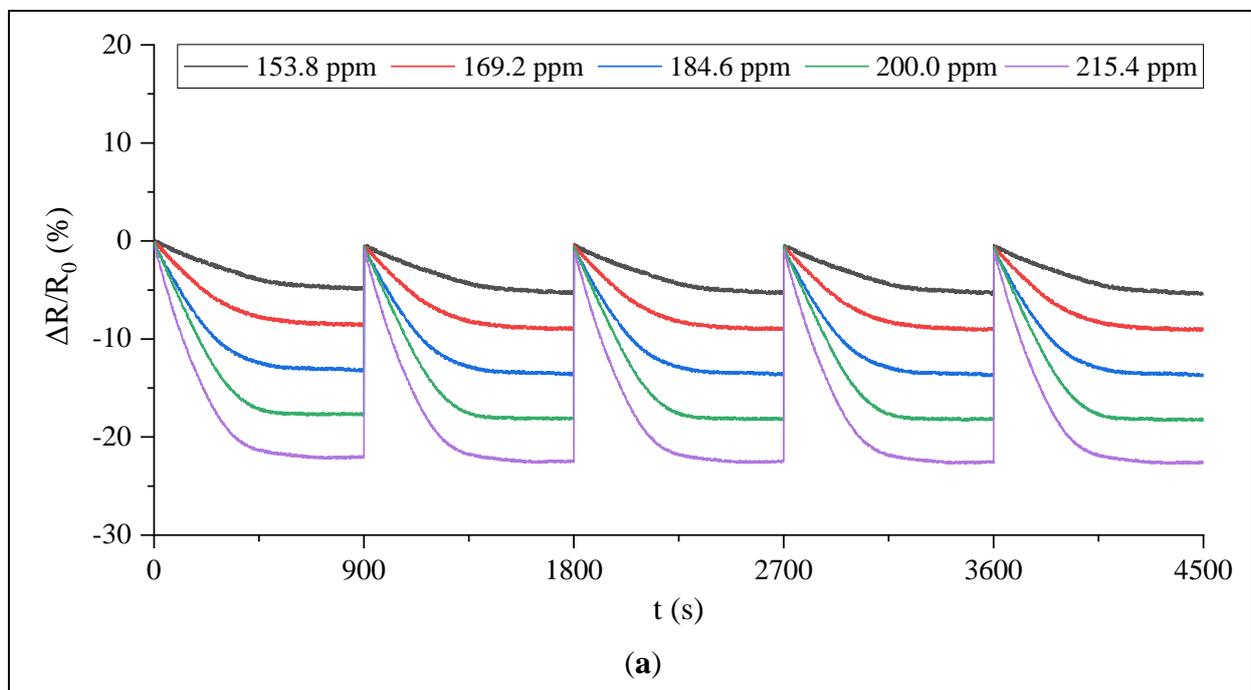
Les valeurs de sensibilité enregistrées, soit de 0.28 % pour la couche sensible 0.5-CNTs–[BBIm][Br] et 0.30 % pour la couche 0.8-CNTs–[BBIm][Br], sont comparables aux données publiées par I. M. Jisun et al. en 2011, particulièrement, la partie relative aux tests de



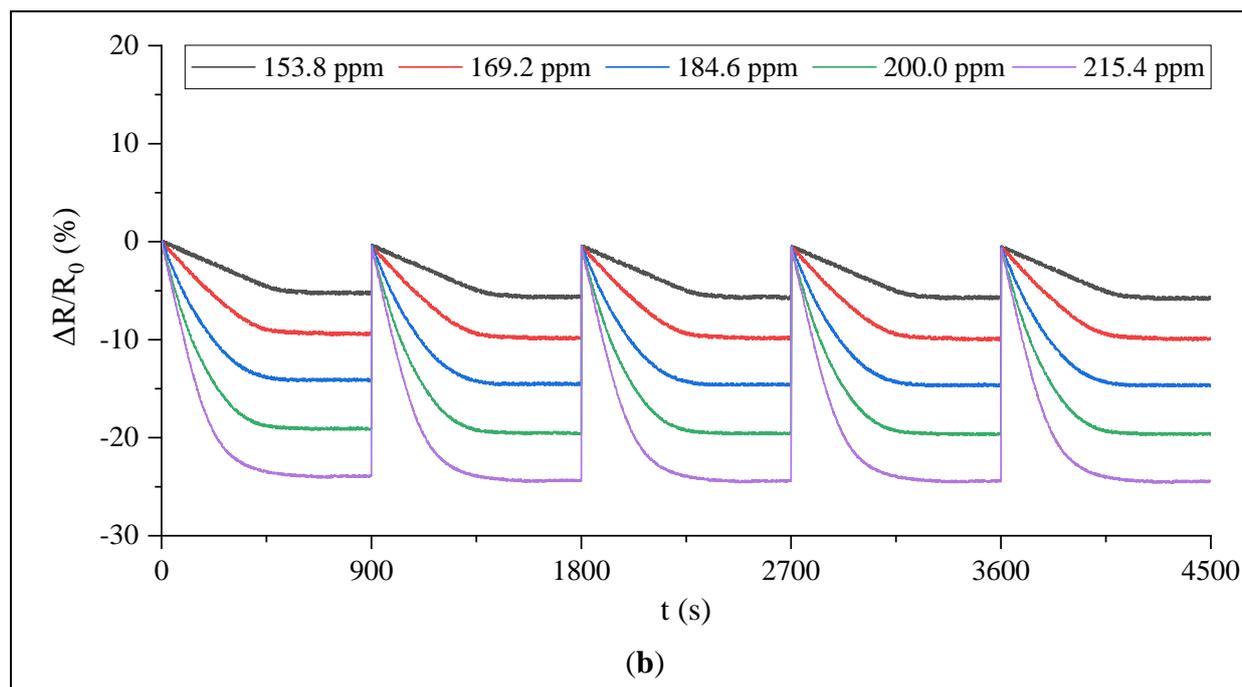
détection des vapeurs du diisopropyl méthylphosphonate (**DIMP**), sur une couche sensible en **TPT-AuNPS** déposée sur un substrat en quartz doté d'électrodes en or, pour lequel une sensibilité de  $0.27 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$  est enregistrée sur un intervalle de mesure allant de 150 à 300 ppm [241].

### II.3.4. Tests de reproductibilité et de réversibilité

Les graphes des **Figures II.45.a** et **II.45.b** représentent les résultats des tests de reproductibilité caractérisant le senseur de gaz à base d'une couche sensible en bucky gel **CNTs-[BBIm][Br]** chargé à 0.5 et à 0.8 % de **CNTs**, respectivement. Ces graphes illustrent les variations relatives de la résistance du senseur étudié, correspondantes à cinq cycles de détection relatifs à son exposition à cinq concentrations différentes de vapeurs de malathion, prises entre 150 et 250 ppm.



**Figure II.45 :** Résultats des tests de reproductibilité de la réponse du senseur de gaz élaboré sur cinq cycles d'injection de vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. **(a)** : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], **(b)** : 0.8-CNTs-[BBIm][Br].



**Figure II.45** (Suite) : Résultats des tests de reproductibilité de la réponse du senseur de gaz élaboré sur cinq cycles d'injection de vapeurs de malathion, en considérant deux couches sensibles différentes. (a) : 0.5-CNTs-[BBIm][Br], (b) : 0.8-CNTs-[BBIm][Br].

Les courbes de la **Figure II.45** mettent en évidence la réversibilité du senseur de gaz élaboré à base d'une couche sensible en bucky gel 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br]. En effet, suite au chauffage des unités de détection à 40 °C pendant 1 h suivie de leur mise sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) pendant 30 min, l'évaporation et la désorption des vapeurs de malathion est assurée. Par conséquent, l'équilibre de charge dans le bucky gel est rétablie et la résistance du senseur de gaz examiné est ramené à sa valeur initiale précédant l'injection du gaz cible, avec un léger décalage de l'ordre de 0.5 %. Ce retour à l'état initial prouve la régénération des matériaux sensibles et donc la réversibilité du senseur de gaz élaboré.

À travers la comparaison de l'allure des courbes de réponse illustrées sur les **Figures II.45.a** et **II.45.b**, en considérant les cinq cycles d'injection pour chaque concentration du gaz cible et pour chaque couche sensible, la reproductibilité de la réponse du senseur de gaz étudié, vis-à-vis de la détection des vapeurs de malathion dans le domaine des concentrations allant de 150 et 250 ppm est confirmée.



## Conclusions

L'objet du présent chapitre consiste à étudier les performances du senseur de gaz élaboré, à base de deux couches sensibles en bucky gel CNTs[BBIm][Br] chargé à 0.5 et 0.8 % de nanotubes de carbone, notées respectivement 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br], et ce, vis-à-vis de la détection d'un produit organophosphoré particulier, simulant du gaz neurotoxique **VX**, à savoir les vapeurs de malathion.

L'étude des performances de détection a porté sur cinq paramètres différents pour chaque couche sensible, à savoir, la limite de détection, le temps de réponse, la sensibilité, la reproductibilité et la réversibilité :

### i. La limite de limite de détection

Les tests effectués ont mis en évidence une faible sensibilité du senseur de gaz élaboré aux vapeurs de malathion à partir d'une concentration de 107.7 et de 76.9 ppm pour les couche sensible 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br], respectivement, avec des réponses ne dépassant pas les - 0.2 %. A 123.1 ppm une réponse d'environ - 0.4 % est enregistrée pour les deux matériaux étudiés.

Ces tests ont également permis d'évaluer la réponse du senseur de gaz à sa limite de détection à - 0.21 et - 0.26 %, en considérant les deux couches sensibles étudiées, chargées à 0.5 et 0.8 % de CNTs, respectivement, ce qui correspond à une **LOD** comprise entre 107 et 123 ppm.

### ii. Le temps de réponse

Les tests de réponse mettent en évidence la sensibilité du senseur de gaz étudié aux vapeurs de malathion entre 150 et 250 ppm, et ce, à travers la diminution progressive de sa résistance suite à l'injection du gaz cible, qui se stabilise au bout d'un certain temps dit, temps de réponse (**tr**).

Conformément aux travaux de Fennell et al., relatifs aux processus de détection des senseurs de gaz chimirésistifs à base de **CNTs** et de leurs composites, le transfert de charge semble être le mode de détection qui décrit le mieux le présent système de détection. En effet, la diminution de la résistance relative du senseur peut être expliquée par un éventuel transfert de charge depuis les **CNTs** vers les molécules de malathion, suite à leur absorption à la surface des bucky gels [150, 245]. Ce transfert de charge fait croître la densité des trous électronique dans les **CNTs** provoquant ainsi la diminution de la résistance relative du système [156].



Les temps de réponse, relatifs à chaque concentration du gaz cible, sont déterminé graphiquement, en considérant la variation relative de la résistance du senseur correspondante à 90 % de l'amplitude maximale de la réponse. En augmentant la concentration du gaz cible de 153.8 à 215.4 ppm, le temps de réponse du senseur de gaz à base de la couche sensible 0.5-CNTs-[BBIm][Br] chute de 540 à 340 s, pour la couche 0.8-CNTs-[BBIm][Br], les valeurs baissent de 460 à 280 s.

L'accroissement de la teneur en CNTs dans les bucky gel d 0.5 à 0.8 %, permet de réduire les temps de réponse. Les meilleurs résultats, sont obtenus pour le senseur de gaz à base d'une couche sensible en bucky gel CNTs-[BBIm][Br] chargé à 0.8 % de CNTs. Les valeurs varient de 460 à 280 s, lorsque la concentration du gaz cible passe de 153.8 0 215.4 ppm.

### iii. La sensibilité

Les résultats des tests de sensibilité du senseur de gaz réalisé, relatifs aux deux couches sensibles examinées, montrent des corrélations linéaires acceptables, liants la variation de la résistance relative des unités de détection et la concentration du gaz cible auquel elles sont exposées dans le domaine de concentration allant de 150 à 220 ppm. Ces corrélations définissent des sensibilités respectives de 0.28 et 0.30 % .ppm<sup>-1</sup> pour les couches sensible 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br].

L'accroissement de la teneur de la couche sensible en CNTs permet d'améliorer la sensibilité du senseur de gaz élaboré aux vapeurs de malathion, d'un côté, à travers l'augmentation de la surface spécifique du matériau sensible qui permet de fournir plus de sites actifs pour l'adsorption des molécules du gaz cible, et de l'autre côté, à travers l'amélioration du processus de transfert de charge lié à l'adsorption, des molécules du gaz cible à la surface des CNTs [200]. La meilleure sensibilité est enregistrée pour le senseur de gaz à base d'une couche sensible en bucky gel CNTs-[BBIm][Br] chargé à 0.8 % de CNTs, elle est estimée à 0.3 % .ppm<sup>-1</sup>.

### iv. La reproductibilité et la réversibilité

Les résultats des tests de reproductibilité menés sur le senseur de gaz réalisé confirment la réversibilité et la reproductibilité de ce dernier, vis-à-vis de la détection des vapeurs de malathion dans le domaine de concentration allant de 150 à 220 ppm, et ce pour les deux couches sensibles étudiées, soit 0.5-CNTs-[BBIm][Br] et 0.8-CNTs-[BBIm][Br].

# **C**ONCLUSIONS GÉNÉRALES



L'étude réalisée dans le cadre de ce travail, sous ses deux aspects, théorique et pratique, a permis de mieux appréhender la contribution des couches sensibles à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des liquides ioniques de la famille imidazolium **CNTs-IL** dans le domaine de la détection chimique des composés organophosphorés, à l'instar des vapeurs de malathion, connu comme étant un simulant de l'agent de neurotoxique de guerre **VX**.

La première étape de ce travail a consisté en une revue bibliographique, soutenue par un fond documentaire riche et récente. Elle a recouvert, à la fois, des généralités sur les senseurs chimiques de gaz et les matériaux utilisés lors de cette étude pour l'élaboration des couches sensibles, ainsi que la place privilégiée des composites à base de nanotubes de carbone dans le domaine de la détection des gaz.

De ce recueil étendu, l'intérêt est porté à :

- La technologie des transducteurs chimiques tout en mettant l'accent sur les senseurs de gaz chimirésistifs ;
- Les récents avancés technologiques dans le domaine de la fonctionnalisation covalente et non covalente des nanotubes de carbone avec des liquides ioniques ;
- L'emploi des nanotubes de carbone et des liquides ioniques dans le domaine de la détection des gaz. Le choix a porté sur les composites à base de **CNTs** et de liquide ionique de la famille imidazolium, qui, de part leurs propriétés exceptionnelles, telle qu'une température de travail proche de l'ambiante, un ajustement facile de leurs propriétés physico-chimiques via des réactions d'échange anionique, présentent une alternative intéressante dans le domaine de la détection des gaz.

Pour mieux comprendre le phénomène de détection sur des composites à base de **CNTs** et d'**ILs**, et tenant compte des facteurs qui semblent être les plus déterminants dans l'efficacité des senseurs de gaz, la deuxième partie de ce travail a consisté en une étude expérimentale consacrée à :

- La synthèse sonochimique et la caractérisation du liquide ionique bromure de 1,3-dibutylimidazolium [BBIm][Br] : Mesure de la densité, caractérisations spectrales **FTIR**, **Raman** et la et  $\mu$ **XRF**, caractérisations structurales **1D-NMR** et **2D-NMR**, caractérisations thermiques **DSC** et **TGA** ;



- La synthèse et la caractérisation de couches sensibles à base de **CNTs** fonctionnalisés de manière covalente avec le bromure 1,3-aminopropyl-butylimidazolium [APBIm][Br] : Caractérisations spectrales **FTIR** et **Raman** et caractérisations morphologiques **MEB** ;
- La synthèse et la caractérisation de couches sensibles à base de **CNTs** et **CNTs-COOH** fonctionnalisés de manière non-covalente avec le [BBIm][Br] : Caractérisations spectrales **FTIR** et **Raman** et caractérisations morphologiques **MEB** et **MET** ;
- Le dépôt des matériaux préparés sur des plaques époxy pour circuits électroniques dotées d'électrodes en cuivre recouvertes d'une fine couche en or par pulvérisation cathodique ;
- La mise en place d'un capteur chimiorésistif des gaz et l'étude de ces performances vis-à-vis de la détection des vapeurs de malathion : Limite de détection, temps de réponse, sensibilité, reproductibilité et réversibilité.

Il ressort de cette étude expérimentale, les principaux résultats suivants :

Durant la synthèse des matériaux sensibles la sonochimie est retenue comme procédé de synthèse de liquide ionique [BBIm][Br], une technique rapide, sûre, propre et efficace, qui a permis d'atteindre un rendement et une pureté assez intéressants, estimés aux alentours de 97 %. Pour la fonctionnalisation covalente des **CNTs** avec le liquide ionique [APBIm][Br], le chauffage sous reflux est mis en œuvre, alors que le broyage manuel est adopté pour la fonctionnalisation non-covalente des **CNTs** et des **CNTs-COOH** avec le [BBIm][Br]. Ainsi, des nanocomposites à base de **CNTs** et de [APBIm][Br], notés **CNTs-[APBIm][Br]** sont élaborés et déposés, in-situ sur des plaques époxy pour circuits électroniques. Les nanocomposites à base de **CNTs** ou **CNTs-COOH** fonctionnalisés avec le [BBIm][Br] sont quant à eux, déposés à la spatule de manière à former des dépôts homogènes.

Les différents tests de caractérisations menés, particulièrement les spectroscopies **FTIR**, **Raman**,  $\mu$ **XRF**, **1-D** et **2-D NMR** ont permis de confirmer la synthèse du liquide ionique [BBIm][Br], et les caractérisations thermiques **TGA** et **DSC** ont mis en évidence sa stabilité à haute température et sa cinétique de dégradation thermique. La fonctionnalisation covalente des **CNTs** avec le [APBIm][Br] la fonctionnalisation non-covalente des **CNTs** et des **CNTs-COOH** avec le [BBIm][Br], sont confirmées via des caractérisations spectroscopiques **FTIR** et **Raman**. La morphologie nanotubulaire des nanocomposites résultants, soit **CNTs-[APBIm][Br]**, **CNTs-[BBIm][Br]** et **CNTs-COOH-[BBIm][Br]** est confirmée via des clichés **MEB**. La microscopie **MET** a mis en évidence la bonne dispersion des **CNTs** et des **CNTs-COOH** dans les bucky gels **CNTs-[BBIm][Br]** et **CNTs-COOH-[BBIm][Br]**, respectivement.



Par ailleurs, et après confirmation des propriétés de nanomatériaux élaborés, un dispositif miniaturisé de détection de gaz, basé sur un montage expérimental permettant l'étude de ses performances de détection, particulièrement la limite de détection, la sensibilité, le temps de réponse, la reproductibilité et la réversibilité vis-à-vis des vapeurs de malathion entre 150 et 220 ppm est réalisé avec succès.

Parmi les cinq couches sensibles élaborées, seules deux ont fait l'objet de l'étude des performances de détection. En effet, suite à des examens préliminaires à vide, la couche sensible CNTs-[APBIm][Br] n'a montré aucune réponse alors que celles à bases du bucky gel CNTs-COOH-[BBIm][Br] ont montré de très faibles réponses avec des erreurs de mesure de l'ordre du 25 %, ce qui justifie leur exclusion de l'étude des performances de détection.

L'étude des performances du capteur de gaz élaboré, à base de couches sensibles en bucky gel [BBIm][Br], chargé à 0.5 et 0.8 % de CNTs, a montré une limite de détection comprise entre 107 et 123 ppm, une bonne linéarité des réponses avec l'accroissement de la concentration du gaz de 150 à 215 ppm, une amélioration de la sensibilité et du temps de réponses du capteur de gaz avec l'accroissement de la teneur de sa couche sensible en CNTs. Et pour finir, la reproductibilité et la réversibilité du capteur sont observées pour les deux échantillons de couches sensibles examinés et pour toutes les concentrations du gaz cible considérés entre 107 et 123 ppm.

Les meilleurs résultats, en termes de sensibilité et de temps de réponse, sont obtenus pour une couche sensible en bucky gel à base du liquide ionique bromure de 1,3-dibutylimidazolium [BBIm][Br], chargé à 0.8 % en masse de CNTs.

Dans le cadre d'une éventuelle extension de ce travail, nous recommandons de développer les parties relatives à :

- La réalisation des dépôts : Envisager des techniques permettant l'obtention de dépôts plus homogènes et reproductibles ;
- Augmenter d'avantage la teneur des CNTs dans le bucky gels dans le but d'améliorer les performances de détection du capteur de gaz, particulièrement sa limite de détection qui reste modeste, compte tenu de la forte neurotoxicité avérée du gaz cible ;
- L'étude des performances de détection : Étaler les tests de détection à d'autres gaz cibles, pour une meilleure exploration des phénomènes de sensibilité et de sélectivité.



# **BIBLIOGRAPHIE**



- [1] M. C. de Koning et al., Degradation and detection of the nerve agent VX by a chromophore-functionalized zirconium MOF, *Jou. Chem. Mater.*, Vol. 31, p. 7417–7424, **2019**.
- [2] B. Bellier et al., Identification d'agents toxiques de guerre et de leurs signatures : Scénarios, moyens et stratégie, *Jou. l'actualité chimique*, Vol. 276, p. 19–27, Juin–Juillet **2004**.
- [3] D. Hilaire, Biodégradation de composés organophosphores à liaison P-S (VX, tetrison et demeton-S-methyl, Thèse doctorat, Université de Lorraine, Mars **2018**.
- [4] M. Lagarrigue, Détection, identification et préconcentration de produits de dégradation d'agents de guerre chimique organophosphorés par couplage électrophorèse capillaire-spectrométrie de masse, Thèse doctorat, Université pière et marie curie, Octobre **2007**.
- [5] S. W. Zhang et T. M. Swager, Fluorescent detection of chemical warfare agents : Functional group specific ratiometric chemosensors, *J. AM. CHEM. SOC.*, Vol. 125, p. 3420–3421, **2003**.
- [6] G. Yue et al., Gold nanoparticles as sensors in the colorimetric and fluorescence detection of chemical warfare agents, *Jou. Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 311, p. 75–84, **2016**.
- [7] Y. Pan et al., Environmental characteristics of surface acoustic wave devices for sensing organophosphorus vapor, *Jou. Sensors and Actuators – B : Chemical*, Vol. 315, p. 127986–127994, **2020**.
- [8] K. E. Le Jeune et al., Et al., Nerve agents degraded by enzymatic foams, *Jou. Nature*, Vol. 395, p. 27–28, **1998**.
- [9] R. K. Mishra et al., Detection of vapor-phase organophosphate threats using wearable conformable integrated epidermal and textile wireless biosensor systems, *Jou. Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 101, Vol. 227–234, **2018**.
- [10] H. Johna et al., Evidence of exposure to organophosphorus toxicants by detection of the propionylated butyrylcholinesterase-derived nonapeptide-adduct as a novel biomarker, *Jou. Forensic Science International*, Vol. 323, p. 110818–110825, **2021**.
- [11] M. Jain et al., Recombinant organophosphorus hydrolase (OPH) expression in *E. coli* for the effective detection of organophosphate pesti, *Jou. Protein Expression and Purification*, Vol. 186, p. 105929–105940, **2021**.



- [12] F. N. Diauddin et al., A review of current advances in the detection of organophosphorus chemical warfare agents based biosensor approaches, *Jou. Sensing and Bio-Sensing Research*, Vol. 26, p. 100305–100313, **2019**.
- [13] S. J. Smith, Detection methods for highly toxic organophosphonates : A literature survey, *Jou. Tulanra*. Vol. 30, p. 725–739, **1983**.
- [14] B. J. Lee et al., Detection of toxic organophosphate nerve agents using dbr porous silicon chip, *Jou. Solid State Phenomena*, Vols. 124–126, p. 491–494, **2006**.
- [15] J. W. Grate et al., Smart sensor system for trace organophosphorus and organosulfur vapor detection employing a temperature-controlled array of surface acoustic wave sensors, automated sample preconcentration, and pattern recognition, *Jou. Anal. Chem.*, Vol. 65, p. 1868–1881, **1993**.
- [16] M. B. Shiflett, Commercial applications of ionic liquids, Springer Edition, **2018**.
- [17] E. Marešová et al., Textile chemiresistors with sensitive layers based on polymer ionic liquids : Applicability for detection of toxic gases and chemicalwarfare agents, *Jou. Sensors and Actuators – B : Chemical*, Vol. 266, p. 830–840, **2018**.
- [18] J. W. Grate et al., Role of selective sorption in chemiresistor sensors for organophosphorus detection, *Jou. anal. chem.*, Vol. 62, p. 1927–1934, **1990**.
- [19] P. Powroźnik et al., Detection of organophosphorus (DMMP) vapour using phthalocyanine-palladium bilayer structures, *Jou. Procedia Engineering*, Vol. 120, p. 368–371, **2015**.
- [20] E. Skotadis et al., identification of two commercial pesticides by a nanoparticle gas-sensing array, *Jou. Sensors*, Vol. 21, p. 5803 – 5814 , **2021**.
- [21] F. Wang, et al., Carbon nanotube/polythiophene chemiresistive sensors for chemical warfare agents, *J. AM. CHEM. SOC*, Vol. 130, p. 5392–5393, **2008**.
- [22] Y. T. Kim et al., Graphene chemiresistors modified with functionalized triphenylene for highly sensitive and selective detection of dimethyl methylphosphonate, *Jou. RSC Adv.*, Vol. 9, p. 33976–33980, **2019**.
- [23] G. Zuo, et al., Detection of trace organophosphorus vapor with a self-assembled bilayer functionalized SiO<sub>2</sub> microcantilever piezoresistive sensor, *Jou. Analytica Chimica Acta*, Vol. 580, p. 123–127, **2006**.
- [24] G. G. Guilbault et J. Kristoff, Detection of organophosphorus compounds with a coated piezoelectric crystal, *Jou. Anal. Cham.*, vol. 57, p. 1754–1756, **1985**.



- [25] U. Biapo et al., Functionalized TiO<sub>2</sub> nanorods on a microcantilever for the detection of organophosphorus chemical agents in air, *Jou. ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 11, p. 35122–35131, **2019**.
- [26] S. Clavaguera et al., Development of an autonomous detector for sensing of nerve agents based on functionalized silicon nanowire field-effect transistors, *Jou. Talanta*, Vol. 85, p. 2542–2545, **2011**.
- [27] H. Hu et al., Fast and visual detection of a chemical warfare agent mimic using a simple, effective and portable chemodosimeter, *Jou. Sensors and Actuators – B : Chemical*, Vol. 319, p. 128282–28287, **2020**.
- [28] J. B. Thakkar et al., Acetylcholine esterase enzyme doped multiwalled carbon nanotubes for the detection of organophosphorus pesticide using cyclic voltammetry, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 137, p. 895–903, **2019**.
- [29] F. Gunzer et al. Investigation of dimethyl methylphosphonate (DMMP) with an Ion mobility spectrometer using a pulsed electron source, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* Vol. 14, p. 99–107, **2011**.
- [30] E. W.J. Hooijschuur et al., Application of microcolumn liquid chromatography and capillary electrophoresis with flame photometric detection for the screening of degradation products of chemical warfare agents in water and soil, *Journal of Chromatography A*, Vol. 928, p. 187–199, **2001**.
- [31] J. C. Hoggard et al., Impurity profiling of a chemical weapon precursor for possible forensic signatures by comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry and chemometrics, *Jou. Anal. Chem.*, Vol. 82, p. 689–698, **2010**.
- [32] L. Zhanga et al., Gold nanoparticles-enhanced ion-transmission mass spectrometry for highly sensitive detection of chemical warfare agent simulants, *Jou. Talanta*, Vol. 190, p. 403–409, **2018**.
- [33] R. G. Ewing et B. R. Valenzuela, Selective Reagent Ions for the Direct Vapor Detection of Organophosphorus Compounds Below Parts-per-Trillion Levels, *Jou. Anal. Chem.*, Vol. 90, p. 7583–7590, **2018**.
- [34] M. Ricaud et al., *Les nanotubes de carbone : Quels risques, quelle prévention ?*, Edition INRS, **2008**.
- [35] B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology*, Springer Edition, Septembre **2003**.



- [36] X. Liu et al., A survey on gas sensing technology, *Jou. Sensors*, Vol. 12, p. 9635–9665, **2012**.
- [37] D. M. Guldi et N. Martín, *Carbon nanotubes and related structures : Synthesis, characterization, functionalization, and applications*, Wiley–VCH Edition, **2010**.
- [38] A. Maguer, *Manipulation et fonctionnalisation de nanotubes : Application aux nanotubes de nitrure de bore*, Thèse doctorat, Institut de biologie et de technologies de Saclay, Février **2009**.
- [39] M. Meyyappan, *Carbon nanotubes : Science and applications*, CRC Press Edition, Janvier **2004**.
- [40] S. Yellampalli, *Carbon nanotubes – Polymer nanocomposites*, Intech Edition, **2011**.
- [41] N. D. Khupse et A. Kumar, *Ionic liquids : New materials with wide applications*, *Indian J. Chem.*, Vol. 49A, p. 635–648, Mai–Juin **2010**,
- [42] S. Handy, *Ionic liquids – Classes and properties*, Intech Edition, Octobre **2011**.
- [43] J. Kärkkäinen, *Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene*, Thèse doctorat, Université d’Oulu, Mars **2007**.
- [44] X. J. Huang et al., *Toward membrane-free amperometric gas sensors : A microelectrode array approach*, *Jou. Anal. Chem.*, Vol. 82, p. 5238–5245, **2010**.
- [45] H. Yang et al., *Synthesis, structure and properties of imidazolium-based energetic ionic liquids*, *Jou. RSC advances*, Vol. 7, p. 33231–33240, **2017**.
- [46] A. Zaoui et al., *Ultrasound-induced synthesis of an imidazolium based poly (ionic liquid) in an aqueous media : A structural, thermal and morphological study*. *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 55, p. 149–156, **2019**.
- [47] N. A. Noorhisham et al., *Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation : A review*, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. p. 115340–115363, **2021**.
- [48] V.V. Namboodiri et R.S. Varma, *Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids*. *Jou. Organic letters*, Vol. 4, p. 3161–3163, **2002**.
- [49] R. Kawai et al., *Characterization and solution properties of adamantane-containing quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic ionic liquids*, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 294, p. 111586–111591, **2019**.
- [50] H. Cao et al., *Recent progress in the assembly behavior of imidazolium-based ionic liquid surfactants*, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 319, p. 114354–114373, **2020**.



- [51] N. S. Kobotaeva et T.S. Skorokhodova, Ionic liquids as extractants of diesel sulfur compounds, *Jou. Petroleum Chemistry*, Vol. 60, p. 762–767, **2020**.
- [52] J. Yang et al., Synthesis and application of imidazolium-based ionic liquids as extraction solvent for pretreatment of triazole fungicides in water samples, *Jou. Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 410, p. 1647–1656, **2018**.
- [53] L. Malyala1 et al., Magnesium–graphene composite coated on SS mesh as cathode material for rechargeable magnesium ion battery, *Jou. Trans Indian Inst Met*, Vol. 72, p. 2503–2510, **2019**.
- [54] L. Malyala et al., Application of WS 2-G composite as cathode for rechargeable magnesium batteries, *Jou. Ionics*, Vol. 26, p. 1–10, **2020**.
- [55] F. Shirini et al., Application of ionic liquids in multicomponent reactions, *Green Solvents II*, Springer Edition, p. 289–334, **2012**.
- [56] D. V. Jarikote et al., Room temperature ionic liquid promoted synthesis of 1, 5-benzodiazepine derivatives under ambient conditions, *Jou. Tetrahedron Letters*, Vol. 44, p. 1835–1838, **2003**.
- [57] M. Veera et al., Synthesis, antioxidant and antimicrobial activity of novel benzene-1,4-diamine-bis-dioxaphosphepine-6 $\lambda^5$  iminophosphoranes, *Jou. Heterocyclic Chem.*, Vol. 47, p. 538–542, **2010**.
- [58] A. Kosaka et al., Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes, *Jou. Science*, Vol. 300, p. 2072–2074, Juin **2003**.
- [59] M. Tunckol et al., Carbon nanomaterial–ionic liquid hybrids, *Jou. Carbon*, Vol. 50, p. 4303–4334, Mai **2012**.
- [60] Y. Liu et al., Electrochemical characteristics of facile prepared carbon nanotubes–ionic liquid gel modified microelectrode and application in bioelectrochemistry, *Jou. Electrochemistry Communications*, Vol. 8, p. 1429–1434, Aout **2006**.
- [61] Y. Zhao et al., Structural and characteristic analysis of carbon nanotubes-ionic liquid gel biosensor, *Jou. Electrochemistry Communications*, Vol. 9, p. 2457–2462, Juillet **2007**.
- [62] R. Shi-Ping et al., Electrochemical detection of alkaline phosphatase using ionic liquid modified carbon nanotubes electrode, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 40, p. 835–840, **2012**.



- [63] X. Hong et al., Application of multiwalled carbon nanotubes/ionic liquid modified electrode for amperometric determination of sulfadiazine, *Jou. Drug Test. Analysis*, Vol. 4, p.1034–1039, **2012**.
- [64] M. B. Gholivand et M. Khodadadian, Simultaneous voltammetric determination of theophylline and guaifenesin using a multiwalled carbon nanotube-ionic liquid modified glassy carbon electrode, *Jou. Electroanalysis*, Vol. 26, p. 1975–1983, **2014**.
- [65] P. Mishraa et al., Resistive sensing of gaseous nitrogen dioxide using a dispersion of single-walled carbon nanotubes in an ionic liquid, *Jou. Materials Research Bulletin*, Vol. 78, p. 53–57, Février **2016**.
- [66] R. Song et al., Fingerprinting malathion vapor : A simulant for vx nerve agent ?, In : Terahertz for Military and Security Applications VI. International Society for Optics and Photonics, Vol. 6949, p. 1–6, **2008**.
- [67] J. Prasek et al., Methods for carbon nanotubes synthesis – Review, *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, p. 15872–15884, Aout **2011**.
- [68] C. D. Kohl et T. Wagner, Gas sensing fundamentals, Springer Edition, Vol. 15, **2014**.
- [69] A. Eatemadi et al., Carbon nanotubes : Properties, synthesis, purification, and medical applications, *Jou. Nanoscale Research Letters*, Vol. 9, **2014**.
- [70] S. Y. Liao, Caractérisation électrique et électro-optique de transistor à base de nanotube de carbone en vue de leur modélisation compacte, Thèse doctorat, Université Sciences et Technologies – Bordeaux I, Mai **2011**.
- [71] M. J. O’Connell, Carbon nanotubes : Properties and applications, CRC Press Edition, **2006**.
- [72] F. Léonard, Physics of Carbon Nanotube Devices, William Andrew Publishing, Octobre **2008**.
- [73] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Jou. Nature*, Vol. 354, Novembre **1991**.
- [74] M. S. Dresselhaus et al., Carbon nanotubes : Synthesis, structure, properties, Springer Edition, Janvier **2001**.
- [75] S. Saito et A. Zettl, Carbon nanotubes : Quantum cylinders of graphène, Elsevier Edition, 1<sup>ère</sup> Edition, **2008**.
- [76] R. Saito, Rysical properties of carbon nanotubes, ICP Edition, **1998**.



- [77] Y. Almadori, Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets : Étude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium, Thèse doctorat, Université Montpellier II, Mai **2014**.
- [78] T. Fukushima et T. Aida, Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes, *Chem. Eur. J.*, Vol. 13, p. 5048–5058, **2007**.
- [79] L. Zhou et al., An amperometric sensor based on ionic liquid and carbon nanotube modified composite electrode for the determination of nitrite in milk, *Jou. Sensors and Actuators – B : Chemical*, Vol. 181, p. 65–70, Février **2013**.
- [80] M.L. Polo-Luque et al., Effect of carbon nanotubes on properties of soft materials based on carbon nanotubes–ionic liquid combinations, *Jou. Talanta* 110, p. 160–163, Février **2013**.
- [81] F.J. Carrión et al., Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics, *Jou. Composites Science and Technology*, Vol. 70, p. 2160–2167, Septembre **2010**.
- [82] M. L. Polo-Luque et al., Ionic liquid combined with carbon nanotubes : A soft material for the preconcentration of PAHs, *Jou. Talanta*, Vol. 104, p. 169–172, **2013**.
- [83] K. Subramaniam et al., Enhanced thermal stability of polychloroprene rubber composites with ionic liquid modified MWCNTs, *Jou. Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, p. 776–785, Février **2012**.
- [84] K. Subramaniam et al., Networking of ionic liquid modified CNTs in SSBR, *European Polymer Journal*, Vol. 49, p. 345–352, **2013**.
- [85] H. H. Le et al., Selective wetting of carbon nanotubes in rubber compounds – Effect of the ionic liquid as dispersing and coupling agent, *European Polymer Journal*, Vol. 75, p. 13–24, **2016**.
- [86] K. Sa et al., Effect of ionic liquid functionalized carbon nanotubes on mechanical, thermal and electrical properties of carbon nanotubes-reduced graphene oxide/PMMA nanocomposites, *Jou. Chemical Physics Letters*, Vol. 706, p. 76–81, Aout **2018**.
- [87] B. Yu et al., The electrolyte switchable solubility of multi-walled carbon nanotube/ionic liquid (MWCNT/IL) hybrids, *Jou. Chem. Commun.*, p. 2356–2358, Mai **2006**.
- [88] B. Yu et al., Ionic liquid modified multi-walled carbon nanotubes as lubricant additive, *Jou. Tribology International*, Vol. 81, p. 38–42, **2015**.



- [89] B. Wang et al., Synthesis of ionic liquid decorated multi-walled carbon nanotubes as the favorable water-based lubricant additives, *Jou. Appl. Phys. A*, Vol. 123, Octobre **2017**.
- [90] A. Pourjavadi et M. Doulabi, Preparation and Evaluation of a Polymeric Gel Containing Ionic Liquid-Functionalized MWCNTs as a Novel Class of Organic Solvent Absorbent, *J. Polym. Sci. – Part A : Polym. Chem.*, Vol. 52, p. 3166–3172, Aout **2014**.
- [91] T. Li et al., Ionic liquid functionalized carbon nanotubes : Metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Jou. RSC advances*, Vol. 16, p. 12792–12796, **2016**.
- [92] H. Wei et al., Amine-terminated ionic liquid functionalized carbon nanotubes for enhanced interfacial electron transfer of *Shewanella putrefaciens* anode in microbial fuel cells, *Jou. Journal of Power Sources*, Vol. 315, p. 192–198, Mars **2016**.
- [93] H. Wei et al., Imidazolium ionic liquid functionalized carbon nanotubes for improved interfacial charge transfer and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers, *Jou. Molecules*, Vol. 21, Mai **2016**.
- [94] A. G. Rinzler et al., Unraveling nanotubes : Field emission from an atomic wire, *Jou. Science*, Vol. 269, p.1550–1553, Septembre **1995**.
- [95] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley–VCH Edition, **2002**.
- [96] P. Benaben, *Les liquides ioniques : Quelques applications en traitement des surfaces*, *Jou. Traitements & Matériaux*, Vol. 420, p. 39–45, Janvier–Février **2013**.
- [97] J. C. Plaquevent, *Qu’attendre des liquides ioniques en chimie organique ?*, CNRS Éditions, *Rev. Histoire de la recherche contemporaine*, Tome I – N°2, p. 126–133, Octobre **2012**.
- [98] N. Gonsior, *Ionic liquids : Modern methods of synthesis, polymerization, characterization, and application*, Thèse doctorat, Université Heinrich Heine de Düsseldorf, Juin **2010**.
- [99] G. Chatel, *Liquides ioniques et ultrasons pour l’époxydation d’oléfines : Combinaison synergique plus éco-compatible*, Thèse doctorat, Université de Savoie, Octobre **2012**.
- [100] J. S. Wilkes et al., Air and WATER stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 965–967, Mars **1992**.



- [101] J. Fuller et al., Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate : Model for room temperature molten salts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 299–300, Janvier **1994**.
- [102] A. Kokorin, *Ionic liquids : Applications and perspectives*, Intech Edition, Février **2011**.
- [103] G. Singh et A. Kumar, *Ionic liquids : Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes*, *Indian J. Chem.*, Vol. 47A, p. 495–503, April **2008**.
- [104] S. Handy, *Ionic liquids : Progress and developments in ionic liquids*, Intech Edition, Février **2017**.
- [105] M. Hanna, *Étude physico-chimique de liquides ioniques protoniques pour piles à combustible PEMFCs*, Thèse doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, Décembre **2008**.
- [106] F. Gayet, *Agrégats moléculaires en liquides ioniques et réactivité dans ces milieux*, Thèse doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, Décembre **2008**.
- [107] M.L. Williams et al., The kinetics of thermal decomposition of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids under isothermal and non-isothermal conditions, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 685, p. 178509–178524, **2020**.
- [108] J.C. Vieira et al., Thermal stability and decomposition mechanism of dicationic imidazolium-based ionic liquids with carboxylate anions, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 330, p. 115618–115632, **2021**.
- [109] Z. Xue et al., Thermal stabilities and decomposition mechanism of amino-and hydroxyl-functionalized ionic liquids, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 578, p. 59–67, **2014**.
- [110] C. Maton et al., Ionic liquid thermal stabilities : Decomposition mechanisms and analysis tools, *Jou. Chemical Society Reviews*, Vol. 42, p. 5963–5977, **2013**.
- [111] Y. Cao et T. Mu, Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis, *Jou. Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 53, p. 8651–8664, **2014**.
- [112] N.A. Noorhisham et al., Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation : A review, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 326, p. 115340–115363, **2021**.



- [113] A. Efimova al., Thermal resilience of imidazolium-based ionic liquids – studies on short-and long-term thermal stability and decomposition mechanism of 1-alkyl-3-methylimidazolium halides by thermal analysis and single-photon ionization time-of-flight mass spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 122, p. 8738–8749, **2018**.
- [114] C. Xu et Z. Cheng, Thermal stability of ionic liquids : Current status and prospects for future development, *Jou. Processes*, Vol. 9, p. 337–372, **2021**.
- [115] J. O. Valderrama et al., Glass transition temperature of ionic liquids using molecular descriptors and artificial neural networks, *Jou. Comptes Rendus Chimie*, Vol. 20, p. 573–584, **2017**.
- [116] J. Leys J et al., Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids, *The Journal of chemical physics*, Vol. 128, p. 064509–064516. **2008**.
- [117] Q. V. Bach et W. H. Chen, Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA) : A state-of-the-art review, *Jou. Bioresource technology*, Vol. 246, p. 88–100, **2017**.
- [118] L. Mallick L et al., Thermal decomposition of ammonium perchlorate – A TGA–FTIR–MS study : Part I, *Jou. Thermochemica acta*, Vol. 610, p. 57–68, **2015**.
- [119] A. C. M. Loy et al., Thermogravimetric kinetic modelling of in-situ catalytic pyrolytic conversion of rice husk to bioenergy using rice hull ash catalyst, *Jou. Bioresource technology*, Vol. 261, p. 213–222, **2018**.
- [120] M. Knorr et al., Reactivity of ionic liquids : Studies on thermal decomposition behavior of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 694, p. 178786–178796, **2020**.
- [121] A. Seeberger et al., Prediction of long-term stability of ionic liquids at elevated temperatures by means of non-isothermal thermogravimetric analysis, *Jou. Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.11, p. 9375–9381, **2009**.
- [122] R. Liang et al., Thermal stability and thermal decomposition kinetics of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 18, p. 736–741, **2010**.
- [123] I. H. J. Arellano et al., Thermal stability and moisture uptake of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 103, p. 725–730, **2011**.



- [124] A. Efimova et al., Thermal stability and decomposition mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 604, p. 129–136, **2015**.
- [125] C. P. Fredlake et al., Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 49, p. 954–964, **2004**.
- [126] P. Pillai et al., Synthesis, characterization, surface properties and micellization behaviour of imidazolium-based ionic liquids, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 20, p. 1321–1335, **2017**.
- [127] M. Zaky et al., Synthesis of new ionic liquids based on dicationic imidazolium and their anti-corrosion performances, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 290, p. 111230–111236, **2019**.
- [128] H. Tokuda et al., Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, p. 6103–6110, **2005**.
- [129] M. E. Van Valkenburg et al., Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 425, p. 181–188, **2005**.
- [130] A. Muhammad et al., Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anions, *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 40, p. 1433–1438, **2008**.
- [131] S. Vyazovkin, *Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes*, Springer, **2015**.
- [132] S. Vyazovkin, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature, *Journal of computational chemistry*, Vol. 18, p. 393–402, **1997**.
- [133] S. Vyazovkin, Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy, *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 22, p. 178–183, **2001**.
- [134] N. Sbirrazzuoli, Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions  $f(\alpha)$  or  $G(\alpha)$  that describe the reaction mechanism in a model-free way, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 564, p. 59–69, **2013**.



- [135] D. Trache et al., A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 128, p. 335–348, **2017**.
- [136] D. Trache et al., Thermal behavior and decomposition kinetics of composite solid propellants in the presence of amide burning rate suppressants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 132, p. 1601–1615, **2018**.
- [137] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, *Jou. Bulletin of the chemical society of Japan*, Vol. 38, p. 1881–1886, **1965**.
- [138] H. E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Jou. Anal Chem*, Vol. 29, p. 1702–1706, **1957**.
- [139] J. H. Flynn, The 'temperature integral' - Its use and abuse, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 300, p. 83–92, **1997**.
- [140] A. Benhammada et al., Synthesis and characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles from different precursors and their catalytic effect on the thermal decomposition of nitrocellulose, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 686, p. 178570 –178580, **2020**.
- [141] S. Chelouche et al., Organic eutectic mixture as efficient stabilizer for nitrocellulose : Kinetic modeling and stability assessment, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 673, p. 78–91, **2019**.
- [142] F. G. Banica, *Chemical sensors and biosensors : Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons Edition, **2012**.
- [143] G. Korotcenkov, *Handbook of gas sensor materials : Properties, advantages and shortcomings for Applications – Volume 1 : Conventional approaches*, Springer Edition, Novembre **2013**.
- [144] P. Gründler, *Chemical sensors : An introduction for scientists and engineers*, Springer Edition, Novembre **2006**.
- [145] I. Zdanevitch, *Veille technologique : Capteurs de gaz*, Edition INERIS, Décembre **2000**.
- [146] B. Durand, *Conception et réalisation d'une nouvelle génération de nano-capteurs de gaz à base de nanofils semiconducteurs*, Thèse doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, Décembre **2016**.



- [147] H. Imen, Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Institut national des sciences appliquées de Lyon, Juin **2009**.
- [148] J. Ruellan, Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur de conductivité thermique à base de nanofils de silicium, Université Grenoble Alpes, Octobre **2015**.
- [149] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>, Thèse doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, Octobre 2009.
- [150] J.R. Fennell et al., Nanowire chemical/biological sensors : Status and a roadmap for the future, Jou. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 55, p. 1266–1281, **2016**.
- [151] W. J. De Coursey, Statistics and probability for engineering applications with Microsoft® Excel, Elsevier Science Edition, **2003**.
- [152] Y. Lattache, Development and characterization of sensing layers based on molecularly imprinted conducting polymers for the electrochemical and gravimetric detection of small organic molecules, Thèse Doctorat, Conservatoire national des arts et métiers, Mai **2012**.
- [153] P. Menini, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, Habilitation à diriger des recherches, Novembre **2011**.
- [154] F. Parret, Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire, Thèse Doctorat, Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes de Toulouse (LAAS–CNRS), Mars **2006**.
- [155] F. Hruska et S. Plsek, Gas sensors and their selection, International journal of CSSP, Issue 5, Vol. 6, p. 350–358, **2012**.
- [156] T. Ruixian et al., Carbon nanotube-based chemiresistive sensors, Jou. Sensors, Vol. 17, p. 882–897, **2017**.
- [157] W. D. Zhang et W. H. Zhang, Carbon nanotubes as active components for gas sensors, Journal of sensors, Vol. 2009, Avril **2009**.
- [158] J. Kong et al., Nanotube molecular wires as chemical sensors, Jou. Science, Vol. 287, p. 622–625, Janvier **2000**.
- [159] Z. Xiao et al., Recent development in nanocarbon materials for gas sensor applications, Jou. Sensors and Actuators - B : Chemical, Vol. 274, p. 235–267, Juillet **2018**.
- [160] R. Tanget al., Carbon nanotube-based chemiresistive sensors, Jou. Sensors, Vol. 17, Avril **2017**.



- [161] J. Li et al., Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection, *Jou. Nano Lett.*, Vol. 3, p. 929–933, Juin **2003**.
- [162] L. Valentini et al., Sensors for sub-ppm NO<sub>2</sub> gas detection based on carbon nanotube thin films, *Jou. Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, p. 961–963, Février **2003**.
- [163] H. Q. Nguyen et al., Effect of NH<sub>3</sub> gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles, *Jou. Sensors and Actuators - B : Chemical*, Vol. 113, p. 341–346, **2006**.
- [164] H. Q. Nguyen et J. S. Huh, Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation, *Jou. Sensors and Actuators - B : Chemical*, Vol. 117, p. 426–430, **2006**.
- [165] N.D. Hoa et al., Porous single-wall carbon nanotube films formed by in Situ arc-discharge deposition for gas sensors application, *Jou. Sensors and Actuators - B : Chemical*, Vol. 135, p. 656–663, **2009**.
- [166] F. Yao et al., Humidity-assisted selective reactivity between NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gas on carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, p. 4502–4508, **2011**.
- [167] Y. Battie et al., Gas sensors based on thick films of semi-conducting single walled carbon nanotubes, *Jou. Carbon*, Vol. 49, p. 3544–3552, Avril **2011**.
- [168] M.C. Horrillo et al., Single-walled carbon nanotube microsensors for nerve agent simulant detection, *Jou. Sensors and Actuators - B : Chemical*, Vol. 157, p. 253–259, Mars **2011**.
- [169] S. Suzuki, Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites, Opentech edition, , Intech Edition, Mars **2013**.
- [170] A. L. Ndiaye et al., Elaboration of single wall carbon nanotubes-based gas sensors : Evaluating the bundling effect on the sensor performance, *Jou. Thin Solid Films*, Vol. 520, p. 4465–4469, Février **2012**.
- [171] G. Chen et al., Enhanced gas sensing in pristine carbon nanotubes under continuous ultraviolet light illumination, *Jou. Scientific Reports*, Mars **2012**.
- [172] V. Schroeder et al., Carbon nanotube chemical sensors, *Jou. Chem. Rev.*, Vol. 119, p. 599–663, **2019**.
- [173] J.-W. Han et al., A carbon nanotube based ammonia sensor on cellulose paper, *Jou. RSC Adv.*, Vol. 4, p. 549–553, **2014**.



- [174] D. Kumar et al., Flexible single walled nanotube based chemical sensor for 2, 4-dinitrotoluene sensing, *J. Mater. Sci. : Mater. El.*, Vol. 29, Janvier **2018**.
- [175] O. K. Varghese et al., Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes, *Jou. Sensors and Actuators - B : Chemical*, Vol. 81, p. 32–41, Aout **2001**.
- [176] G. Sun et al., Electrochemical chlorine sensor with multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts, *Jou. Electrochemistry Communications*, Vol. 9, p. 2436–2440, Juillet **2007**.
- [177] S. I. Moon et al., Bias-heating recovery of MWCNT gas sensor, *Jou. Materials Letters*, Vol. 62, p. 2422–2425, **2008**.
- [178] C. E. Cava et al., Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection, *Jou. Carbon*, Vol. 50, p. 1953–1958, Janvier **2012**.
- [179] R. Krishnamoorthy et al., Multi walled carbon nanotube oxygen sensor : Enhanced oxygen sensitivity at room temperature and mechanism of sensing, *Jou. ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, p. 23857–23865, Octobre **2015**.
- [180] X. Shen et al., Free standing Pt–Au bimetallic membranes with a leaf-like nanostructure from agarose-mediated electrodeposition and oxygen gas sensing in room temperature ionic liquids, *J. Mater. Chem.*, Vol. 19, p. 7687–7693, **2009**.
- [181] L. Yu et al., Ionic liquid thin layer EQCM explosives sensor, *Jou. Sensors and Actuators – B : Chemical*, Vol. 140, p. 363–370, **2009**.
- [182] E. S. Forzani et al., A hybrid electrochemical-colorimetric sensing platform for detection of explosives, *J. AM. CHEM. SOC.*, Vol. 131, p. 1390–1391, **2009**.
- [183] A. D. Aguilar et al., A hybrid nanosensor for TNT vapor detection, *Jou. Nano Lett.*, Vol. 10, p. 380–384, **2010**.
- [184] L. E. Barrosse-Antle et R. G. Compton, Reduction of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate, *Jou. Chem. Commun.*, Vol. 25, p. 3744–3746, **2009**.
- [185] A. M. O\_Mahony et R. G. Compton, The mediated detection of hydrogen sulfide in room temperature ionic liquids, *Jou. Electroanalysis*, Vol. 22, p. 2313–2322, **2010**.
- [186] D. S. Silvester et al., An electrochemical study of the oxidation of hydrogen at platinum electrodes in several room temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, p. 5000–5007, **2007**.



- [187] C. X. Guo et al., Ionic liquid–graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection, *Jou. Electrochemistry Communications*, Vol. 12, p. 1237–1240, **2010**.
- [188] S. R. Ng et al., Highly sensitive nitric oxide sensing using three-dimensional graphene/ionic liquid nanocomposite, *Jou. Electroanalysis*, Vol. 23, p. 442–448, **2011**.
- [189] M. A. G. Zevenbergen et al., Electrochemical sensing of ethylene employing a thin ionic-liquid layer, *Jou. Anal. Chem.*, Vol. 83, p. 6300–6307, **2011**.
- [190] X. Mu et al., Fabrication of a miniaturized room temperature ionic liquid gas sensor for human health and safety monitoring, *Jou. IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference*, p. 140–143, **2012**.
- [191] Z. Wang et al, Methane–oxygen electrochemical coupling in an ionic liquid : A robust sensor for simultaneous quantification, *Jou. Analyst*, Vol. 139, p. 5140–5147, **2014**.
- [192] Z. Wang et al., Highly sensitive capacitive gas sensing at ionic liquid–electrode interfaces, *Jou. Anal. Chem.*, Vol. 88, p. 1959–1964, **2016**.
- [193] M. Ge et al., Ionic liquid-based microchannels for highly sensitive and fast amperometric detection of toxic gases, *Jou. Electroanalysis*, Vol. 31, p. 66–74, **2019**.
- [194] H. Javed et al., Catalytic growth of multi-walled carbon nanotubes using NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and incorporation into epoxy matrix for enhanced mechanical properties. *J Polym Eng*, Vol. 36, p. 53–64, Avril **2015**.
- [195] M. Luo et al., A novel magnetic ionic liquid modified carbon nanotube for the simultaneous determination of aryloxyphenoxy-propionate herbicides and their metabolites in water. *Jou. Analytica Chimica Acta*, Vol. 852, p. 88–96, Septembre **2014**.
- [196] V. T. Le et al., Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds, *Jou. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, Vol. 4, Juillet **2013**.
- [197] S. J. Lyon et al., Solvent-Free Sonochemical synthesis and antifungal activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide [RMIM]Br ionic liquids, *J. Chin. Chem. Soc.*, Vol. 61, p. 935–939, Mai **2014**.
- [198] G. Ameta et al., Sonochemical synthesis and characterization of imidazolium based ionic liquids : A green pathway. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 211, p. 934–937, Aout **2015**.



- [199] M. Bouhadid, Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, Thèse doctorat, Université de PAU et des Pays de l'Adour, Novembre **2008**.
- [200] C.H. Park, et al., Ionic liquid-carbon nanotube sensor arrays for human breath related volatile organic compounds, *Jou. ACS Sens*, Vol. 3, p. 2432–2437, Octobre **2018**.
- [201] O. Ereen et al., Synergistic effect of polyaniline, nanosilver, and carbon nanotube mixtures on the structure and properties of polyacrylonitrile composite nanofibers. *Journal of Composite Materials*, Vol. 50, p. 2073–2086, **2015**.
- [202] Y. Lei et al., Ionic liquid of ultralong carbon nanotubes. *Jou. Small*, Vol. 3, p. 1889–1893, **2007**.
- [203] A. V. Bazhenova et al., Properties of a composite material based on multi-walled carbon nanotubes and an ionic liquid. *Jou. Physics of the Solid State*, Vol. 56, p. 572–579, **2014**.
- [204] S.A. Dharaskar et al., Synthesis, characterization, and application of 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Environ Sci Pollut Res Int Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 9, p. 578–587 **2013**.
- [205] R. Faes, Nanotubes de carbone ultracourts pour la bio-imagerie, Thèse doctorat, École doctorale des sciences chimiques de bordeaux, Février **2014**.
- [206] A.L. Ndiayea et al., Elaboration of SWNTs-based gas sensors using dispersion techniques : Evaluating the role of the surfactant and its influence on the sensor response, *Jou. Sensors and Actuators – B : Chemical*, Vol. 162 , p. 95–101, **2012**.
- [207] H. Wei et al., Imidazolium ionic liquid functionalized carbon nanotubes for improved interfacial charge transfer and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers. *Jou. Molecules*, Vol. 21, p. 617–226, **2016**.
- [208] C. P. Fredlake et al., Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 49, p. 954–964, **2004**.
- [209] M. Boumediene et al. Synthesis, conformational studies, vibrational spectra and thermal properties, of new 1, 4-(phenylenebis (methylene) bis (methyl-imidazolium) ionic liquids, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1220, p. 28731–28740, **2020**.
- [210] S.A. Katsyuba et al., Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 111, p. 352–370, **2007**.



- [211] T. Moumene et al., Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies : The effect of the nature of the anion, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1083, p. 179–186, **2015**.
- [212] J. Kiefer et al., Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids : Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, *Jou. Appl Spectrosc*, Vol. 61, p. 1306–1311, **2007**.
- [213] A.M. Moschovi et al., Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, *Jou. Vibrational spectroscopy*, Vol. 63, p. 350–359, **2012**.
- [214] T. Moumene et al., Vibrational spectroscopic study of imidazolium dicationic ionic liquids : Effect of cation alkyl chain length, *Jou. Appl Spectrosc*, Vol. 83, p. 165–171, **2016**.
- [215] M. Kadari M et al., Comparative study between 1-propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-Raman spectroscopies, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1143, p. 91–99, **2017**.
- [216] A.K. Pathak et al., Synthesis of some substituted pyrazolopyrimidine derivatives : An environmentally benign approach, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol.56, p. 2056–2062, **2019**.
- [217] Š. Langová et al., Alkylimidazolium bromides as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 71, p. 1371–1378, **2018**.
- [218] K. Malek et al., FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts, *Jou. Chemical Physics*, Vol. 327, p. 439–451, **2006**.
- [219] N.A. Noorhisham et al., Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation : A review, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 326, p. 115340, **2021**.
- [220] K. Noack et al., The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids : A vibrational and NMR spectroscopic study, *Jou. Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 12, p. 14153–14161, **2010**.



- [221] T. Moumene et al., Vibrational spectroscopic study of ionic liquids : Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids, *Journal of Molecular Structure* , Vol. 1065, p. 86–92, **2014**.
- [222] Y. Chaker et al., The influence of chloride and hydrogen sulfate anions in two polymerised ionic liquids based on the poly (1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium cation, synthesis, thermal and vibrational studies, *European Polymer Journal*, Vol. 108, p. 138–149, **2018**.
- [223] N.E. Jacobsen, *NMR data interpretation explained : Understanding 1D and 2D NMR spectra of organic compounds and natural products*, John Wiley & Sons, **2016**.
- [224] E. Gómez et al., Thermal behaviour of pure ionic liquids, *Ionic liquids : Current State of the Art*, IntechOpen Edition, p. 199–228, **2015**.
- [225] D. R. Uhlmann, A kinetic treatment of glass formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 7, p. 337–348, **1972**.
- [226] J. M. Crosthwaite et al., Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 37, p. 559–568, **2005**.
- [227] G. W. H. Höhne et al., The temperature calibration of scanning calorimeters, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 160, p. 1–12, **1990**.
- [228] S. Vyazovkin et al., ITCAC kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 689, p. 178597–178618, **2020**.
- [229] S. Vyazovkin et D. Dollimore, Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids, *Journal of chemical information computer sciences*, Vol. 36, p. 42–45, **1996**.
- [230] N. Sbirrazzuoli, Determination of pre-exponential factor and reaction mechanism in a model-free way, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 691, p. 178707–178711, **2020**.
- [231] S. Vyazovkin et N. Sbirrazzuoli, Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers, *Jou. Macromolecular rapid communications*, Vol. 27, p. 1515–1532, **2006**.
- [232] M. Rezaeian et M. Izadyar, Theoretical investigation of the thermal decomposition of imidazolium ionic liquids with different halides ions, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 224, p. 460–465, **2016**.



- [233] Y. Hao, et al., Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA–MS analysis and DFT calculations, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 501, p. 78–83, **2010**.
- [234] A. F. Tarchoun et al., New insensitive high-energy dense biopolymers from giant reed cellulosic fibers : Their synthesis, characterization, and non-isothermal decomposition kinetics, *New Journal of Chemistry*, Vol. 45, p. 5099–5113, **2021**.
- [235] A. F. Tarchoun et al., Synthesis, characterization, and thermal decomposition kinetics of nitrogen-rich energetic biopolymers from aminated giant reed cellulosic fibers, *Jou. Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 59, p. 22677–22689, **2020**.
- [236] M. C. Kroon, et al., Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids, *Jou. Thermochemica Acta*, Vol. 465, p. 40–47, **2007**.
- [237] C. Villagràn et al., Quantification of halide in ionic liquids using ion chromatography, *Jou. Anal. Chem.* Vol. 76, p. 2118–2123, **2004**.
- [238] J. Wang et al., Why single-walled carbon nanotubes can be dispersed in imidazolium-based ionic liquids, *Jou. ACS Nano*, Vol. 2, p. 2540–25464, **2008**.
- [239] Q. Xu et al., Improvement of the electromechanical properties of thermoplastic polyurethane composite by ionic liquid modified multiwall carbon nanotubes, *Jou. e-Polymers*, Vol. 21, p. 166–178, **2021**.
- [240] T. Alizadeh et R. Jahani, A new strategy for low temperature gas sensing by nano-sized metal oxides : Development a new nerve agent simulant sensor. *Jou. Materials Chemistry and Physics*, Vol. 168, p. 180–186, **2015**.
- [241] I. M. Jisun et al., A hybrid chemiresistive sensor system for the detection of organic vapors, *Jou. Sensors and Actuators – B : Chemical*, Vol. 156, p. 715–722, **2011**.
- [242] Y. Pan et al., Selective surface acoustic wave-based organophosphorus sensor employing a host-guest self-assembly monolayer of  $\beta$ -cyclodextrin derivative. *Jou. Sensors*, Vol. 15, p. 17916–17925, **2015**.
- [243] K. Cattanch et al., Flexible carbon nanotube sensors for nerve agent simulants, *Jou. Nanotechnology*, Vol. 17, p. 4123–4128, **2006**.
- [244] M. J. Kim et al., The textural and chemical changes in ACFs with E-beam and their influence on the detection of nerve agent simulant gases, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 79, p. 465–472, **2019**.



## BIBLIOGRAPHIE



- [245] Y. Li et al., Poly(ionic liquid)-wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of CO<sub>2</sub>, *Jou. Chem. Commun.*, Vol. 48, p. 8222–8224, **2012**.



# **ANNEXES**

**Annexe I** : Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base de SWCNTs.

N°	Type du capteur chimique	Gaz cibles	Limite de détection	Temps de réponse	Temps de récupération	Références	Année	Auteurs
01	<b>FET</b>	NO <sub>2</sub>	2 ppm	< 10 min	12 h à T <sub>amb</sub> et ~ 1 h à 200 °C.	[157-159].	2000	J. Kong et al.
		NH <sub>3</sub>	0.1 %					
02	Résistif	NO <sub>2</sub>	44 ppb	10 min	~ 10 h à T <sub>amb</sub> et 10 min sous UV.	[157, 159, 161].	2003	J. Li et al.
		Nitrotoluène	262 ppb					
03	Résistif	NO <sub>2</sub>	10 ppb	/	Quelques min.	[160, 162].	2003	Valentini et al.
04	Conductimétrique	NO <sub>2</sub>	50 ppb	/	/	[159].	2005	W. Wongwiriyanan et al.
05	Résistif	NH <sub>3</sub>	5 ppm	~ 10 min	~ 20 min à 80 °C pendant 5 min.	[157, 163].	2006	H. Q. Nguyen et al.
06	Résistif	NH <sub>3</sub>	5 ppm	~ 10 min	~ 10 min à 70 °C pendant 5 min.	[157, 164].	2006	H. Q. Nguyen and J. S. Huh.
07	Résistif	NO	2 ppm	0.76–0.3 min	7.5–1.39 min	[159, 165].	2009	Hoa et al.
		NH <sub>3</sub>	2 ppm	/	/			
08	<b>FET</b>	H <sub>2</sub>	1 ppm	/	/	[159].	2011	M. Ganzhorn et al.

**Annexe I (Suite) : Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base de SWCNTs.**

N°	Type du capteur chimique	Gaz cibles	Limite de détection	Temps de réponse	Temps de récupération	Références	Année	Auteurs
09	Résistif	NO <sub>2</sub>	2 ppm	/	/	[166, 169].	2011	F. Yao et al.
		SO <sub>2</sub>	2 ppm	/	/			
10	Résistif	NO <sub>2</sub>	20 ppb	/	/	[167, 169].	2011	Y. Battie et al.
		NH <sub>3</sub>	600 ppb	/	/			
11	Résistif	DMMP	0.01 ppm	/	/	[168, 169].	2011	Horrillo et al.
		DPGME	0.1 ppm	/	/			
		DMA	50 ppm	/	/			
12	Résistif	NO <sub>2</sub>	≤ 50 ppb	/	/	[169, 170].	2012	A. L. Ndiaye et al.
13	Conductimétrique	NO	590 ppq	/	/	[169, 171].	2012.	G. Chen et al..
		NO <sub>2</sub>	1.51 ppm	/	/			
		NH <sub>3</sub>	27.8 ppt	/	/			
14	Résistif	NH <sub>3</sub>	5 ppm	/	/	[172, 173].	2014.	J.-W. Han et al..
15	Résistif	DNT	< 2 ppb	/	/	[172, 174].	2018.	D. Kumar et al..

**Annexe II : Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base de MWCNTs.**

N°	Type du capteur chimique	Gaz cibles	Limite de détection	Temps de réponse	Temps de récupération	Références	Année	Auteurs
01	Capacitif et résistif	NH <sub>3</sub>	/	2–3 min	Plusieurs jours, sous vide à 100 ° C.	[157, 175].	2001	O. K. Varghese et al.
		H <sub>2</sub> O	/	/	/			
		CO	/	/	/			
		CO <sub>2</sub>	/	/	/			
02	Résistif	NH <sub>3</sub>	2500 ppm	/	/	[157].	2007	L H. Nguyen et al.
03	Ampérométrique	Cl <sub>2</sub>	/	150 s	150 s	[157, 176].	2007	G. Sun et al.
04	Conductimétrique	NO <sub>2</sub>	50 ppm	/	10 min	[157, 177].	2008	S. I. Moon et al.
05	Résistif	NO	50 ppm	/	/	[169, 176].	2010	H. Lee et al.
06	Résistif	O <sub>2</sub>	10 %	/	0.9 s	[176, 178].	2012	C. E. Cava et al.
07	Résistif	O <sub>2</sub>	0.3 %	80 s, pour <b>MWCNTs</b> synthétisés à 770 °C.	300 s, à 90 °C et pour <b>MWCNTs</b> synthétisés à 770 °C.	[172, 179].	2015	R. Krishnamoorthy et al.

**Annexe II (Suite) : Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base de MWCNTs.**

N°	Type du capteur chimique	Gaz cibles	Limite de détection	Temps de réponse	Temps de récupération	Références	Année	Auteurs
07	Résistif	O <sub>2</sub>	0.3 %	60 s, pour MWCNTs synthétisés à 870 °C.	180 s, à 90 °C et pour MWCNTs synthétisés à 870 °C.	[172, 179].	2015	R. Krishnamoorthy et al.
			0.3 %	71 s, pour MWCNTs synthétisés à 970 °C.	240 s, à 90 °C et pour MWCNTs synthétisés à 970 °C.			



## Annexe III : Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base d'ILs.

N°	Type du capteur chimique	Gaz cibles	Liquide ionique	Performances	Références	Auteurs (Année)
01	Ampérométrie	Cl <sub>2</sub>	[EMIm][Tf <sub>2</sub> N]	- Réversible.	[186].	D. S. Silvester et al. (2007)
			[BMIm][Tf <sub>2</sub> N]	- Réversible		
			[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	- Réversible.		
			[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	- Réversible.		
			[BMIm][PF <sub>6</sub> ]	- Réversible.		
			[BMIm][OTf]	- Réversible.		
			[N <sub>6,2,2,2</sub> ][Tf <sub>2</sub> N]	- Réversible.		
		[HMIm][Cl]	- Irréversible.			
02	Ampérométrie	O <sub>2</sub>	[BMIm][Tf <sub>2</sub> N]	- Domaine de linéarité : [0.05, 0.4] % ;	[180].	Shen et al. (2009)
			[BDMIm][Tf <sub>2</sub> N]	- Sensibilité : 21 nA.ppm <sup>-1</sup> .		
			[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	- Domaine de linéarité : [0.05, 0.4] % ; - Sensibilité : 130 nA.ppm <sup>-1</sup> .		
			[N <sub>6,2,2,2</sub> ][Tf <sub>2</sub> N]	- Domaine de linéarité : [0.05, 0.4] % ; - Sensibilité : 15 nA.ppm <sup>-1</sup> .		
03	Électrochimique et piézoélectrique	<b>ENB</b>	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	-	[181].	Yu et al. (2009)
		<b>DNT</b>				

**Annexe III (Suite) : Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base d'ILs.**

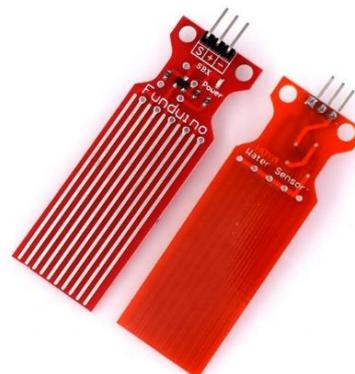
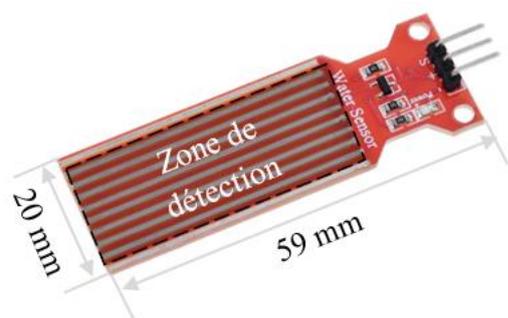
N°	Type du capteur chimique	Gaz cibles	Liquide ionique	Performances	Références	Auteurs (Année)
04	Ampérométrie	CO <sub>2</sub>	[BMIm][Ac]	- Irréversible.	[184].	L. E. B. Antle et R. G. Compton (2009)
05	Électrochimique et colorimétrique	TNT	[BMIm][PF <sub>6</sub> ]	- Domaine de linéarité : [30.10 <sup>-6</sup> , 6] nM ; - Temps de réponse : 1–2 min ; - Seuil de détection : L'ordre du ppt.	[183].	Forzani et al. (2010)
06	Ampérométrie	O <sub>2</sub>	[P <sub>6,6,6,14</sub> ][FAP]	- Temps de réponse : 20 s ; - Domaine de linéarité : [2, 13] %.	[44].	R. G. Compton et al. (2010)
07	Ampérométrie	H <sub>2</sub> S	[EMIm][Tf <sub>2</sub> N]	- Réversible ; - Temps de recouvrement : 0–20 min ; - Domaine de linéarité : [200, 10.000] ppm ; - Temps de réponse : 140 min.	[185].	A. M. O'Mahony (2010)
08	Ampérométrie	TNT	[BMIm][PF <sub>6</sub> ]	- Domaine de linéarité : [2, 1000] ppb ; - Limite de détection : 0.5 ppb	[187].	Guo et al. (2010)
09	Ampérométrie	NO	[BMIm][PF <sub>6</sub> ]	- Domaine de linéarité : [1, 16] M ; - Temps de réponse : 4 s ; - Limite de détection : 16 nM.	[188].	S. R. Ng et al. (2011)

**Annexe III (Suite) : Performances de détection des capteurs chimiques de gaz à base d'ILs.**

N°	Type du capteur chimique	Gaz cibles	Liquide ionique	Performances	Références	Auteurs (Année)
10	Ampérométrique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	<ul style="list-style-type: none"><li>– Limite de détection : 760 ppb ;</li><li>– Domaine de linéarité : Jusqu'à 10 ppm ;</li><li>– Efficace à des taux d'humidité ≥ 40 %</li></ul>	[189].	M. A. G. Zevenbergen et al. (2011)
11	Chimiorésistif	CH <sub>4</sub>	[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	<ul style="list-style-type: none"><li>– Sensible jusqu'à 5 %.</li></ul>	[190].	X. Mu et al. (2012)
		SO <sub>2</sub>		<ul style="list-style-type: none"><li>– Sensible jusqu'à 5 ppm.</li></ul>		
12	Électrochimique	CH <sub>4</sub>	[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	<ul style="list-style-type: none"><li>– Limite de détection : 3 000 ppm ;</li><li>– Domaine de linéarité : [0.3, 20] %</li></ul>	[191].	Z. Wang et al. (2014)
13	Capacitif	SO <sub>2</sub>	[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	<ul style="list-style-type: none"><li>– Sélectif en présence d'interférent : CO<sub>2</sub>, le O<sub>2</sub>, le NO<sub>2</sub>, le NO, le H<sub>2</sub>O, l'H<sub>2</sub> et le cyclohexane ;</li><li>– Seuil de détection : L'ordre du ppb.</li></ul>	[192].	Z. Wang et al. (2016)
14	Ampérométrique	NH <sub>3</sub>	[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	<ul style="list-style-type: none"><li>– Limite de linéarité : 3.7 ppm</li><li>– Temps de réponse 15 s</li><li>– Sensibilité : 143 nA.ppm<sup>-1</sup></li></ul>	[193].	(2018)
		HCl	[EMIm][Tf <sub>2</sub> N]	<ul style="list-style-type: none"><li>– Limite de détection : 3.6 ppm ;</li><li>– Temps de réponse 15 s ;</li><li>– Sensibilité : 14 nA.ppm<sup>-1</sup></li></ul>		

**Annexe IV : Fiche technique du capteur de niveau d'eau TZT.****Description**

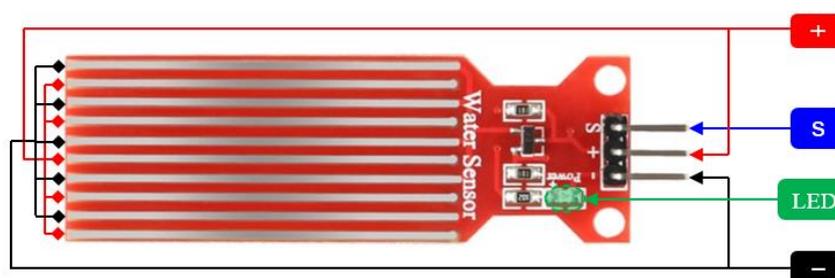
Module électronique, dédié au contrôle du niveau d'H<sub>2</sub>O, qui délivre une tension analogique proportionnelle au niveau atteint, grâce à des pistes imprimées.

**Caractéristiques techniques**

- Alimentation : 5 Vcc ;
- Connecteur mâle à trois broches avec un pas de 2.54 mm : (+) : Alimentation, (-) : Terre et (S) : Signal ;
- Poids : 5.0 g ;
- Dimensions : (95 × 20 × 7) mm<sup>3</sup>.
- Zone de détection : (40 × 16) mm<sup>2</sup>.

**Fonctionnement**

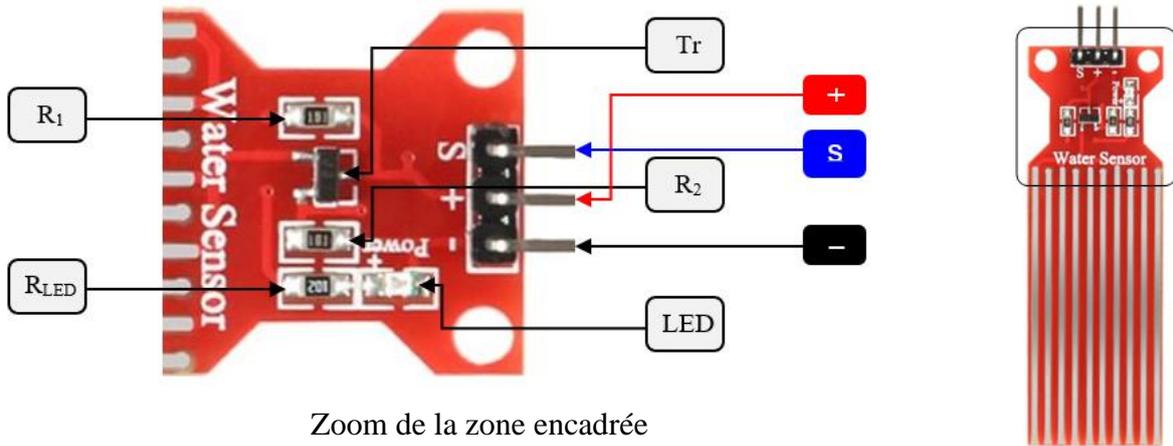
Le capteur est constitué d'une série de dix pistes électriques parallèles, entrelacées comme illustré sur la figure ci-dessus.



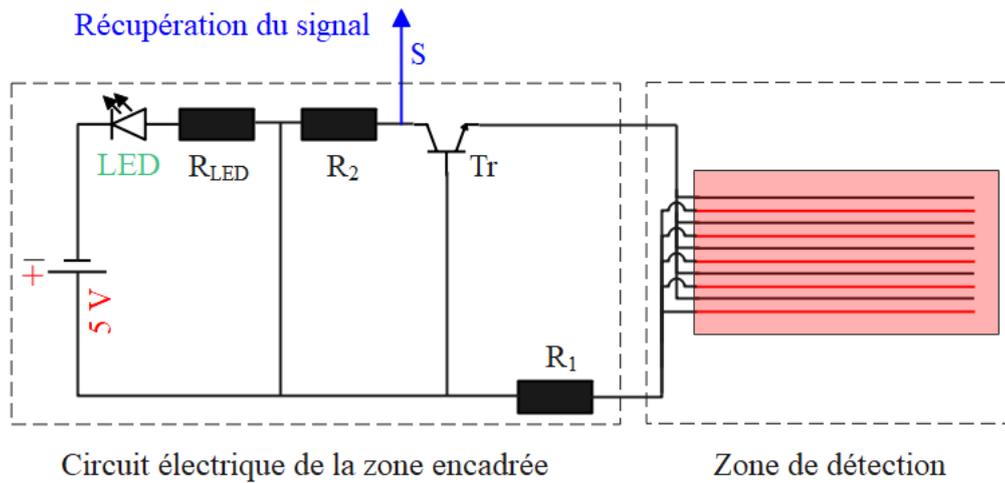
Une fois le module alimenté (5 V), la **LED** s'allume. La présence d'une substance conductrice entre deux pistes adjacentes, telle H<sub>2</sub>O referme le circuit, et produit un signal électrique mesurable, proportionnel à la quantité de la substance l'ayant généré. Lorsque le seuil de détection préalablement fixé par l'architecture du capteur est atteint, et la sortie (S) délivre une tension analogique mesurable, non nulle, qui permet de jauger le niveau d'H<sub>2</sub>O.

**Annexe V** : Fiche détaillée sur les modifications apportées à la circuiterie électronique du capteur de niveau d'H<sub>2</sub>O TZT.

**Présentation du circuit initial du capteur de niveau d'H<sub>2</sub>O TZT**



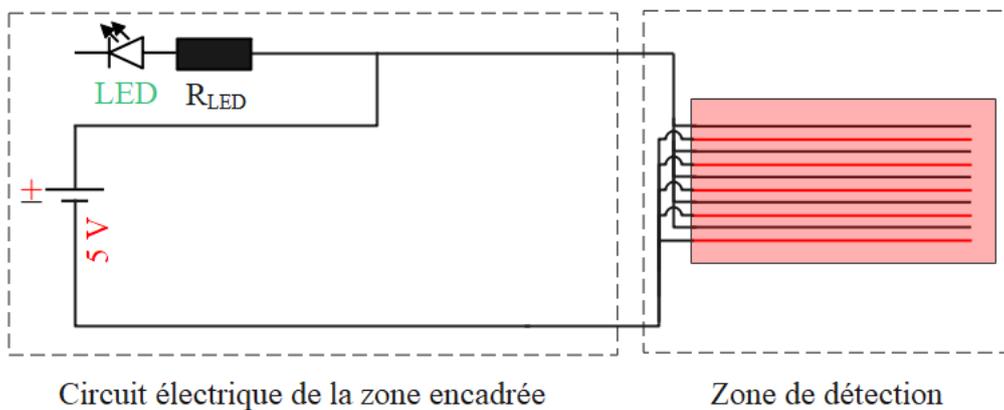
Zoom de la zone encadrée



Circuit électrique de la zone encadrée

Zone de détection

**Présentation du circuit modifié du capteur de niveau d'H<sub>2</sub>O TZT**



Circuit électrique de la zone encadrée

Zone de détection

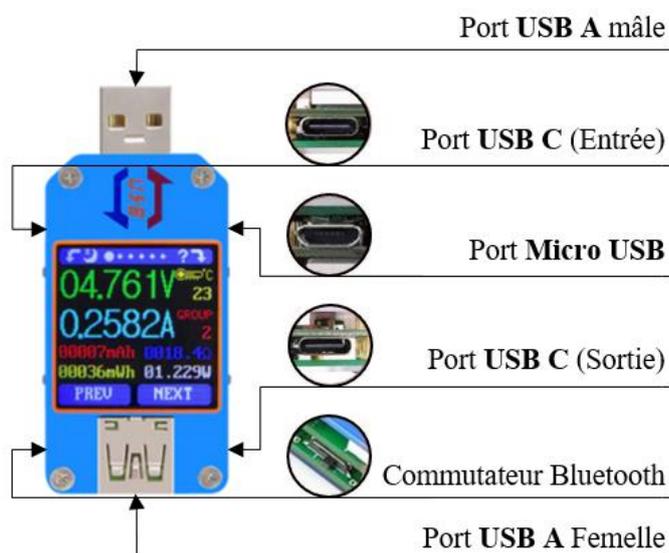
**Annexe VI : Fiche technique testeur USB modèle UM25C.**

**Description**

Module électronique, dédié à contrôler le courant, la tension ou l'énergie consommé par des appareils électroniques alimentés via port **USB**.



**Caractéristiques techniques**

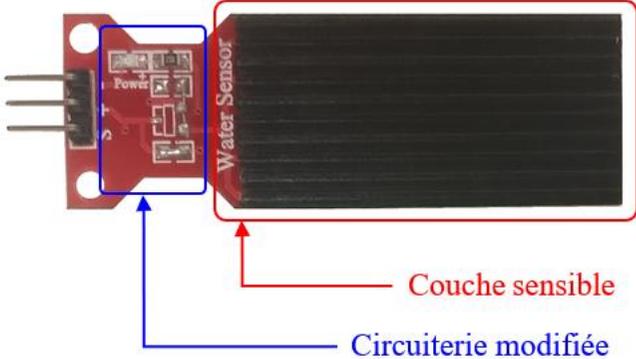


Paramètres (Unité)		Intervalles de mesure	Résolution	Erreur de mesure
Tension	(V)	4 – 24.000	0.001	± 0.5 ‰ + 2 digits
Courant	(A)	0 – 5.0000	0.0001	± 1 ‰ + 4 digits
Capacité	(mAh)	0 – 9999	/	/
Énergie	(mWh)	0 – 9999	/	/
Température	(°C)	-10 – 100	/	± 3

**Fonctionnement**

Une fois alimenté en courant continue 5V, le testeur mesure la tension, le courant et l'énergie consommés par l'appareil électronique, branché sur l'une de ses sorties **USB**. Il peut être contrôlé, via une connexion **Bluetooth**, depuis un téléphone portable ou micro-ordinateur, doté d'un système d'exploitation **Windows** ou plus, ou encore **Android 5.0** ou plus.

**Annexe VII** : Constituants du senseur de gaz élaboré.

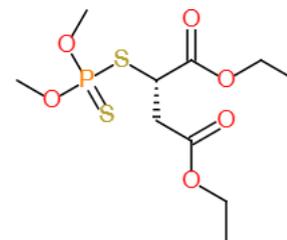
<p>(1) : Alimentation 5 V stable.</p> 	<p>Testeur USB modèle <b>UM25C</b>.</p> 	<p>Capteur de niveau d'H<sub>2</sub>O <b>TZT</b> traité.</p>  <p>Couche sensible</p> <p>Circuiterie modifiée</p>
<p>(2) : Câble <b>USB</b> male-femelle.</p> 	<p>(2) : Câble <b>USB</b> mâle à deux pins.</p>  <p>(02) pins</p>	<p>Boîtier pour circuits électriques.</p> 

## Annexe VIII : Fiche technique du gaz cible (Vapeurs de Malathion).

**Identification du produit :** Nom : Malathion ;**Formule chimique :**  $C_{10}H_{19}O_6PS_2$  ;

N° CAS : 121-75-5 ;

N° ONU : 3082.

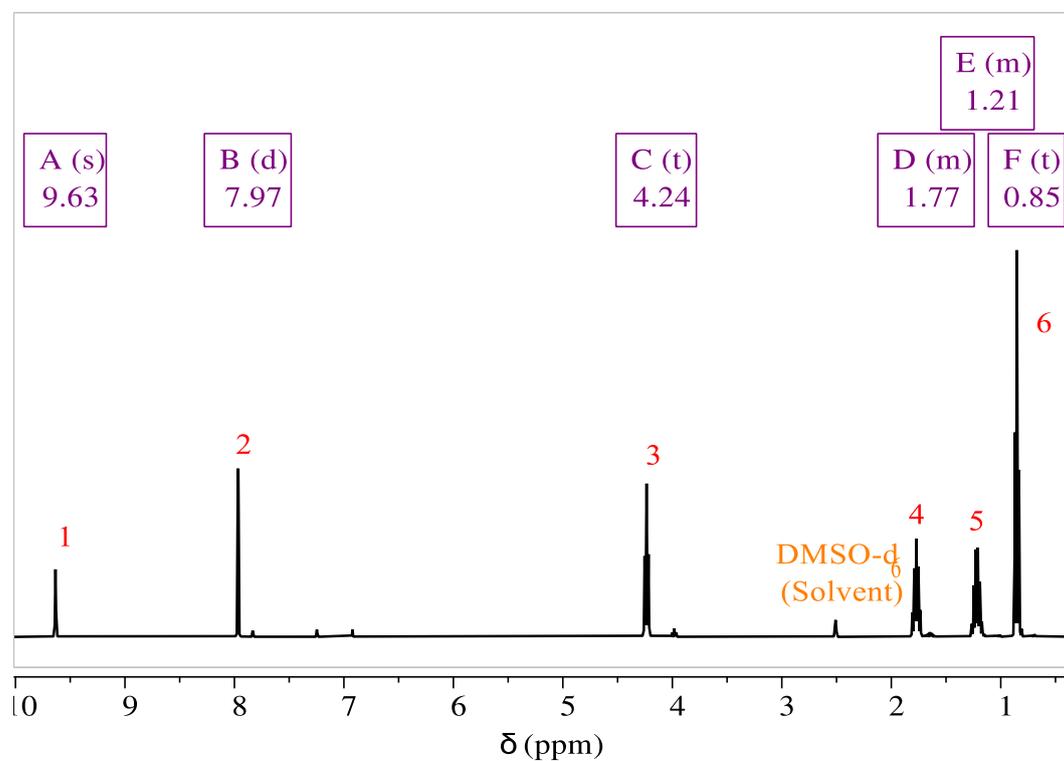
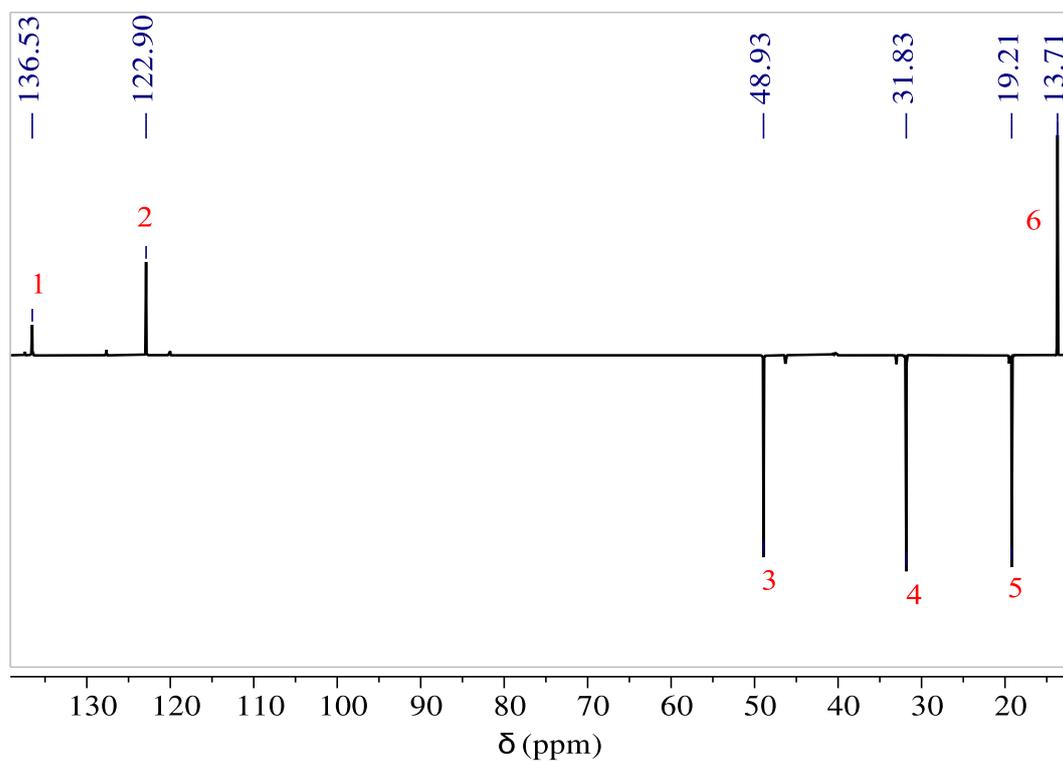
**Classe de danger :****Group IARC :** 2A (Probablement cancérogène pour l'homme).**Classification NIOSH :** Liquide combustible de classe IIIB (Point d'éclair supérieur ou égal à 200 °F.)**Propriétés physiques et chimiques**

Aspect : Liquide incolore ; Point d'ébullition : 156–157 °C à 0.9 hPa ;  
Odeur : Odeur d'ail ; Point de fusion : 2,9 °C ;  
Masse molaire : 330.36 g.mol<sup>-1</sup> ; Pression de vapeur : 3.4 10<sup>-6</sup> mmHg à 25 °C ;  
Masse volumique : 1.23 g.cm<sup>-3</sup> à 25 °C ; Point d'éclair : > 163 °C (Vase ouvert).  
Solubilité aqueuse : 145 mg.l<sup>-1</sup> ;

**Mention de danger****H302 :** Nocif en cas d'ingestion ;**H317 :** Peut provoquer une allergie cutanée ;**H410 :** Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.**Conseils de sécurité****P261 :** Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols ;**P264 :** Se laver... soigneusement après manipulation ;**P273 :** Éviter le rejet dans l'environnement ;**P280 :** Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage ;**P301 + P312 :** En cas d'ingestion : Appeler un centre antipoison ou un médecin en cas de malaise ;**P302 + P352 :** En cas de contact avec la peau : Laver abondamment à l'eau et au savon.



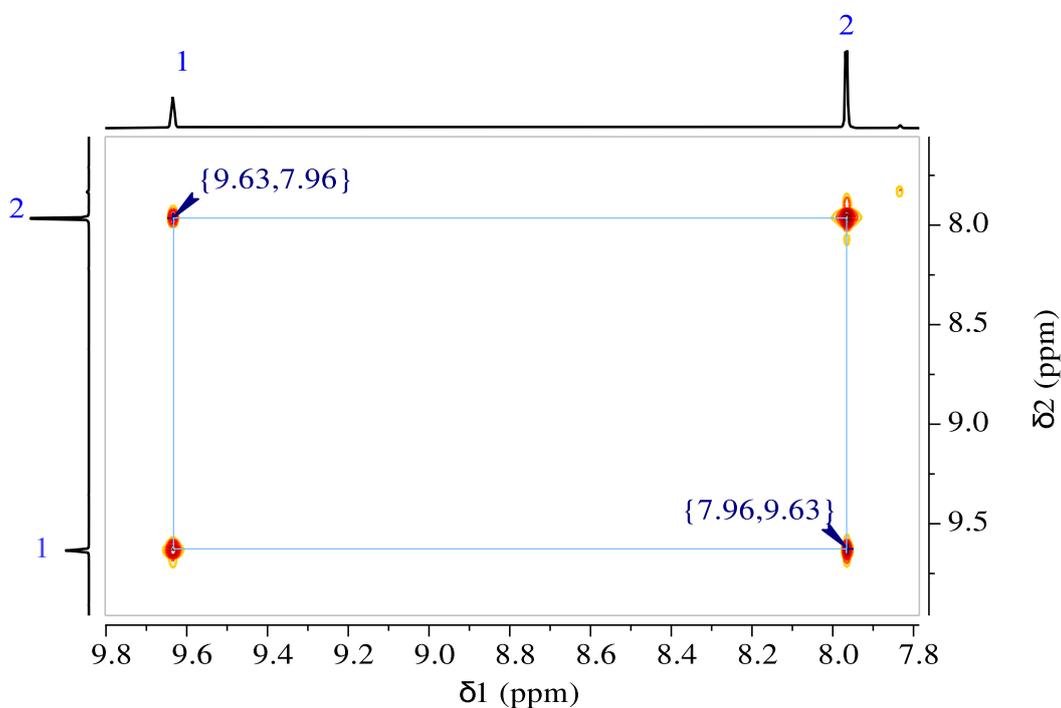
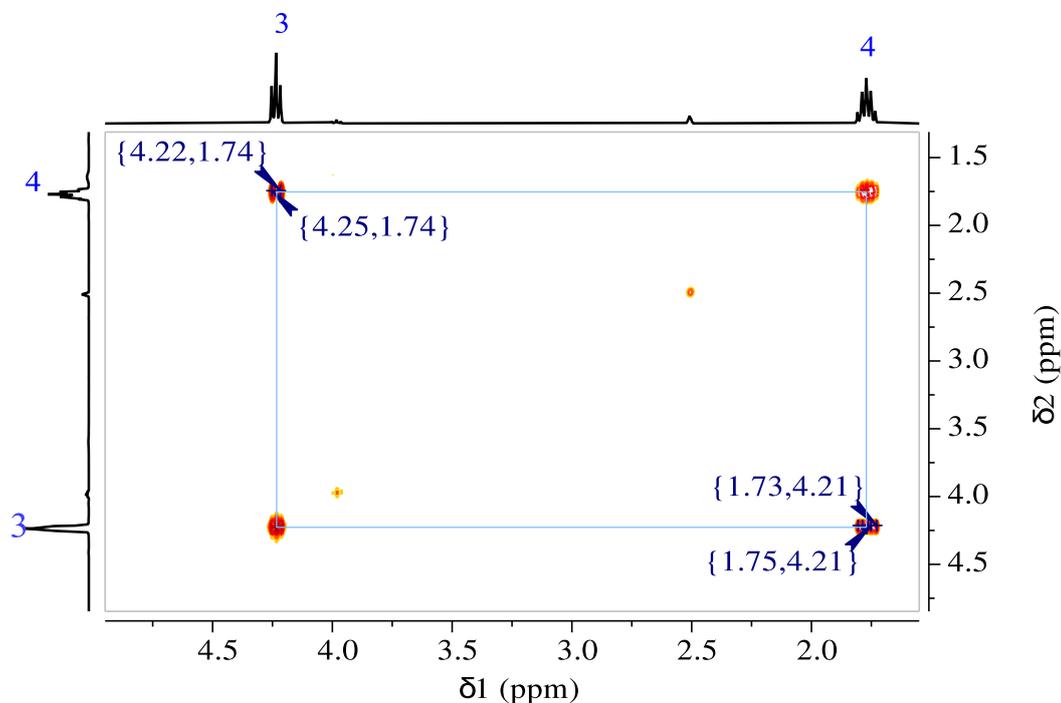
## Annexe X : Complément d'information sur les résultats 1D-NMR et 2D-NMR.

Spectre  $^1\text{H}$ -NMR du [BBI<sub>m</sub>][Br] dans le DMSO- $d_6$ Spectre  $^{13}\text{C}$ -NMR du [BBI<sub>m</sub>][Br] dans le DMSO- $d_6$ 





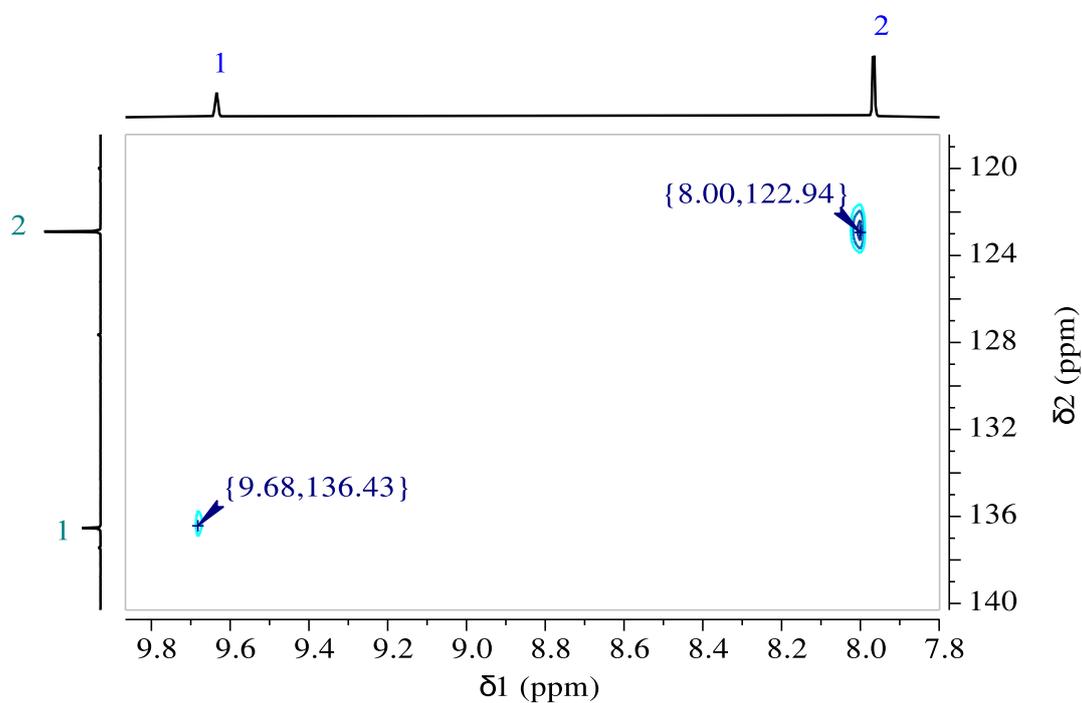
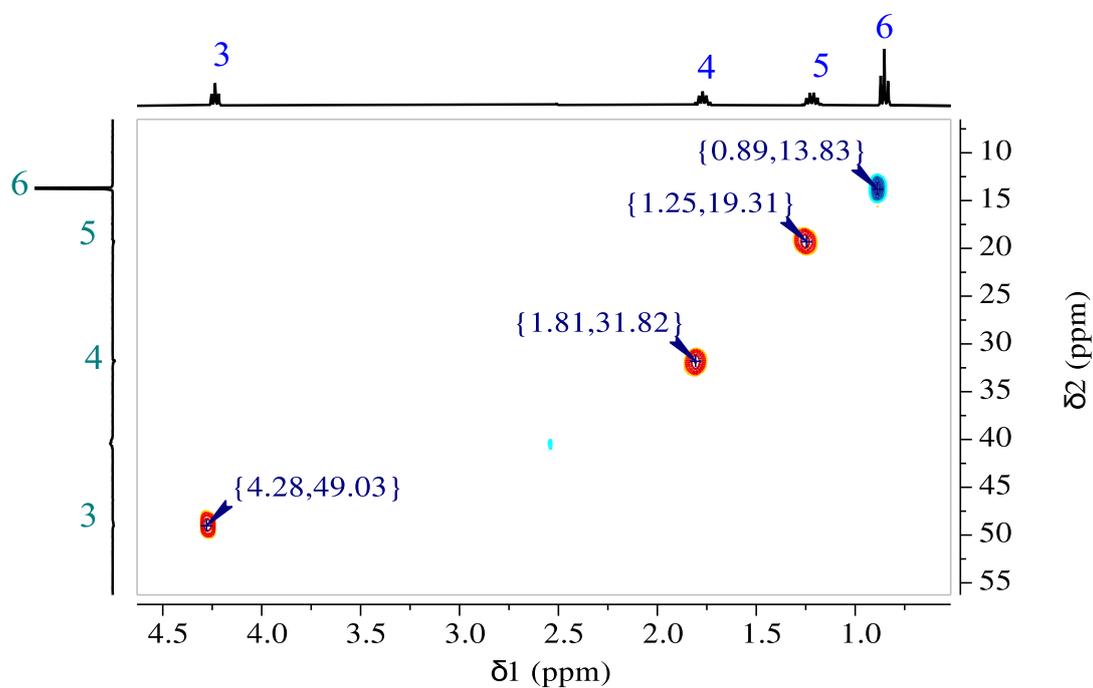
## Annexe X (Suite) : Complément d'information sur les résultats 1D-NMR et 2D-NMR.

Corrélations  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY du [BBIm][Br] dans le DMSO- $d_6$  (Suite)Table des corrélations  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY du [BBIm][Br]

$\delta$ H de la chaîne butyle (ppm)	1.21 – 0.85	1.21 – 1.77	1.77 – 4.24
$\delta$ H du noyau imidazole (ppm)		9.63 – 7.97	



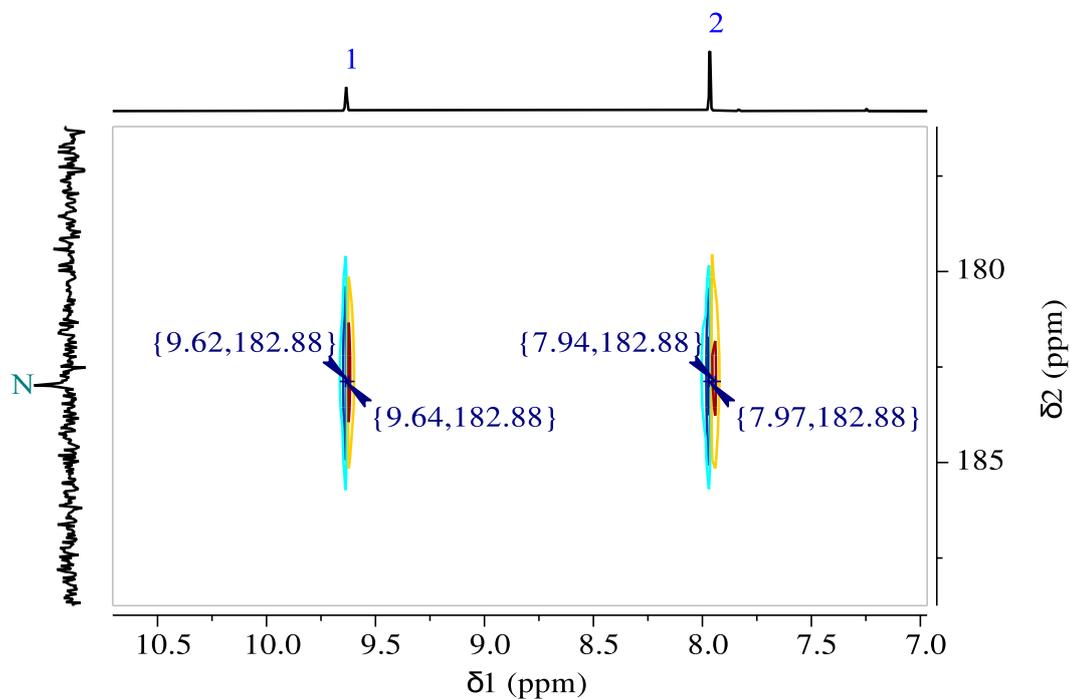
## Annexe X (Suite) : Complément d'information sur les résultats 1D-NMR et 2D-NMR.

Corrélations  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC du [BBIm][Br] dans le DMSO- $d_6$ Table des corrélations  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC du [BBIm][Br]

$\delta$ H (ppm)	13.71	19.21	31.83	48.93	122.90	136.53
$\delta$ C (ppm)	0.85	1.21	1.77	4.24	7.97	9.63



## Annexe X (Suite) : Complément d'information sur les résultats 1D-NMR et 2D-NMR.

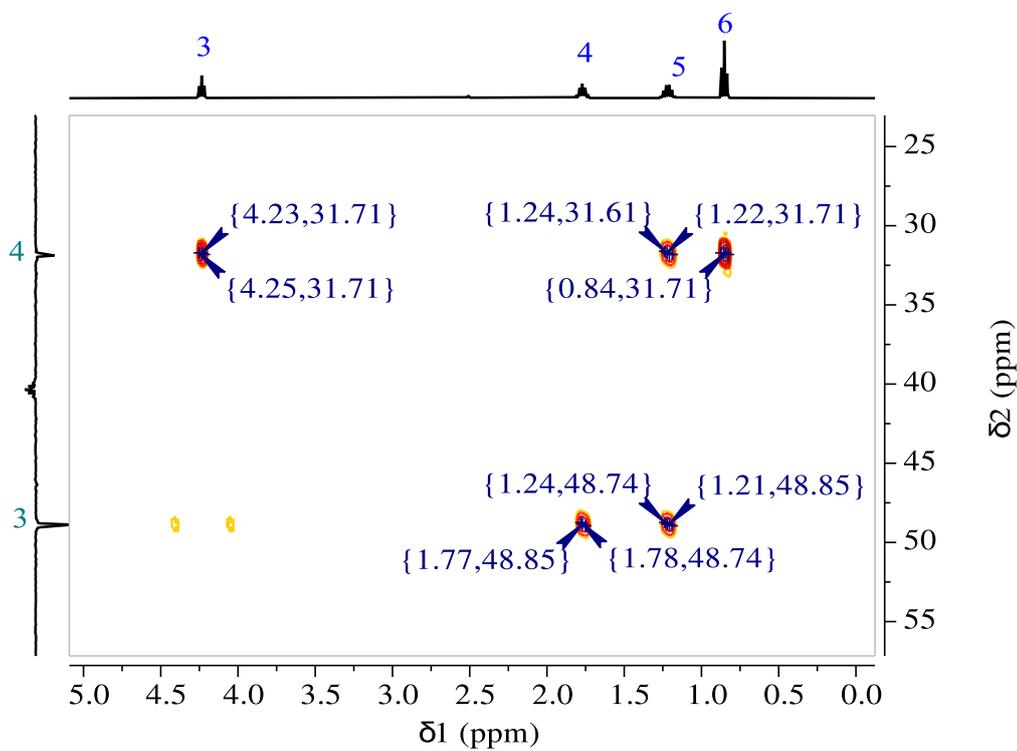
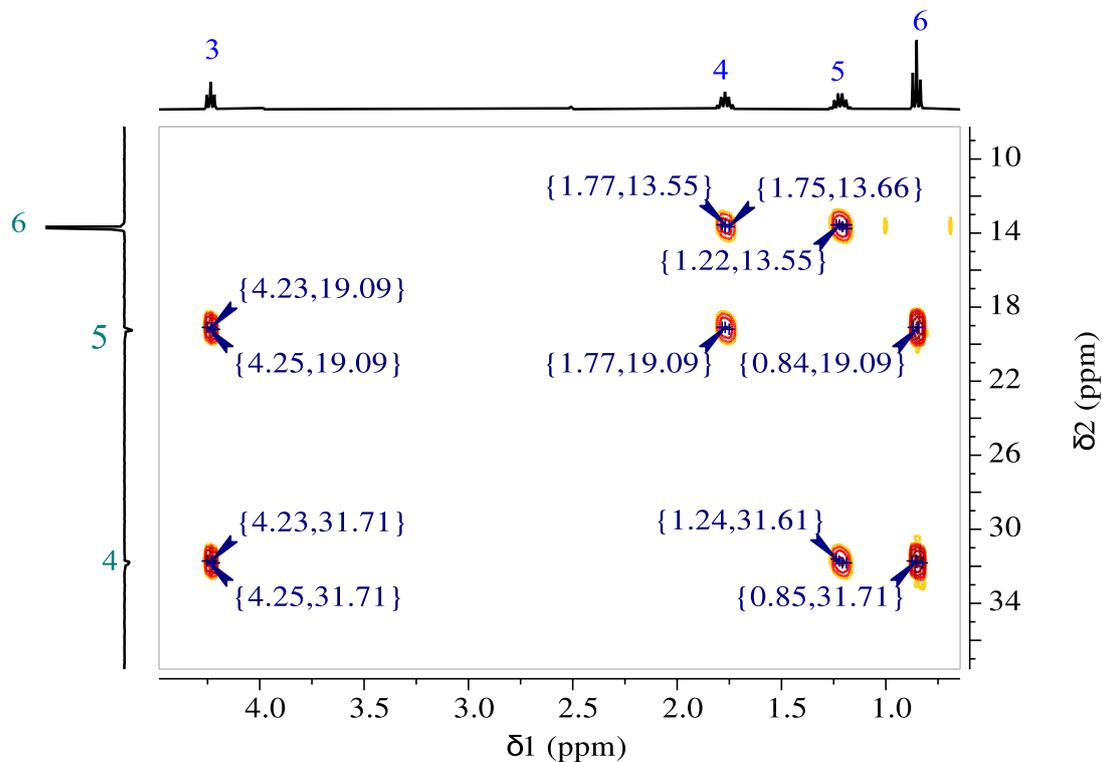
Corrélations  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC du [BBIm][Br] dans le DMSO- $d_6$ Table des corrélations  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC du [BBIm][Br]

$\delta$ N (ppm)	182.98	
$\delta$ H (ppm)	7.97	9.63



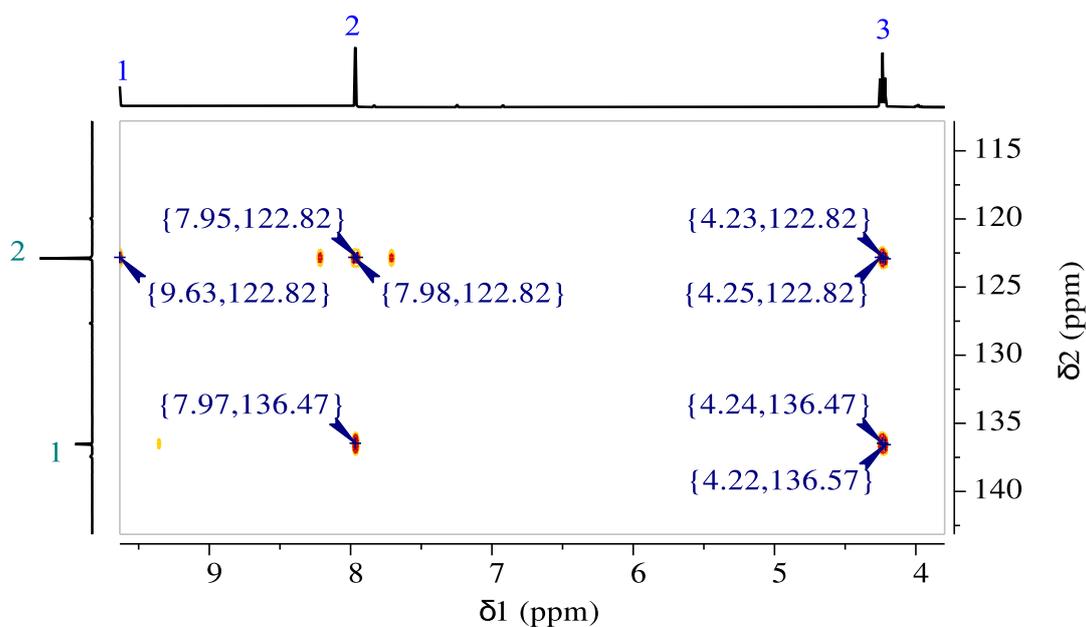
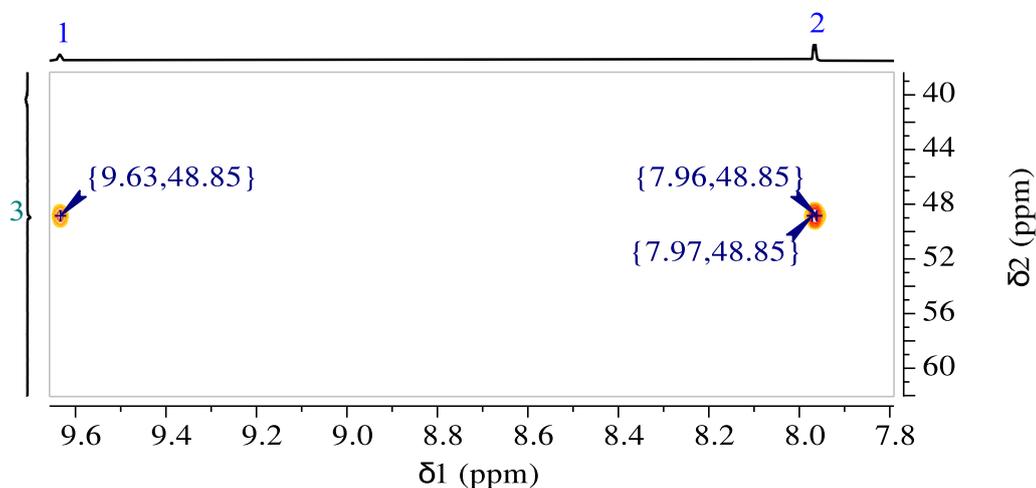
Annexe X (Suite) : Complément d'information sur les résultats 1D-NMR et 2D-NMR.

Corrélations  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC du [BBIm][Br] dans le DMSO- $d_6$





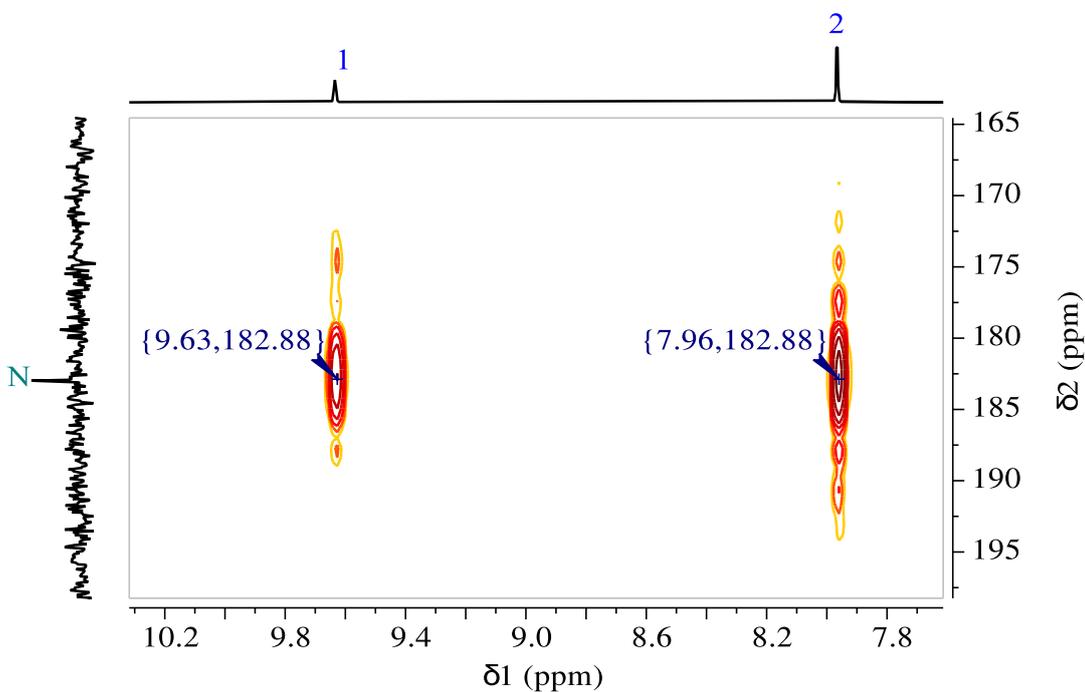
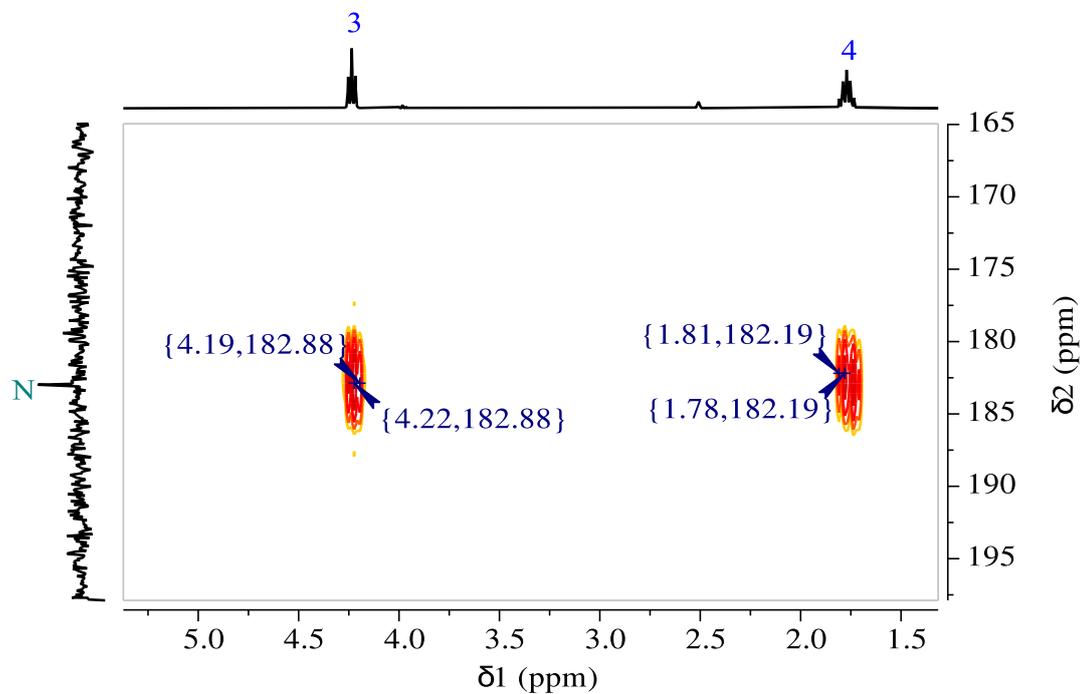
## Annexe X (Suite) : Complément d'information sur les résultats 1D-NMR et 2D-NMR.

Corrélations  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC du [BBIm][Br] dans le DMSO- $d_6$  (Suite)Table des corrélations  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC du [BBIm][Br]

$\delta$ C (ppm)	13.71	19.21	31.83	48.93	122.90	136.53
$\delta$ H (ppm)		0.85	0.85			
	1.21		1.21	1.21		
	1.77	1.77		1.77		
		4.24	4.24		4.24	4.24
				7.97	7.97	7.97
				9.63	9.63	



## Annexe X (Suite) : Complément d'information sur les résultats 1D-NMR et 2D-NMR.

Corrélations  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC du [BBIm][Br] dans le DMSO- $d_6$ Table des corrélations  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC du [BBIm][Br]

$\delta$ N (ppm)	182.98			
$\delta$ H (ppm)	1.77	4.24	7.97	9.63



**Annexe XI** : Protocole opératoire de mesure de la pureté du [BBIM][Br] et calculs effectués.

### Protocole opératoire de mesure de la pureté du [BBIM][Br]

Les étapes suivies pour déterminer la pureté du [BBIM][Br] via la méthode **qH-NMR** relative (100 %) peuvent être résumées comme suit [237] :

1. Acquisition du spectre **qH-NMR** du [BBIM][Br], corrigé, bien phasé et correctement référencé en respectant les paramètres d'acquisition et de traitement quantitatifs ;
2. Calcul des intégrales (**Int<sub>1</sub> ... Int<sub>i</sub>**) figurant sur le spectre **qH-NMR** du [BBIM][Br] ;
3. Détermination du nombre de protons donnant lieu à chaque intégrale du [BBIM][Br] ainsi que son nombre total de protons chimiquement inéquivalent (**n<sub>IL</sub>**);
4. Attribution des intégrales (**Int<sub>1</sub> ... Int<sub>i</sub>**) aux espèces chimiques connues de l'échantillons ;
5. Détermination de l'intégrale normalisée du [BBIM][Br] (**nInt<sub>IL</sub>**) en calculant la moyenne normalisée à un ponton, des deux signaux les purs du [BBIM][Br] ;
6. Détermination des poids moléculaire du [BBIM][Br] (**MW<sub>IL</sub>**) et de l'impureté (**MW<sub>Im</sub>**) ;
7. Détermination du nombre de protons donnant lieu à chaque intégrale de l'impureté ainsi que son nombre total de protons chimiquement inéquivalent (**n<sub>Im</sub>**);
8. Décomposition des intégrales (**Int<sub>1</sub> ... Int<sub>10</sub>**) en sous-intégrales (**sInt<sub>1</sub> ... sInt<sub>10</sub>**) de sorte que chaque sous-intégrale soit affectée au nombre de composants lui donnant naissance et attribution à chaque sous-intégrale (**sInt<sub>1</sub> ... sInt<sub>10</sub>**) le nombre de protons (**n<sub>1</sub> ... n<sub>10</sub>**) et les composants qui leur donnent naissance ;
9. Détermination de l'intégrale normalisée d'un proton de l'impuretés (**nInt<sub>Im</sub>**) comme suit :

$$nInt_{Im} = \frac{1}{k} \times \sum_{i=1}^{i=k} \left( \frac{sInt_i}{n_i} \right)$$

Où (**k**) représente le nombre total de sous-intégrale (**sInt<sub>i</sub>**) de l'impureté et (**n<sub>i</sub>**) le nombre de protons donnant lieu à chacun d'entre eux.

10. Détermination de la pureté molaire [**M%**] et massique [**W%**] du [BBIM][Br] comme suit :

$$[M\%] = \left( \frac{nInt_{IL}}{nInt_{IL} + nInt_{Im}} \right) \times 100 \%$$

$$[W\%] = \frac{[W\%] \times MW_{IL}}{[W\%] \times MW_{IL} + (100 - [W\%]) \times MW_{Im}} \times 100 \%$$



**Annexe XI (Suite) : Protocole opératoire de mesure de la pureté du [BBIM][Br] et calculs effectués.**

**Calculs relatifs à la mesure de la pureté du [BBIM][Br]**

En se référant au protocole opératoire ainsi décrit, les résultats de chaque étape peuvent être résumé ainsi :

Étape	Résultat										Commentaires
1											IL + Im
2	100.00	204.17	6.89	6.41	6.57	346.85	13.52	422.38	422.99	636.49	<b>Int<sub>1</sub>...<sub>10</sub></b>
3	1	2	0	0	0	4	0	4	4	6	<b>n<sub>IL</sub> = 6</b>
4	IL	IL	Im	Im	Im	IL	Im	IL, Im	IL, Im	IL, Im	Attribution des ( <b>Int<sub>1</sub> ... Int<sub>10</sub></b> )
5	$nInt_{IL} = \frac{1}{3}(100.00 + 204.17)$										<b>nInt<sub>IL</sub> = 101.39 ppm.</b> (Signaux utilisé à 9.63 et 7.97 ppm).



**Annexe XI (Suite) : Protocole opératoire de mesure de la pureté du [BBIM][Br] et calculs effectués.**

Calculs relatifs à la mesure de la pureté du [BBIM][Br] (Suite)											
Étape	Résultat										Commentaires
5	$nInt_{IL} = \frac{1}{3}(100.00 + 204.17)$										$nInt_{IL} = 101.39$ ppm. (Moyenne des signaux utilisé à 9.63 et 7.97 ppm).
6	$MW_{IL} = 261.21 \text{ g.mol}^{-1}, MW_{Im} = 124.19 \text{ g.mol}^{-1}$ .										Voir <b>Tableau II.1</b>
7	0	0	1	1	1	0	2	2	2	3	$n_{Im} = 7$
8	$sInt_{IL}$										
	100.00	204.17	0	0	0	346.85	0	405.56	405.56	608.34	
	$sInt_{Im}$										
	0	0	6.89	6.41	6.57	0	13.52	16.82	17.43	28.15	
9	$nInt_{Im} = \frac{1}{7} \times \left[ 6.89 + 6.41 + 6.57 + \left( \frac{13.52}{2} \right) + \left( \frac{16.82}{2} \right) + \left( \frac{17.43}{2} \right) + \left( \frac{28.15}{3} \right) \right]$										$k = 7, nInt_{Im} = 7.59$
10	$[M\%] = \frac{101.39}{101.39 + 7.59} \times 100$										$[M\%] = 93.03 \%$
	$[W\%] = \frac{93.03 \times 261.21}{(93.03 \times 261.21) + (6.97 \times 124.19)} \times 100$										$[W\%] = 96.56 \%$



Mme. Sabrina ACHOUR, épouse GUETTOU, est née le 16.11.1984 à Bordj-Ménaïel, Boumerdes. Elle est titulaire d'un baccalauréat série Sciences de la Nature et de la Vie en 2001, au lycée Chafai-Ahmed de Bordj-Ménaïel et d'un diplôme du Premier Cycle Universitaire en Sciences à l'École Nationale Préparatoire aux Études d'Ingéniorat (ENPEI) de Rouiba en 2004. Elle a obtenu un diplôme d'ingénieur d'État en Génie Chimique, option : Physico-Chimie des Matériaux en 2007 et un diplôme de Magistère en Chimie Appliquée, option : Élaboration et Physico-Chimie des Matériaux en 2015, de l'École Militaire Polytechnique de Bordj El-Bahri. Elle s'est inscrite en Doctorat depuis janvier 2016 à l'UMBB, faculté Des hydrocarbures et de la chimie, filière : Génie des procédés, option : Pétrochimie. Ses recherches sont orientées vers le risque et la sécurité chimique, les senseurs de gaz, les nanotubes de carbone, les liquides ioniques et les toxiques chimiques.

## RÉSUMÉ :

Des nanocomposites gélatineux de type bucky gels, à base de nanotubes de carbone bruts CNTs et fonctionnalisés (CNTs–COOH) et d'un liquide ionique fondu à température ambiante (RTIL), en l'occurrence le bromure de 1,3-dibutylimidazolium [BBIm][Br], sont élaborés suivant un processus de synthèse sans solvant. Les conditions opératoires de synthèse du [BBIm][Br] et de ses bucky gels sont optimisées. Les caractérisation spectrales (FTIR, Raman et  $\mu$ XRF), structurelles (1D-RMN et 2D-RMN), morphologiques (MEB et MET) et thermiques (DSC et ATG) effectuées ont permis de confirmer l'identité des produits et de déterminer leurs principales propriétés.

Ces nanomatériaux sont utilisés comme couches sensibles, lors de l'élaboration d'un senseur de gaz chimirésistif, qui combine les propriétés exceptionnelles des CNTs et des liquides ioniques. Les performances du dispositif de détection ainsi élaboré sont examinées en considérant un gaz cible organophosphoré (COP), simulant de l'agent neurotoxique VX. Il s'agit des vapeurs du malathion, le pesticide le plus largement utilisé de la famille des COPs.

**Mots clés:** Capteurs, Liquides ioniques, Nanotubes de Carbone, Malathion.

## ABSTRACT :

Bucky gel type gelatinous nanocomposite materials, based on room temperature ionic liquid (RTIL), namely 1,3-dibutylimidazolium bromide [BBIm] [Br] associated to pristine carbon nanotubes (CNTs) and functionalized ones (CNTs–COOH), are produced according to a solvent-free synthesis process. The operating conditions for the synthesis of [BBIm] [Br] and its bucky gels are optimized. The spectral (FTIR, Raman and  $\mu$ XRF), structural (1D-NMR and 2D-NMR), morphological (SEM and TEM) and thermal (DSC and TGA) characterizations carried out, made it possible to confirm the identity of the products and to determine their principal properties.

These nanomaterials are then used as a thin layer in the elaboration of a chemoresistif gaz sensor, which combines the exceptional proprieties of the CNTs and the ionic liquids. The performances of the as developed detection device are examined by considering vapors of an organophosphate compound (COP), simulant for VX nerve agent, as target gas. The gas in question is malathion vapors which is the most widely used pesticides in the COPs family.

**Key words :** Detectors, Ionic liquids, Carbon Nanotubes, Malathion.

## المخلص :

تم إعداد مواد نانوية جيلاتينية من نوع « Bucky gels »، تضم أنابيب نانوية كربونية خام (CNTs) ووظيفية (CNTs–COOH) بالإضافة إلى سائل أيوني منصهر في حرارة الغرفة (RTIL)، على وجه الخصوص بروميد 1,3-ثنائي بوتيل إيميدازوليوم [BBIm] [Br]، وذلك وفقاً لبروتوكول تحضير كيميائي خالي من المذيبات العضوية. تم تحسين ظروف التحضير الكيميائي للسائل الأيوني وكذا لمواد الهلامية كما تم التأكد من هوية المواد المحضرة وتحديد خصائصها الرئيسية من خلال عدد من التحاليل الطيفية (FTIR، Raman و  $\mu$ XRF)، الهيكلية (1D-NMR و 2D-NMR)، البنيوية (SEM و TEM) والحرارية (DSC و TGA).

تضم هذه الدراسة، استعمال المواد النانوية المصنعة كطبقة حساسة في تطوير كاشف كيميائي للغازات، يجمع بين الخصائص الاستثنائية لأنابيب النانوية الكربونية والسوائل الأيونية. كما تضم فحص أداء جهاز الكشف المعد بأخذ أبخرة فوسفورية عضوية (COPs) تحاكي عامل الأعصاب VX كغاز مستهدف. يتعلّق الأمر بأبخرة الملاثيون، وهو أكثر المبيدات الحشرية استعمالاً من عائلة المبيدات الفوسفورية العضوية.

**الكلمات المفتاحية :** أجهزة الكشف، السوائل الأيونية، الأنابيب النانوية الكربونية، الملاثيون.