



THESE

Présentée par

Charif DEHCHAR

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Développement d'électrodes modifiées à base de films minces électroactifs. Application à la détection électrocatalytique

Soutenue publiquement le 11 juillet 2017 devant le jury composé de :

Président :	Oualid HAMDAOUI	Pr. Univ. Annaba
Rapporteur :	Rochdi KHERRAT	Pr. Univ. Annaba
Examineurs :	Mohamed El Hadi SAMAR	Pr. Univ. Annaba
	Messaoud BENOUNIS	Pr. Univ. Khenchela
	Nadjib DROUCHE	MRA. CRTSE. Alger
	Mustapha CHIKHI	MCA. Univ. Constantine 3

Remerciements

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Université Badji Mokhtar-Annaba et à l'Unité de Développement des Couches Minces et Applications (UDCMA-Sétif), Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI).

Je remercie tout d'abord **DIEU** tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté pour pouvoir mener à terme ce travail.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus grande reconnaissance à mon encadreur, Monsieur **Rochdi KHERRAT**, Professeur à l'Université de Annaba, pour m'avoir confié ce thème et dirigé ces travaux. Je le remercie également pour m'avoir encouragé et soutenu tout au long de cette thèse.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur **Oualid HAMDAOUI**, Professeur à l'Université de Annaba, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury, Monsieur **Mohamed El Hadi SAMAR**, Professeur à l'Université de Annaba, Monsieur **Messaoud BENOUNIS**, Professeur à l'Université de Khenchela, Monsieur **Mustapha CHIKHI**, Maître de Conférences à l'Université Constantine 3, et Monsieur **Nadjib DRIUCHE**, Maître de Recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE, Alger) pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin de juger et évaluer ce travail.

Je voudrais aussi remercier tous ceux qui ont directement contribué à ce travail par leur écoute et leur disponibilité : Monsieur **Ahmed ZOUAOUI**, Professeur à l'Université de Sétif, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, Monsieur **Ali SAHARI**, Professeur à l'Université de Sétif, pour ses remarques pertinentes et ses conseils avertis, et Monsieur **Amor AZIZI**, Professeur à l'Université de Sétif et directeur du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, pour son aide précieuse dans les caractérisations par AFM.

Mes remerciements s'adressent également à Madame **Saida ZOUGAR**, Maître de Conférences à l'Université de Annaba, pour ses encouragements et pour son inestimable aide et sa disponibilité permanente.

Enfin, je salue vivement tous les enseignants et doctorants du Laboratoire de Génie de l'Environnement ainsi que tout le personnel du Département de Génie des Procédés.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Bibliographie générale	
I.1. Introduction	4
I.2. Capteurs électrochimiques	4
I.2.1. Définitions	4
I.2.2. Types des capteurs électrochimiques	6
I.2.2.1. Capteurs potentiométriques	6
I.2.2.2. Capteurs ampérométriques	7
I.2.2.3. Capteurs impédimétriques	7
I.2.2.4. Capteurs conductimétriques	7
I.3. Electrodes conventionnelles	8
I.3.1. Electrodes de mercure	9
I.3.2. Electrodes de carbone	10
I.3.3. Electrodes de métaux nobles	11
I.4. Electrodes chimiquement modifiées	12
I.4.1. Introduction	12
I.4.2. Définition	12
I.4.3. Intérêts de la modification d'électrodes en électroanalyse	12
I.4.4. Electrodes modifiées appliquées en électroanalyse	13
I.4.4.1. Electrodes modifiées par adsorption	15
I.4.4.2. Electrodes modifiées par greffage covalent	17
I.4.4.3. Electrodes modifiées par des multicouches homogènes	17
- Electrodes modifiées par des oxydes de métaux de transition	17
- Electrodes modifiées par dépôt de ligands	18
- Electrodes modifiées par des films de polymères	18
I.4.4.4. Electrodes modifiées par des multicouches hétérogènes	19
- Electrodes modifiées par un film polymère avec un métal noble incorporé	19
- Electrodes modifiées par des films polymères substitués	20
- Electrodes modifiées à base de nanomatériaux	21
I.4.5. Techniques de synthèse des électrodes chimiquement modifiées	22
I.4.5.1. Procédés de dépôt par bain chimique	22
- Dépôt par déplacement	23

- Dépôt par contact	23
- Dépôt par réduction chimique	23
- Dépôt chimique sur matière plastique	24
- Paramètres influents les propriétés des dépôts chimiques	28
I.4.5.2. Procédés de dépôt et de fonctionnalisation d'un film polymère	29
- Procédés de dépôt d'un film de polymère conducteur.....	30
- Modes d'électropolymérisation	31
- Mécanisme de synthèse du polypyrrole	33
- Incorporation de particules métalliques dans un film de polymère conducteur.....	34
I.5. Conclusion.....	36
Références	36

CHAPITRE II : Appareillage, méthodes électrochimiques et préparation des électrodes

II.1. Introduction.....	44
II.2. Elaboration des électrodes modifiées par dépôt d'un film métallique	44
II.2.1. Choix du substrat.....	44
II.2.2. Composition du bain chimique	46
II.2.3. Montage utilisé.....	47
II.2.4. Protocole opératoire	47
II.2.4.1. Dépôt des films d'argent	47
II.2.4.2. Dépôt des films de cuivre	49
II.3. Elaboration des électrodes modifiées Pd-PPy/Si par incorporation de particules de palladium dans des films de polypyrrole.....	51
II.3.1. Choix du substrat.....	52
II.3.2. Montage utilisé.....	53
II.3.3. Protocole opératoire	53
II.3.3.1. Dépôt des films de polypyrrole	54
- Solution de polymérisation	54
- Méthodes électrochimiques utilisées.....	54
II.3.3.2. Insertion du palladium dans les films de polypyrrole.....	55
II.4. Techniques de caractérisation	55
II.4.1. Caractérisation morphologique	55
II.4.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	56
II.5. Techniques et dispositifs électrochimiques	57

- Dispositifs électrochimiques	57
II.6. Conclusion	59
Références	60

CHAPITRE III : Développement d'électrodes modifiées à base de films minces métalliques

III.1. Introduction	62
III.2. Développement d'une électrode modifiée à base de films minces d'argent métallique. Application à la détection du peroxyde d'hydrogène	62
III.2.1. Introduction.....	62
III.2.2. Croissance du film d'argent.....	63
III.2.3. Caractérisation du film d'argent	65
III.2.4. Détermination du peroxyde d'hydrogène	66
III.2.4.1. Comportement de l'électrode Ag/EG en présence du peroxyde d'hydrogène	67
III.2.4.2. Influence de la durée d'immersion	68
III.2.4.3. Influence de la vitesse de scan (v).....	72
III.2.4.4. Réponse et courbe de calibration de l'électrode Ag/EG.....	73
III.2.4.5. Réponse du capteur en présence d'interférents.....	76
III.2.4.6. Reproductibilité et stabilité de la réponse du capteur	77
III.2.5. Conclusion	78
III.3. Electrooxydation du formaldéhyde sur l'électrode Cu/EG.....	78
III.3.1. Introduction.....	78
III.3.2. Caractérisation du film de cuivre.....	78
III.3.3. Comportement de l'électrode Cu/EG en présence du formaldéhyde	80
III.3.4. Dosage du formaldéhyde sur l'électrode Cu/EG.....	81
III.3.5. Conclusion	82
Références.....	83

CHAPITRE IV : Développement d'électrodes modifiées à base de PPy contenant des particules de Pd

IV.1. Introduction	85
IV.2. Electrodéposition du polypyrrole	85
IV.2.1. Comportement électrochimique du substrat en milieu organique	86
IV.2.2. Comportement électrochimique du monomère sur silicium.....	86

IV.2.3. Electropolymérisation du pyrrole par la méthode potentiodynamique.....	87
IV.2.4. Electropolymérisation du pyrrole par la méthode potentiostatique.....	89
IV.2.5. Electropolymérisation du pyrrole par la méthode galvanostatique	91
IV.3. Electrodéposition du palladium.....	94
IV.4. Détermination électrochimique de l'acide ascorbique.....	100
IV.4.1. Comportement de l'électrode Pd-PPy/Si en présence de l'acide ascorbique	100
IV.4.2. Effet de l'électrolyte support.....	102
IV.4.3. Influence du temps d'électrodéposition du palladium	102
IV.4.4. Influence de la vitesse de balayage de potentiel.....	107
IV.4.5. Réponse du capteur et courbe de calibration	108
IV.4.6. Reproductibilité de la réponse du capteur	110
IV.4.7. Réponse du capteur en présence d'interférents	110
IV.5. Conclusion.....	111
Références	111
Conclusion générale.....	114

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, la détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique ou biochimique, présente en faibles concentrations dans des milieux biologiques ou dans l'environnement, connaît un intérêt grandissant en raison de la demande croissante du diagnostic médical, aussi du nombre considérable de dérivés organiques et de composés actifs provenant de nombreux secteurs industriels comme l'agro-alimentaire (colorants, conservateurs...), les industries chimiques (réactifs, solvants, mélanges...) et pharmaceutiques (médicaments de synthèse).

La détermination sélective et précise de telles substances nécessite de disposer de moyens d'analyse très performants, tels que les chromatographes et les divers spectromètres. La conception de ces instruments permet une analyse complète du milieu, avec une sensibilité qui peut, sous certaines conditions, atteindre sa limite absolue, qui est la détection d'une seule molécule. Malheureusement, ces équipements sont sujets à certaines limitations, ils sont en effet complexes, coûteux, volumineux, et parfois difficile à mettre en œuvre. Une des alternatives les plus prometteuses consiste à développer des dispositifs simples et miniaturisés possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, sélectivité, rapidité et à un moindre coût. C'est ainsi que différents types de capteurs ont vu le jour et sont de plus en plus demandés à l'exemple des capteurs électrochimiques mettant directement en jeu un processus de type électrochimique ou assimilé.

Les activités de recherche menées actuellement sur la modification contrôlée des électrodes par des films minces de matériaux nanostructurés ont permis le développement de nouveaux capteurs électrochimiques doués de propriétés électroanalytiques mieux adaptées et mieux ciblées, à savoir une grande activité catalytique, une réactivité électrochimique en solution, une grande capacité de transfert de charge, et une stabilité chimique et électrochimique dans un large domaine de potentiel. Cet intérêt s'est grandement accentué ces dernières années grâce à la mise en œuvre de nouvelles techniques de déposition et de moyens de caractérisation plus sophistiqués.

Ce travail de thèse est une contribution au développement de nouveaux matériaux fonctionnels appliqués à l'électrochimie analytique. Il s'agit de développer de nouvelles électrodes modifiées ayant de grandes performances analytiques par dépôt de couches

minces électroactives à base d'argent ou de cuivre métalliques déposées sur un substrat non-conducteur de verre époxy, ou encore par une dispersion de microparticules d'un métal noble, tel que le palladium, sur la surface d'un film polymère conducteur électrogénéré sur silicium.

Notre démarche consiste à mettre en synergie les propriétés physicochimiques et la réactivité électrochimique des dépôts élaborés afin d'améliorer leurs activités électrocatalytiques. La caractérisation des matériaux ainsi élaborés a pour objectif d'envisager leur utilisation comme capteurs électrochimiques dédiés à la détection de différentes substances d'intérêt pharmaceutique ou biomédical, telles que le peroxyde d'hydrogène, le formaldéhyde et l'acide ascorbique.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique dressée à partir des travaux publiés dans la littérature concernant la synthèse de nouveaux matériaux d'électrodes modifiées et leurs applications dans le domaine des capteurs électrochimiques. Notre étude se rapporte particulièrement aux méthodes chimique et électrochimique permettant la fonctionnalisation d'électrodes par dépôt de couches minces métalliques électroactives ou par dispersion dans une matrice polymère de particules métalliques à propriétés catalytiques.

Dans le second chapitre, nous présentons les protocoles opératoires et les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés durant ce travail, ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons, dans une première partie, la préparation et la caractérisation d'électrodes modifiées à base de films minces d'argent métallique déposés par la technique de dépôt chimique, en anglais *Chemical Bath Deposition*, sur un substrat de verre époxy en vue de la détection voltammétrique du peroxyde d'hydrogène. Afin d'optimiser la réponse du capteur, nous avons envisagé d'étudier l'influence de certains paramètres, tels que la morphologie du film d'argent. Par conséquent, nous avons préparé différents films en variant la durée d'immersion du substrat dans le bain d'argenture. Les films élaborés sont examinés en utilisant la microscopie électronique à balayage et à force atomique.

Dans la deuxième partie du chapitre III, nous avons examiné l'électrooxydation du formaldéhyde sur l'électrode modifiée Cu/EG obtenue par dépôt chimique de couches minces de cuivre métallique sur la surface du verre époxy.

Le dernier chapitre décrit la détermination électrochimique de l'acide ascorbique sur la surface d'une électrode de silicium modifiée par un film mince de polypyrrole contenant des particules de palladium dispersées sur sa surface. Ce film composite est déposé en deux étapes séparées : (i) polymérisation électrochimique du monomère pyrrole, donnant lieu à des dépôts continus de polypyrrole sur la surface du silicium, et (ii) électrodéposition des particules de palladium sur le film polymère. Les propriétés électrochimiques du matériau obtenu, noté Pd-PPy/Si, vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique sont examinées par voltammétrie cyclique et comparées à celles du polymère pur. Dans ce chapitre, nous montrons la simplicité et l'adaptation de cette technique afin d'élaborer des films minces composites caractérisés par une distribution homogène des particules métalliques. Bien entendu, la maîtrise de la synthèse du matériau en lui-même ou de ses propriétés est loin d'être simple et de nombreux groupes s'y sont intéressés. En ce qui concerne les particules de palladium, l'expérience montre qu'elles ont une tendance à se condenser et éventuellement à s'agréger, ce qui peut limiter la réactivité du matériau final. Le défi est donc d'arriver à produire des particules de taille la plus petite possible de manière à améliorer l'activité électrocatalytique de l'électrode.

Enfin, après une synthèse des résultats essentiels obtenus, quelques perspectives de recherches futures seront proposées dans la partie conclusion et perspectives de ce manuscrit.

Nous joignons à la fin de ce manuscrit, un article publié dans « *Surface Review and Letters* » dans lequel nous avons présenté une partie des résultats de notre étude.

Chapitre I :
Bibliographie générale

I.1. Introduction

Au cours de ces dernières années, un intérêt grandissant a été porté à l'élaboration d'une nouvelle classe de dispositifs électrochimiques appelés électrodes chimiquement modifiées, en anglais *Chemically Modified Electrodes* (CMEs). Alors que les électrodes classiques sont caractérisées par un comportement électrochimique généralement non spécifique, en effet, elles servent essentiellement comme sites de transfert d'électrons, les caractéristiques physicochimiques des électrodes modifiées peuvent être orientées et adaptées pour améliorer leurs performances fonctionnelles.

La modification chimique de surface d'électrodes peut en effet conduire à une grande variété d'effets comprenant le retard ou l'accélération des vitesses de réactions électrochimiques, la protection des électrodes, des phénomènes électro-optiques et l'amélioration de la spécificité et de la sensibilité de l'électroanalyse. En raison de l'importance de ces effets, différents champs de recherche relativement nouveaux ont été développés, tels que la synthèse électro-organique, l'électrocatalyse, la stabilisation des semi-conducteurs, la photosensibilisation, la conversion photoélectrochimique d'énergie, l'électrochromisme et l'analyse chimique sélective.

De nos jours, de nouveaux capteurs électrochimiques, plus sensibles et plus sélectifs, ont trouvé une place importante dans les domaines d'analyse chimique et biochimique et de contrôle de l'environnement grâce aux propriétés intéressantes et au grand développement des matériaux des électrodes modifiées.

L'objet de ce chapitre est de donner quelques éléments bibliographiques concernant les matériaux et les techniques d'élaboration/fonctionnalisation des CMEs utilisées pour le développement de capteurs électrochimiques appliqués en électroanalyse.

I.2. Capteurs électrochimiques

I.2.1. Définitions

Les capteurs électrochimiques sont des dispositifs d'analyse ayant montré une utilisation répandue, allant de la détection des molécules en phase gazeuse au suivi de signaux chimiques dans les cellules biologiques [1].

Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts permettant de détecter quantitativement la présence d'une espèce chimique ou biologique en transformant un signal chimique ou biochimique en un signal électrique facilement exploitable, généralement une tension, un courant électrique ou une impédance. Ils sont généralement constitués d'une partie sélective (couche sensible) qui peut être une enzyme, une espèce chimique électroactive, un groupement fonctionnel, etc. fixée sur un système transducteur qui représente le mode de détection en transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par la reconnaissance dans la couche sensible. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment l'amplification et le traitement des signaux électriques [2].

Le principe des capteurs électrochimiques repose sur l'association d'une électrode et d'une méthode d'analyse électrochimique. La figure I.1 présente un schéma du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique permettant d'obtenir, à partir de l'espèce à détecter dans un échantillon, toute information utile à son évaluation.

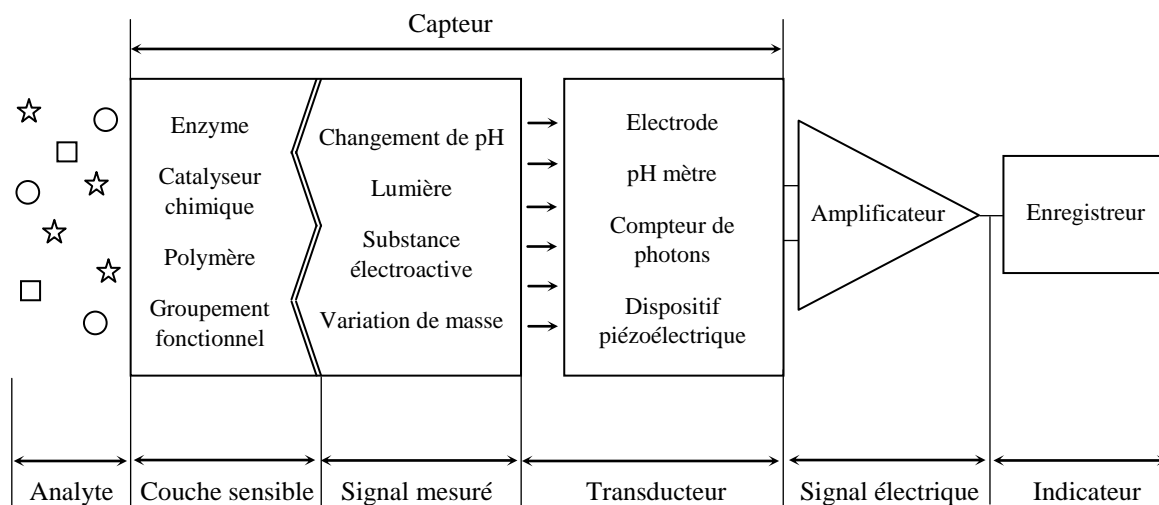


Figure I.1. Représentation schématique du principe d'un capteur électrochimique.

La couche sensible constitue l'élément essentiel du capteur ; elle est responsable du processus de reconnaissance de l'espèce cible, donc elle détermine les performances de détection. En effet, les travaux de recherche visant l'élaboration de nouveaux capteurs se concentrent, en particulier, sur le développement de nouvelles couches sensibles plus performantes en termes de sensibilité et de sélectivité.

Le choix du transducteur est fonction du type des modifications chimiques ou biochimiques se produisant au niveau de la couche sensible en présence de l'espèce cible. Cette adéquation entre l'élément transducteur et la couche électroactive du capteur permettra d'obtenir une réponse sensible, facilement exploitable et avec un minimum de bruit de fond [3].

I.2.2. Types des capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques se distinguent au niveau de leurs modes de transduction : ceux-ci peuvent être potentiométrique, ampérométrique, impédimétrique ou conductimétrique. Il importe de noter que cette classification des capteurs électrochimiques est la plus couramment adoptée dans la littérature.

I.2.2.1. Capteurs potentiométriques

Ce type de capteurs est basé sur la mesure des variations de potentiel entre une électrode de référence, dont le potentiel est constant et reproductible, et l'électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible. Dans ce type de système, un équilibre local s'établit à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) des espèces générées ou consommées au cours du processus de reconnaissance. Dans le cas d'un capteur redox, cette relation est représentée par l'équation de Nernst (Eq I.1) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (\text{Eq I.1})$$

Où E est le potentiel du couple redox, E^0 est le potentiel standard du couple redox, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T est la température absolue en Kelvin (K), n est le nombre de moles d'électrons échangés, F est la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), a_{Ox} et a_{Red} sont les activités respectivement de l'oxydant et du réducteur.

Un exemple des capteurs potentiométriques les plus couramment rapportés dans la littérature sont les électrodes sélectives à ions (*ISE : Ion Selective Electrode*) et les transistors à effet de champ (*ISFET : Ion Sensitive Field Effect Transistor*) [4]. Le principe de ces capteurs est basé sur le piégeage des ions cibles dans la couche sensible. Les charges piégées induisent une variation du potentiel chimique et donc de la tension de seuil du transistor.

I.2.2.2. Capteurs ampérométriques

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire. Le potentiel appliqué sert de force motrice au transfert d'électrons. Le courant résultant est une mesure directe du taux de transfert d'électrons et est fonction de la concentration de l'espèce électroactive oxydée ou réduite à la surface de l'électrode.

Les électrodes à base de carbone, telles que le carbone vitreux, l'électrode à pâte de carbone, le diamant dopé au bore, et plus récemment les nanotubes de carbone et le graphène, sont les matériaux les plus couramment utilisés pour développer ce type de capteurs [5].

I.2.2.3. Capteurs impédimétriques

Le principe de ce type de capteurs repose sur la mesure de l'impédance électrochimique de l'électrode de travail qui est soumise à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à un potentiel (ou à un courant) donné. La réponse sinusoïdale mesurée, de faible amplitude également, est alors un courant (ou un potentiel) dans une zone où le système répond linéairement. Le rapport potentiel/courant définit alors l'impédance du système. Cette impédance peut être représentée par un circuit électrique équivalent (CEI) permettant d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge qui se produit à l'interface électrode/électrolyte.

Les capteurs impédimétriques s'appliquent avantageusement aux réactions électrochimiques qui permettent un transfert de charges électriques entre l'électrode et l'électrolyte. Lorsque l'analyte est piégé dans la couche sensible du capteur, de faibles variations de conductance et de capacitance peuvent être décelées et l'impédance de l'électrode s'en trouve modifiée.

I.2.2.4. Capteurs conductimétriques

Le principe de ces capteurs est basé sur la mesure des changements de la conductance électrique d'une solution électrolytique résultant des variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au cours des processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte.

Pratiquement, la mesure de la conductance G d'un électrolyte homogène de conductivité γ s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface A et la longueur λ sont données. La conductance est donnée par l'équation I.2 :

$$G = \gamma \frac{A}{\lambda} \quad (\text{Eq I.2})$$

La mesure de la conductivité du liquide est compliquée du fait du processus de transfert de charge à la surface de l'électrode et de la polarisation des électrodes à la tension de fonctionnement. Par conséquent, la mesure doit être effectuée à basse tension afin que le transfert de charge ne se produise pas [6].

Les capteurs conductimétriques trouvent une application répandue dans les domaines médical et environnemental.

I.3. Electrodes conventionnelles

Les performances analytiques d'un capteur électrochimique sont étroitement liées au matériau de l'électrode de travail qui doit fournir un haut rapport signal sur bruit (s/n) et une bonne reproductibilité. Ces électrodes sont habituellement faites de matériaux conducteurs présentant des propriétés de polarisation particulières sur un large domaine de potentiel. Le choix de ces matériaux dépend d'un certain nombre de facteurs, à savoir le comportement électrochimique du matériau en présence de l'espèce à analyser, le domaine de potentiel accessible, la conductivité électrique, la stabilité mécanique, le courant résiduel, le coût, la disponibilité, la toxicité, etc.

Les principales classes de matériaux qui offrent a priori de telles qualités impliquent : (1) Le mercure, (2) certaines formes allotropiques du carbone (graphite, carbone vitreux, des fibres de carbone), et (3) les métaux nobles, particulièrement l'or, le platine et l'argent. D'autres métaux tels que le nickel et le cuivre sont également utilisés pour certaines applications spécifiques [7].

Parmi les critères de choix des matériaux d'électrodes, le domaine d'électroactivité, c'est-à-dire la fenêtre de potentiels dans laquelle la réduction ou l'oxydation de l'espèce ciblée peut être observée, est une caractéristique importante. En milieu aqueux, la réduction des protons fixe la limite vers les potentiels négatifs (domaine cathodique). L'oxydation de l'eau ou du

matériau d'électrode limite la fenêtre de potentiels vers les potentiels positifs (domaine anodique). Les domaines d'électroactivité des matériaux précédents sont présentés dans la figure I.2.

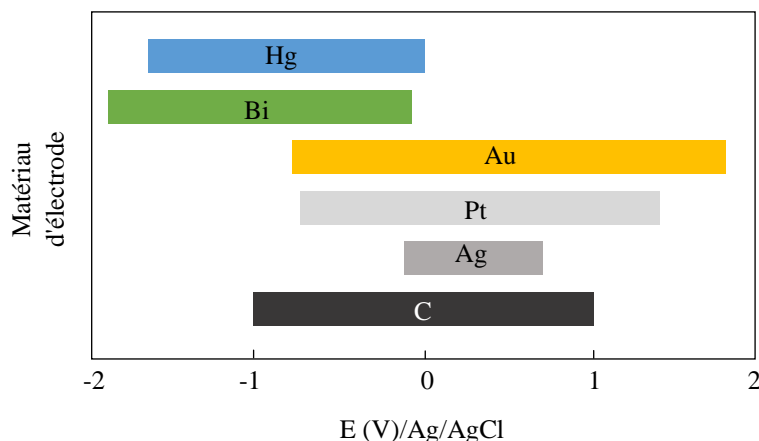


Figure I.2. Domaines d'électroactivité obtenus en milieu aqueux avec différents matériaux d'électrodes [8].

Le nombre d'analytes qui peuvent être déterminés par réaction électrochimique sur ces matériaux d'électrodes est considérable et comprend essentiellement des ions métalliques et des composés organiques. Ces électrodes ont l'avantage de donner la possibilité de préconcentration de l'espèce à analyser par simple adsorption ou par concentration électrochimique avant l'étape d'analyse, ce qui permet d'atteindre des limites de détection assez basses (inférieures à 10^{-10} M). De plus, différentes espèces, notamment des ions métalliques, peuvent être détectées simultanément [9].

I.3.1. Electrodes de mercure

Un avantage majeur du mercure par rapport aux autres électrodes, par exemple les électrodes de platine ou de carbone vitreux, est la très haute surtension cathodique pour le dégagement de l'hydrogène, ce qui permet la réduction des cations métalliques même à des potentiels très négatifs. En oxydation, par contre, l'exploration des potentiels dans le domaine anodique est limitée par l'oxydation du mercure, ce qui explique qu'une grande partie des applications en électroanalyse a concerné des composés électroréductibles [10].

Différentes configurations de l'électrode de mercure ont été développées, telles que l'électrode à goutte de mercure et l'électrode à film de mercure. L'instabilité mécanique des

électrodes à mercure liquide a limité leur exploitation pour développer des capteurs. Néanmoins, ces électrodes ont trouvé des applications répandues dans l'analyse environnementale et pour la détermination des traces alimentaires par voltampérométrie [11]. La détection de métaux, tels que le plomb, le cadmium, le cuivre et d'autres métaux lourds qui forment un amalgame avec le mercure, a été également rapportée dans la littérature [12].

Le développement de l'électrode à film de mercure, obtenue par dépôt électrochimique d'un film mince de mercure sur une électrode solide (platine, carbone vitreux, fibres de carbone), a permis d'améliorer certaines performances comme la stabilité mécanique et la sélectivité de l'électrode, et d'éviter l'utilisation et la manipulation de grandes quantités de mercure métallique. Toutefois, la toxicité du mercure a suscité la recherche de matériaux alternatifs [13].

Récemment, dans le but de remplacer le mercure et en particulier les électrodes à film de mercure, des efforts considérables ont été consacrés à la recherche d'électrodes alternatives moins toxiques et présentant des propriétés analytiques similaires à celles du mercure.

En l'an 2000, Wang [14] a introduit une nouvelle électrode de travail repose sur la formation d'un film de bismuth à la surface d'une électrode solide. Cette électrode offre des performances similaires à celle de l'électrode à film mince de mercure. Les principaux avantages de cette électrode sont la faible toxicité du bismuth et de ses sels, une préparation simple, une forte sensibilité, une excellente résolution entre les pics, une large gamme de potentiel cathodique et l'insensibilité à l'oxygène dissous. Pendant ces dernières années, un nombre important de données a été publié sur ce type d'électrodes afin de développer des capteurs électrochimiques fiables pour la détermination de différents types d'analytes, c'est le cas notamment des métaux lourds à l'état de trace, tels que le plomb, le cadmium, le cobalt, le zinc, etc. [15].

I.3.2. Electrodes de carbone

Parmi les électrodes solides qui ont été largement utilisées en électroanalyse, les électrodes de carbone ont bénéficié d'un très grand intérêt en raison de l'inertie de ce matériau dans différents milieux. Les électrodes de carbone vitreux et à pâte de carbone représentent les matériaux qui ont été généralement envisagés. Ces deux électrodes assurent des performances élevées ; toutefois, leurs propriétés électrochimiques sont bien connues pour

dépendre du mode de préparation du matériau, du type de carbone utilisé et du conditionnement de la surface de l'électrode. La reproductibilité des mesures est d'autre part affectée par la porosité et l'hétérogénéité du matériau [16].

L'électrode à pâte de carbone développée par Adams, en 1958 [17], a trouvé de nombreuses applications en électroanalyse organique en raison d'un courant résiduel négligeable où aucune formation d'oxyde superficiel ne se décèle. Cette électrode présente un large domaine de potentiels positifs et négatifs accessibles, et sa surface peut être aisément renouvelée en raison de la consistance du substrat conducteur.

L'électrode de carbone vitreux a fait l'objet de nombreuses applications en analyse organique et inorganique. Les propriétés physiques et chimiques du carbone vitreux sont remarquables. En effet, ce substrat est particulièrement inerte du point de vue chimique et présente de bonnes caractéristiques électriques. Cependant, le carbone vitreux est un matériau couteux ; de plus, son utilisation correcte exige un polissage manuel minutieux et délicat de la surface de l'électrode avant chaque série de mesures [18]. D'autre part, certains groupements fonctionnels, tels que les phénols, apparaissent à la surface de l'électrode, même lorsque de faibles tensions anodiques sont appliquées. Si la tension anodique est trop élevée, le phénomène s'accroît et risque de provoquer une détérioration irréversible de l'électrode. Ces diverses modifications de surface sont à l'origine des courants de charge importants généralement observés à l'aide des techniques impulsives et en voltammétrie cyclique [19].

I.3.3. Electrodes de métaux nobles

Les métaux nobles, tels que l'or, le platine et l'argent, ont été largement utilisés comme matériaux d'électrodes grâce à leurs activités catalytiques intrinsèques et leur grande stabilité chimique dans différents milieux. Les électrodes à base de ces métaux peuvent offrir, en effet, une cinétique de transfert d'électrons favorable et une gamme étendue de potentiel accessible dans le domaine anodique que celle qu'autorise l'électrode de mercure [8]. Ainsi, les propriétés électrocatalytiques de ces métaux ont été examinées vis-à-vis de l'oxydation anodique de nombreuses molécules organiques et sont fréquemment appliquées en électroanalyse, c'est par exemple le cas de l'oxydation directe du glucose en milieu alcalin sur l'électrode d'or [20] et l'oxydation des alcools simples tels que le méthanol, l'éthanol et l'iso-propanol sur l'électrode de platine [21]. Toutefois, la gamme de potentiel cathodique de

ces matériaux d'électrodes est généralement limitée à cause de la faible surtension d'hydrogène et de la présence d'un bruit de fond.

Les électrodes à base d'alliages, telles que les électrodes de platine-ruthénium et de nickel-titane, ont également été rapportées du fait de leurs performances catalytiques bifonctionnelles [22]. A côté des métaux nobles, les électrodes de cuivre et de nickel ont également été utilisées en électroanalyse pour la détermination, par exemple, des carbohydrates et des acides aminés dans un milieu alcalin. En comparaison avec les électrodes de platine et d'or, ces deux types d'électrodes possèdent une réponse stable vis-à-vis les carbohydrates à potentiel constant [23].

I.4. Electrodes chimiquement modifiées

I.4.1. Introduction

Ces dernières années, dans le but d'améliorer les performances d'analyse des dispositifs de détection (capteurs et biocapteurs), de nombreux travaux de recherche ont porté essentiellement sur la modification des électrodes conventionnelles par l'addition d'espèces électroactives à leur surface. Cette démarche a permis de développer de nouvelles électrodes dites modifiées auxquelles correspondent une réactivité chimique variée et des comportements électrochimiques différents.

I.4.2. Définition

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (molécule organique ou inorganique simple, assemblage moléculaire, catalyseur, film polymère, matériau hybride organique-inorganique, etc.) a été délibérément fixée, en vue d'apporter de nouvelles propriétés chimiques, électriques, optiques, magnétiques, électrochimiques, ou afin d'améliorer ses propriétés existantes [24, 25].

I.4.3. Intérêts de la modification d'électrodes en électroanalyse

Ces derniers temps, les stratégies de modification d'électrodes ont permis le développement de procédures analytiques utilisant des réactifs immobilisés. Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimum de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Un autre avantage est la sélectivité des CMEs. En effet,

par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'électrode vis-à-vis une espèce donnée, ce qui présente un intérêt considérable lorsque des mesures doivent être réalisées dans des milieux complexes. Sans oublier les avantages d'ordres économique et temporel par le fait que ces méthodes sont moins coûteuses et moins consommatrices de temps par rapport aux autres méthodes analytiques classiques.

Toutes ces raisons justifient l'effort réalisé actuellement pour mettre au point de nouveaux matériaux ainsi que l'intérêt suscité par les électrodes modifiées dans différents domaines tels que l'analyse en biologie clinique, le suivi des procédés agroalimentaires, le contrôle de l'environnement, etc.

I.4.4. Electrodes modifiées appliquées en électroanalyse

Les procédures de synthèse adoptées pour l'élaboration d'électrodes modifiées appliquées en électroanalyse ont généralement pour objet d'accroître l'activité électrocatalytique et la cinétique de la réaction électrochimique se produisant à la surface de cette électrode soit par l'intermédiaire d'un catalyseur immobilisé sur l'électrode sous forme d'un film (médiateur redox), soit par la fixation d'un groupement fonctionnel électroactif à la surface même du substrat conducteur. Dans ce contexte, de nombreuses recherches ont été faites afin d'améliorer les performances analytiques de ces électrodes.

Les pionniers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [26] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions électrochimiques.

A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des électrodes modifiées ont fait appel à l'adsorption ou la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif. Cependant, le recouvrement de l'électrode par une monocouche peut parfois restreindre la quantité des espèces actives immobilisées sur la surface de l'électrode. Par conséquent, la technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée depuis la fin des années 70 est celle basée sur le dépôt de multicouches. Cette modification est généralement réalisée par adsorption de films polymériques à la surface de l'électrode, qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle. Ces modifications peuvent être réalisées en particulier par adsorption d'un polymère synthétisé par voie chimique ou par électropolymérisation d'un monomère [13].

Il importe aussi de noter que, malgré la grande popularité des électrodes modifiées par des films polymères, le greffage de monocouches d'espèces chimiques à la surface d'électrodes a récemment connu un fort regain d'intérêt. Il s'agit en particulier de la technique d'auto-assemblage sur électrode d'or de dérivés contenant une fonction thiol ou disulfure [27, 28]. Le greffage sur électrodes de carbone par oxydation ou réduction électrochimique de diverses fonctions organiques, telles que les groupements $>C=O$ et $>C-O^-$, est aussi actuellement l'objet d'un nouvel intérêt [29].

La figure I.3 présente un schéma des différentes catégories des électrodes chimiquement modifiées classées selon la nature du procédé de modification.

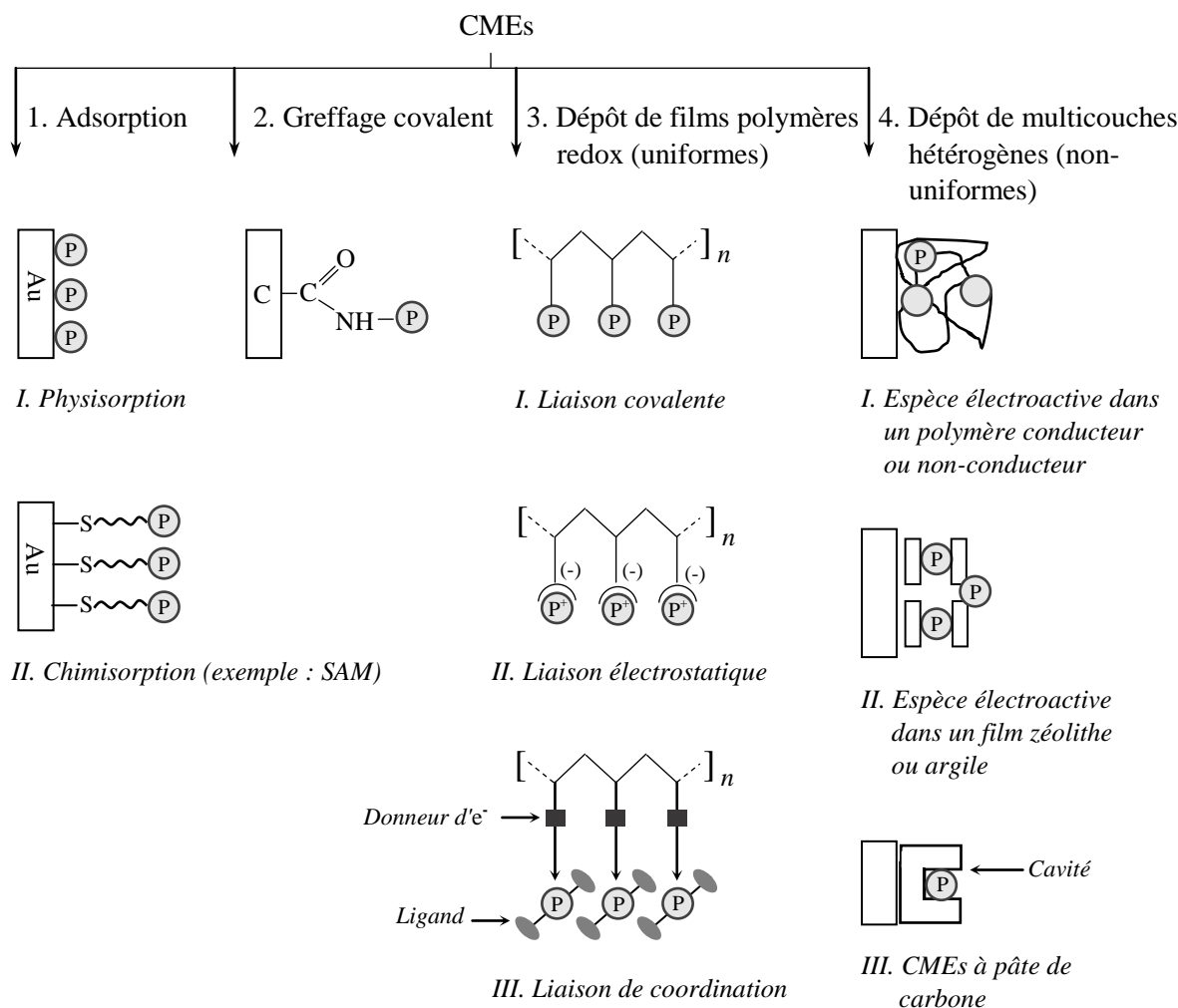


Figure I.3. Représentation schématique des différentes catégories des électrodes chimiquement modifiées selon les procédures de modification.

I.4.4.1. Electrodes modifiées par adsorption

Différentes approches ont été développées pour adsorber une espèce électroactive sur la surface d'une électrode. On peut distinguer les méthodes dites de physisorption qui mettent en jeu des énergies de liaison faibles entre la surface et l'espèce adsorbée (de l'ordre de quelques kJ/mol) et les méthodes de chimisorption, ou plutôt de chimigreffage, pour lesquelles les valeurs énergétiques sont nettement plus importantes (de l'ordre de la centaine de kJ/mol) [30].

La physisorption de complexes organiques ou organométalliques purs sur des substrats en carbone poreux, tels que le carbone vitreux et le graphite, est un exemple qui a permis de développer des électrodes modifiées [30].

L'adsorption chimique, basée sur l'établissement d'une liaison chimique forte entre la surface et la molécule adsorbée, est forcément un atout car elle garantit une plus grande stabilité de l'interface formée. Ce type de fonctionnalisation conduit généralement à la formation spontanée, en particulier sur des surfaces d'or, de monocouches auto-assemblées (*Self Assembled Monolayers, SAMs*) caractérisées par un haut degré d'organisation [31].

Dans cette voie de modification, l'électrode est simplement mise en contact avec une solution contenant des molécules possédant une fonction terminale capable de réagir spontanément et très spécifiquement avec la surface (thiol, disulfure, dialkylsulfure, dithiol, acide thioctique, etc.). L'autre extrémité des molécules est décorée par une fonction chimique choisie pour induire un effet de surface déterminé, ou bien par une fonction chimique réactive permettant d'introduire une entité fonctionnelle à partir d'un couplage chimique sur la surface (post-fonctionnalisation). L'espace entre les deux fonctions, appelé espaceur, est généralement constitué d'une chaîne alkyle d'une dizaine de carbones permettant l'organisation des molécules par des interactions de Van der Waals (Figure I.4).

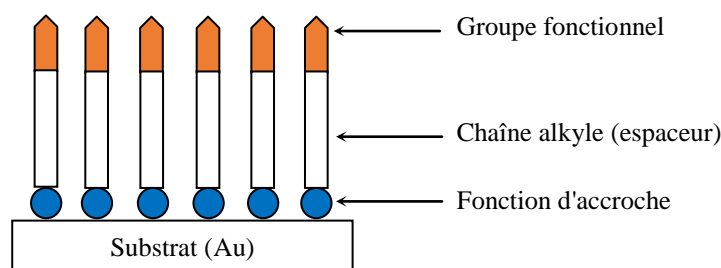


Figure I.4. Schéma d'une monocouche auto-assemblée.

Les entités fonctionnelles peuvent être diverses suivant l'application considérée : des nanoparticules, des protéines, des anticorps, des molécules assurant une fonction spécifique (par exemple complexation d'ions métalliques), des brins d'ADN, etc.

Dans certains cas, la structure compacte de la monocouche auto-assemblée est telle que la réactivité du groupement fonctionnel est atténuée. La réalisation de monocouches mixtes permet d'éviter cette atténuation par dilution du groupement fonctionnel sur la surface. En effet, la diminution du nombre de molécules d'intérêt sur la surface permet de diminuer les gênes stériques de ces molécules et augmente l'accessibilité de celles-ci. Dans la littérature, la coadsorption, c'est-à-dire l'adsorption compétitive de deux molécules présentes en solution, est le mode d'élaboration le plus utilisé pour réaliser des monocouches mixtes [32].

La formation de monocouches auto-assemblées est gouvernée par un certain nombre de facteurs comme la température, le choix du matériau organique électroactif et de la procédure utilisée pour introduire l'unité redox à la surface du matériau, la propreté du substrat et de l'adsorbat, la concentration de l'adsorbat, le temps d'immersion, le solvant, la concentration en oxygène dans la solution et la longueur de l'espaceur. Tous ces paramètres doivent être contrôlés afin d'obtenir des monocouches organisées et reproductibles.

Depuis la première publication en 1983 par Nuzzo et Allara [33] décrivant cette technique de modification d'électrodes, de nombreuses revues traitent de l'application de ce type d'électrodes modifiées en électrochimie analytique [34, 35]. C'est le cas, par exemple, des électrodes d'or modifiées par des monocouches auto-assemblées composées principalement d'acides mercapto-carboxyliques ou d'acides aminés pour la détermination de catécholamines en présence de plusieurs interférents biologiques [36, 37].

Récemment, les monocouches auto-assemblées ont également été employées comme base pour élaborer des structures complexes, ainsi pour immobiliser des substances électroactives afin d'améliorer leur réactivité. Dans ce contexte, des études sur un auto-assemblage d'un polyvinylpyridine osmium avec des anions polytungstate ont été menées pour montrer les propriétés catalytiques de ces particules polyhétérométalliques vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène, de nitrite et d'ions bromate et de l'oxydation de l'acide ascorbique. Ces études ont confirmé la conservation de l'activité catalytique des anions polyhétérométalliques au sein de ces assemblages [38].

I.4.4.2. Electrodes modifiées par greffage covalent

De nombreuses procédures de modification covalente d'électrodes sont décrites dans la littérature. Dans la plupart des cas, cette modification (permanente) de surfaces est obtenue par la production d'une espèce radicalaire qui réagit sur le matériau d'électrode. Le carbone est l'un des substrats dont la modification covalente a été la plus étudiée due à ses fonctionnalités modifiables, et par conséquent, de nombreuses recherches sont effectuées sur diverses surfaces de carbone. Les amines (-NH₂), les aryles de diazonium (Ph-N₂⁺), et les acétates d'aryle sont les systèmes réactionnels les plus couramment employés [39].

Récemment, des procédures électrochimiques de modification de surfaces carbonées ou métalliques ont été appliquées à la préparation et au contrôle de la réactivité de surfaces redox dédiées au développement d'électrodes hybrides. Le principal avantage de ces procédures est de permettre l'immobilisation permanente d'une large variété de fonctions chimiques et de moduler les propriétés électrochimiques des surfaces redox préparées.

Le point commun de ces méthodes est la production d'espèces radicalaires à partir du transfert d'électrons, espèces qui vont ensuite réagir pour former une liaison avec la surface. En général, l'espèce radicalaire est électrogénérée à potentiel imposé ou par voltammétrie cyclique, en variant le potentiel d'électrode. Le greffage est favorisé lorsque la cinétique de formation du radical est suffisamment rapide pour que ce dernier soit produit au voisinage de l'électrode et puisse réagir avec la surface. Les processus peuvent s'effectuer, soit par voie oxydante, soit par voie réductrice.

Par voie oxydante, les amines [40], les acétates d'aryle [41], les alcools [42] et les hydrazines [43] peuvent être immobilisés sur la surface. L'incompatibilité de cette voie vis-à-vis des surfaces oxydables limite leur application. Par voie réductrice, l'utilisation de composés vinyliques [44] (applicable uniquement à des surfaces métalliques) et de sels d'onium [45] sont rapportés.

I.4.4.3. Electrodes modifiées par des multicouches homogènes

- Electrodes modifiées par des oxydes de métaux de transition

Les travaux sur les électrodes modifiées à base d'oxydes métalliques ont largement contribué à l'émergence de nouveaux capteurs électrocatalytiques. La présence d'une forme oxydée sur la surface de l'électrode conduit, en effet, à une activité électrocatalytique intense et permet

d'oxyder diverses molécules organiques. Les électrodes obtenues ont été utilisées notamment pour la détermination de substances oxydables telles que le glucose, l'éthanol, le 1-butanol, l'histidine, le paracétamol, et d'autres molécules. Par exemple, des électrodes de graphite et de carbone vitreux modifiées par la formation de couches d'oxydes de nickel, de cobalt, de fer et d'oxydes mixtes ont été utilisées pour la détermination électrochimique consécutive ou simultanée de plusieurs familles de substances organiques oxydables telles que les sucres, les acides, les acides aminés et les alcools, et ont montré une très grande stabilité à température ambiante, une bonne reproductibilité et une limite de détection de l'ordre du micro gramme par litre [46].

- Electrodes modifiées par dépôt de ligands

Une méthode assez simple pour fonctionnaliser des électrodes consiste à déposer à leur surface des ligands ayant une bonne affinité pour l'analyte. Dans la plupart des exemples décrits dans la littérature, cette fonctionnalisation se fait par une alternance de phases de dépôt et de séchage de solutions ou de suspensions de ligands sur la surface des électrodes. Des électrodes fonctionnalisées sont ainsi très simplement et très rapidement obtenues. Parmi les nombreux exemples décrits dans la littérature, on peut citer Honeychurch et ses collaborateurs qui ont appliqué cette méthode sur des électrodes de carbone de type sérigraphié avec divers ligands tels que le 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol [47] ou le calix[4]arène [48, 49] pour la détection de nombreux cations métalliques. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le manque d'homogénéité des dépôts de ligands qui peut impacter sur la reproductibilité des analyses d'une électrode à l'autre.

- Electrodes modifiées par des films de polymères

La modification d'une électrode solide par un film polymérique permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrodes ont un groupement électrochimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites redox ou chélatants. Par comparaison avec les électrodes modifiées par une monocouche de molécules adsorbées ou greffées, les films de polymères présentent des avantages certains, comme une meilleure reproductibilité de fabrication, une grande stabilité et un nombre beaucoup plus important de sites actifs accessibles [50].

L'utilisation des films de polymères de conduction électronique, tels que le polypyrrole, la polyaniline, et le polythiophène, est une voie prometteuse pour l'obtention de matériaux d'électrodes pour des dispositifs électroanalytiques. Ces matériaux présentent à la fois les propriétés des polymères organiques (facilité de mise en forme, bonnes propriétés mécaniques et forte résistance aux acides et aux bases) et des propriétés de semi-conducteurs grâce à leur conductivité électrique qui peut être très élevée. Ils ont prouvé des performances d'analyse intéressantes grâce à leur propriété de médiateur et surtout pour leur morphologie favorable à l'immobilisation d'un grand nombre de substances électroactives [51].

Certains polymères conducteurs sont électroactifs et présentent des effets catalytiques vis-à-vis de certaines réactions redox, par exemple, l'oxydation de l'hydrazine sur la polyaniline [52], l'oxydation de l'hydrazine et de l'acide ascorbique sur le polypyrrole [53, 54]. Ces films polymères ont été utilisés comme couches sensibles en utilisant directement leurs propriétés électrocatalytiques. Toutefois, afin d'augmenter davantage cette activité catalytique, différentes stratégies ont été développées en incorporant des espèces chimiques dans la matrice polymérique, ce qui facilite le processus de transfert d'électrons [55].

I.4.4.4. Electrodes modifiées par des multicouches hétérogènes

- Electrodes modifiées par un film polymère avec un métal noble incorporé

Afin d'améliorer les propriétés des films polymères conducteurs telles que la conductivité et la stabilité chimique, certains groupes de recherche ont étudié l'efficacité de l'incorporation de particules métalliques de métaux nobles dans la matrice du film polymère. Ferreira et ses collaborateurs [56] ont réussi à inclure des particules métalliques d'or et de platine dans différents polymères conducteurs tels que le poly(3-méthylthiophène) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) en immergeant l'électrode dans une solution colloïdale contenant l'ion métallique. Ils ont constatés que la présence de particules métalliques n'a pas seulement amélioré la stabilité du film polymère, mais a également amélioré son activité électrocatalytique. En effet, l'incorporation de particules métalliques dans des matrices poreuses augmente considérablement la surface spécifique de ces matériaux et améliore ainsi l'efficacité catalytique.

La méthode la plus couramment utilisée pour élaborer des films composites polymère conducteur-métal noble s'effectue en deux étapes séparées, telles que l'électropolymérisation

du film polymère, puis l'incorporation des particules du métal noble par réduction spontanée des ions métalliques (*electroless precipitation*) [57, 58] ou par déposition électrochimique [59-62]. Les films obtenus rassemblent les propriétés structurales et conductrices du polymère conducteur avec le pouvoir catalytique et la stabilité chimique du métal noble [59, 60].

Les électrodes modifiées à base de ces films composites ont montré des activités électrocatalytiques remarquables vis-à-vis l'oxydation ou la réduction de différents analytes. Dans ce contexte, de très nombreux travaux ont été rapportés dans la littérature, par exemple, l'oxydation de l'hydrazine sur des films de polyaniline [63] et de polypyrrole [64] modifiés par des particules de palladium, la réduction électrocatalytique du 4-nitrophénol sur un film de poly(4-aminodiphénylamine) modifié par l'argent [65], l'oxydation simultanée de l'acide ascorbique et de la dopamine sur le poly(3-méthylthiophène) modifié par le platine et le palladium [66], la réduction électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène sur le poly(o-phénylènediamine) modifié par le platine [67]. Ces études ont montré que les propriétés catalytiques des films composites élaborés dépendent, dans une large mesure, de la taille et de la quantité des particules métalliques incorporées, ainsi de leur taux de dispersion sur la surface du polymère [63, 64].

Des électrodes modifiées par des films de polymères électroinactifs tels que le Nafion (poly(acide perfluorosulfonique)) [68, 69], le poly(vinylpyrrolidone) [70] et le poly(4-vinylpyridine) [71] contenant des particules de platine, d'argent ou de palladium ont été également rapportées.

- Electrodes modifiées par des films polymères substitués

Une autre possibilité de fonctionnalisation des films polymères consiste à utiliser leurs propriétés d'échange d'anions dans leur état oxydé. Des espèces électroactives anioniques peuvent être incorporées dans le film comme contre ions pendant l'électropolymérisation (l'espèce active étant l'anion de l'électrolyte support), ou après son électropolymérisation par une procédure d'échange d'anions. Cette technique de fonctionnalisation a permis, par exemple, l'incorporation d'ions glutamate [72], ferrocyanure [53], ou de porphyrines anioniques de cobalt ou de fer [73, 74], de complexes anioniques du cobalt [75], d'anions RuO_4^{2-} [76] et PtCl_6^{2-} [77] dans des films de polypyrrole et de polyaniline.

Cependant, ces électrodes modifiées présentent une stabilité inférieure à celle des électrodes modifiées dans lesquelles les sites électroactifs sont immobilisés par des liaisons covalentes. En effet, le taux d'incorporation des anions dans les films polymères est faible. De plus, cette incorporation est réversible de sorte que les anions immobilisés peuvent s'échanger avec ceux de l'électrolyte, ce qui conduit à une fuite partielle des espèces électroactives hors du film polymère. Enfin, cette propriété d'échange d'anions disparaît lorsque le film est sous sa forme réduite.

- Electrodes modifiées à base de nanomatériaux

Récemment, la nanotechnologie est devenue l'un des domaines les plus prometteurs de la chimie analytique. Par conséquent, une grande variété de nanomatériaux ont trouvé une large application dans de nombreux types de capteurs et biocapteurs et ont montré des performances analytiques intéressantes en termes de sensibilité et limite de détection. L'intérêt de tels matériaux provient de leurs avantages potentiels et de leurs nombreuses et excellentes propriétés en termes de surface de contact électrode/électrolyte, porosité, taux de transfert d'électrons, stabilité chimique, résistance mécanique, activité électrocatalytique, etc. permettant ainsi de résoudre certaines limitations des matériaux massifs [78, 79].

Les nanomatériaux utilisés fréquemment pour la modification d'électrodes appliquées en électroanalyse comprennent les nanoparticules métalliques telles que les nanoparticules d'or (AuNPs) [80, 81], de platine (PtNPs) [82, 83] d'argent (AgNPs) [84-86], de cobalt [87], etc. les nanomatériaux d'oxydes métalliques [88-90], les nanotubes de carbone (CNT), en particulier les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) [91, 92] et le graphène [93]. Les matériaux bimétalliques de type or-platine [94] et palladium-platine [95] synthétisés sous forme de nanoparticules ont été utilisés dans le but d'allier les propriétés catalytiques de ces métaux et améliorer donc les performances d'analyse. Dans ce contexte, la combinaison de nanomatériaux pour obtenir de nouvelles structures composites a été également rapportée, telle que la dispersion de nanoparticules de platine [96, 97] d'or [98] ou de palladium [99] sur un support à base de nanotubes de carbone ou de graphène, la combinaison des nanotubes de carbone avec des polyoxométallates hybrides [100], et du graphène avec des oxydes métalliques nanostructurés tels que le ZnO, TiO₂, SnO₂ et CuO [101].

I.4.5. Techniques de synthèse des électrodes chimiquement modifiées

Les techniques d'élaboration des électrodes modifiées dédiées à l'électroanalyse sont très nombreuses et variées. Le choix d'une technique de modification appropriée dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la nature de l'espèce électroactive à immobiliser, le type de substrat utilisé, les propriétés physicochimiques de l'analyte et les conditions opératoires du capteur. Nous nous limiterons à la description des procédés de modification d'électrodes utilisés au cours de notre travail, à savoir la modification d'un substrat isolant par la déposition de films métalliques de métaux de transition en utilisant la méthode de dépôt par bain chimique (*Chemical Bath Deposition CBD*), et la modification d'un substrat semi-conducteur par un film composite constitué d'un polymère conducteur contenant une dispersion de particules métalliques en utilisant les techniques de déposition électrochimique.

I.4.5.1. Procédés de dépôt par bain chimique

La technique de dépôt par bain chimique, également dénommée technique de croissance en solution (*solution growth method*), est largement utilisée aujourd'hui à l'échelle du laboratoire pour la synthèse de divers matériaux en couches minces (métaux, oxydes, chalcogénures, composés ternaires, etc.), c'est entre autre pour sa simplicité en termes de matériels nécessaires. La caractéristique la plus remarquable des films obtenus par ce procédé est celle de l'uniformité de son épaisseur. Elle est, en effet, régulière et indépendante de la géométrie des substrats et de leur complexité [102].

Dans les dernières décennies, cette voie de déposition a suscité une attention particulière grâce aux améliorations qui ont été faites en termes de régularité du dépôt, vitesse de déposition, adhérence et homogénéité du film déposé. De plus, elle est applicable sur plusieurs types de substrats conducteurs et semi-conducteurs et même sur des surfaces non-conductrices [103].

Ce procédé permet de synthétiser des films minces métalliques caractérisés par de petits cristaux à partir d'une solution aqueuse contenant les ions du métal à déposer sans apport de courant électrique extérieur. Il est donc fondamentalement différent des dépôts électrolytique et électrochimique qui utilisent une source extérieure de courant pour réduire l'espèce cationique (M^{n+}) en métal (M) qui se dépose à la surface du substrat. Les électrons

nécessaires à la réduction des cations métalliques n'existent pas à l'état libre en solution, ils sont fournis à l'électrode selon deux processus différents :

- Ionisation d'un métal : dépôts par déplacement et par contact ;
- Oxydation d'une forme réduite : dépôt par réduction chimique.

- Dépôt par déplacement

Dans ce type de procédé, l'échange des électrons se fait au niveau de l'interface métal-solution. En effet, si on immerge un métal M_2 dans une solution contenant des ions M_1^{n+} du métal M_1 à déposer qui est plus noble que M_2 , les ions M_1^{n+} vont être réduits à l'état du métal M_1 ; par conséquent M_2 passe en solution sous forme d'ions M_2^{n+} . Pour ce type de dépôt, la réaction s'arrête lorsque M_1 a recouvert totalement M_2 . Par conséquent, l'épaisseur du dépôt obtenu reste généralement très faible (inférieure à $1 \mu\text{m}$) [104]. C'est pour cette raison que cette méthode de dépôt n'est employée souvent que pour la préparation de certains substrats afin de favoriser une bonne adhérence des dépôts aux revêtements ultérieurs.

- Dépôt par contact

Dans ce type de dépôt, la forme Red est un métal M_3 en contact avec M_2 à recouvrir et qui sont immergés dans une solution contenant un sel de M_1^{n+} du métal à déposer. Le métal M_3 qui est moins noble a tendance à s'oxyder rapidement, ce qui permet de réduire les ions M_1^{n+} sur le substrat M_2 . Les épaisseurs atteintes par cette technique de dépôt sont relativement importantes, mais encore limitées et le bain se charge principalement en M_3^{n+} [104]. Cette méthode est également utilisée pour l'initiation d'un dépôt autocatalytique.

- Dépôt par réduction chimique

Le dépôt par réduction chimique, couramment appelé "*electroless process*" consiste à immerger le substrat à traiter dans un bain contenant un sel du métal à déposer et un agent réducteur. Un complexant est souvent ajouté pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain.

La réaction de dépôt, donnant lieu à la formation du film métallique, a lieu lorsque le produit ionique excède le produit de solubilité. Les ions métalliques vont donc se réduire en métal et se déposer sur le substrat. Parallèlement, l'agent réducteur s'oxyde pour donner une forme oxydée.

Contrairement aux procédés de dépôt par déplacement et par contact, l'agent réducteur se trouve dans la solution elle-même. La réaction peut donc se poursuivre et l'épaisseur devenir importante. On peut classer deux types de procédés de dépôt par réduction chimique :

- *Procédés non catalytiques*

Dans ces procédés la réduction des ions métalliques est spontanée au contact de la solution réductrice et le dépôt se produit sur le substrat, dans la solution et sur les parois du récipient. L'exemple le plus connu est celui de l'argenture chimique par immersion des substrats dans un bain de chlorure d'argent, d'ammoniaque et de formol [105].

Ces procédés ont comme inconvénients majeurs la courte durée de vie des bains, ainsi que l'obtention de dépôts de faibles épaisseurs.

- *Procédés catalytiques*

Dans ces procédés les cations métalliques sont complexés, empêchant la réduction spontanée des ions. Le processus de dépôt est donc déclenché par la présence d'un catalyseur. En effet, la composition du bain est formulée de sorte que la réduction est possible thermodynamiquement, mais ne peut s'effectuer en raison d'une inertie trop grande. La présence d'une surface catalytique permet de rompre cette inertie et à la réaction de s'accomplir [106]. Une fois la réaction initiée et le film métallique déposé, la réaction continue puisque le métal est lui-même catalyseur de l'oxydation du réducteur. Les métaux pouvant être déposés par voie autocatalytique sont les suivants : Cu, Ag, Ni, Au, Pd, Pt, Fe, Co.

Dans la partie suivante, nous décrivons les différentes étapes de la déposition chimique d'un film métallique sur un substrat en matériau plastique.

- *Dépôt chimique sur matière plastique*

La modification par voie chimique d'un matériau inerte tel que les substrats en plastique consiste à déposer un film métallique conducteur par immersion dans une solution contenant un métal susceptible d'être réduit à la surface de ce type de matériaux. Pour y parvenir, diverses méthodes ont été développées. La plus répandue s'effectue en trois étapes comme montré dans le schéma de la figure I.5.

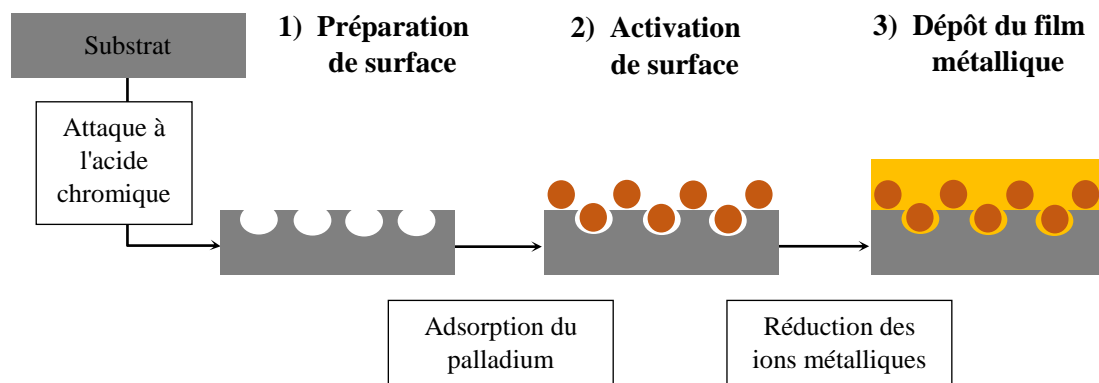


Figure I.5. Schéma représentant les étapes du dépôt chimique d'un film métallique sur un substrat en matière plastique.

- *Traitement de conditionnement de surface*

Tout d'abord, afin de garantir une bonne adhérence entre le substrat et le dépôt métallique, l'état de surface doit être optimisé. Par conséquent, le conditionnement de surface, appelé également prétraitement de surface, est toujours précédé d'un traitement de nettoyage. En effet, les surfaces des matériaux plastiques sont sujettes à la pollution organique qui pourrait être préjudiciable pour les étapes suivantes. Ce traitement de nettoyage consiste principalement en une immersion, souvent associée à une sonication aux ultrasons, dans une solution à base de solvants chlorés [107].

Une fois la surface est nettoyée, le traitement de conditionnement peut être appliqué. Ce traitement initial est basé généralement sur une attaque chimique dans un bain sulfochromique ou permanganate selon la nature du polymère. Ce traitement entraîne des modifications chimiques et morphologiques de la surface du substrat, et a pour objectif d'aboutir à une rugosité suffisante permettant un bon encrage mécanique du film déposé et d'augmenter la mouillabilité du substrat par oxydation de sa surface, ce qui permet d'améliorer l'affinité chimique entre le substrat et le catalyseur métallique.

A la fin de cette étape, la surface du matériau plastique est considérablement augmentée par la création de porosités de l'ordre de quelques micromètres. Ces micropores vont servir de base d'accroche au dépôt métallique réalisé dans une étape ultérieure. Certains auteurs [108] considèrent, en plus du changement physique de la matière plastique, que la surface de ce

substrat est le lieu d'une modification chimique qui provoque la création en surface de groupes polaires ou hydrophiles, tels que les groupements hydroxyles et carboxyles. L'adhérence du dépôt métallique est alors associée à des forces chimiques telles que les forces de Van der Waals ou à des liaisons de valence entre le métal et la surface du plastique.

- *Activation de surface (catalyse)*

La deuxième étape est l'activation de la surface du substrat plastique par la création de sites catalytiques pour le dépôt chimique. Elle consiste à déposer sur la surface microporeuse du substrat des particules de métaux précieux. Cette étape peut se faire selon deux méthodes différentes : la première correspond à l'immersion des pièces dans une solution de chlorure d'étain (SnCl_2) suivi d'une phase d'activation dans une solution acide de chlorure de palladium (PdCl_2). Les ions palladium (Pd^{2+}), accumulés sur la surface du plastique, seront ensuite réduits lors de l'immersion dans une solution contenant un composé réducteur du type hydrazine, diméthylamine borane, ou encore de borohydrure de sodium. En revanche, la deuxième méthode est basée sur l'utilisation d'une solution colloïdale contenant à la fois le chlorure d'étain et le chlorure de palladium. Les particules colloïdales ainsi obtenues présentent un cœur composé de Pd/Sn entouré d'une enveloppe d'ions étain (Sn^{2+}) (Figure I.6).

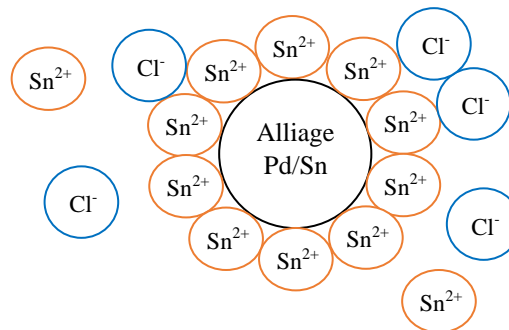


Figure I.6. Schéma représentant le colloïde Pd/Sn.

Les particules colloïdales diffusent dans les micropores présents à la surface du substrat et s'y accrochent chimiquement.

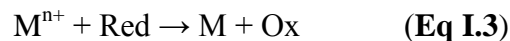
L'inconvénient de ces modes d'activation est qu'ils présentent un coût très élevé et engendrent des problèmes environnementaux non négligeables. Pour réduire ce coût et préserver l'environnement, certains auteurs ont essayé de mettre au point une technique

d'activation sans palladium et sans étain en utilisant la propriété autocatalytique du nickel [109]. Récemment, d'autres auteurs [110] ont remplacé la solution colloïdale ($\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$) par une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4) et une solution de diméthylamine borane ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$).

- Dépôt du film métallique

Dans la dernière étape, le substrat est immergé dans une solution aqueuse comprenant un sel du métal à déposer et un agent réducteur approprié. Elle contient également un complexant de ce métal et un stabilisant. Le rôle du complexant est de conserver le métal en solution et de le libérer au fur et à mesure de la réaction de dépôt. Le stabilisant est indispensable pour une réaction auto-catalysée afin de ralentir la vitesse de la réaction de dépôt et donc de permettre l'obtention d'un film régulier.

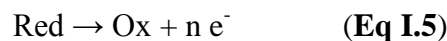
Le dépôt du film métallique se fait par une réaction chimique qui s'établit entre deux couples d'oxydoréduction dont l'un est le couple M/M^{n+} du métal à déposer et l'autre est celui de l'agent réducteur Red/Ox. Cette réaction s'écrit :



La théorie du potentiel mixte [111] permet d'écrire cette réaction globale comme la somme de deux demi-réactions d'oxydoréduction ayant lieu simultanément. Les cations métalliques sont adsorbés sur la surface du substrat et réduits suivant la réaction cathodique partielle :



La réaction partielle anodique (source d'électrons) est l'oxydation de l'agent réducteur Red, lui aussi adsorbé à la surface et s'écrit :



L'activité catalytique d'un métal à déposer par l'oxydation d'un agent réducteur joue un rôle déterminant dans l'initiation et la croissance du dépôt.

Pour que le métal présente une activité catalytique avec un agent réducteur et que l'agent réducteur utilisé réduise le métal en vue d'un dépôt chimique, le potentiel $U_{\text{Red/Ox}}$ doit être plus négatif que le potentiel d'équilibre du système $U_{\text{M}/\text{M}^{n+}}$.

A l'équilibre, il s'établit alors un potentiel d'équilibre, appelé le potentiel mixte U_m , au niveau du substrat où se déroule la réaction et le courant anodique $I_{\text{oxydation}}$ du réducteur Red est égale au courant cathodique $I_{\text{réduction}}$ des ions M^{n+} comme c'est indiqué sur la figure I.7.

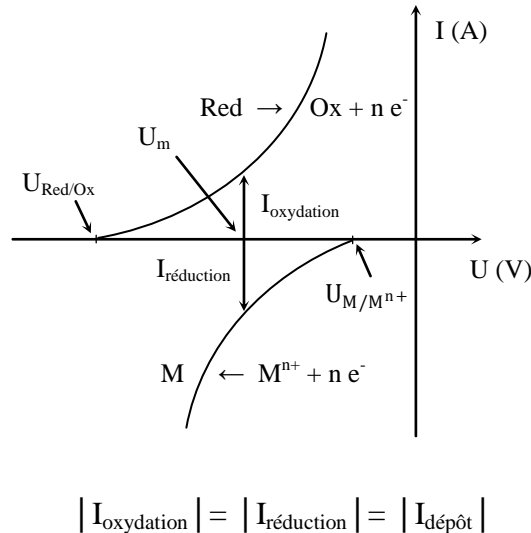


Figure I.7. Représentation schématique des courbes (I-V) d'oxydation du réducteur et de réduction des cations dans le cas d'un dépôt chimique.

La croissance du dépôt débute sur les germes de Pd/Sn et s'étale ensuite sur toute la surface du substrat pour former un film métallique continu. L'épaisseur du film formé est contrôlée par le temps d'immersion du substrat dans le bain chimique tant que la concentration des réactifs en solution est suffisante et par la température du bain.

- Paramètres influents les propriétés des dépôts chimiques

Les différentes méthodes de dépôt chimique montrent l'existence d'un certain nombre de paramètres qu'il faut étudier afin de contrôler leur influence sur le processus de dépôt et sur les propriétés physicochimiques des films formés [102]. Ainsi, les plus importants sont les suivants :

- *La composition chimique du bain* : Elle détermine l'épaisseur du dépôt et la pureté de la couche formée ; elle peut entre autre influencer le caractère cristallin du dépôt obtenu et la vitesse du processus de dépôt chimique.
- *Le pH du bain chimique* : Il est considéré par certains auteurs comme le paramètre qui possède l'effet le plus significatif sur les propriétés du dépôt. L'influence de ce paramètre

sur la vitesse et l'énergie d'activation des dépôts a été examinée par différents auteurs [112]. Il a été établi que la vitesse de dépôt, exprimée en termes d'épaisseur par unité de temps, augmente lorsque le pH et la température des bains deviennent plus élevés. Alors que, à température donnée, l'énergie d'activation des dépôts enregistre une augmentation lorsque le pH diminue.

- *La température du bain chimique* : Le contrôle de la température des bains chimiques est également important puisque ce paramètre joue un rôle non négligeable sur le rendement de la réaction et la vitesse de dépôt. Plus la température est élevée plus la vitesse de dépôt est importante. Cependant, l'augmentation de ce paramètre peut provoquer la décomposition chimique du bain ; le pH du bain n'est plus constant et conduit, par conséquent à des dépôts de qualité moindre.
- *Le temps d'immersion du substrat dans le bain chimique* : Il détermine la densité et l'épaisseur de la couche formée. Plus ce paramètre augmente plus le dépôt devient compact et moins rugueux.

I.4.5.2. Procédés de dépôt et de fonctionnalisation d'un film polymère

La modification d'une électrode par un film de polymère contenant une espèce électroactive peut être réalisée selon différentes procédures :

- A partir d'un polymère préformé portant sur son squelette l'espèce électroactive. Le dépôt est obtenu par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le polymère électroactif, ou par évaporation sur l'électrode d'une petite quantité de cette solution. Les polymères utilisés dans cette procédure sont souvent non conducteurs électroniques, tel que le polystyrène ;
- Une voie plus directe pour la préparation de films de polymères fonctionnalisés est l'électropolymérisation, directement sur la surface de l'électrode, de monomères polymérisables déjà substitués par des groupes complexants spécifiques. Cette méthode permet de synthétiser en une seule étape des films de polymères stables, de taille et de composition contrôlées, et caractérisés par une concentration importante de sites actifs ;
- A partir de la déposition d'un film composite constitué d'une matrice polymérique dans laquelle l'espèce électroactive est incorporée. La méthode la plus couramment utilisée

s'effectue en deux étapes séparées : déposition du film polymère, puis insertion de l'espèce électroactive.

Selon le type de polymère, d'autres procédés sont bien décrits dans la littérature. Par exemple, le polypyrrole peut être modifié de différentes manières pour obtenir un matériau aux fonctions spécifiques. Juttner et ses collaborateurs [113] exposent certains procédés, comme notamment l'utilisation d'un dérivé du monomère produit par adjonction d'un groupement fonctionnel, la modification du contre-ion incorporé durant l'électropolymérisation, ou l'introduction de micro ou de nanoparticules de métaux nobles ou d'oxydes métalliques aux propriétés catalytiques reconnues.

Dans la partie suivante, nous décrivons brièvement quelques procédés électrochimiques de modification d'électrodes par la déposition d'un film de polymère conducteur, par exemple le polypyrrole, fonctionnalisé par des particules métalliques de métaux nobles insérées dans sa matrice.

- Procédés de dépôt d'un film de polymère conducteur

La déposition d'un film de polymère conducteur sur la surface d'une électrode peut être réalisée à partir d'un monomère approprié selon deux méthodes essentielles : la méthode chimique et la méthode électrochimique. Dans ces deux procédés de synthèse, la première étape de la polymérisation comprend l'oxydation du monomère qui forme un radical cation. Ce radical très réactif réagit avec un autre radical, ou avec un monomère neutre, pour former un dimère cation, qui à son tour se transforme en trimère, et ainsi de suite des chaînes polymériques plus longues seront formées.

- Synthèse chimique

La synthèse chimique est réalisée quand le monomère est présent simultanément en solution avec un agent d'oxydation relativement puissant tel que le persulfate d'ammonium, les anions dichromate ou permanganate, le chlorure de fer III (FeCl_3), le peroxyde d'hydrogène, etc. [114, 115]. Cette méthode est basée sur des réactions de condensation ; elles sont généralement conduites en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessitent un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse. La structure et les propriétés du composé obtenu dépendent fortement de la composition et de la concentration du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence d'oxygène ou d'humidité. Cette

technique peut être utilisée pour réaliser des dépôts de couches minces sur des substrats conducteurs ou isolants électriquement. Malheureusement, cette méthode de synthèse présente souvent des rendements limités. De plus, elle nécessite une étape difficile de purification afin d'éliminer les traces de catalyseurs et les produits secondaires [116].

- Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique est actuellement l'une des méthodes les plus développées pour obtenir des polymères plus conjugués et plus conducteurs. Cette méthode consiste à polymériser un monomère par oxydation ou réduction électrochimique suite au passage d'un courant électrique à l'interface électrode/solution. Ceci peut se faire en appliquant soit un courant ou un potentiel à l'électrode de travail. Le polymère insoluble ainsi formé adhère irréversiblement à la surface de l'électrode sous forme d'un film multicouche.

L'électrosynthèse par voie cathodique a été peu utilisée à cause de son inconvénient majeur de produire des polymères neutres, ce qui conduit rapidement à une passivation de l'électrode et limite l'épaisseur du film. Par contre, l'électrosynthèse par oxydation a été largement employée, car elle présente de nombreux avantages comme l'absence de catalyseur, le dépôt direct du film à la surface de l'électrode, le contrôle de l'épaisseur du film par la charge électrique appliquée, etc. De plus, la réaction de polymérisation peut avoir lieu dans un milieu aqueux ou organique et avec une gamme étendue de substrats de différentes natures (Au, Pt, Ag, Fe, Cu, carbone vitreux, ITO, silicium, etc.).

Ce processus de synthèse présente des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase. La différence majeure réside du fait que les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode. Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme de l'électropolymérisation.

- Modes d'électropolymérisation

Plusieurs techniques électrochimiques peuvent être utilisées pour réaliser une électropolymérisation. La synthèse peut s'accomplir, en effet, en mode potentiostatique, galvanostatique ou potentiodynamique.

- Mode potentiostatique

Le principe de cette technique électrochimique consiste à fixer le potentiel appliqué à l'électrode de travail et mesurer les variations du courant au cours du temps. Naturellement, il convient de fixer ce potentiel à celui de l'oxydation du monomère utilisé. Ceci génère alors des espèces oxydées de monomères qui pourront être couplées à la surface de l'électrode de travail. Lorsque la masse moléculaire du polymère devient suffisamment importante pour perturber la solubilité, le polymère précipite à la surface de l'électrode. Un temps de polymérisation trop long peut cependant conduire à la formation de brins de polymères ou d'oligomères dans la solution (hors de l'électrode), ce qui modifie la couleur de la solution. Il est important de ne pas dépasser le potentiel d'oxydation du monomère car cela entraînerait une suroxydation qui dégraderait le polymère.

Contrairement à une polymérisation chimique, cette technique électrochimique n'est pas limitée par la concentration du monomère, car celle-ci est constamment régulée au voisinage de l'électrode. La réaction s'arrête en l'absence de monomère ou bien lorsque le film atteint une certaine épaisseur. Dans ce cas, l'épaisseur critique du polymère implique une chute de potentiel à la surface de l'électrode qui va interrompre l'oxydation du monomère [117].

- Mode galvanostatique

Ce procédé consiste à appliquer un courant constant au dispositif électrochimique, ce qui revient à forcer l'oxydation et la polymérisation au niveau de l'électrode de travail.

Un avantage notable de la polymérisation galvanostatique est la relation directe entre le temps d'électrosynthèse et l'épaisseur du polymère à la surface de l'électrode. En effet, si on néglige les phénomènes aux interfaces et les pertes de courants dans la cellule, l'application d'un courant constant produit une augmentation linéaire de la charge au cours du temps. Un autre avantage de ce type de polymérisation est la flexibilité du potentiel au cours du temps pour s'adapter aux changements de concentrations de la solution ou à la passivité de l'électrode. Ainsi, contrairement à la polymérisation potentiostatique, la chute de potentiel au niveau de l'électrode (dans le cas de films d'épaisseurs importantes) est régulée par la galvanométrie afin d'atteindre la densité de courant imposée. La polymérisation galvanostatique est donc plus adaptée que la potentiostatique pour la préparation de films épais et tout particulièrement avec des matériaux de conductivités faibles [118].

- Mode potentiodynamique (voltammétrie cyclique)

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser. La voltammétrie cyclique mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. En général, les petites molécules sont identifiables par un, voire deux pics d'oxydation et de réduction, alors que les polymères eux sont caractérisés par des bandes larges d'oxydation et de réduction. Au cours de la polymérisation, l'oxydation est suivie d'un couplage chimique plutôt qu'une réduction. Par conséquent, chaque pic d'oxydation n'est pas systématiquement couplé à un pic de réduction. Cependant, le polymère déposé à la surface de l'électrode peut être réduit et oxydé de manière réversible. Le voltammogramme complexe correspondant à la polymérisation montre donc des pics larges d'oxydation du monomère, mais également des pics correspondant à l'oxydation et à la réduction du polymère.

Lors de la réaction électrochimique, le polymère s'accumule à la surface de l'électrode et les amplitudes des courants correspondants à l'oxydation et à la réduction augmentent, ce qui permet de mettre en évidence l'état d'avancement de la réaction de polymérisation et la croissance du film polymère.

- Mécanisme de synthèse du polypyrrole

Plusieurs mécanismes ont été établis dans la littérature pour décrire la formation du film de PPy. Ces mécanismes diffèrent par leur étape d'initiation qui peut être soit un transfert d'électrons, soit de protons ou encore la formation d'un radical. Cependant, celui proposé par Diaz et ses collaborateurs [119] constitue le modèle le plus couramment cité et admis dans la littérature.

Dans la première étape, le monomère pyrrole est oxydé à la surface de l'électrode pour former un radical cation. Le couplage des radicaux cations est suivi de la déprotonation du dimère, ce qui permet sa réaromatisation. A son tour, le dimère, qui s'oxyde plus facilement que le monomère, donne une forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Ainsi de suite, la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère.

Le mécanisme proposé par Diaz est présenté dans la figure I.8.

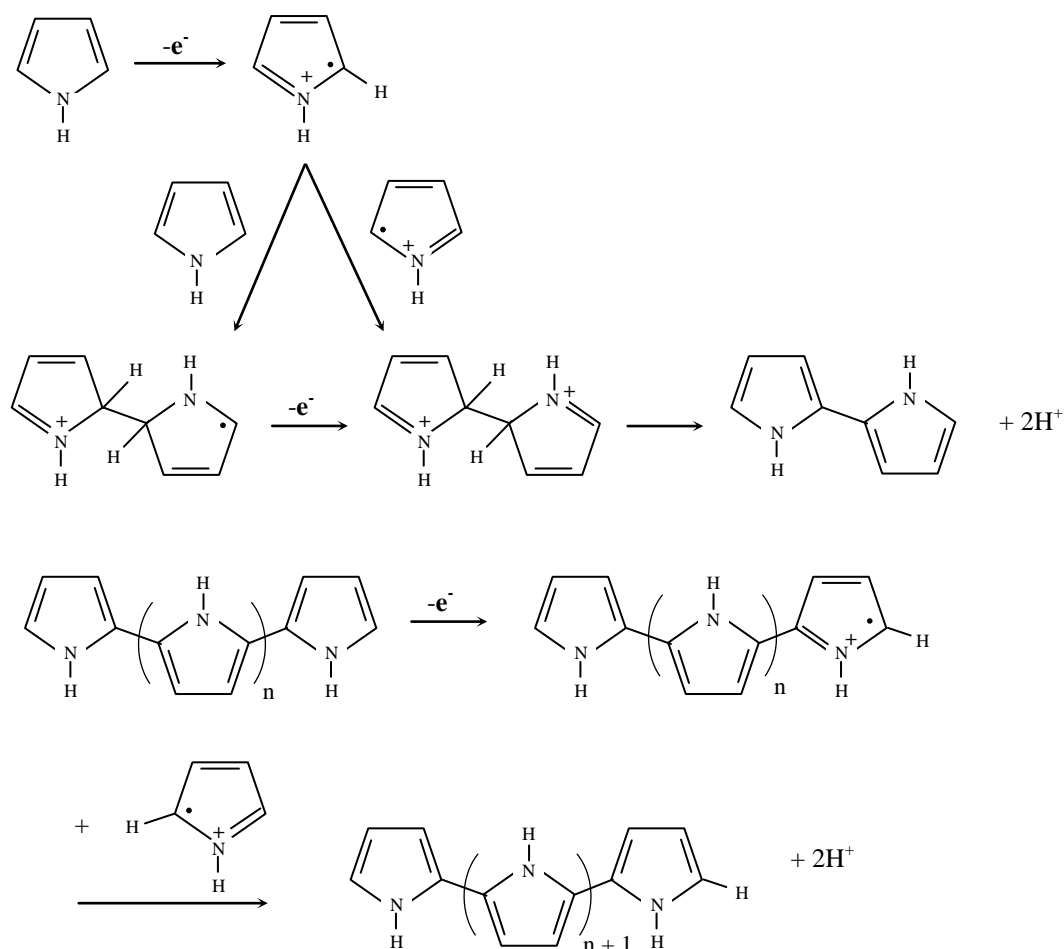


Figure I.8. Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole.

- Incorporation de particules métalliques dans un film de polymère conducteur

Les possibilités d'utilisation de polymères conducteurs peuvent être sensiblement étendues par l'incorporation de fines particules métalliques, principalement de métaux nobles ayant de bonnes propriétés catalytiques [120, 121].

Ainsi, les propriétés électrocatalytiques de la plupart de ces polymères vis-à-vis de l'oxydation ou la réduction d'un grand nombre d'analytes sont considérablement améliorées lorsque le film de polymère conducteur contient, par exemple, une faible quantité de particules de palladium ou de platine [122, 123].

Plusieurs méthodes chimiques et électrochimiques de préparation de ces matériaux, sous diverses formes, y compris de films minces composites, ont été rapportées dans la littérature.

La synthèse par voie chimique (*electroless method*) est basée sur la réaction d'oxydoréduction spontanée entre le monomère et les ions métalliques présents dans la même solution [124, 125] ou sur la réaction se produisant à l'interface liquide-liquide [126, 127]. La synthèse par voie électrochimique (*electrodriven method*) est la méthode la plus couramment utilisée car elle permet une fonctionnalisation aisée avec l'utilisation d'une faible quantité de produit et un meilleur contrôle de la taille, de la quantité et de la dispersion des particules métalliques dans la matrice polymérique. De plus, elle dispose d'un nombre important de paramètres qu'on peut aisément contrôler, notamment, la composition chimique du bain, le potentiel, la densité de courant et le pH. Le principe de cette méthode consiste à réduire les cations métalliques dissous en solution suite au passage d'un courant électrique à l'interface électrode/électrolyte. Pour cela, différentes stratégies peuvent être mises en œuvre :

- Dépôt du film polymère par électropolymérisation du monomère dissous dans un solvant approprié suivi d'une électrodéposition du métal à partir d'une autre solution contenant ses propres ions. Ce processus en deux étapes mène à la formation de particules métalliques dispersées sur toute la surface du film polymère, toutefois il ne permet pas l'insertion des particules métalliques à l'intérieur du film. En utilisant cette technique, les composites Pd-PPy [128], Pt-PPy [129] et Ag-PPy [130] ont été synthétisés.
- Insertion de particules colloïdales métalliques au cours de l'électropolymérisation du monomère. Dans cette méthode, le monomère est ajouté dans une solution de particules métalliques dispersées. Cette solution est préparée préalablement par une méthode chimique appropriée de réduction. Le polymère et les particules métalliques sont électrodéposés simultanément, ce qui permet l'incorporation du métal au sein de la matrice polymérique. En utilisant cette méthode, par exemple, les composites Pt-PPy [131], Au-PPy [132] et Pd-PPy [133] ont été synthétisés.
- Electropolymérisation du monomère en présence d'un anion approprié du complexe métallique comme contre ion, puis réduction électrochimique de l'anion-complexe métallique, par exemple, par voltammétrie cyclique. Ainsi, plusieurs composites tels que Cu-PPy [134] Ag-PPy [135], et Pt-PPy [136] ont été synthétisés.
- L'électrodéposition simultanée du polymère et des particules métalliques à partir d'une solution contenant le monomère, un sel du métal comme source d'ions, un sel neutre comme

électrolyte support, et une faible quantité d'additifs appropriés afin de stabiliser le complexe métallique. Ce procédé a été employé, par exemple, pour la synthèse des composites Au-PPy [137], Ag-PPy [138] et Pd-PPy [139].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté brièvement dans une première partie les capteurs électrochimiques (principe, différents types, etc.) qui font l'objet de cette thèse.

Depuis quelques années, il a été démontré que ces dispositifs d'analyse présentent des avantages : faible coût d'analyse, temps de réponse court et bonne sensibilité, analyse sur site possible. En outre, ils offrent un très grand potentiel de modulations : il y a possibilité du choix de la méthode d'analyse ou des matériaux d'électrodes en fonction de l'application voulue. A priori, différents matériaux conducteurs ont été utilisés comme électrode (or, platine, argent, carbone, etc.), toutefois ces matériaux ne satisfont pas pleinement aux exigences de coût, de conductivité, de surtension d'hydrogène ou d'oxygène et d'inertie électrochimique, et se caractérisent généralement par des courants résiduels importants.

La stratégie permettant de s'affranchir de telles limitations repose sur l'utilisation de matériaux conventionnels fonctionnalisés par des groupements chimiques réactifs et électroactifs pour donner des électrodes chimiquement modifiées plus performantes. Cette stratégie a été bien maîtrisée et il a été démontré qu'elle conduit à une amélioration des propriétés des électrodes. Par ailleurs, de nombreuses méthodes sont proposées dans la littérature pour la modification d'électrodes.

A la fin de ce chapitre, nous avons présenté deux procédés de modification d'électrodes, à savoir le dépôt chimique d'un film métallique électroactif et la synthèse par voie électrochimique d'un film composite polymère conducteur-particules métalliques. Ces deux procédés seront utilisés dans les chapitres suivants pour la conception de nouveaux capteurs électrochimiques pour la détection du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique.

Références

- [1] S. E. Sansaloni, Thèse de doctorat en Chimie-Physique, Université de Bordeaux, (2014).
- [2] A. T. Mai, Thèse de doctorat en Chimie, Université Claude Bernard-Lyon 1, (2004).

- [3] I. Hafaid, Thèse de doctorat en Electronique, Electrotechnique et Automatique, Université Claude Bernard-Lyon, (2009).
- [4] F. Sekli-Belaidi, Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2011).
- [5] M. Bourourou, Thèse de doctorat en Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie, Université Grenoble Alpes, (2015).
- [6] G. Korotcenkov. Chemical sensors: Fundamentals of sensing materials, volume 1, Momentum Press, (2010).
- [7] A. Walcarius, M. Etienne, G. Herzog, V. Urbanova, N. Vilà. Sensors and Biosensors (2014) 403-495.
- [8] S. B. Saban, R. B. Darling. Sensors and Actuators B: Chemical 61 (1999) 128-137.
- [9] J. Wang. Analytical electrochemistry, 3ème édition, John Wiley & Sons, New York, (2006).
- [10] A. Economou, P. R. Fielden. Analyst. 128 (2003) 205-213.
- [11] K. Z. Brainina, N. A. Malakhova, N. Y. Stojko. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 368 (2000) 307-325.
- [12] I. Adraoui. A. Amine. Les technologies de laboratoire 2 (2007) 16-21.
- [13] M. Heitzmann, Thèse de doctorat en Chimie Physique Moléculaire et Structurale, Université Joseph Fourier-Grenoble I, (2005).
- [14] J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias, B. Ogorevc. Analytical Chemistry 72 (2000) 3218-3222.
- [15] A. Economou. Trends in Analytical Chemistry 24 (2005) 334-340.
- [16] G. Li, P. Miao. Electrochemical Analysis of Proteins and Cells, chapitre 2, Springer, (2013).
- [17] W. E. Van der Linden, J. W. Dieker. Analytica Chimica Acta 119 (1980) 1-24.
- [18] R. N. Adams. Analytical Chemistry 30 (1958) 1576-1576.
- [19] W. E. Van Der Linden, J. W. Dieker. Analytica Chimica Acta 119 (1980) 1-24.
- [20] M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui. Electrochimica Acta 55 (2010) 5561-5568.
- [21] A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, M. T. M. Koper. Electrochemistry Communications 13 (2011) 466-469.
- [22] S. Wasmus, A. Kuver. Journal of Electroanalytical Chemistry 461 (1999) 14-31.
- [23] L. A. Colon, R. Dadoo, R. N. Zare. Analytical Chemistry 65 (1993) 476-481.
- [24] J. L. Anderson, L. A. Coury, J. Leddy. Analytical Chemistry 72 (2000) 4497-4520.

- [25] R. A. Durst, A. J. Baumner, R. W. Murray, R. P. Buck, C. P. Andrieux. *Pure and Applied Chemistry* 69 (1997) 1317-1323.
- [26] R. F. Lane, A. T. Hubbard. *The Journal of Physical Chemistry* 77 (1973) 1401-1410.
- [27] H. O. Finklea, *Electroanalytical Chemistry* 19 (1996) 109-335.
- [28] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides. *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States) 105 (2005) 1103-1169.
- [29] A. J. Downard, *Electroanalysis* 12 (2000) 1085-96.
- [30] C. Lagrost, A. Mattiuzzi, I. Jabin, P. Hapiot, O. Renaud. *Fonctionnalisation moléculaire des surfaces par réduction de sels d'aryldiazonium*, *Technique de l'Ingénieur*, (2014).
- [31] P-Y. Blanchard, *Thèse de doctorat en Chimie Physique*, Université d'Angers, (2013).
- [32] O. Aleveque, F. Seladji, C. Gautier, M. Dias, T. Breton, E. Levillain, *ChemPhysChem* 10 (2009) 2401-2404.
- [33] R. G. Nuzzo, D. L. Allara. *Journal of American Chemical Society* 105 (1983) 4481-4483.
- [34] D. Mandler, I. Turyan, *Electroanalysis* 8 (1996) 207-13.
- [35] A. E. Kaifer, *Progress in Colloid and Polymer Science* 103 (1997) 193-200.
- [36] S. F. Wang, D. Du, Q. C. Zou. *Talanta*. 57 (2002) 687-692.
- [37] G. Hu, Y. Liu, J. Zhao, S. Cui, Z. Yang, Y. Zhang. *Bioelectrochemistry* 69 (2006) 254-257.
- [38] X. Chen, J. Jia, S. Dong. *Electroanalysis* 15 (2003) 608-612.
- [39] W. Richard, *Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement*, Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2013).
- [40] L. Zhang, Z. Shi, Q. Lang, J. Pan. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 641-647.
- [41] P. D. Astudillo, A. Galano, F. J. Gonzalez. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 137-146.
- [42] H. Maeda, M. Itami, Y. Yamauchi, H. Ohmori. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 44 (1996) 2294-2299.
- [43] K. Malmos, J. Iruthayaraj, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg. *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 13926-13927.
- [44] S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda, P. Viel. *ChemPhysChem* 5 (2004) 1468-1481.

- [45] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J-M. Savéant. *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 5883-5884.
- [46] A. Benchettara, Thèse de doctorat en Chimie, USTHB, (2014).
- [47] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D.C. Cowell. *Analytica Chimica Acta* 431 (2001) 89-99.
- [48] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D.C. Cowell, D. W. M. Arrigan. *Electroanalysis* 14 (2002) 177-185.
- [49] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D.C. Cowell, D. W. M. Arrigan. *Sensors and Actuators B: Chemical* 77 (2001) 642-652.
- [50] J. M. Zen, A. S. Kumar, D-M. Tsai. *Electroanalysis* 15 (2003) 1073-1087.
- [51] A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6025-6037.
- [52] L. Doubova, M. Fabrizio, G. Mengoli, S. Valcher, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 1425.
- [53] D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani, *Sensors and Actuators B* 123 (2007) 1083-1089.
- [54] D. Oukil, L. Benhaddad, L. Makhloufi, R. Aitout, B. Saidani, *Sensor Letters* 11 (2013) 395-404.
- [55] Y. Wei, M. Li, S. Jiao, Q. Huang, G. Wang, B. Fang, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 766-772.
- [56] V. C. Ferreira, A. I. Melato, A. F. Silva, L. M. Abrantes, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 3567-3574.
- [57] A. Mourato, A. S. Viana, J. P. Correia, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2249-2257.
- [58] M. Ocypa, M. Ptasinska, A. Michalska, K. Maksymiuk, E. A. H. Hall, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 596 (2006) 157-168.
- [59] X. Huang, Y. Li, Y. Chen, L. Wang, *Sensors and Actuators B* 134 (2008) 780-786.
- [60] A. Mourato, S.M. Wong, H. Siegenthaler, L. M. Abrantes, *Journal of Solid State Electrochemistry* 10 (2006) 140-147.
- [61] M. Ilieva, V. Tsakova, *Synthetic Metals* 141 (2004) 281-285.
- [62] S. Harish, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, V. Yegnaraman, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 1583-1588.
- [63] H. Lin, J. Yang, J. Liu, Y. Huang, J. Xiao, X. Zhang, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 382-392.
- [64] A. Mourato, J. F. Cabrita, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, L. M. Abrantes, *Catalysis Today* 158 (2010) 2-11.

- [65] I. S. Thanjam, M. F. Philips, K-P Lee, A. Gopalan, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 23 (2012) 807-810.
- [66] N. F. Atta, M. F. El-Kady, *Sensors and Actuators B* 145 (2010) 299-310.
- [67] L-T. Cai, H-Y. Chen, *Sensors and Actuators B* 55 (1999) 14-18.
- [68] L. Brandao, J. Rodrigues, L. M. Madeira, A. Mendes, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11561-11567.
- [69] A. Revina, S. Busev, A. Kalinitchev, M. Kuznetsov, A. Ponomarev, M. Lebedeva, *Advances in Nanoparticles* 2 (2013) 280-286.
- [70] L. Guo, J. Bai, C. Li, Q. Meng, H. Liang, W. Sun, H. Li, H. Liu, *Applied Surface Science* 283 (2013) 107-114.
- [71] A. Drelinkiewicz, J. W. Sobczak, E. Sobczak, M. Krawczyk, A. Zieba, A. W-Gora, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 763-773.
- [72] Y. V. Meteleva-Fischer, E. V. Hoff, J. Parisi, *Journal of Applied polymer Science* 114 (2009) 4051-4058.
- [73] Q. Zhou, C. M. Li, J. Li, J. Lu, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 18578-18583.
- [74] M. R. Nabid, S. Sedghi, P. R. Jamaat, N. Safari, A. A. Entezami, *Journal of Applied Polymer Science* 102 (2006) 2929-2934.
- [75] M. Yuasa, A. Yamaguchi, H. Itsuki, K. Tanaka, M. Yamamoto, K. Oyaizu, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 4278-4281.
- [76] S. Cosnier, A. Deronzier, J-F. Roland, *Journal of Molecular Catalysis* 71 (1992) 303-315.
- [77] J. M. Kinyanjui, R. Harris-Burr, J. G. Wagner, N. R. Wijeratne, D. W. Hatchett, *Macromolecules* 37 (2004) 8745-8753.
- [78] X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis* 18 (2006) 319-326.
- [79] S. R. Belding, F. W. Campbell, E. J. F. Dickinson, R. G. Compton, *ChemPhysChem* 12 (2010) 11208-11221.
- [80] A. Corma, H. Garcia, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 2096-2126.
- [81] M. Zayats, R. Baron, I. Popov, I. Willner, *Nano Letters* 1 (2005) 21-25.
- [82] R. Polsky, R. Gill, L. Kaganovsky, I. Willner, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 2268-2271.
- [83] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Letters* 4 (2004) 1343-1348.

- [84] F. W. Campbell, S. R. Belding, R. Baron, L. Xiao, R. G. Compton, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 9053-9062.
- [85] C. A. de Lima, E. R. Santana, J. V. Piovesan, A. Spinelli, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408 (2016) 2595-606.
- [86] K. Cui, Y. Song, Y. Yao, Z. Huang, L. Wang, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 663-667.
- [87] A. O. Simm, X. Ji, C. E. Banks, M. E. Hyde, R. G. Compton, *ChemPhysChem* 7 (2006) 704-709.
- [88] X-M Miao, R. Yuan, Y-Q Chai, Y-T Shi, Y-Y Yuan, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 612 (2008) 157-163.
- [89] S. Qu, J. Wang, J. L. Kong, P. Y. Yang, G. Chen, *Talanta* 71 (2007) 1096-1102.
- [90] X. L. Yang, W. L. Dai, C. W. Guo, H. Chen, Y. Cao, H. X. Li, H. Y. He, K. G. Fan, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 438-450.
- [91] N. S. Lawrence, R. P. Deo, J. Wang, *Electroanalysis* 17 (2005) 65-72.
- [92] F. Valentini, S. Orlanducci, M. L. Terranova, A. Amine, G. Palleschi, *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 117-125.
- [93] Y. Wang, Y. Li, L. Tang, J. Lu, J. Li, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 889-892.
- [94] A. Habrioux, Thèse de doctorat en Chimie Théorique, Physique, Analytique, Université de Poitiers, (2009).
- [95] S. Shafii, W. Lihua, M. R. Nordin, L. K. Yong, *Journal of Chemical Engineering and Process Technology* 3 (2012) 1-8.
- [96] S. Guo, D. Wen, Y. Zhai, S. Dong, E. Wang, *ACS Nano* 4 (2010) 3959-3968.
- [97] M. Yang, Y. Yang, Y. Liu, G. Shen, R. Yu, *Biosensors and Bioelectronics* 21 (2006) 1125-1131.
- [98] S. Liu, X-L. Zhou, M-M. Zhang, X. Lu, Y-J. Qin, P. Zhang, Z-X. Guo, *Chinese Chemical Letters* 27 (2016) 843-846.
- [99] R. Kannan, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16 (2016) 2587-2592.
- [100] Y. Sahraoui, Thèse de doctorat en Chimie, Ecole doctorale de chimie de Lyon, (2015).
- [101] S. K. Hazra, S. Basu, C- *Journal of Carbon Research* 2 (2016) Doi: 10.3390/c2020012.
- [102] Y. Ben Amor, I. Frateur, P. Mat, M. Boualam, *Matériaux & Techniques* 102 (2014) 101-112.

- [103] F. Ghanem, Thèse de doctorat en Chimie, Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- [104] A. Fares Karam, Thèse de doctorat en Génie des Matériaux, Ecole Centrale de Lyon, (1999).
- [105] M. Wrzecian. Recueil de formules de galvanoplastie, Librairie de Traitements de Surface, (1992).
- [106] F. Delaunois, J. P. Petitjean, P. Lienard, M. Jacob-Duliere, *Surface and Coatings Technology* 124 (2000) 201-209.
- [107] H. Jiang, Z. Liu, X. Wang, Z. Wang, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 85 (2007) 103-106.
- [108] P. Benaben, F. Durut, *Techniques de l'ingénieur M1611* (2002) 1-12.
- [109] M. Charbonnier, M. Romand, Y. Geopfert, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5028-5036.
- [110] Z. Shu, X. Wang, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5328-5331.
- [111] M. Paunovic, M. Schlesinger. *Fundamentals of electrochemical deposition*, 2ème édition. John Wiley & Sons, Inc., (2005).
- [112] W. L. Liu, S. H. Hsieh, T. K. Tsai, W. J. Chen, S. S. Wu, *Thin Solids Films* 510 (2006) 102-106.
- [113] K. Jüttner, K-M. Mangold, M. Lange, K. Bouzek. *Russian Journal of Electrochemistry* 40 (2004) 317-325.
- [114] L. Joshi, B. Gupta, R. Prakash, *Thin Solid Films* 519 (2010) 218-222.
- [115] S. Fujii, S. Matsuzawa, Y. Nakamura, *Chemical Communications* 46 (2010) 7217-7219.
- [116] M. A. Mohamad. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 32 (1994) 9-14.
- [117] N. A. Vandesteeg. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology-USA, (2007).
- [118] M. Bozlar. Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux (Physique-Chimie), Ecole Centrale Paris, (2009).
- [119] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W-Y, Lee. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 129 (1981) 115-132.
- [120] K. Bouzek, K-M. Mangold, K. Jüttner. *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 501-507.
- [121] Z. A. Hu, L. J. Ren, X. J. Feng, Y. P. Wang, Y. Y. Yang, J. Shi, L. P. Mo, Z. Q. Lei, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 97-102.

- [122] I. Becerik, S. Suzer, F. Kadirgan. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 502 (2001) 118-125.
- [123] H. H. Zhou, S. Q. Jiao, J. H. Chen, W. Z. Wei, Y. F. Kuang. *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 455-459.
- [124] A. Chen, H. Wang, X. Li. *Chemical Communications* 14 (2005) 1863-1864.
- [125] S. Wang, G. Shi. *Materials Chemistry and Physics* 102 (2007) 255-259.
- [126] M. Gniadek, M. Donten, Z. Stojek. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7737-7744.
- [127] M. Gniadek, S. Modzelewska, M. Donten, Z. Stojek. *Analytical Chemistry* 82 (2010) 469-472.
- [128] K. M. Mangold, F. Meik, K. Jüttner, *Synthetic Metals* 144 (2004) 221-227.
- [129] T. Spataru, M. Marcu, N. Spataru. *Revue Roumaine de Chimie*, 52 (2007) 1131-1136.
- [130] V. M. Jovanovic, S. Terzic, A. Dekanski. *Journal of the Serbian Chemical Society* 70 (2005) 41-49.
- [131] C. S. C. Bose, K. Rajeshwar. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 333 (1992) 235-256.
- [132] W. Chen, C. M. Li, L. Yu, Z. Lu, Q. Zhou. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1340-1343.
- [133] R. K. R. Chepuri, D. C. Trivedi. *Catalysis Communications* 7 (2006) 662-668.
- [134] A. Zouaoui, O. Stéphan, M. Carrier, J-C. Moutet. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 474 (1999) 113-122.
- [135] A. A. A. Almario, R. L. Vieira. *Journal of the Chilean Chemical Society* 51 (2006) 971-974.
- [136] M. Hepel. *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 124-134.
- [137] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek. *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 624-627.
- [138] K. E. Hnida, R. P. Socha, G. D. Sulka. *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 19382-19392.
- [139] N. Cioffi, L. Torsi, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, T. Bleve-Zacheo. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 488 (2000) 42-47.

Chapitre II :

Appareillage, méthodes électrochimiques
et préparation des électrodes

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'exposer, dans une première partie, les protocoles opératoires et les dispositifs expérimentaux utilisés pour la préparation et la fonctionnalisation des surfaces des électrodes étudiées dans le cadre de cette thèse. La deuxième partie du chapitre sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation mises en œuvre. Enfin, nous présentons les techniques électrochimiques adoptées pour l'étude de la réactivité des électrodes élaborées vis-à-vis les analytes ciblés.

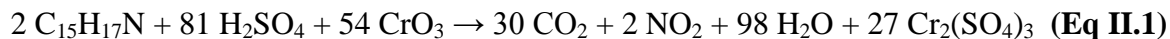
II.2. Elaboration des électrodes modifiées par dépôt d'un film métallique

Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre I, le dépôt par bain chimique (*electroless*) est une technique de métallisation par voie liquide dont la spécificité est qu'elle ne requiert pas l'apport d'une source de courant électrique extérieure [1]. Cette méthode de dépôt a été utilisée au cours de notre travail de thèse pour réaliser des dépôts métalliques d'argent et de cuivre à la surface d'un matériau isolant. L'objectif que nous nous sommes fixé est d'obtenir par cette technique simple et en utilisant des bains chimiques appropriés, des films minces métalliques ayant de bonnes propriétés catalytiques. Ces films doivent être, bien entendu, adhérents au substrat et possèdent une morphologie adaptée à l'application envisagée.

II.2.1. Choix du substrat

La croissance d'un film métallique homogène et adhérent par la technique de dépôt chimique dépend de la nature et de l'état de surface du substrat à revêtir. Ce dernier doit avoir une rugosité et une énergie de surface suffisamment élevées et par conséquent une bonne mouillabilité pour que le film métallique s'étale sur toute la surface d'une manière homogène [2]. Le plus grand type de plastique qui remplit ces conditions est le copolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène, communément appelé ABS (dispersions de nodules de butadiène dans une matrice de copolymère styrène et acrylonitrile). Ce dernier représente, en effet, avec l'ABS renforcé avec du polycarbonate (ABS-PC), plus de 90 % des polymères métallisés industriellement [3]. L'inconvénient majeur de ce type de substrat est qu'il requiert en général une préparation spécifique de sa surface afin d'améliorer l'adhérence du film métallique déposé. Cette étape consiste le plus couramment en une attaque chimique à l'acide chromique qui oxyde l'ABS en masse et crée une rugosité superficielle [4]. Lors de la

réaction d'oxydation de l'ABS, une grande quantité d'acide et de chrome hexavalent (fortement toxique) est consommée, et une grande quantité de chrome trivalent est produite (Eq II.1).



Afin d'éviter les risques liés à l'utilisation du chrome hexavalent au cours de l'élaboration de nos électrodes modifiées, nous avons choisi d'utiliser un autre type de substrat qui permet de créer un film métallique adhérent sur sa surface sans recourir à un prétraitement à l'acide chromique. Notre choix s'est porté sur le verre époxy, plus couramment appelé *Epoxy Glass EG*, en raison de sa surface naturellement rugueuse qui devrait permettre une bonne adhérence des couches métalliques déposées, ainsi de sa bonne résistance chimique dans différentes solutions acides et alcalines.

Ce substrat est constitué de deux phases : des faisceaux de fibres de verre de faibles diamètres (compris entre 10 et 20 μm) imprégnés de résine époxyde (Figure II.1(a)). Ses propriétés dépendent donc de la taille et de la dispersion des fibres de verre et du rapport verre/résine. Pour pouvoir développer nos électrodes modifiées, les plaques de verre époxy (épaisseur 1 mm) sont découpées en pièces de forme rectangulaire de dimension 10×20 mm^2 (Figure II.1(b)).

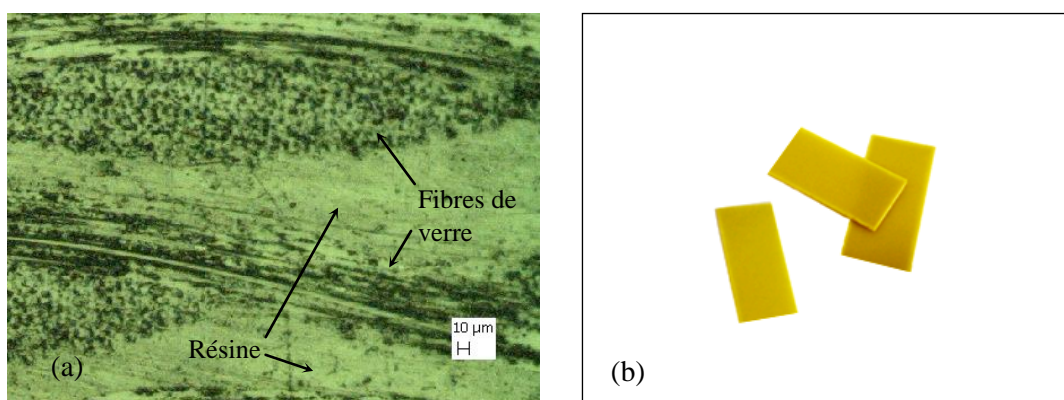


Figure II.1. Substrat de verre époxy : (a) Imagerie au microscope optique d'une coupe transversale (grossissement $\times 200$). (b) Pièces de forme rectangulaire

II.2.2. Composition du bain chimique

Plusieurs formulations utilisées pour le dépôt chimique des couches métalliques d'argent et de cuivre ont été citées dans la littérature [5]. D'une façon générale, les bains utilisés comprennent les principaux composants suivants :

- Un sel métallique (source des cations du métal à déposer) ;
- Un complexant des cations métalliques ;
- Un agent réducteur ;
- Un tampon pH.

Le métal utilisé dans ces bains est sous forme ionique. Le rôle du complexant est d'abaisser la concentration des cations métalliques libres de manière à prévenir toute précipitation au sein de la solution qui mènerait à la décomposition spontanée du bain. Toutefois, le degré de complexation ne doit pas être trop grand afin d'éviter une vitesse de dépôt trop faible. Le choix de l'agent réducteur est fonction du type du métal à déposer et de son activité catalytique avec ce réducteur.

La stabilité et la vitesse de dépôt d'un bain chimique sont donc déterminées par le choix de divers paramètres : le type et les concentrations des réactifs, le degré de complexation des cations, le pH et la température de la solution, etc. Le tableau II.1 présente la composition des bains chimiques et les conditions opératoires que nous avons utilisées pour le dépôt des films métalliques d'argent et de cuivre sur le verre époxy.

Tableau II.1. Composition chimique et conditions opératoires des bains utilisés pour la synthèse des films métalliques d'argent et de cuivre.

Bain chimique utilisé pour le dépôt du film d'argent	
Nitrate d'argent AgNO ₃ (99%)	5 g
Soude caustique pure NaOH	200-300 ml
Ammoniaque NH ₄ OH	Environ 10 ml
Glucose C ₆ H ₁₂ O ₆	Quelques gouttes
Température	Ambiante
pH de la solution	basique

Bain chimique utilisé pour le dépôt du film de cuivre	
Sulfate de cuivre CuSO_4	35 g/L
Formaldéhyde HCHO (37%)	Environ 150 ml/L
Soude caustique NaOH	50 g/L
Carbonate de soude Na_2CO_3	25 g/L
EDTA	20 g/L
Température	Ambiante ne dépassant pas 25 °C
pH de la solution	Fortement basique

II.2.3. Montage utilisé

Le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des films d'argent et de cuivre est schématisé dans la figure II.2. Il se compose d'une cellule en verre pyrex avec double paroi pour thermostatier le bain chimique à différentes températures, et d'un couvercle permettant de fixer le substrat et le maintenir immergé dans le bain. La cellule peut contenir un volume de 800 ml de solution. L'ensemble est posé sur un agitateur magnétique chauffant. Ce système permet d'obtenir une température homogène au sein de la solution.

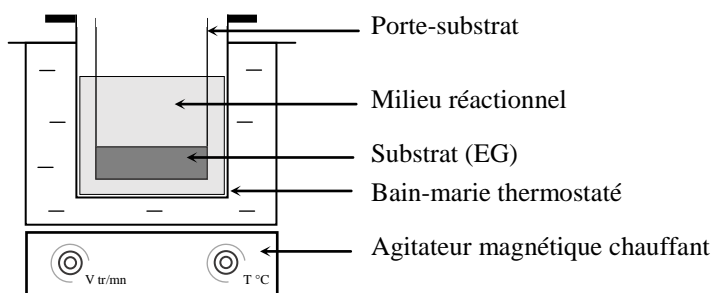


Figure II.2. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par bain chimique.

II.2.4. Protocole opératoire

II.2.4.1. Dépôt des films d'argent

Avant de procéder au dépôt, les substrats de verre époxy sont d'abord soumis à un traitement préliminaire qui consiste en un nettoyage aux ultrasons pendant 5 minutes dans une solution

d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 55%, puis ils sont rincés abondamment dans l'eau distillée. Le but de ce prétraitement est de solubiliser et éliminer les polluants superficiels comme les graisses provenant des traces de doigts sur les substrats, la poussière ou autres impuretés adsorbées. Dans la deuxième étape, les substrats sont immergés, à température ambiante, dans une solution colloïdale, dite solution de sensibilisation, formée par le mélange de deux constituants dont les proportions sont les suivantes :

Chlorure stanneux dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à 97 %	40 g/L
Acide chlorhydrique (HCl) à 37 %	20 cm^3/L

Le mélange de ces constituants conduit rapidement à la formation de particules colloïdales qui s'adsorbent à la surface du substrat. Ce traitement a pour but de rendre la surface du substrat sensible chimiquement et électriquement à l'action du bain de métallisation.

Enfin, les substrats sont lavés avec de l'eau distillée afin d'éliminer les traces d'étain provenant de la solution de sensibilisation et ensuite immergés dans le bain d'argenture chimique présenté ci-dessous (Tableau II.1).

La figure II.3 montre un schéma des différentes étapes du procédé de dépôt du film d'argent.

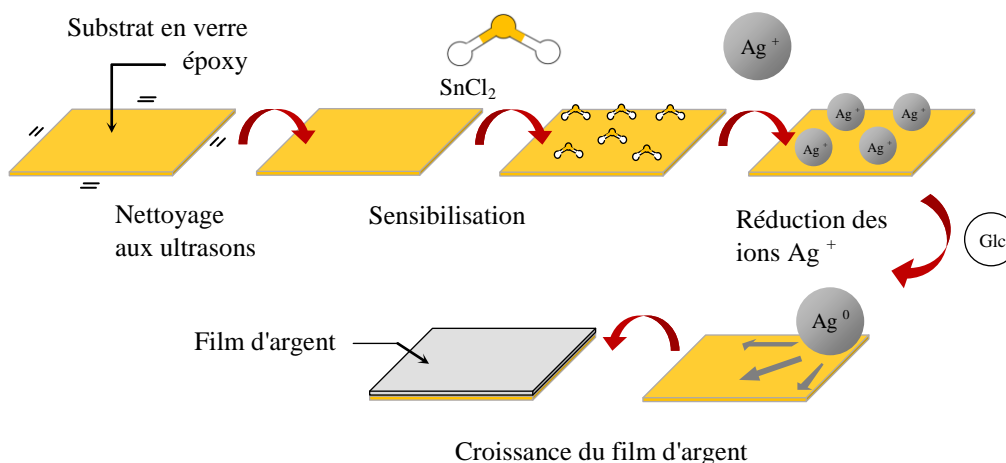


Figure II.3. Représentation schématique des différentes étapes de la procédure d'élaboration du film d'argent par dépôt chimique.

La préparation du bain d'argent chimique s'est faite en dissolvant 5 g de nitrate d'argent dans 100 ml d'eau distillée. D'autre part, nous avons préparé 200 à 300 ml de solution de soude

caustique pure que nous avons versée lentement et en agitant assez énergétiquement dans le nitrate d'argent, ce qui conduit à la formation d'un précipité gris-brun. A cette solution contenant le précipité, nous avons ajouté 400 ml d'eau distillée, ensuite nous avons versé très lentement, grâce à une burette, une quantité d'ammoniaque à 30 % en maintenant une agitation suffisante de la solution jusqu'à la dissolution entière du précipité et l'obtention d'une solution claire. Cette solution est le bain d'argenture chimique que nous avons conservé dans un récipient hermétiquement fermé et à l'abri de la lumière.

D'autre part, le glucose, qui est le réducteur que nous avons utilisé pour réduire les ions d'argent, est préparé en dissolvant 10 g de sucre dans 100 ml d'eau distillée contenant 2 ml d'acide sulfurique à 8%. Le mélange est chauffé jusqu'à l'ébullition pendant 15 minutes.

Afin de procéder au dépôt des films d'argent, les substrats sensibilisés sont complètement immergés dans le bain chimique en utilisant le montage schématisé dans la figure II.2. Ensuite, une petite quantité du glucose est ajoutée à la solution.

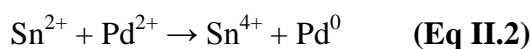
Lors de l'ajout du glucose, les ions argent (Ag^+) sont réduits progressivement en métal, tandis que l'agent réducteur est oxydé. A la surface du substrat, la réduction des ions argent est catalysée par le métal étant déposé. Les substrats sont immergés dans le bain chimique jusqu'à ce qu'un dépôt d'une épaisseur comprise entre 5 et 10 μm recouvre la totalité de la surface du substrat.

Après la déposition des films d'argent, les substrats revêtis sont rincés avec de l'eau pure, puis séchés à l'air libre.

II.2.4.2. Dépôt des films de cuivre

Comme dans le procédé de synthèse des films d'argent, nous avons commencé d'abord par un traitement de nettoyage aux ultrasons dans le NaOH à 55 % pendant 5 minutes afin d'augmenter la mouillabilité de surface. Ensuite, les substrats sont rincés à l'eau distillée et immergés pendant 5 minutes dans une solution de sensibilisation, appelée également solution de pré-catalyse, contenant de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'étain. Ce bain permet l'adsorption des ions stanneux (Sn^{2+}) sur la surface du substrat. Après un bon rinçage avec de l'eau distillée, les substrats sensibilisés sont immergés dans une solution acide (HCl) de chlorure de palladium (PdCl_2). Au cours de cette étape, les ions d'étain II, adsorbés en

surface du substrat, sont oxydés en étain IV, tandis que les ions palladium (Pd^{2+}) sont réduits en Pd^0 selon la réaction suivante (Eq II.2) :



Le but de cette étape est d'activer la surface du verre époxy en créant des sites catalytiques de palladium qui s'adsorbe en surface et forme des germes.

Dans la dernière étape, les substrats activés sont immergés dans le bain de cuivrage chimique décrit dans le tableau II.1 en utilisant le montage schématisé dans la figure II.2. Ensuite, nous avons ajouté à ce bain un sixième de son volume de formaldéhyde à 37 % permettant la réduction chimique d'ions cuivre sur la surface du substrat.

La croissance du dépôt de cuivre commence sur les germes de palladium (Pd^0) adsorbés et s'étend ensuite à toute la surface du substrat.

La figure II.4 montre une représentation schématisée des différentes étapes du procédé de dépôt chimique du film de cuivre.

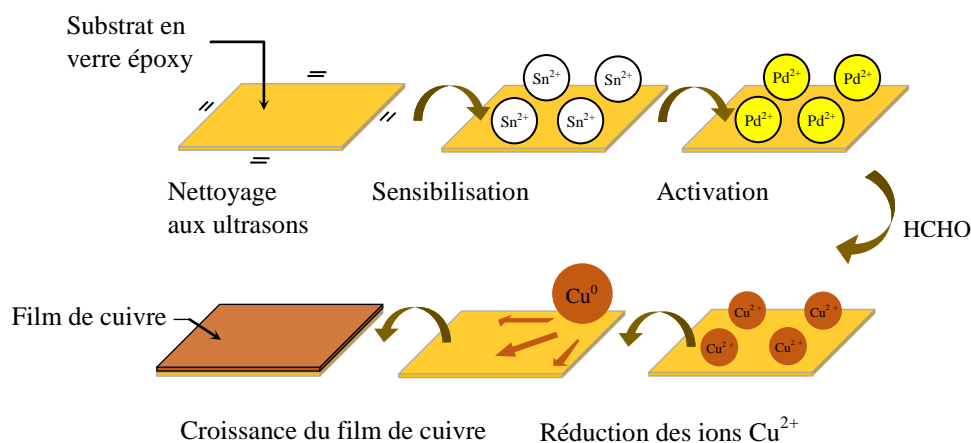
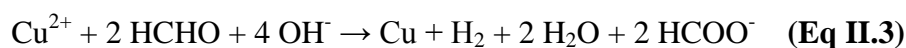
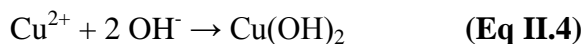


Figure II.4. Représentation schématisée des différentes étapes de la procédure d'élaboration du film de cuivre par dépôt chimique.

La réaction d'oxydoréduction permettant la formation du dépôt de cuivre métallique est donnée par l'équation II.3 :

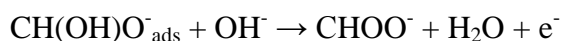
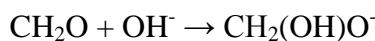


Le potentiel à l'équilibre de cette réaction dépend du pH, la réaction sera d'autant plus complète que le pH sera élevé. Toutefois, à des pH trop élevés les ions Cu^{2+} ne peuvent exister, car ceux-ci précipitent sous forme d'hydroxyde (Eq II.4), ce qui conduit à la décomposition spontanée du bain.



Le rôle de l'agent complexant des ions cuivriques est de limiter la quantité d'ions Cu^{2+} libres disponibles de façon à prévenir la décomposition de la solution.

De façon générale, les réactions mises en jeu dans le bain de cuivre sur une surface activée par le palladium sont les suivantes [6] :



Dans la première étape, le formaldéhyde va réagir avec les ions OH^- en solution pour former l'anion $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-$. Cette étape est suivie d'une adsorption dissociée d'hydrogène et de l'espèce $\text{CH}(\text{OH})\text{O}^-$ sur le palladium. Ce groupement $\text{CH}(\text{OH})\text{O}^-$ subit une oxydation par un ion OH^- provenant de la solution. Cette oxydation conduit à la désorption de l'espèce HCOO^- et à l'apparition d'un électron. Celui-ci permettra la réduction du cuivre à la surface du palladium. Lorsque le palladium sera entièrement recouvert, la croissance du dépôt de cuivre se poursuivra sur le cuivre étant déposé car lui-même c'est un catalyseur de la réaction de dépôt.

II.3. Elaboration des électrodes modifiées Pd-PPy/Si par incorporation de particules de palladium dans des films de polypyrrole

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, l'incorporation par réduction électrochimique de particules métalliques à propriétés catalytiques, tels que les métaux nobles, dans des films de polymères conducteurs constitue une méthode pratique pour développer de nouveaux matériaux d'électrodes modifiées dont les applications sont potentielles et concernent particulièrement les matériaux catalytiques [7].

Au cours de notre travail, nous avons utilisé cette voie de modification d'électrodes pour élaborer des films composites par incorporation de particules métalliques de palladium dans des films de polypyrrole. Notre choix s'est porté sur le polypyrrole en raison de la facilité de sa synthèse et fonctionnalisation, de sa conductivité mixte (ionique et électronique) élevée, de ses propriétés catalytiques intéressantes, et de sa grande stabilité dans différents milieux.

Pour synthétiser ces films composites, notés Pd-PPy, nous avons adopté un procédé électrochimique en deux étapes séparées. Dans un premier temps, nous avons déposé les films de PPy à partir d'une solution organique contenant le monomère. Ensuite, nous avons introduit les particules de palladium sur les films de polymère ainsi déposés par une réduction électrochimique directe à partir d'une solution aqueuse contenant un sel de ce métal.

II.3.1. Choix du substrat

Pour synthétiser les films Pd-PPy, nous avons utilisé un wafer de silicium monocristallin que nous avons découpé à l'aide d'une scie diamantée en pièces rectangulaires de dimensions $10 \times 15 \text{ mm}^2$. Le choix du silicium se justifie à la fois par ses propriétés physiques et sa grande stabilité électrochimique dans la solution de polymérisation. En effet, les films de polypyrrole synthétisés par voie électrochimique sont produits par un procédé d'oxydation et le substrat utilisé ne doit pas s'oxyder simultanément avec le monomère. D'autre part, le silicium résiste très bien à la plupart des agents chimiques ainsi qu'aux solvants organiques couramment utilisés en chimie analytique. Les caractéristiques de ce matériau sont présentées sur le tableau II.2.

Tableau II.2. Caractéristiques du wafer de silicium utilisé pour la synthèse des films composites Pd-PPy.

Diamètre	Type et dopant	Résistivité	Orientation	Epaisseur	Rugosité (RMS) sur la surface polie
25,4 mm	Type n (n-Si)	1 mOhm.cm	(111)	380 μm	< 1 nm

L'état de surface du substrat (rugosité, propreté, etc.) est primordial pour l'obtention de dépôts des films polymères de bonne adhérence et reproductibles. La préparation des électrodes sera détaillée dans la section II.3.3.

II.3.2. Montage utilisé

Le dispositif expérimental utilisé est composé de :

- Un potentiostat-galvanostat de type EC-Lab SP-300 piloté par un ordinateur doté d'un logiciel approprié pour la configuration des conditions de travail et l'enregistrement des données ;
- Une cellule électrochimique à trois électrodes d'une contenance de 10 ml composées de :
 - Une électrode de référence au calomel saturé ECS (0,24 V/ESH) ;
 - Un fil de platine comme contre électrode ;
 - Une électrode de travail en silicium.

Avant la préparation de la solution de polymérisation, la cellule va subir un traitement de nettoyage à l'acétone pour éliminer les traces d'eau qui sont susceptibles d'être présentes sur les parois internes de la cellule. Ce même traitement sera effectué pour nettoyer la contre électrode et l'électrode de référence avant chaque expérience.

Toutes les expériences électrochimiques sont effectuées à l'air libre et à température ambiante.

II.3.3. Protocole opératoire

Avant de pouvoir réaliser des dépôts de façon reproductible, les substrats de silicium sont nettoyés dans l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Ensuite, ils sont soumis à une attaque chimique à l'acide fluorhydrique dilué (HF à 10 %) pendant 5 minutes. Ce traitement chimique a pour but d'augmenter la rugosité du silicium en créant des micropores sur sa surface. Enfin, les substrats sont rincés soigneusement dans l'eau distillée et de nouveau dans l'acétone.

Après ce traitement chimique, les substrats de silicium sont placés dans la cellule électrochimique contenant la solution de polymérisation pour subir la déposition du film de PPy.

II.3.3.1. Dépôt des films de polypyrrole

- Solution de polymérisation

Le dépôt des films de polypyrrole peut être réalisé en milieu aqueux [8], organique [9] ou en présence des deux [10]. Il faut toutefois noter qu'en raison de la formation des radicaux cations qui présentent un fort caractère électrophile, la réaction d'électropolymérisation est sensible aux propriétés nucléophiles du solvant. Ceci explique le grand nombre de travaux réalisés en milieu organique aprotique. Les solvants les plus employés sont l'acétonitrile, le nitrobenzène et le carbonate de propylène [11, 12].

Dans notre cas, les films de polypyrrole sont réalisés en milieu organique. La solution de polymérisation contenant le monomère est composée de 5 mM de pyrrole que nous avons dissous dans le solvant acétonitrile (CH_3CN) contenant une petite quantité de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) comme sel support.

- Méthodes électrochimiques utilisées

Il est admis que la méthode électrochimique adoptée pour la polymérisation du monomère contrôle la structure morphologique des films synthétisés [13]. En effet, les films polymères préparés par des balayages répétitifs de potentiel, ou par oxydation électrochimique du monomère à potentiel imposé, sont généralement lisses et compacts. Tandis que les films polymères déposés en mode galvanostatique sont souvent plus rugueux, ce qui leur confère une grande réactivité électrochimique.

Dans notre élaboration des films de polypyrrole, nous avons utilisé les trois modes de synthèse (potentiodynamique, galvanostatique et potentiostatique). Pour ce faire, nous avons respectivement utilisé la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie. Cette démarche a pour objectif, d'un côté, de mettre expérimentalement en évidence les différentes étapes impliquées dans le processus de formation du film de polypyrrole sur la surface du substrat, et d'un autre côté, de contrôler aisément la morphologie et l'épaisseur du film déposé en agissant sur certains paramètres de dépôt, tels que le potentiel imposé, la quantité de charge qui traverse la cellule et la durée d'électrodéposition.

En mode potentiodynamique, les voltammogrammes cycliques sont enregistrés en balayant le domaine de potentiel entre -1,0 et 1,2 V/ECS avec une vitesse de scan de 50 mV/s, tandis

qu'en mode potentiostatique, la courbe correspondante est enregistrée en maintenant constant le potentiel de l'électrode de travail pendant toute la durée de dépôt. En mode galvanostatique, les films de polypyrrole sont réalisés en appliquant une densité de courant de $0,3 \text{ mA/cm}^2$ entre l'électrode de travail et la contre électrode pendant différentes durées d'électrodéposition. Dans ce dernier cas, l'épaisseur du film de polymère déposé peut être estimée par la quantité de charge (Q) qui traverse la cellule. Selon la littérature [14-16], une quantité de charge de 500 mC/cm^2 correspond à une épaisseur de $1 \mu\text{m}$.

Dans ces trois modes de synthèse, chaque essai est reproduit au moins deux fois pour avoir une reproductibilité des résultats.

II.3.3.2. Insertion du palladium dans les films de polypyrrole

L'électrodéposition du palladium sur la surface du polypyrrole est réalisée en mode potentiostatique. Pour ce faire, nous avons imposé un potentiel cathodique à l'électrode de travail (PPy/Si), immergée dans la solution de dépôt composée de $0,01 \text{ M}$ de chlorure de palladium (PdCl_2) dissous dans 1 M de KCl, de façon que le potentiel de l'électrode passe du potentiel de circuit ouvert au potentiel auquel se produirait le dépôt de palladium.

Il est admis que la quantité et la taille des particules de palladium insérées dans le film de polymère ont une grande influence sur l'activité catalytique des films composites élaborés [17-19]. Ceci nous a amené à réaliser plusieurs dépôts en variant la durée d'électrodéposition.

II.4. Techniques de caractérisation

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base. Nous présentons ci-après les techniques de caractérisation que nous avons utilisées au cours de notre travail.

II.4.1. Caractérisation morphologique

Afin d'examiner la microstructure des films synthétisés, nous avons eu recours aux techniques de microscopies électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM).

Les images MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type JEOL JSM 6830 muni d'un analyseur EDX (*Energy dispersive X-ray analysis*) permettant d'analyser la composition chimique élémentaire de nos échantillons.

Les images AFM ont été réalisées à l'université de Sétif en utilisant un microscope de type MFP 3D Asylum Research Instrument en mode contact avec une fréquence de résonance moyenne de la pointe de 0.5 Hz/s. Cette technique nous a permis de visualiser la topographie surfacique des films déposés jusqu'à des détails micrométriques, ainsi d'avoir une estimation sur l'évolution de leurs rugosités au cours des différentes étapes de préparation et de fonctionnalisation des électrodes.

Dans le cas des dépôts d'argent, nous avons utilisé la microscopie optique pour mettre en évidence les variations morphologiques lors des premières étapes de la croissance des films. Cette technique est également utilisée pour estimer l'épaisseur des dépôts formés en faisant une coupe transversale des substrats revêtis. Pour cela, les échantillons sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse électrique, enrobés dans la résine et ensuite polis mécaniquement grâce à une polisseuse électrique à circulation d'eau et en utilisant du papier abrasif de carbure de silicium (SiC) de grades progressifs afin d'affiner progressivement leur état de surface. Enfin, les échantillons sont soumis à une attaque chimique au nital composé de 5 ml d'acide nitrique et de 95 ml d'éthanol.

II.4.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Pour caractériser la structure cristallographique et le degré de cristallinité des films déposés, nous avons utilisé un diffractomètre de type X'pert PROMPD PANalytical. Pour ce faire, nous avons opté pour le mode nommé "diffraction des rayons X en incidence rasante", car ce dernier permet de séparer les contributions de la couche de celles du substrat, et ceci en limitant la pénétration des rayons X dans la matière par une diminution de l'angle incident du faisceau des rayons X sur la surface à quelques degrés.

L'acquisition des données a été effectuée par le programme de mesure Rasant Absolute Scan avec une radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Pour estimer le taux de cristallinité et la taille moyenne des cristallites, nous avons utilisé la formule de Scherrer [20] reliant la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites. Cette formule est donnée par l'équation II.5 :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{(Eq II.5)}$$

Avec D est la taille moyenne des cristallites (nm), λ est la longueur d'onde (\AA) des rayons X utilisés, β est la largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction (rad), et θ est l'angle de diffraction qui correspond à l'intensité maximale du pic.

II.5. Techniques et dispositifs électrochimiques

Les techniques électrochimiques retenues pour mener à bien ce travail sont la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

La voltammétrie cyclique est basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents aux interfaces sous l'effet d'une variation linéaire de potentiel entre deux valeurs extrêmes (E_i et E_f). Cette technique est très intéressante en électroanalyse car elle permet d'examiner la réactivité de l'électrode pour l'oxydation ou la réduction des espèces électroactives et d'optimiser la réponse du capteur en agissant sur certains paramètres tels que la vitesse de scan et la concentration des espèces électroactives en solution. Le tracé des courbes $i = f(E)$ permet également d'étudier la cinétique des réactions étudiées et d'en extraire les paramètres caractéristiques.

Dans notre travail, cette technique a été utilisée pour estimer l'activité électrocatalytique des électrodes élaborées vis-à-vis les espèces ciblées. L'activité des électrodes est mesurée par la densité de courant $i = \frac{I}{S}$ à un potentiel donné.

La chronoampérométrie a été utilisée pour examiner l'influence de la présence des interférents lors de la détection des espèces étudiées.

- Dispositifs électrochimiques

Tout au long de ce travail, le même montage à trois électrodes est utilisé pour les expériences électrochimiques (figure II.5). Ce montage est constitué d'une électrode de travail, de référence et d'une contre électrode plongeant dans une solution électrolytique et reliées à un potentiostat de type EC-Lab SP300 et d'un ordinateur pour le pilotage des appareils et l'acquisition et le traitement des données.

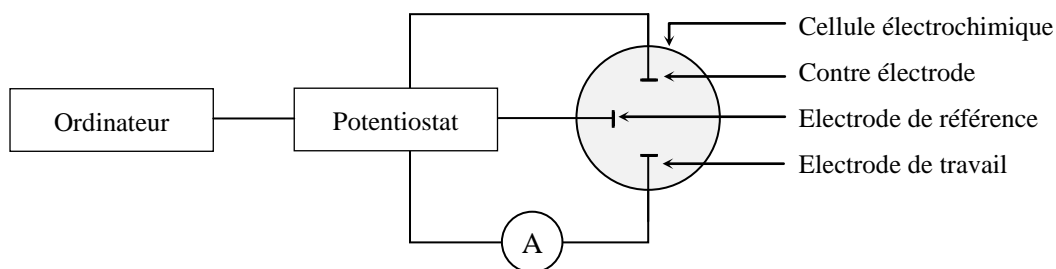


Figure II.5. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

- L'électrode de travail est constituée par les électrodes modifiées que nous avons élaborées, sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer. Cette électrode est la partie essentielle de notre travail car c'est à son interface que se déroulent les échanges électrochimiques responsables de l'analyse. Il est donc primordial d'optimiser sa surface active afin de démultiplier l'intensité des phénomènes dont elle est le siège ;
- L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) de marque Radiometer-Analytical. Le potentiel de cette électrode est constant et connu (0,24 V/ESH) ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail. Tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence ;
- La contre électrode est en platine pour toutes les expériences électrochimiques. Elle permet de boucler le circuit électrique, donc le passage du courant dans la cellule électrochimique.

Deux types de cellule électrochimique (à trois électrodes) sont utilisés. L'une est d'une capacité utile d'environ 30 cm³, pour les mesures d'activité électrocatalytique des électrodes modifiées à base de Pd-PPy/Si, tandis que celles relatives aux électrodes de verre époxy modifié par des films métalliques d'argent ou de cuivre sont réalisées dans un second type de cellule en verre Pyrex avec une capacité utile d'environ 20 cm³ (figure II.6). La géométrie de cette cellule permet une disposition bien déterminée des trois électrodes. Il est important en effet, afin d'assurer une densité de courant homogène à l'électrode de travail et de minimiser le phénomène de chute ohmique, de maintenir aussi proche que possible l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. La surface active de l'électrode de travail lorsqu'elle est fixée grâce à un joint torique sur la cellule électrochimique est de l'ordre de 0,19 cm².

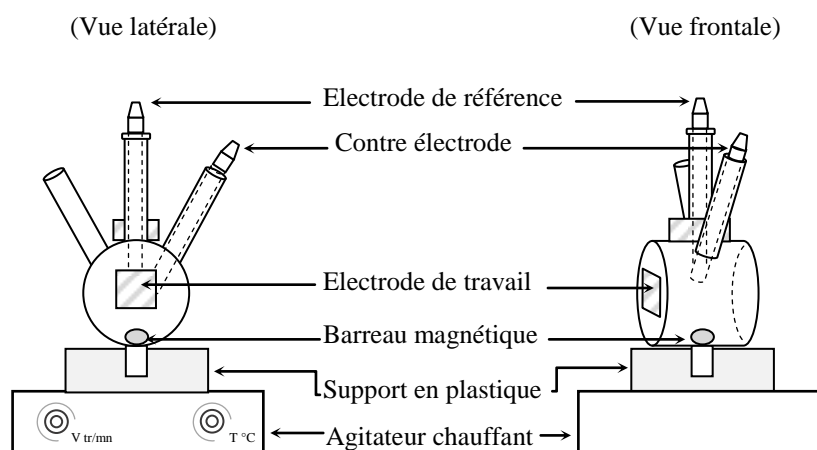


Figure II.6. Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes.

Dans toutes les expériences électrochimiques permettant l'étude des propriétés électrocatalytiques des électrodes élaborées, ainsi que leur stabilité électrochimique, nous avons utilisé des solutions contenant les espèces électroactives et un électrolyte support totalement dissocié. Ce dernier a pour but de saturer la solution de manière à favoriser le déplacement des espèces électroactives en mode de diffusion.

Les solutions électrolytiques que nous avons utilisées dans notre étude sont préparées à partir d'une solution tampon phosphate (PBS) 0,1 M de pH 7,0. Celle-ci est obtenue par dissolution de dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4) et d'hydrogénophosphate disodique (Na_2HPO_4) dans de l'eau distillée.

Chaque dosage a été précédé d'un nettoyage poussé des électrodes et de la cellule électrochimique à l'acétone et d'un rinçage par l'eau distillée.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques expérimentales utilisées durant ce travail pour élaborer et caractériser nos électrodes modifiées, ainsi que les protocoles opératoires et les conditions expérimentales ayant permis une bonne reproductibilité des résultats.

Dans les chapitres suivants, nous présentons les résultats obtenus concernant la caractérisation (morphologique et structurale) des films déposés et l'étude de la réactivité électrochimique des électrodes élaborées pour la détection des espèces ciblées.

Références

- [1] Y. Ben Amor, I. Frateur, P. Mat, M. Boualam, *Matériaux & Techniques* 102 (2014) 101-112.
- [2] F. Ghanem. Thèse de doctorat en Chimie, Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- [3] A. Garcia. Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Ecole Polytechnique Paris Tech, (2011).
- [4] A. Kruse, G. Krüger, A. Baalman, O-D. Hennemann, *Polymer surface modification: Relevance to adhesion*, K. L. Mittal (Ed), (1995).
- [5] M. Wrzecian. *Recueil de formules de galvanoplastie*, Librairie de Traitements de Surface, (1992).
- [6] F. Ghanem, Thèse de doctorat en Chimie, Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- [7] Z. A. Hu, L. J. Ren, X. J. Feng, Y. P. Wang, Y. Y. Yang, J. Shi, L. P. Mo, Z. Q. Lei, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 97-102.
- [8] A. Mollahosseini, E. Noroozian, *Synthetic Metals* 159 (2009) 1247-1254.
- [9] J. Ouyang, Y. Li, *Polymer* 38 (1997) 1971-1977.
- [10] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet, *Synthetic Metals* 158 (2008) 453-461.
- [11] N. Toshima, S. Hara. *Progress in Polymer Science* 20 (1995) 155-183.
- [12] K. Wojcik, M. Grzeszczuk. *Journal of Solid State Electrochemistry* 19 (2015) 1293-1300.
- [13] I. Chikouche, A. Sahari, A. Zouaoui. *Surface Review and Letters* 21 (2014) 1450082-1450090.
- [14] Y. C. Liu, B. J. Hwang, W. J. Jian, R. Santhanam. *Thin Solid Films* 374 (2000) 85-91.
- [15] U. P. Garcia, J. G. Ibanez, N. Batina. *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011) 5172-5188.
- [16] F. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu, X. Hong. *Synthetic Metals* 132 (2003) 125-132.
- [17] A. Mourato, J. F. Cabrita, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, L. M. Abrantes. *Catalysis Today* 158 (2010) 2-11.
- [18] C. Sivakumar. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4182-4190.

- [19] M. Trueba, S. P. Trasatti, S. Trasatti. *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 165-171.
- [20] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley Reading, MA, (1978).

Chapitre III :

Développement d'électrodes modifiées
à base de films minces métalliques

III.1. Introduction

Le présent chapitre expose les résultats relatifs à la détection voltammétrique du peroxyde d'hydrogène sur l'électrode modifiée Ag/EG préparée par dépôt chimique d'un film mince d'argent métallique sur un substrat isolant de verre époxy. En fin de chapitre, une petite partie sera consacrée à l'électrooxydation du formaldéhyde sur l'électrode Cu/EG obtenue par dépôt chimique sur le verre époxy du cuivre métallique.

III.2. Développement d'une électrode modifiée à base de films minces d'argent métallique. Application à la détection du peroxyde d'hydrogène

III.2.1. Introduction

La détermination précise et sélective du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est principalement motivée par son importance dans divers domaines, tels que l'industrie pharmaceutique, la médecine, les diagnostics cliniques, la biochimie et le contrôle de l'environnement [1-4]. En effet, cette substance est essentielle pour le métabolisme des protéines et pour produire différents types d'hormones, et aide à ajuster les niveaux du glucose dans le sang [5]. De plus, ses propriétés oxydantes sont exploitées pour la préparation d'une vaste gamme de solutions aqueuses utilisées comme agent de blanchiment, tel que les produits de blanchiment des dents et du papier, ou pour produire d'autres produits chimiques organiques ou minéraux, tels que les peroxydes, les matières plastiques, le caoutchouc, la cellulose, etc.

Ces mêmes propriétés oxydantes sont utilisées expérimentalement pour mettre en évidence la présence du peroxyde d'hydrogène comme intermédiaire dans de nombreuses réactions. Dans le domaine des explosifs, par exemple, la majorité des études traitant de la détection des explosifs peroxydes porte sur la détection de l'eau oxygénée résultant de leur dégradation [6].

Dans les milieux biologiques, le peroxyde d'hydrogène participe à de nombreuses réactions chimiques catalysées par des enzymes, telles que l'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase [7]. Par conséquent, un nombre considérable de travaux visant à sa détection portent sur l'élaboration de biocapteurs électrochimiques qui intègrent des enzymes comme couche de reconnaissance moléculaire [8-11]. Ces capteurs enzymatiques montrent généralement une bonne sélectivité, toutefois ils souffrent souvent d'un problème de stabilité

à cause de la dégradation des enzymes ou de leur réactivité lors des étapes de préparation et d'immobilisation, ce qui rend leur utilisation délicate [12, 13].

Récemment, la détection électrochimique non-enzymatique du peroxyde d'hydrogène, basée sur la réduction directe de cette substance sur des électrodes ayant des propriétés catalytiques, a suscité un grand intérêt par rapport à la détection enzymatique afin d'améliorer la stabilité et la sensibilité des électrodes [14].

Dans ce contexte, cette partie de notre travail explore la détermination non-enzymatique du peroxyde d'hydrogène à de faibles concentrations sur un substrat non-conducteur de verre époxy modifié par des films minces d'argent métallique.

III.2.2. Croissance du film d'argent

La déposition chimique des films d'argent sur le verre époxy est réalisée selon le protocole opératoire décrit dans le Chapitre II. Afin de mettre en évidence les étapes impliquées dans ce processus de synthèse, nous avons procédé par un suivi de l'évolution des dépôts obtenus pendant l'immersion du substrat dans le bain chimique au cours de différentes durées. Pour ce faire, nous avons fait appel à la microscopie optique, car notre substrat est non-conducteur de même que les dépôts formés dans les premiers stades de synthèse.

La figure III.1(a) montre la micrographie du substrat de verre époxy avant immersion dans le bain d'argenture. Cette micrographie sert de référence qui permet de distinguer les dépôts formés sur le substrat. L'examen des dépôts obtenus respectivement pour des durées d'immersion de 5, 10, 18 et 30 minutes (figures III.1(b), (c), (d) et (e)) montre la formation de petits germes en début de réaction, qui commencent ensuite à se grossir et se regrouper. Dans cette étape, le précurseur métallique dans la phase liquide est réduit en métal à la surface du substrat sous l'effet de l'agent réducteur. Une fois les particules primaires obtenues, celles-ci vont ensuite s'agréger en petits germes. Plus on augmente la durée d'immersion, plus d'atomes métalliques sont réduits en surface et plus le nombre et la taille des germes formés augmentent jusqu'à recouvrement de toute la surface du substrat et l'obtention d'un film dense.

Après le dépôt du film d'argent, nous avons fait une coupe transversale du substrat. La figure III.1(f) montre la micrographie qui en résulte. On constate que le film d'argent obtenu est caractérisé par une grande uniformité de son épaisseur qui est de l'ordre de 10 μm .

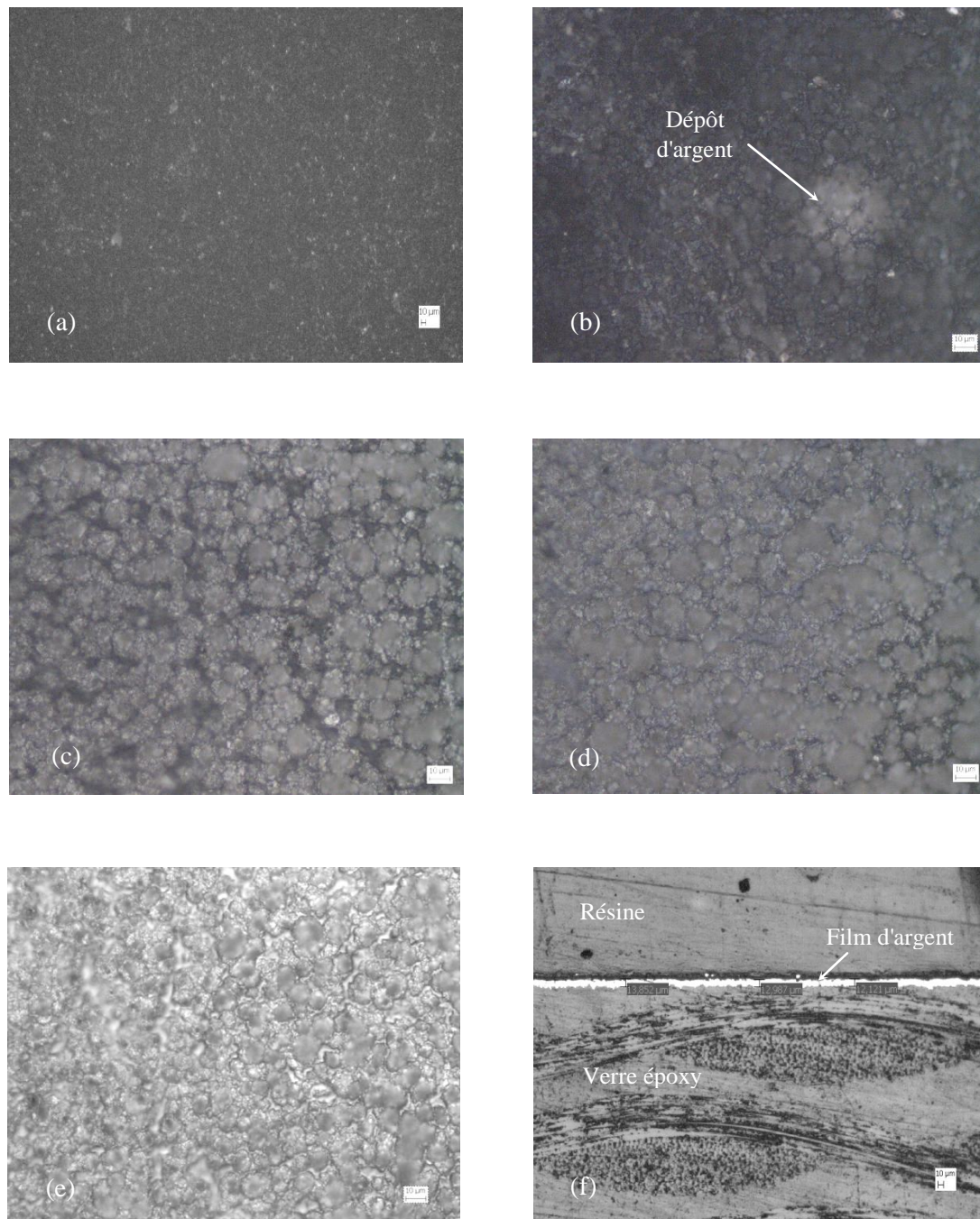


Figure III.1. Examens au microscope optique du substrat de verre époxy: (a) avant immersion dans le bain d'argente chimique ; (b), (c), (d) et (e) après immersion dans le bain d'argente chimique respectivement pendant 5, 10, 18 et 30 minutes. (f) Micrographie d'une coupe transversale du dépôt d'argent. (Grossissement $\times 500$).

III.2.3. Caractérisation du film d'agent

La figure III.2(a) présente une image MEB du film d'argent formé sur le verre époxy pour une durée d'immersion de 20 minutes. Le film est homogène et présente une microstructure poreuse. Les pores ont une taille très variable se situant entre 1 et 5 μm avec une distribution homogène sur toute la surface du film.

Le spectre d'analyse EDX du film déposé (figure III.2(b)) montre la présence d'un pic à 3,2 KeV caractéristique de l'élément Ag.

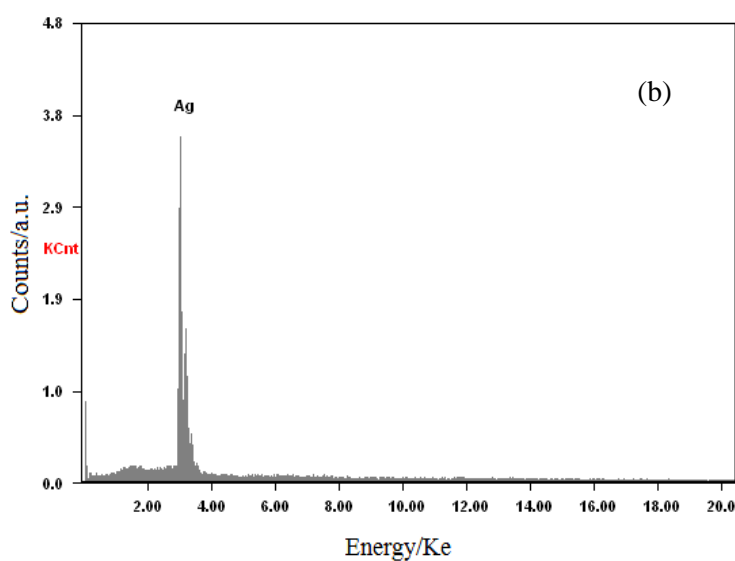
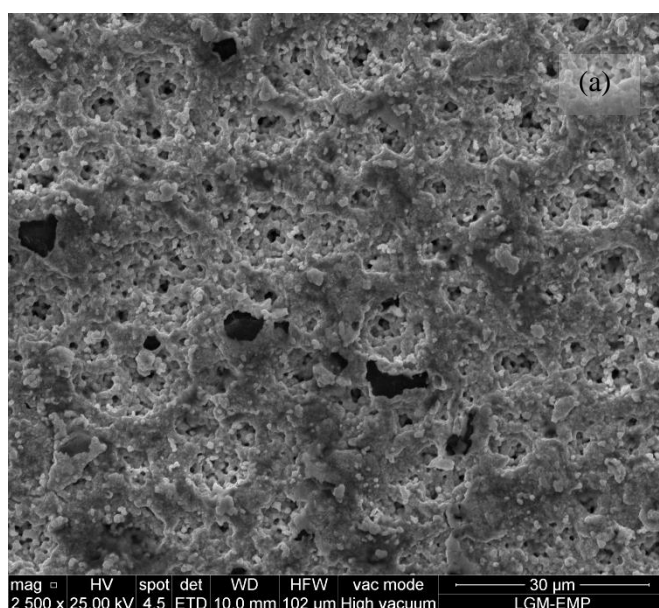


Figure III.2. (a) Image MEB et (b) Spectre EDX du film d'argent déposé sur le verre époxy.

Durée d'immersion = 20 min.

La figure III.3 montre le spectre de diffraction des rayons X à température ambiante du film d'argent. Les pics situés à $2\theta = 38,11^\circ$, $44,28^\circ$, $64,47^\circ$ et $77,43^\circ$ correspondent respectivement aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311) de la phase cubique face centré de l'argent. Les tailles moyennes des cristallites sont estimées par la formule de Scherrer respectivement à : 24,04 nm (111), 22,14 nm (200), 21 nm (220) et 16,64 nm (311).

Ce résultat montre que le film d'argent déposé par la méthode de dépôt chimique est d'une grande cristallinité. De plus, l'absence du pic caractéristique de l'oxygène ou d'un autre pic correspondant à un oxyde (Ag_2O par exemple) indique que le film déposé n'a pas subi une oxydation et est caractérisé par une grande pureté.

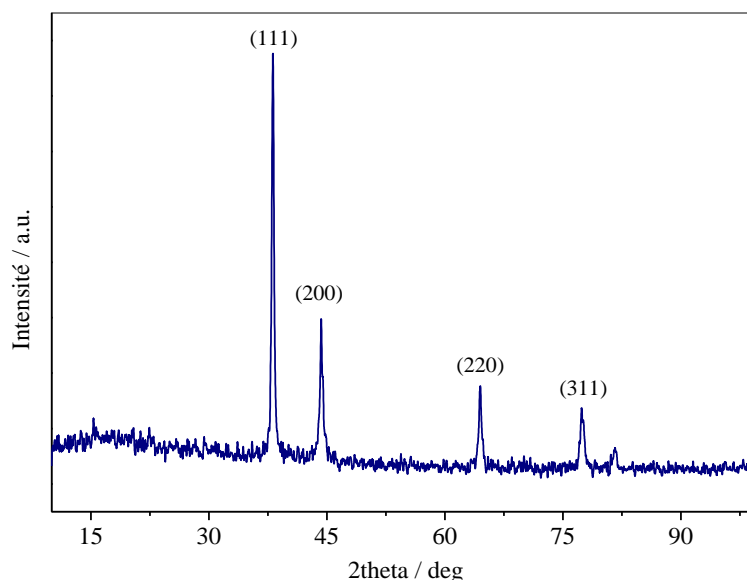


Figure III.3. Spectre DRX du film d'argent. Durée d'immersion = 20 minutes.

III.2.4. Détermination du peroxyde d'hydrogène

La technique expérimentale utilisée pour étudier l'activité électrocatalytique de l'électrode Ag/EG est la voltammétrie cyclique. Le potentiel de l'électrode est varié dans le domaine entre -800 et 800 mV à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Lors de cette étude, un certain nombre de paramètres ont été examinés afin de maîtriser leur influence sur les propriétés des dépôts formés, ainsi pour obtenir une reproductibilité et une stabilité maximale des mesures.

III.2.4.1. Comportement de l'électrode Ag/EG en présence du peroxyde d'hydrogène

d'hydrogène

Le comportement électrochimique de l'électrode Ag/EG a été mis en évidence par le tracé des courbes de voltampérométrie cyclique dans le tampon phosphaté (PBS 0,1 M, pH 7,0) en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.4.

En absence du peroxyde d'hydrogène, aucun courant anodique ou cathodique n'est observé dans le domaine de potentiel appliqué, tandis que la courbe tracée en présence du peroxyde d'hydrogène montre une augmentation du courant cathodique sous forme d'un pic un peu large qui débute vers -100 mV dont l'intensité maximale se situe à environ -400 mV. Ce pic est attribué à la réduction du peroxyde d'hydrogène sur la surface de l'électrode Ag/EG.

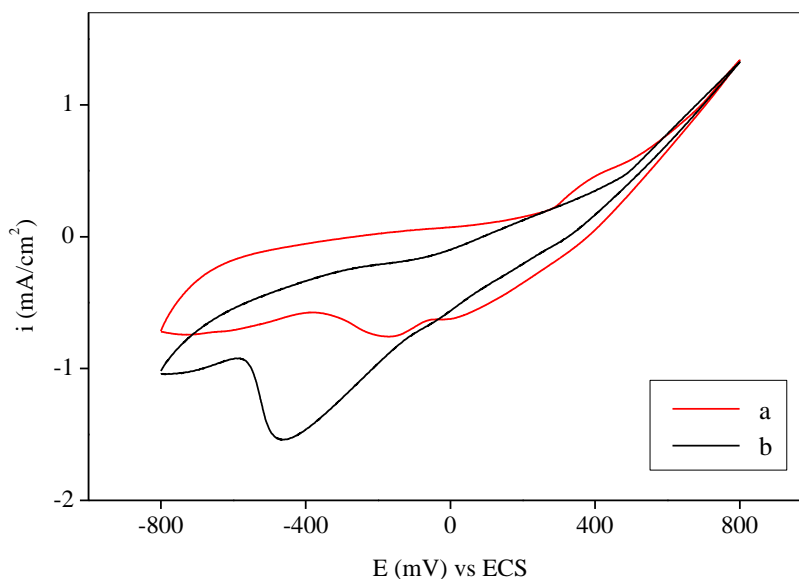


Figure III.4. Voltammogramme cyclique enregistré dans la solution de PBS à 0,01 M, pH 7,0, sur l'électrode Ag/EG : (a) en absence, et (b) en présence de peroxyde d'hydrogène.

La figure III.5 montre que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène injecté dans la solution entraîne une augmentation de l'intensité du pic de réduction avec un petit déplacement vers les potentiels négatifs. Ce résultat indique un effet électrocatalytique de l'électrode Ag/EG vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène.

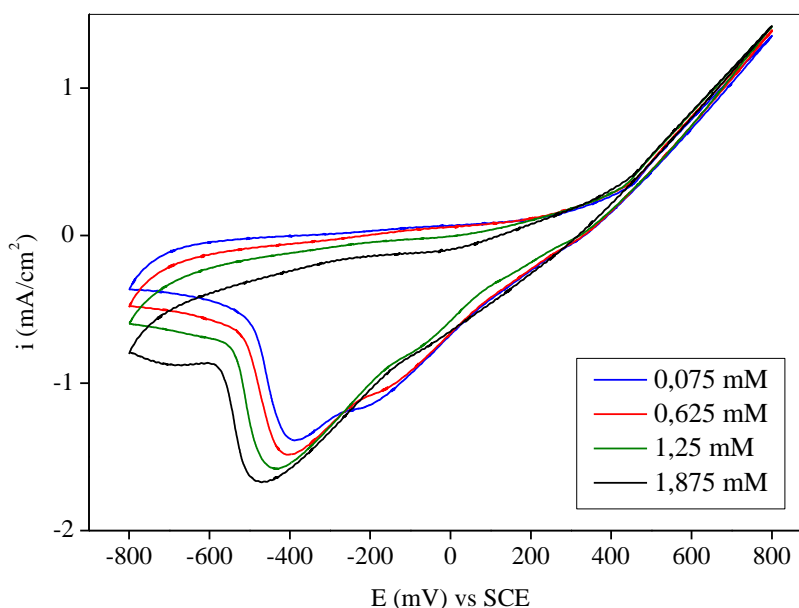


Figure III.5. Voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode Ag/EG dans le tampon PBS à 0,01 M, pH 7,0 en présence de différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène.

III.2.4.2. Influence de la durée d'immersion

Afin d'optimiser l'activité de l'électrode Ag/EG vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène, nous avons tout d'abord procédé à l'évaluation de la réponse des électrodes réalisées à différentes durées d'immersion dans la solution de synthèse du film d'argent. Cette démarche a pour but de disposer du maximum de superficie disponible du film déposé et d'en obtenir la plus grande aire de surface active.

Les dépôts d'argent sont donc réalisés dans les mêmes conditions expérimentales et pour des durées d'immersion différentes, à savoir 10, 20 et 30 minutes. La figure III.6 présente les images MEB des films obtenus.

On observe clairement des différences de la morphologie de la surface du film d'argent. En effet, le film déposé à une durée d'immersion de 10 minutes présente une microstructure poreuse dont la taille des pores est environ 2 μm . Pour une durée d'immersion de 20 minutes, on constate que la taille des micropores sur la surface du film augmente jusqu'à environ 5 μm . Cette augmentation de la taille des micropores pourrait être essentielle pour la croissance de l'aire disponible pour la réduction du peroxyde d'hydrogène. En augmentant

d'avantage la durée d'immersion jusqu'à 30 minutes, on constate la disparition presque totale des micropores et la formation d'un film relativement plus dense.

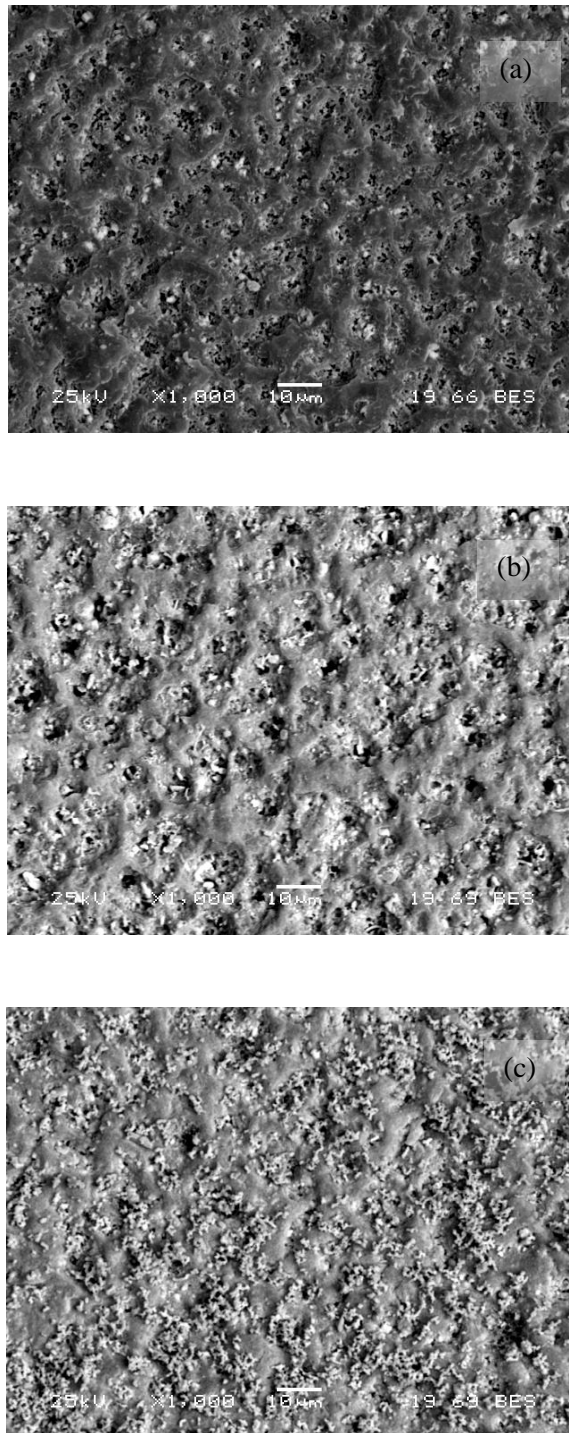


Figure III.6. Image MEB du film d'argent déposé à une durée d'immersion dans le bain d'argent chimique de : (a) 10, (b) 20 et (c) 30 min.

La figure III.7 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés sur ces trois électrodes dans le tampon phosphaté en présence de 1 mM de peroxyde d'hydrogène.

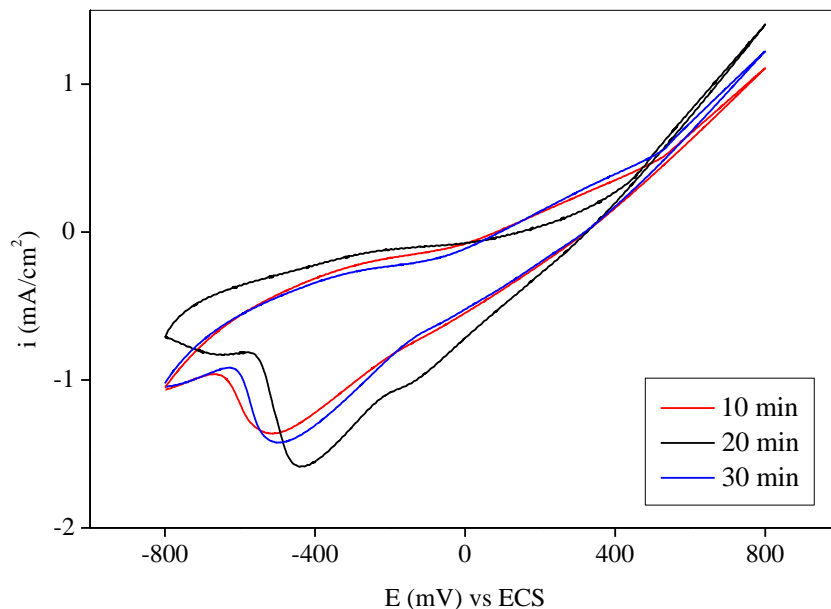


Figure III.7. Voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode Ag/EG préparé à différentes durées d'immersion : 10, 20 et 30 min. Milieu : PBS à 0,1 M et pH 7,0 en présence du peroxyde d'hydrogène.

Le résultat optimal, du point de vue de l'intensité du pic de réduction, est obtenu pour l'électrode réalisée pour une durée d'immersion de 20 minutes. Nous avons donc choisi de travailler avec cette électrode pour la suite de notre étude.

Ceci s'explique par l'accroissement de la surface active du film d'argent qui améliore l'accessibilité de la surface de l'électrode vis-à-vis de l'analyte et se traduit par une augmentation des courants de réduction.

Par ailleurs, si l'on se réfère aux images de la figure III.8, obtenues à l'aide d'un microscope à force atomique, on peut constater que la durée d'immersion du substrat dans le bain chimique influe de manière évidente sur la topographie de la surface et sur la rugosité du film déposé, ce qui se traduit par des différences de structures superficielles des électrodes et influence leur activité électrocatalytique vis-à-vis les réactions mises en jeu.

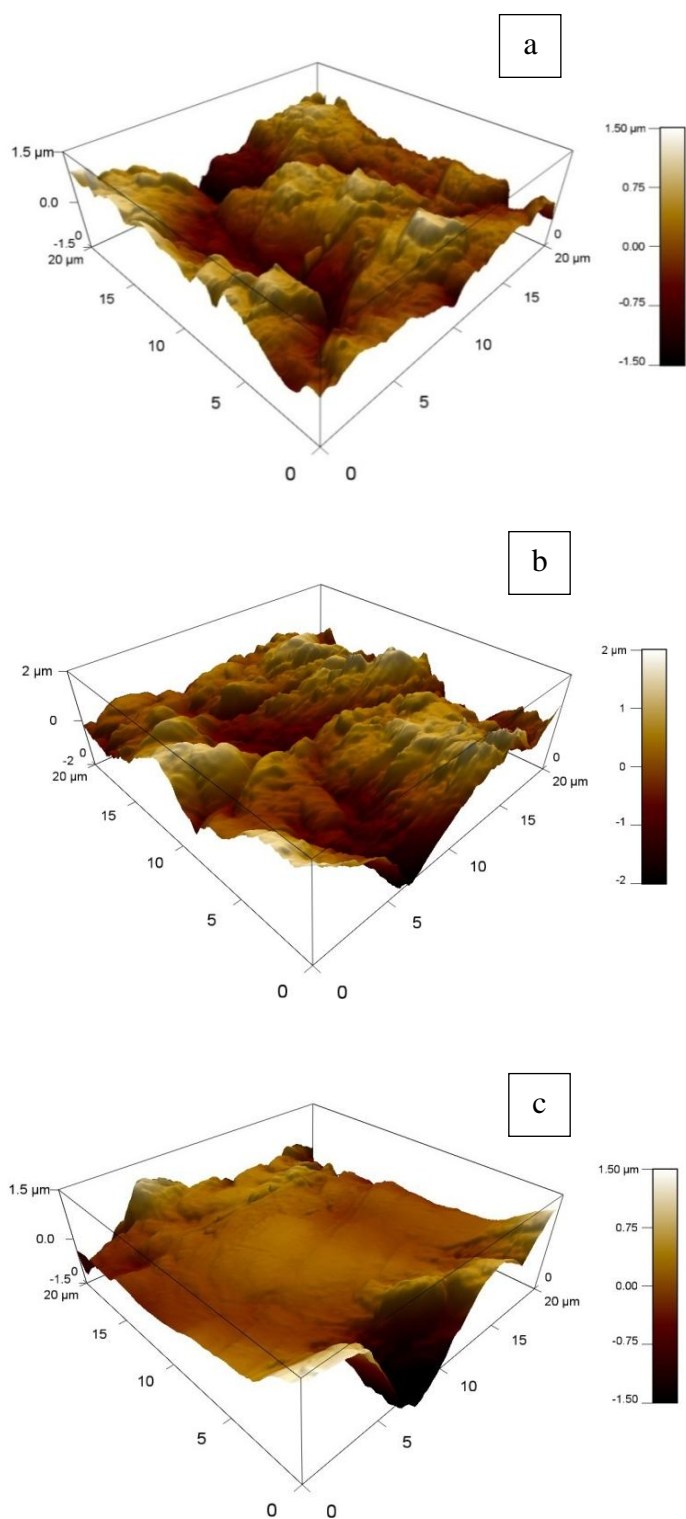


Figure III.8. Images AFM des films d'argent déposés à différentes durées d'immersion : (a) 10 min, (b) 20 min et (c) 30 min.

Les mesures de la rugosité confirment que le film déposé à une durée d'immersion de 20 minutes présente une rugosité relativement plus grande par rapport à celles des autres films. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau III.1.

Tableau III.1. Rugosité du film d'argent déposé à différentes durées d'immersion.

Durée d'immersion (min)	10	20	30
Rugosité (μm)	0,51	0,81	0,78

III.2.4.3. Influence de la vitesse de scan (ν)

Sur la figure III.9 sont représentées les courbes $i = f(E)$ relatives à la réduction du peroxyde d'hydrogène à 0,7 mM sur l'électrode Ag/EG pour différentes vitesses de balayage du potentiel (ν). La densité de courant du pic de réduction i_p n'est pas proportionnelle à ν (cas d'une adsorption limitative) (figure III.10(a)), mais plutôt proportionnelle à $\sqrt{\nu}$ (cas d'une cinétique de diffusion pure) (figure III.10(b)). L'évolution probable de la surface active de l'électrode pendant l'expérience oblige cependant à prendre ce résultat avec quelques réserves. Néanmoins, on peut penser que le contrôle cinétique relatif à la réaction globale est un couplage adsorption-diffusion.

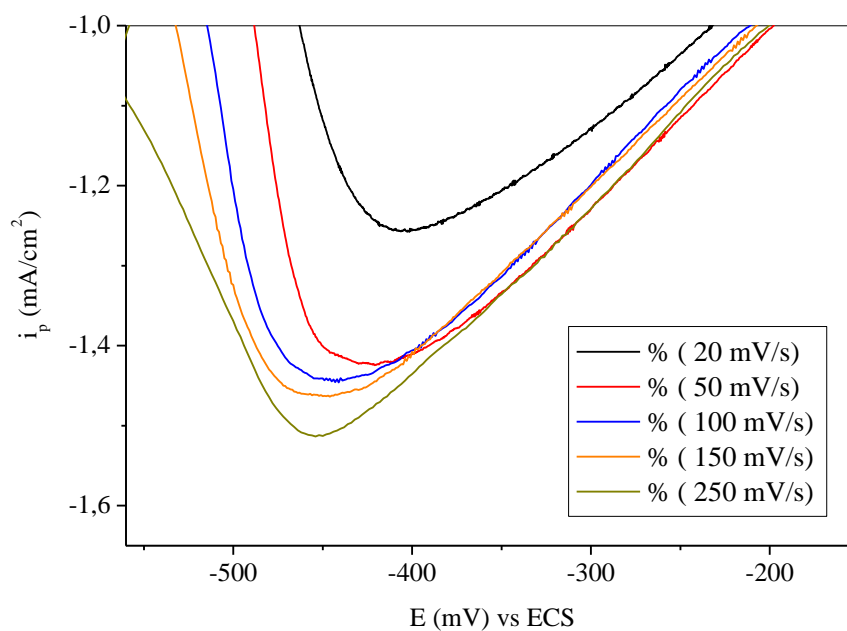


Figure III.9. Effet de la vitesse de scan sur le courant du pic de réduction du peroxyde d'hydrogène 0,7 mM sur l'électrode Ag/EG.

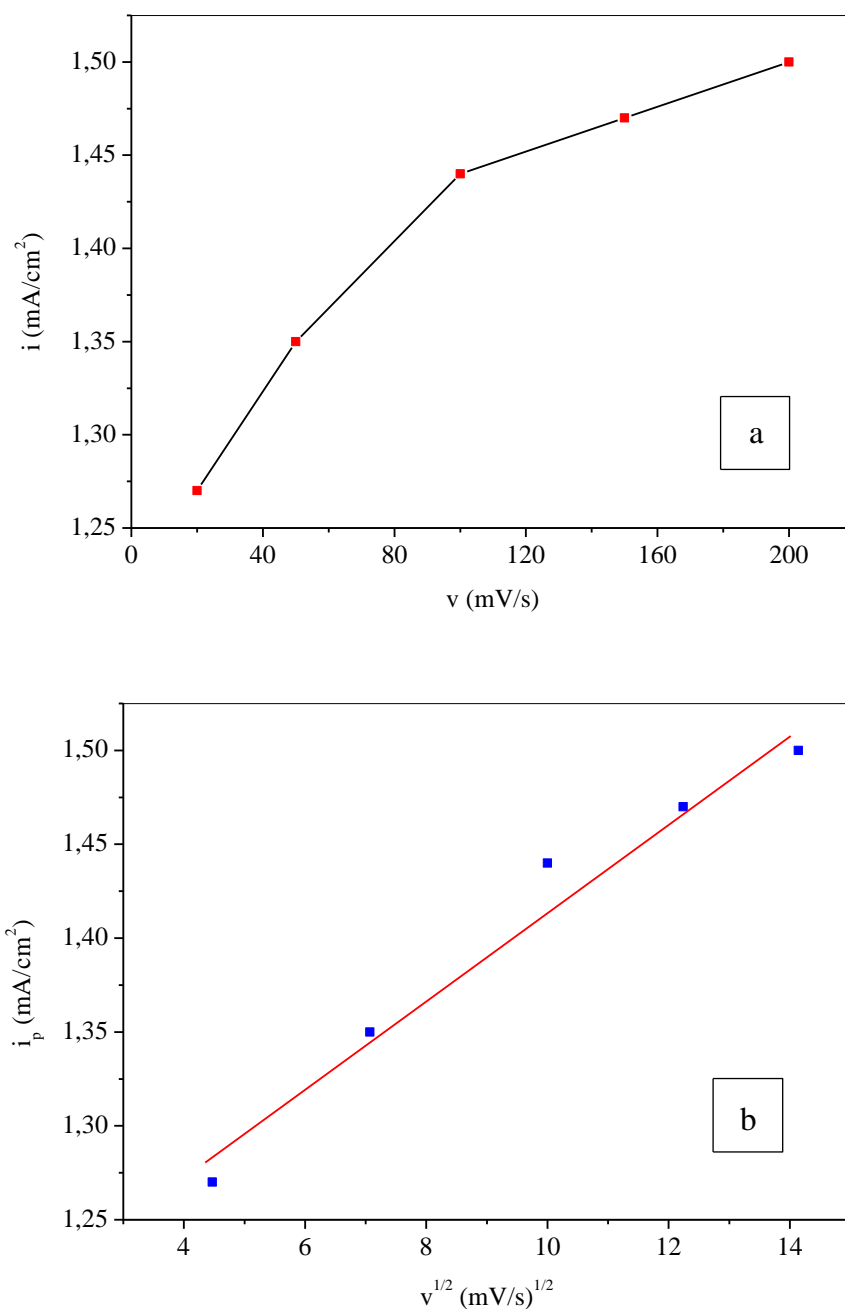


Figure III.10. Courbes donnant la variation du courant cathodique correspondant au pic de réduction du peroxyde d'hydrogène sur Ag/EG : (a) en fonction de v , (b) en fonction de \sqrt{v} .

III.2.4.4. Réponse et courbe de calibration de l'électrode Ag/EG

Dans les conditions de mesures précédemment établies, nous avons examiné la réponse du capteur.

La figure III.11 présente la réponse voltammétrique caractéristique de l'électrode Ag/EG. Chaque courbe correspond à des ajouts successifs de peroxyde d'hydrogène jusqu'à obtenir des concentrations cumulées de l'analyte de 0,2 μM à 5 mM. Nous constatons que les réponses obtenues sont stables et que l'intensité du pic de réduction augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la solution.

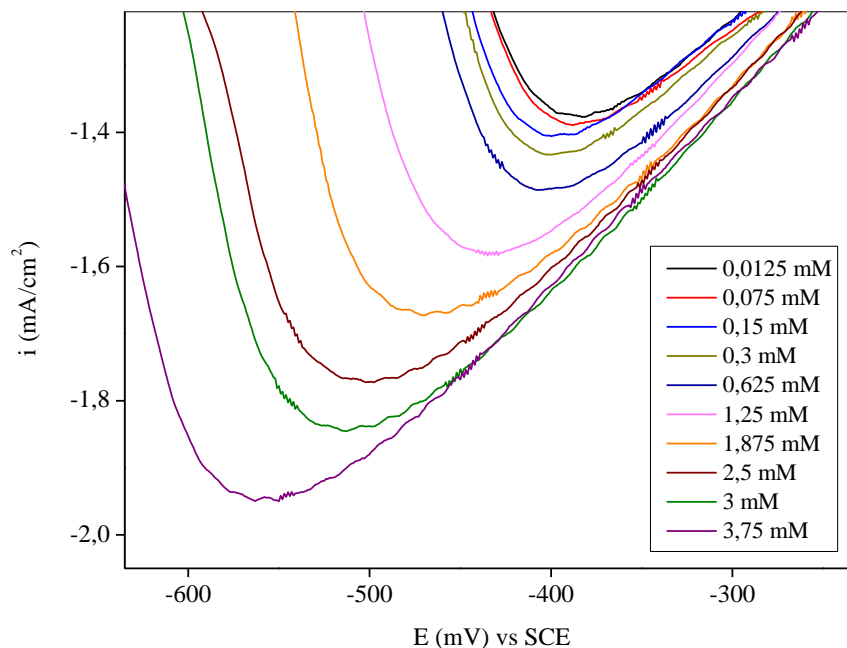


Figure III.11. Réponse voltammétrique de l'électrode Ag/EG à différentes concentrations du peroxyde d'hydrogène dans le tampon phosphaté 0,01 M, pH 7,0.

La figure III.12 montre la courbe de calibration du capteur Ag/EG présentant la variation de l'intensité du pic de réduction en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène en solution. Cette courbe présente une partie linéaire comprise entre 1 μM et 3,75 mM de peroxyde d'hydrogène pour laquelle la réponse en courant est proportionnelle à la concentration du peroxyde d'hydrogène. La sensibilité qui correspond à la pente de cette partie linéaire est de 155,32 $\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \text{ mM})$. La limitation de la réponse du capteur est obtenue pour une concentration en peroxyde d'hydrogène de 10 mM. Cette limitation pour des fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène peut être attribuée à la saturation des sites actifs du film d'argent. Pour les faibles concentrations de peroxyde d'hydrogène, la limite de détection du capteur est 0,5 μM .

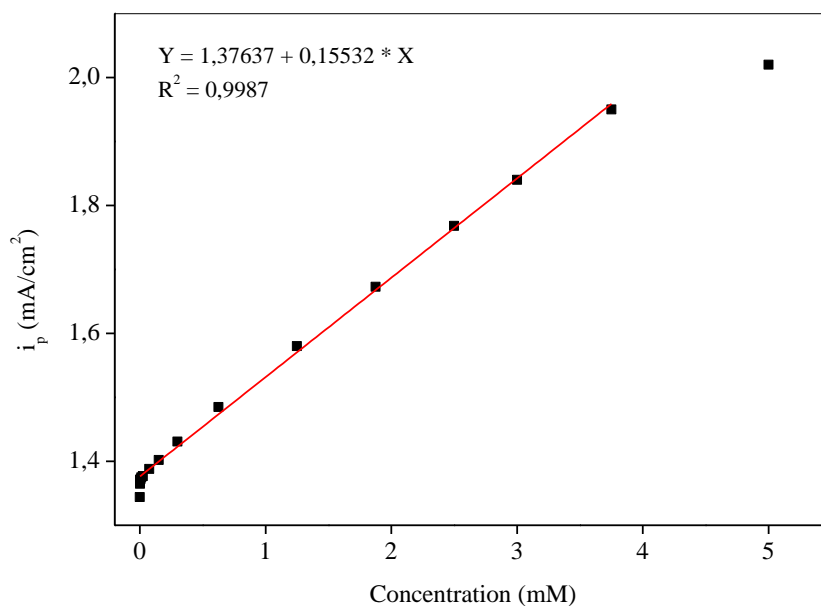


Figure III.12. Courbe de calibration de la réponse du capteur.

Le tableau III.2 compare les performances analytiques de l'électrode Ag/EG avec celles d'autres matériaux trouvés dans la littérature.

Tableau III.2. Comparaison des performances analytiques du capteur Ag/EG avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination du peroxyde d'hydrogène.

Matériau d'électrode	Sensibilité ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Domaine de linéarité	Limite de détection (μM)	Réfs
Ag NPs/ZnO/GCE	115,6	2 μM -5,5 mM	0,42	[8]
Cu ₂ O/N-graphene/Nafion	26,67	5 μM -3,57 mM	0,8	[15]
CuO-MWCNTs/GCE	$3,025 \times 10^{-3}$	0,5-82 μM	0,16	[16]
AgNPs-MWNT/GCE	-	6 μM -0,9 mM	4,2	[17]
AgNp-TiO ₂ NW/GCE	-	0,1-60 mM	1,7	[18]
Ag-Nps/CNT/GCE	979	1 -10 mM	2	[19]
Ag NWs/Pt	9,45	0,5 μM -30 mM	0,2	[20]
Ag/EG	29,51	1 μM -3,75 mM	0,5	Ce travail

Les résultats de ce tableau montrent que l'électrode Ag/EG présente des performances de détection comparables à celles des autres matériaux, et il présente même une sensibilité relativement plus importante.

III.2.4.5. Réponse du capteur en présence d'interférents

L'étude de la sélectivité du capteur Ag/EG pour la détection du peroxyde d'hydrogène a été effectuée par le tracé des voltammogrammes dans le tampon phosphaté PBS, pH 7,0 contenant trois interférents : l'acide ascorbique (AA), le glucose (Glc) et l'éthanol (EtOH). Les interférents considérés sont électroactifs au domaine de potentiel de détection du peroxyde d'hydrogène. Leur réponse est comparée à celle observée en présence d'une concentration égale de peroxyde d'hydrogène.

La figure III.13 montre qu'en présence des interférents et en l'absence du peroxyde d'hydrogène, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé dans tout le domaine de potentiel. Lors de l'ajout du peroxyde d'hydrogène dans la solution (contenant les interférents), on constate que le pic de réduction du peroxyde d'hydrogène semble ne pas être affecté par la présence des interférents essayés. Ce résultat indique que le capteur Ag/EG présente une bonne sélectivité vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène.

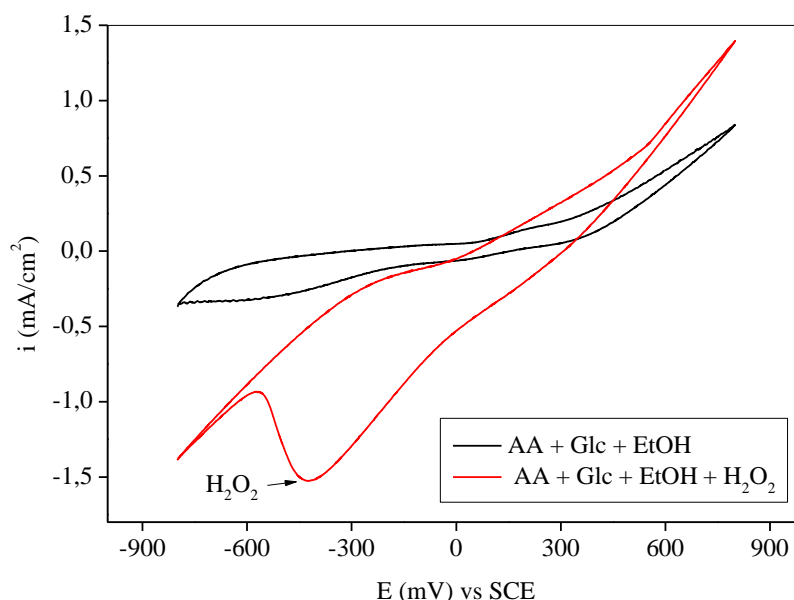


Figure III.13. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ag/EG dans le tampon phosphaté 0,01 M, pH 7,0 contenant les interférents : AA, Glc et EtOH, en présence et en absence du peroxyde d'hydrogène.

III.2.4.6. Reproductibilité et stabilité de la réponse du capteur

La reproductibilité du capteur Ag/EG pour la détection de l'analyte à été étudiée pour trois électrodes de même type. Ces électrodes sont préparées séparément, en respectant soigneusement les mêmes conditions d'élaboration.

Le tableau III.3 présente l'intensité de la réponse voltammétrique de ces électrodes à trois concentrations différentes de peroxyde d'hydrogène : 1,25, 2 et 3 mM.

Tableau III.3. Reproductibilité de la réponse du capteur Ag/EG obtenue avec trois électrodes préparées séparément et avec trois concentrations différentes de peroxyde d'hydrogène.

Electrode	Concentration du peroxyde d'hydrogène		
	1.25 mM	2 mM	3 mM
1	-1,488	-1,668	-1,816
2	-1,555	-1,614	-1,852
3	-1,502	-1,724	-1,793
RSD	2,33 %	3,29 %	1,63 %

Les résultats obtenus montrent que les écarts entre les réponses des trois électrodes sont faibles, ce qui signifie que la méthode de préparation du capteur Ag/EG présente une reproductibilité assez satisfaisante.

La reproductibilité de la réponse d'une même électrode est caractérisée par une déviation relative standard (RSD) de 5,4 % obtenue sur 10 mesures consécutives pour 2 mM de peroxyde d'hydrogène, ce qui vérifie la reproductibilité du capteur pour la détection du peroxyde d'hydrogène.

La stabilité du capteur a été étudiée vis-à-vis de sa réponse au peroxyde d'hydrogène (1,25 mM) immédiatement après élaboration, puis après le stockage pendant 10 jours de l'électrode à température ambiante dans une solution tampon phosphate pH 7,0. Nous avons obtenu une réponse résiduelle de 81 % de la réponse maximale.

III.2.5. Conclusion

Le travail exposé dans cette partie a permis de montrer que la méthode de dépôt par bain chimique peut être utilisée pour développer des électrodes modifiées à base de films minces métalliques possédant des propriétés électrocatalytiques intéressantes. Dans ce cas-là, des films minces d'argent métallique, déposés sur un substrat non-conducteur de verre époxy, ont abouti à l'élaboration d'un capteur voltammétrique pour la détection du peroxyde d'hydrogène.

L'étude menée dans cette partie a permis d'identifier des conditions de synthèse qui assurent l'obtention des caractéristiques physicochimiques favorisant la réduction électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène, et permettent une bonne reproductibilité des mesures.

Le capteur proposé montre des performances analytiques intéressantes, à savoir un domaine de linéarité de 1 μM à 3,75 mM et une limite de détection de 0,5 μM .

III.3. Electrooxydation du formaldéhyde sur l'électrode Cu/EG

III.3.1. Introduction

Récemment mis en cause dans la survenue de cancers nasopharyngés, le formaldéhyde a des utilisations extrêmement variées et il est rencontré dans de très nombreux secteurs professionnels. Citons, par exemple, l'industrie du bois, le milieu hospitalier, les industries textile ou agroalimentaire. L'électrooxydation de cet aldéhyde très réactif sur différents matériaux d'électrodes a fait l'objet de nombreuses recherches [21-24], et il a été prouvé comme une technologie rentable qui permet à la fois de réduire sa toxicité et ainsi de faire son dosage dans différents milieux.

Dans ce contexte, la présente section expose les résultats relatifs au développement d'une nouvelle électrode par dépôt chimique d'un film mince de cuivre métallique sur le verre époxy, avec pour objectif l'électrooxydation du formaldéhyde présent en faible concentration en milieu tampon phosphaté.

III.3.2. Caractérisation du film de cuivre

L'électrode Cu/EG a été élaborée par dépôt chimique du cuivre métallique sur le verre époxy selon le protocole opératoire décrit dans la section II.2.4.2 (Chapitre II). L'étude des paramètres agissant sur les caractéristiques du dépôt, tels que le temps de déposition, la

température et le pH du bain, a nécessité de nombreuses manipulations. En mettant au point tous ces paramètres, cette technique a permis la formation d'un film conducteur, de couleur rougeâtre, bien adhérent au substrat.

A la figure III.14(a), on peut voir une image MEB du film de cuivre synthétisé par cette technique de dépôt pour une durée d'immersion du substrat dans le bain de cuivrage de 5 minutes. Le film montre une morphologie de surface homogène caractérisée par une structure dense et microporeuse. De plus on peut voir la présence de nombreux agrégats de microparticules sphériques uniformément distribués et couvrant la surface entière du film. Le spectre EDX d'analyse élémentaire obtenu sur ce film (figure III.14(b)) montre la présence de trois pics à 1,0, 8,1 et 9,2 KeV caractéristiques de l'élément cuivre.

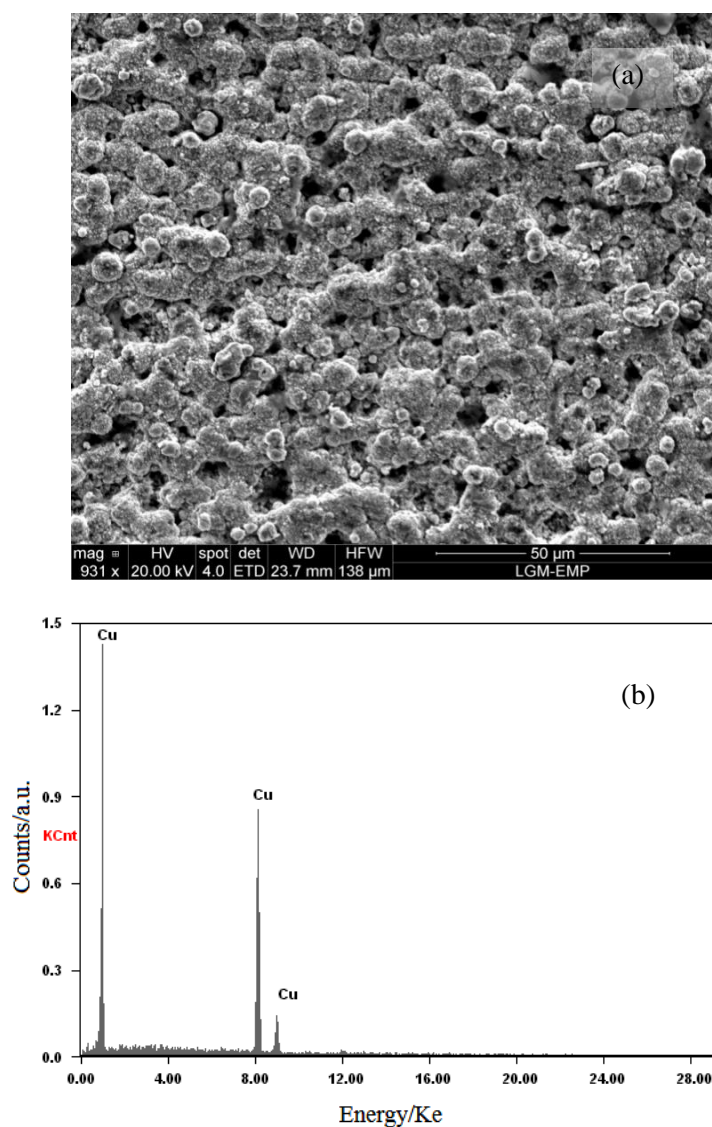


Figure III.14. (a) Image MEB du film de cuivre déposé sur le verre époxy. Durée d'immersion du substrat dans le bain de cuivrage = 5 min. (b) Spectre EDX correspondant.

III.3.3. Comportement de l'électrode Cu/EG en présence du formaldéhyde

Pour les essais d'électrooxydation du formaldéhyde, nous avons choisi d'utiliser la voltammétrie cyclique. Cette technique a permis de mettre en évidence l'activité electrocatalytique de l'électrode élaborée et de tester la reproductibilité des résultats. Les différentes solutions électrolytiques de formaldéhyde ont été préparées à partir d'une solution de base titrant 37% poids en formaldéhyde et 10 à 15% de méthanol, ce dernier permet de stabiliser le formaldéhyde en solution.

La figure III.15 présente les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur l'électrode Cu/EG dans le tampon phosphaté 0,01 M en présence et en l'absence de formaldéhyde. Le potentiel a été balayé dans le sens d'oxydation à partir du potentiel d'équilibre de l'électrode, puis il a été inversé dans le sens de réduction. La vitesse de scan est 20 mV/s.

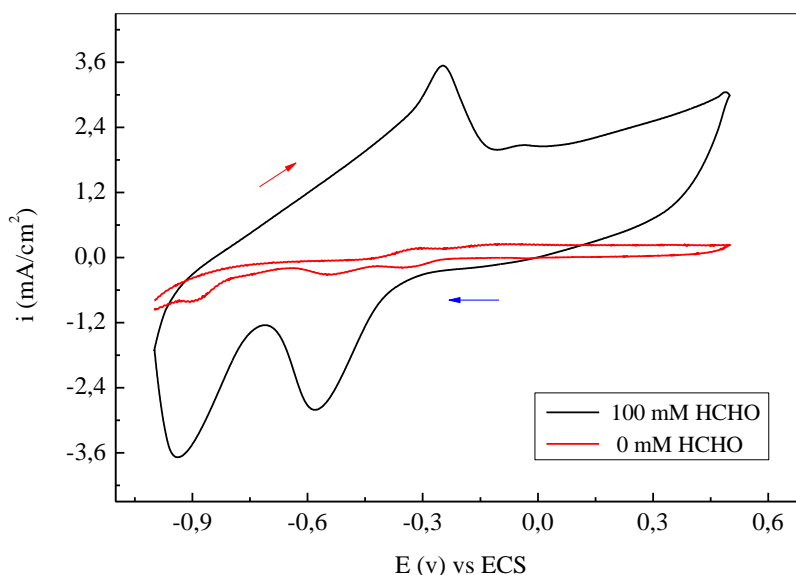


Figure III.15. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Cu/EG dans le tampon phosphaté 0,01 M, pH 7,0 en présence et en absence de formaldéhyde.

On constate qu'en absence du formaldéhyde, le voltammogramme ne montre aucun courant significatif dans l'intervalle de balayage du potentiel, tandis qu'à l'ajout du formaldéhyde à 0,1 M, on constate lors du balayage aller l'apparition d'un pic d'oxydation centré à -0,3 V attribué à l'électrooxydation du formaldéhyde en acide formique sur la surface de l'électrode Cu/EG. Ce même pic d'oxydation a été observé par d'autres auteurs en milieu alcalin sur une électrode à base de cuivre [25], et sur des nanoparticules de palladium [26].

En inversant le sens de balayage, un pic cathodique apparaît à $-0,6$ V. Ceci est dû probablement à la réduction à la surface de l'électrode de l'acide formique formé lors du balayage aller, notamment en formaldéhyde [27].

Au cours de cette étude, nous avons analysé de manière systématique l'influence, sur l'efficacité de l'électrooxydation, de certains paramètres électrochimiques. Les meilleures conditions opératoires sont présentées sur le tableau III.4.

Tableau III.4. Conditions opératoires pour l'électrooxydation du formaldéhyde.

Electrolyte	Solution de PBS 0,01 M, pH 7,0
Domaine de variation du potentiel	$-1 \text{ V} < E < 0,6 \text{ V}$
Vitesse de scan	50 mV/s
Température	Ambiante

III.3.4. Dosage du formaldéhyde sur l'électrode Cu/EG

La figure III.16 montre l'évolution du pic de courant anodique en fonction de la concentration de formaldéhyde. On constate une augmentation progressive des pics d'oxydation avec la concentration du formaldéhyde en solution, indiquant une activité électrocatalytique de l'électrode Cu/EG vis-à-vis de l'électrooxydation du formaldéhyde.

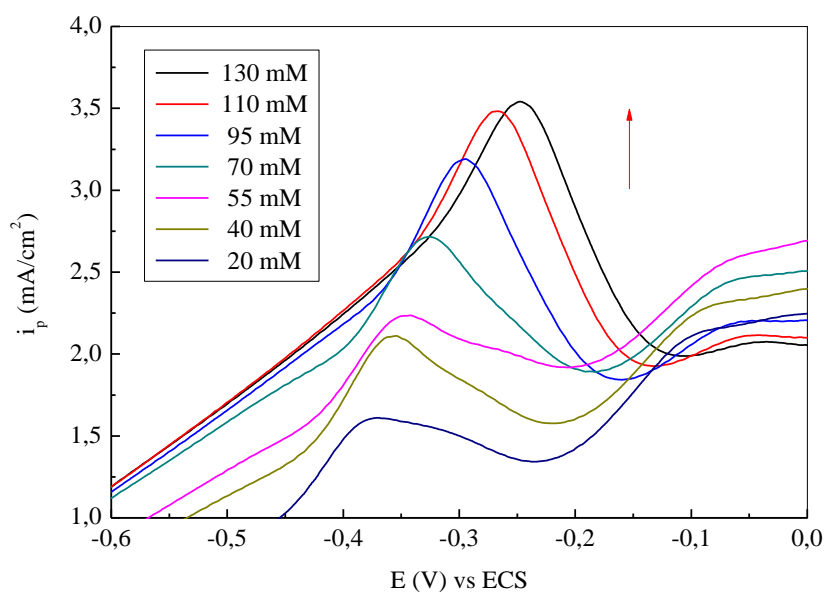


Figure III.16. Variation du courant de pic anodique enregistré sur l'électrode Cu/EG en fonction de la concentration de formaldéhyde.

Le traitement de ces courbes permet de corrélérer le courant du pic d'oxydation (i_p) avec la concentration de formaldéhyde (C) en solution. La figure III.17 présente la courbe de calibration correspondante.

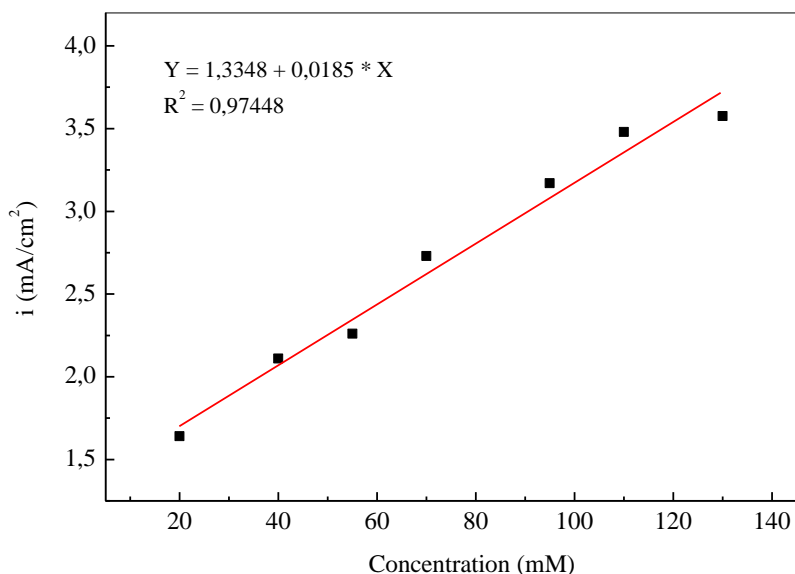


Figure III.17. Courbe de calibration déduite de la figure III.16 pour le dosage du formaldéhyde sur l'électrode Cu/EG.

Après analyse, une corrélation linéaire entre l'intensité de courant et la concentration de formaldéhyde est obtenue dans le domaine variant entre 20 et 130 mM. L'équation de régression correspondante est :

$$i_p = 1,3348 + 0,0185.C \quad (\text{Eq III.1})$$

Le pic de courant minimum est obtenu avec 10 mM, ceci représente la faible concentration qui a pu être détectée avec cette électrode. La limite de détection obtenue pour les fortes concentrations est de 150 mM.

III.3.5. Conclusion

L'étude exposée dans cette partie a montré la possibilité de fonctionnaliser la surface du verre époxy par un film microporeux de cuivre métallique en utilisant la technique de dépôt chimique. L'électrode ainsi élaborée a montré une activité électrocatalytique vis-à-vis de l'électrooxydation du formaldéhyde dans une gamme de concentration qui s'étend de 20 à 130 mM et avec une limite de détection de 10 mM.

Références

- [1] S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, F. Hu. *Microchimica Acta* 180 (2013) 15-32.
- [2] P. Rameshkumar, R. Ramaraj. *Journal of Applied Electrochemistry* 43 (2013) 1005-1010.
- [3] F. Luo, J. Yin, F. Gao, L. Wang, *Microchimica Acta* 165 (2009) 23-24.
- [4] S. Alpat, S. K. Alpat, Z. Dursun, A. Telefoncu, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 971-977.
- [5] P. Prabhu, R. S. Babu, S. S. Narayanan, *Journal of Solid State Electrochemistry* 18 (2014) 883-891.
- [6] N. Oudot Duée, Thèse de doctorat en Physique et Chimie des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie-Paris, (2014).
- [7] S. Fabiano, Thèse doctorat en Chimie-Biochimie, Université Claude Bernard-Lyon I, (2002).
- [8] F. Arslan, A. Yasar, E. Kilic. *Russian Journal of Electrochemistry* 42 (2006) 137-140.
- [9] K. Bo, L. Wei, L. Qiang, C. Lijuan, L. Xiaoying, Z. Jiheng. *Sensor Letters* 13 (2015) 267-272.
- [10] D. M. Porterfield. *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007) 1186-1196.
- [11] P. A. Prakash, U. Yogeswaran, S-M. Chen. *Sensors* 9 (2009) 1821-1844.
- [12] R. Ojani, J. B. Raoof, B. Norouzi. *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (2010) 621-631.
- [13] S. Ying, L. Chuanghua, W. Jia, M. Jun, C. Xiaoyan. *Sensor Letters* 11 (2013) 1945-1949.
- [14] Q. Wang, Y. Yun, J. Zheng. *Microchimica Acta* 167 (2009) 153-157.
- [15] B. B. Jiang, X. W. Wei, F. H. Wu, K. L. Wu, L. Chen, G. Z. Yuan, C. Dong, Y. Ye. *Microchimica Acta* 181 (2014) 1463-1470.
- [16] K. Zhang, N. Zhang, H. Cai, C. Wang. *Microchimica Acta* 176 (2012) 137-142.
- [17] F. Chekin, S. Bagheri, S. Bee Abd Hamid. *Russian Journal of Electrochemistry* 50 (2014) 1164-1169.
- [18] X. Qin, W. Lu, Y. Luo, G. Chang, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, X. Sun. *Electrochimica Acta* 74 (2012) 275-279.
- [19] A. Afraz, A. A. Rafati, A. Hajian. *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013) 2017-2025.
- [20] X. Qin, H. Wang, Z. Miao, J. Li, Q. Chen. *Talanta* 139 (2015) 56-61.

- [21] A. Ciszewski, G. Milczarek. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 469 (1999) 18-26.
- [22] J. Masud, M. T. Alam, T. Okajima, T. Ohsaka. *Chemistry Letters* 40 (2011) 252-254.
- [23] J-B. Raouf, R. Ojani, S. Abdi, S. R. Hosseini. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 2137-2146.
- [24] X-G. Zhang, Y. Murakami, K. Yahikozawa, Y. Takasu. *Electrochimica Acta* 41 (1996) 2595-2600.
- [25] A. Pavese, V. Solis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 301 (1991) 117-127.
- [26] A. Safavi, N. Maleki, F. Farjami, E. Farjami. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 626 (2009) 75-79.
- [27] M. Girardi, Thèse doctorat en Chimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie-Paris, (2016).

Chapitre IV :

Développement d'électrodes modifiées à base
de PPy contenant des particules de Pd

IV.1. Introduction

L'acide ascorbique, noté AA, est une biomolécule importante impliquée dans de nombreux processus physiologiques. C'est l'une des vitamines hydrosolubles essentielles, connue sous le nom de vitamine C, souvent présente ou ajoutée à une variété de produits agroalimentaires et de préparations pharmaceutiques en raison de ses propriétés antioxydantes et hydroxylantes. Ces dernières années, sa détermination sélective a fait l'objet de nombreuses recherches et différents types de capteurs chimiques et biochimiques ont été développés pour son dosage et ont prouvé leur efficacité pour cet objectif.

L'utilisation des polymères conducteurs dans les capteurs pour la détection de l'acide ascorbique en solution est un domaine en plein essor et un nombre important de travaux continuent d'être régulièrement publiés dans ce contexte [1]. Pour cette application, le film polymère est utilisé en tant que couche sensible de l'électrode. Il permet, via les groupements fonctionnels qu'il porte, d'établir des interactions spécifiques avec cette substance électroactive.

Parmi ces polymères conducteurs, le polypyrrole bénéficie d'un très grand intérêt en raison de ses caractéristiques électrochimiques uniques et sa bonne stabilité dans un large domaine de potentiel. Néanmoins, sa faible réactivité vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique limite sa sensibilité et le rend moins efficace. Dans ce cas, une fonctionnalisation par incorporation dans sa matrice de particules métalliques de métaux nobles, tels que le palladium, peut être judicieuse. Le présent chapitre décrit la réalisation et les performances d'une telle électrode.

IV.2. Electrodeposition du polypyrrole

L'élaboration par voie électrochimique des films de polypyrrole à la surface d'une électrode peut être effectuée selon les trois modes de dépôt décrits dans le Chapitre I, c'est-à-dire, en mode potentiodynamique, potentiostatique ou galvanostatique. Dans notre étude, l'électrodeposition du polypyrrole sur le substrat de silicium a été étudiée premièrement par la technique de voltammétrie cyclique pour montrer les étapes de nucléation et de croissance entraînant le processus d'électropolymérisation. Dans un second temps, différents films de polypyrrole sont préparés dans des conditions différentes en utilisant les trois modes d'élaboration ci-dessus. Les propriétés morphologiques et électrochimiques des films

obtenus ont ensuite été étudiées et comparées afin de définir les conditions optimales qui permettent l'obtention du dépôt le mieux adapté à notre étude.

IV.2.1. Comportement électrochimique du substrat en milieu organique

Avant de procéder à l'électrodéposition des films de polypyrrole, nous avons tout d'abord examiné la stabilité de notre solution de synthèse. Pour cela, nous avons enregistré un voltammogramme cyclique sur le substrat de silicium dans l'acétonitrile (CH_3CN) contenant 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) en balayant le potentiel entre -1,5 et 1,5 V à une vitesse de scan de 50 mV/s. La courbe obtenue (figure IV.1) montre l'absence des pics d'oxydation et de réduction dans tout le domaine de potentiel étudié indiquant un large domaine de stabilité de notre sel support et solvant.

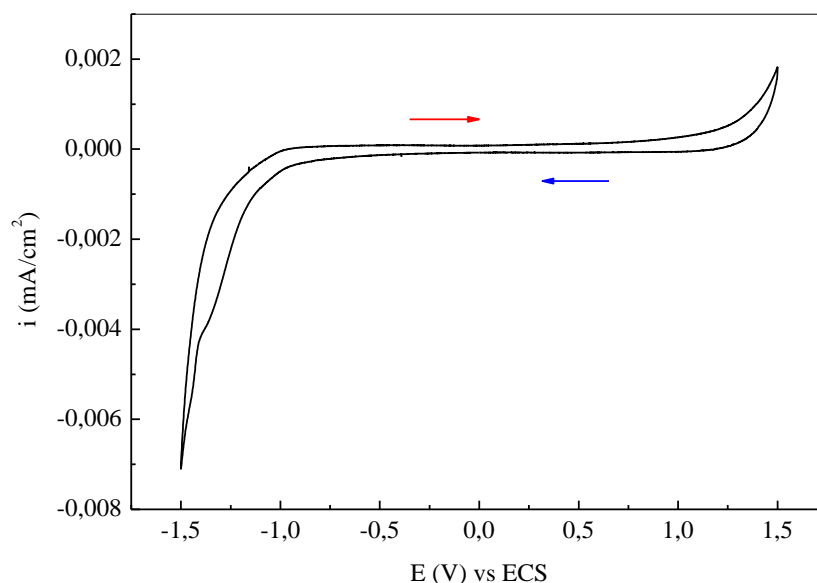


Figure IV.1. Courbe de voltammétrie cyclique enregistrée sur le substrat de silicium dans l'acétonitrile contenant 0,1 M TBAP. Vitesse de scan = 50 mV/s.

IV.2.2. Comportement électrochimique du monomère sur silicium

La figure IV.2 montre le comportement électrochimique du monomère pyrrole étudié par voltammétrie cyclique sur l'électrode de silicium dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de TBAP. Cette courbe est très intéressante dans la mesure où elle permet de déterminer les conditions électrochimiques d'électropolymérisation du monomère, telles que le potentiel d'oxydation, le courant à imposer et le domaine potentiodynamique.

Le voltammogramme obtenu présente une augmentation rapide et intense du courant anodique à partir de 0,6 V caractéristique de l'oxydation irréversible du monomère donnant lieu à la formation des premiers radicaux cations, et puis à la formation d'un polymère (le polypyrrole) fortement adsorbé sur la surface de l'électrode. Le croisement observé entre les branches anodique et cathodique indique, selon plusieurs auteurs [2, 3], la formation d'une nouvelle phase et est souvent attribué aux phénomènes de nucléation-croissance du polypyrrole. La vague de réduction observée vers -0,5 V durant le balayage retour correspond à la réduction du polymère formé.

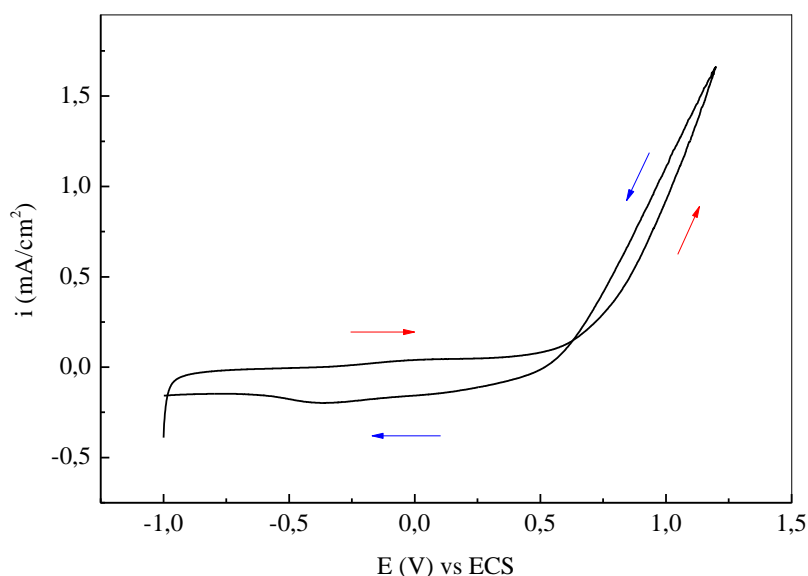


Figure IV.2. Courbe de voltammétrie cyclique enregistrée sur l'électrode de silicium dans l'acétonitrile contenant 0,1 M TBAP et 5 mM pyrrole. Vitesse de scan = 50 mV/s.

IV.2.3. Electropolymérisation du pyrrole par la méthode potentiodynamique

La figure IV.3(a) montre un voltammogramme cyclique enregistré sur silicium par balayage répétitifs du potentiel sur le domaine -1 et 1,2 V pendant 20 cycles continus. La vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Lors des balayages successifs, de nouvelles vagues d'oxydation et de réduction sont apparues à des potentiels légèrement plus cathodiques jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint (après 20 cycles). L'augmentation progressive des intensités d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de polypyrrole à la surface de l'électrode [4-6]. La modification de la surface de l'électrode par un film de polymère est confirmée par la

réponse électrochimique de l'électrode ainsi modifiée (figure IV.3(b)) qui présente un courant anodique caractéristique d'un polypyrrole électroactif après son transfert dans un électrolyte exempt de monomère.

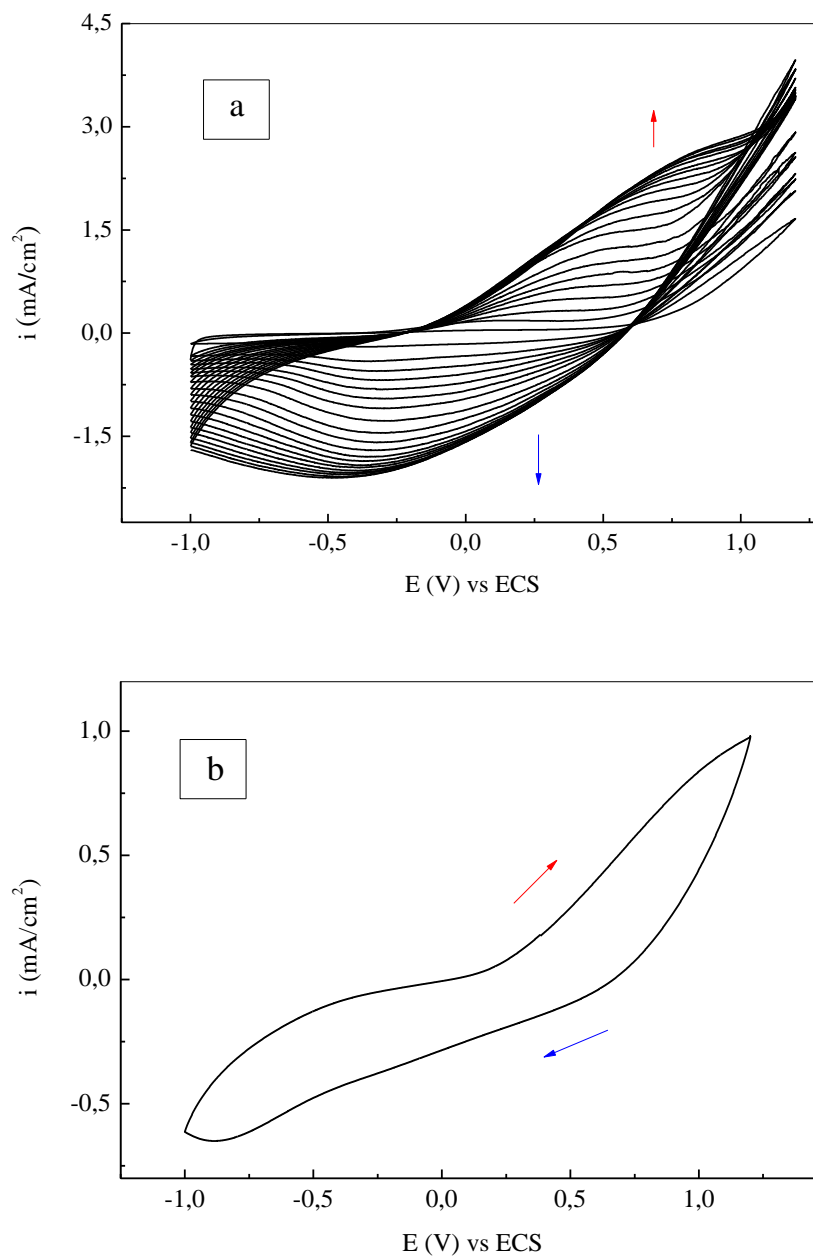


Figure IV.3. (a) Electropolymérisation sur silicium du monomère pyrrole par la méthode potentiodynamique dans l'acétonitrile et 0,1 M TBAP. (b) Après transfert de l'électrode PPy/Si dans l'acétonitrile et 0,1 M TBAP exempt de monomère. Vitesse de scan = 50 mV/s.

La figure IV.4 présente une image MEB du film de polypyrrole formé après 20 cycles successifs. On constate que la morphologie du film est caractérisée par une structure

globulaire avec la présence de quelques agrégats constitués de grains homogènes de tailles variant entre 1 et 3 μm . Cette structure, caractéristique d'un polymère volumique, a été également observée par d'autres auteurs [7, 8].

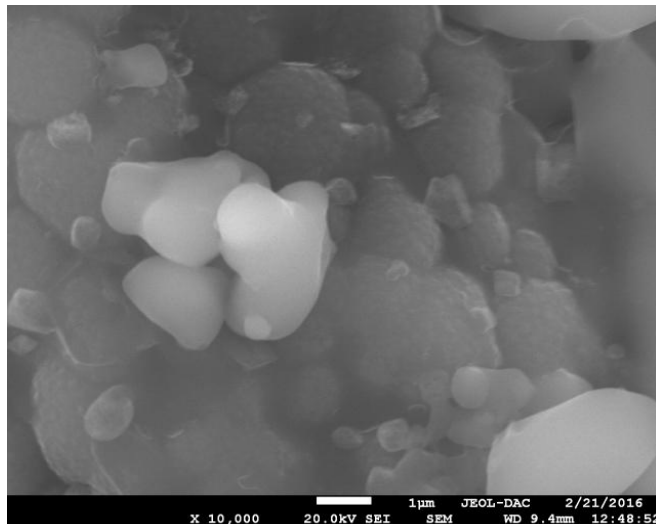


Figure IV.4. Image MEB du film de polypyrrole déposé sur silicium par la méthode potentiodynamique après 20 cycles successifs.

IV.2.4. Electropolymérisation du pyrrole par la méthode potentiostatique

La figure IV.5 présente les courbes $i = f(t)$ relatives à l'électropolymérisation du pyrrole sur silicium par la technique potentiostatique. Le potentiel appliqué à l'électrode de travail a été varié de façon à balayer tout le domaine d'oxydation du monomère pyrrole sur la surface du silicium. Les potentiels appliqués sont : 0,8, 0,9, 1 et 1,1 V. La durée d'électrodéposition est de 300 s.

On constate que les courbes obtenues ont toutes la même allure : après le phénomène de la charge de la double couche, la densité de courant augmente très rapidement et atteint une valeur maximale i_{max} au bout d'un temps très court ($t_{max} < 0,5$ s), ceci est attribué à la croissance d'une nouvelle phase et à l'augmentation du nombre de nucléis formés à la surface de l'électrode. Ensuite, la densité de courant décroît progressivement avec le temps vers un état stationnaire où elle reste inchangée. On note que la densité de courant i_{max} augmente avec le potentiel imposé ; ce résultat est en bon accord avec le voltammogramme de la figure IV.2. Dans ce processus de dépôt, on peut dire que le film de polypyrrole se dépose sur la surface du silicium pendant toute la durée de l'essai [9].

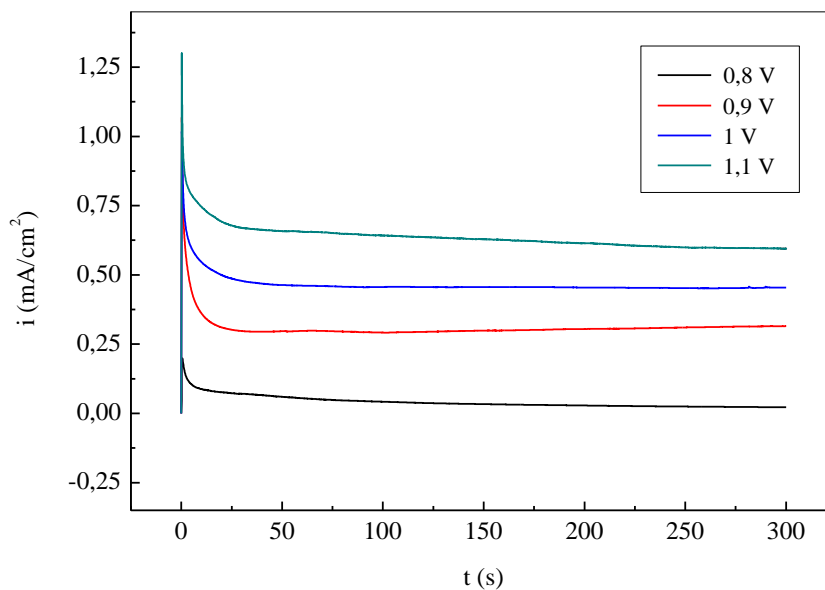


Figure IV.5. Electropolymérisation sur silicium du monomère pyrrole par la méthode potentiostatique dans l'acétonitrile et 0,1 M TBAP à différents potentiels imposés.

L'image MEB du film de polypyrrole déposé sur silicium en utilisant ce mode de polymérisation montre que la morphologie du film formé est caractérisée par une structure granulaire (figure IV.6) ; la taille des grains varie entre 1 et 3 μm .

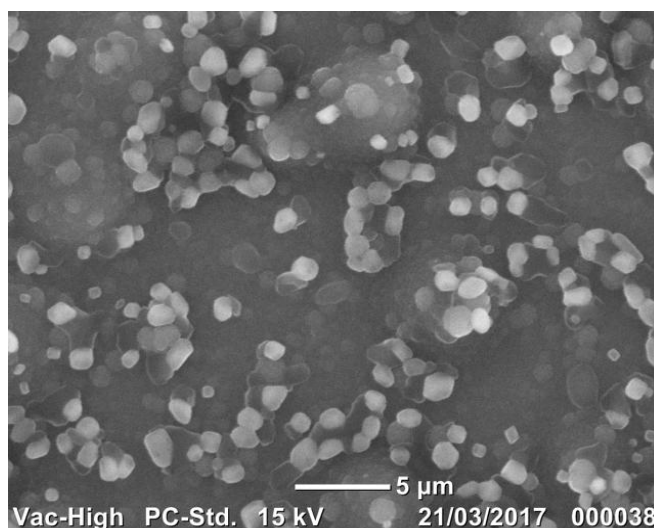


Figure IV.6. Image MEB du film de polypyrrole déposé sur silicium par la méthode potentiostatique. Potentiel imposé = 1 V.

IV.2.5. Electropolymérisation du pyrrole par la méthode galvanostatique

La figure IV.7 présente la courbe chronopotentiométrique relative à l'électropolymérisation du pyrrole par la méthode galvanostatique. L'intensité du courant appliqué est fixée à 0.3 mA/cm^2 et le temps d'électrodéposition est de 300 s.

La courbe enregistrée montre un processus en trois étapes : en première étape, le potentiel de l'électrode augmente très rapidement jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale. Cette augmentation de potentiel est attribuable à la charge de la double couche [10]. Une fois le potentiel atteint son maximum, c'est-à-dire le potentiel d'oxydation du monomère, la nucléation du polypyrrole débute sur l'électrode de travail. Ensuite, le potentiel décroît légèrement pour former enfin un plateau stable dû à un régime *pseudo-stationnaire* dans lequel l'électrodéposition du polypyrrole continue à se produire sur la surface de l'électrode [11, 12]. Les résultats indiquent aussi qu'il n'y a pas de temps d'induction révélant l'oxydation ou la dissolution du substrat [13].

A la fin de cet essai, on obtient un film noir de polypyrrole uniformément déposé sur toute la surface du silicium.

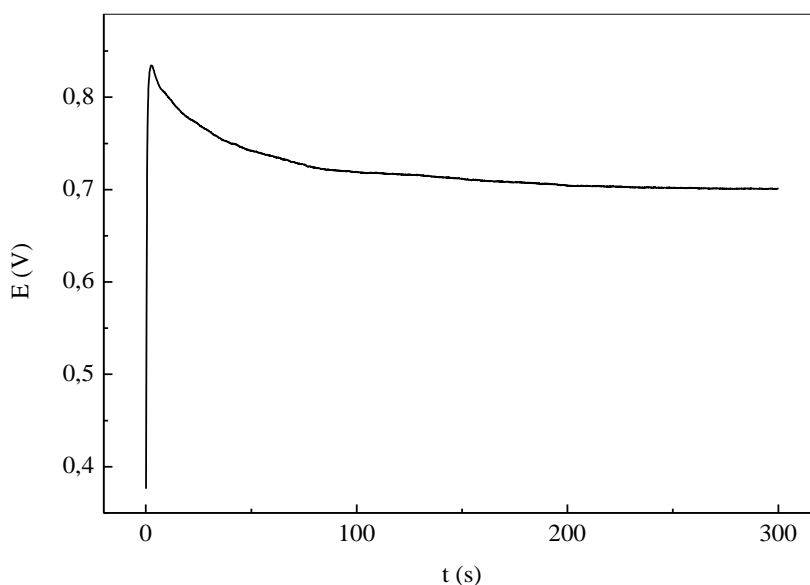


Figure IV.7. Electropolymérisation du pyrrole sur silicium par la méthode galvanostatique.

Intensité de courant appliqué = $0,3 \text{ mA/cm}^2$.

La figure IV.8 présente une image MEB du film de polypyrrole électrodéposé à la surface du silicium par la méthode galvanostatique.

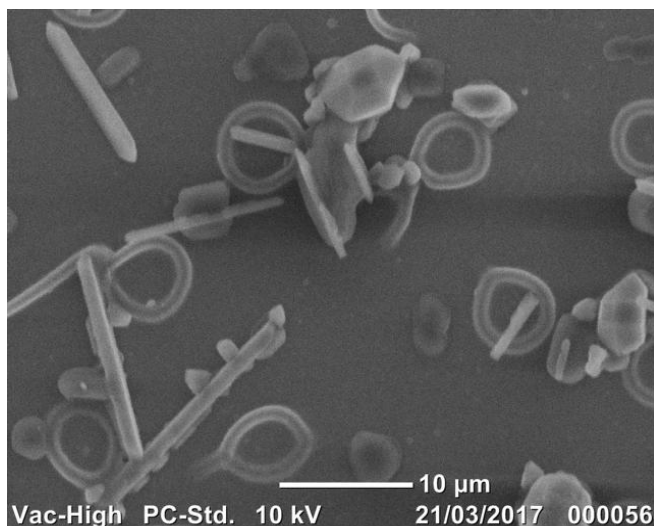


Figure IV.8. Image MEB du film de polypyrrole déposé sur silicium par la méthode galvanostatique.

On constate que la morphologie du film est caractérisée par une structure toroïdale (*doughnut-like structure*) formée de toroïdes homogènes distribuées sur toute la surface du dépôt. On constate également la présence de quelques agrégats hémisphériques ainsi que d'autres structures allongées qui ressemblent à des microtubes.

L'effet de l'épaisseur du polypyrrole électrodéposé en mode galvanostatique sur la morphologie du film a été étudié en variant la quantité de charge qui traverse l'électrode de travail. Les quantités de charge essayées sont : 50, 100 et 200 mC/cm², ce qui correspond respectivement aux épaisseurs du film de polypyrrole de 100, 200 et 400 nm.

Les images AFM des films obtenus (figures IV.9(a), (b) et (c)) montrent que lorsque la quantité de charge augmente, la morphologie du film devient plus dense et les toroïdes ainsi formées augmentent davantage en hauteur. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle certains auteurs [14-16] ont attribué cette structure à la formation de petits nucléis de polymère qui croissent les uns sur les autres en favorisant cette structure au lieu d'occuper d'autres sites du substrat. Selon la littérature [17, 18], cette microstructure peut servir favorablement de base pour l'incorporation de particules métalliques.

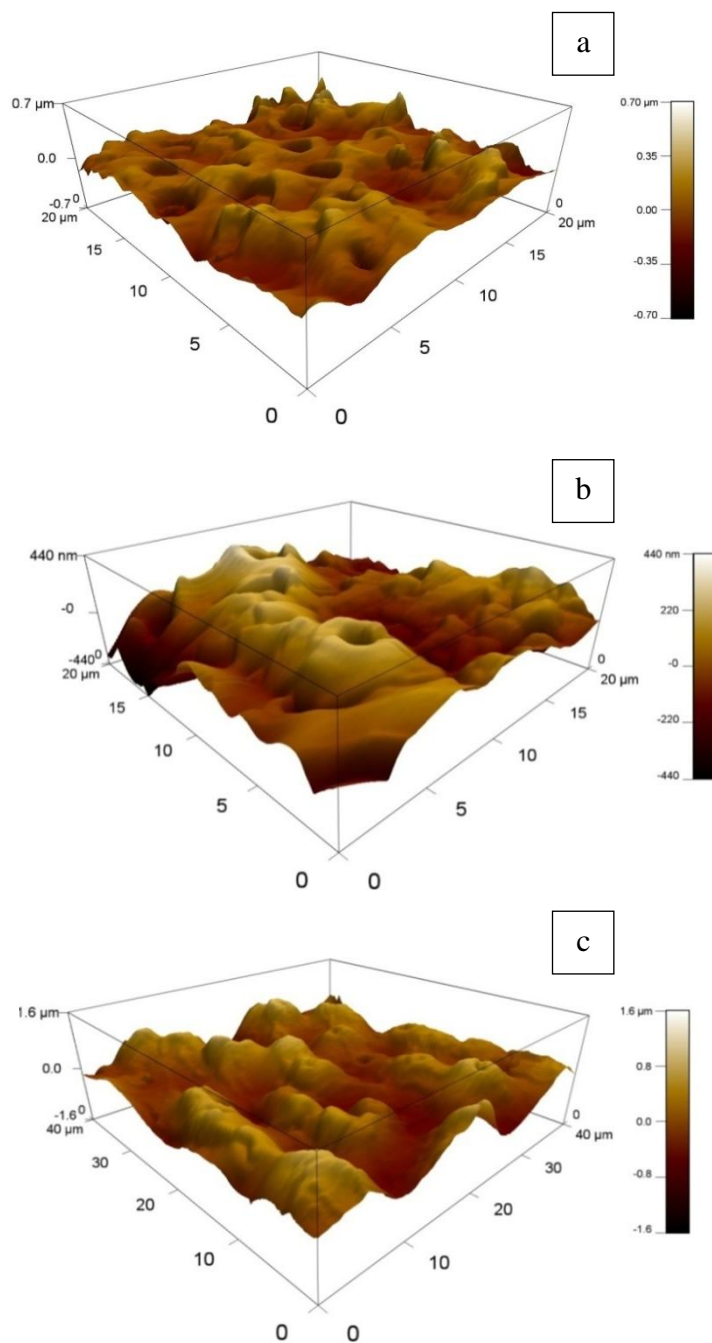


Figure IV.9. Images AFM du film de polypyrrole déposé sur silicium par la méthode galvanostatique. Quantités de charge : (a) 50 mC/cm^2 , (b) 100 mC/cm^2 et (c) 200 mC/cm^2 .

Par ailleurs, en comparant les morphologies des films de polypyrrole obtenus par les trois méthodes de synthèse, on note que la morphologie des films formés en modes potentiostatique et galvanostatique est relativement plus dense que celle obtenue par la méthode potentiodynamique. Ceci est attribué, selon certains auteurs [19], au fait qu'en opérant à intensité ou à potentiel constants, le potentiel d'oxydation du monomère sera atteint très rapidement, ce qui entraîne la formation du polypyrrole pendant toute la durée

d'électrodéposition, et par conséquent, un film compact et moins rugueux se forme sur toute la surface de l'électrode. Par contre, en mode potentiodynamique la formation du polypyrrole se fait uniquement dans l'intervalle de potentiel variant entre 0,8 et 1,2 V.

Dans la suite de notre travail, nous avons utilisé la méthode galvanostatique pour synthétiser nos dépôts de PPy qui vont ensuite utilisés pour élaborer les films composites Pd-PPy.

IV.3. Electrodeposition du palladium

L'insertion des particules de palladium dans les films de polypyrrole a été effectuée par électrodéposition en mode potentiostatique. Mais avant d'y procéder, il convient d'examiner la variation de conductivité du film de polypyrrole en fonction du potentiel. En effet, le polypyrrole est considéré comme semi-conducteur, et il s'ensuit que sa conductivité varie notablement avec son état redox [20], autrement dit, les variations de potentiel affectent sa conductivité.

La figure IV.10(a) montre les régions de potentiel qui correspondent aux conductivités élevée et faible du polypyrrole. En oxydation, lorsque le potentiel est balayé entre 0,3 et 1,2 V, l'électrode PPy/Si montre un signal de courant intense. Dans ce domaine de potentiel, le polypyrrole est fortement conducteur et chargé positivement. Par contre, en réduction, en balayant le potentiel entre -0,5 et -1,4 V, on constate un signal de courant moins intense, ceci indique une conductivité du polypyrrole relativement moins importante. D'autre part, sous l'action d'un potentiel suffisamment négatif, aucun courant significatif n'est enregistré à cause d'un accroissement de résistivité du polypyrrole. Dans ce domaine de potentiel, le polypyrrole est isolant et maintient un état neutre. Selon la littérature [21], les procédés d'oxydo-réduction du polypyrrole impliquent une modification de sa résistance et un échange d'ions : en réduction, les contre-ions anioniques sont expulsés hors du noyau du pyrrole, ce qui entraîne la perte de sa conductivité électrique. D'autre part, l'oxydation du polypyrrole s'accompagne de l'admission d'anions et la récupération de sa conductivité.

Pour sélectionner le potentiel d'électrodéposition du palladium, nous avons enregistré un voltammogramme cyclique sur l'électrode PPy/Si dans la solution contenant 0,01 M PdCl₂ et 1 M KCl. La gamme de potentiel choisie est comprise entre 0,8 et -1,8 V et la vitesse de scan est 20 mV/s. La courbe obtenue (figure IV.10(b)) montre une augmentation du courant cathodique sous forme d'un pic de réduction centré à environ -1,1 V associé à la nucléation des ions palladium sur la surface du polypyrrole, suivie d'une augmentation importante du

courant à partir de -1,5 V correspondant à la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH). Dans le scan inverse, on constate la présence de deux croisements entre les branches anodique et cathodique à -0,5 et -0,3 V, indiquant la formation d'une nouvelle phase.

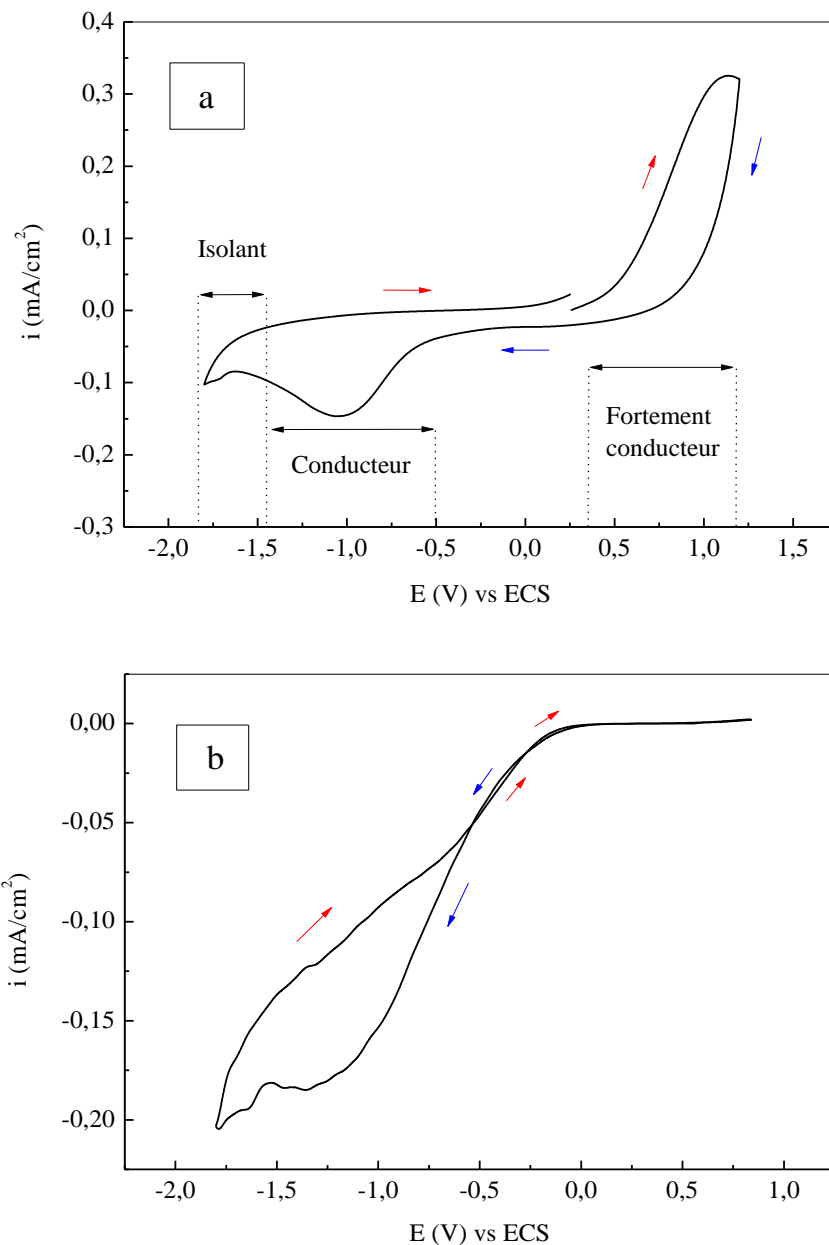


Figure IV.10. Voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode PPy/Si dans la solution contenant : (a) 0,1 M KCl et (b) 1 M KCl et 0,01 M PdCl₂. Vitesse de scan = 20 mV/s.

Sur la base de ce voltammogramme, nous avons choisi le potentiel de -1 V pour la déposition potentiostatique du palladium sur le polypyrrole. Ce potentiel correspond à l'intensité maximale du pic de réduction d'ions palladium, et ainsi au domaine de conductivité du polypyrrole.

La figure IV.11 montre la courbe courant-temps enregistrée sur l'électrode PPy/Si pour les premières 60 secondes du temps d'électrodéposition.

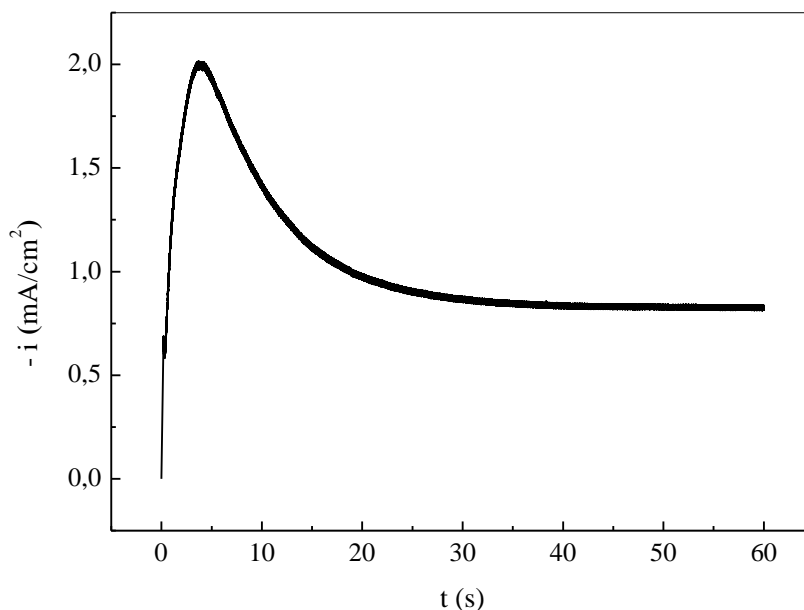


Figure IV.11. Electrodéposition du palladium par la méthode potentiostatique sur l'électrode PPy/Si dans la solution 1 M KCl et 0,01 M PdCl₂. Potentiel imposé = -1 V.

La courbe obtenue montre la présence de trois étapes, indiquant un mécanisme de nucléation-croissance. Après la charge de la double couche à l'interface électrode/électrolyte, la densité de courant augmente très rapidement et passe par une valeur maximale i_{\max} pendant un temps t_{\max} , ceci est relié à l'adsorption des ions palladium et la formation des premiers germes du dépôt à la surface de l'électrode [22]. Lorsque le temps augmente ($t > t_{\max}$), le courant décroît graduellement avec le temps en tendant vers un état stationnaire, ceci est dû à la croissance des germes de palladium ainsi formés. La décroissance du courant obéit au processus de diffusion linéaire décrit par l'équation de Cottrell (Eq IV.1) [23, 24].

$$i(t) = nFC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{Eq IV.1})$$

Où i est la densité de courant, D le coefficient de diffusion, C la concentration de la solution et nF la charge molaire transférée durant l'électrodéposition. Selon le modèle de Scharifker et Hills, ces caractéristiques sont en général en accord avec une nucléation tridimensionnelle (3D) suivie d'une croissance limitée par la diffusion [25, 26].

Afin de mettre en évidence le type de nucléation intervenant au cours de l'électrodéposition du palladium sur la surface de l'électrode PPy/Si, nous avons comparé le résultat précédent (figure IV.11) au modèle théorique développé par Scharifker et Hills correspondant au nucléation tridimensionnelle [27, 28]. Selon ce modèle, deux types de nucléation peuvent être distingués : instantanée, c'est-à-dire que tous les germes sont formés simultanément dès les premiers instants de dépôt, ou progressive, c'est-à-dire de nouveaux germes apparaissent progressivement tout au long de la déposition. La relation théorique entre le courant et le temps pour ces deux types de nucléation est donnée respectivement par les équations IV.2 et IV.3.

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1,9542\left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1,2546\frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2 \quad \text{(Eq IV.2)}$$

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1,2254\left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2,3367\frac{t^2}{t_{\max}^2}\right)\right]^2 \quad \text{(Eq IV.3)}$$

La figure IV.12 montre la courbe chronoampérométrique normalisée en utilisant $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) comparée aux courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée.

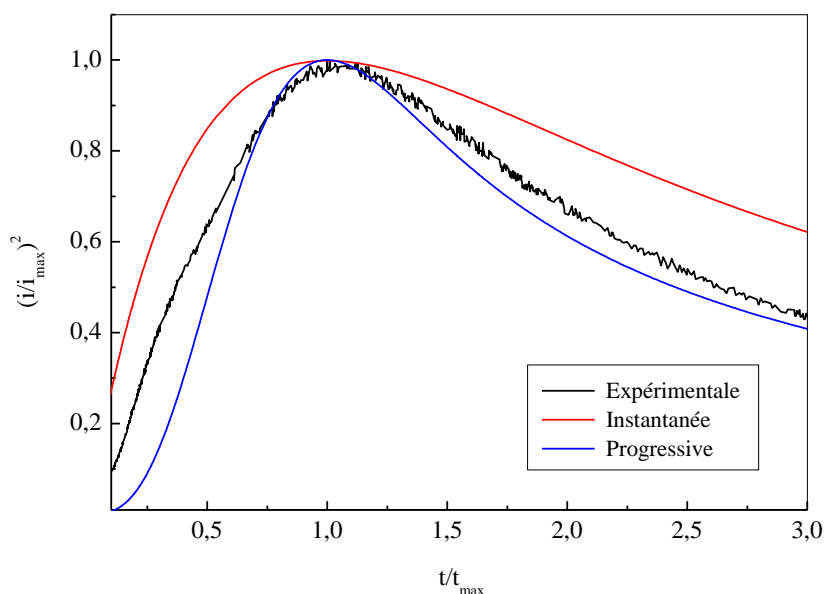
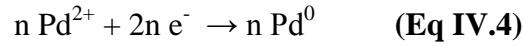


Figure IV.12. Courbe adimensionnelle, $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) , des données présentées dans la figure IV.11 comparée avec les courbes théoriques de nucléation 3D.

On constate que le tracé des données expérimentales obtenues lors de l'électrodéposition du palladium sur la surface du polypyrrole converge vers le modèle théorique d'une nucléation

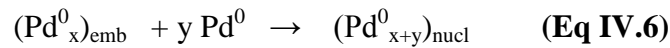


Les atomes métalliques, généralement insolubles, vont s'agréger en petits clusters, des embryons :

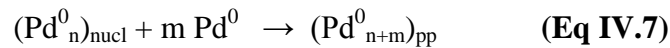


Seuls les embryons correspondant à un certain nombre d'atomes sont stables, les autres vont soit s'agréger pour donner un cluster stable, soit se dissocier. Il s'agit ici d'entités dynamiques qui se dissocient puis se recondensent et il n'y a donc pas de véritable séparation liquide/solide.

De plus en plus d'atomes métalliques sont présents dans le milieu, et dès qu'un embryon grossit suffisamment et atteint une certaine taille qu'on appelle « taille critique », il précipite sous la forme d'une particule solide :

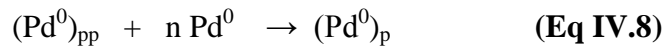


C'est l'étape de nucléation, qui est suivie par la croissance de ce nucléi. On obtient la particule primaire (pp), dont la taille, selon la littérature [29], est de l'ordre du nanomètre :



Cet état n'est pas stable, et les particules vont continuer à grossir grâce à deux mécanismes :

Dans le premier, la croissance peut continuer avec l'addition du métal qui vient de se réduire sur la particule primaire :



A priori, ce mécanisme est régi par la diffusion. Il est donc lent et mène en principe à des tailles de particules inférieures au micron.

Dans le deuxième mécanisme, les particules primaires peuvent s'agréger pour former des clusters plus gros :



Ce mécanisme permet une augmentation de taille plus rapide et les particules résultantes peuvent atteindre des tailles supérieures au micron. Bien entendu, rien n'empêche la coexistence des deux mécanismes.

IV.4. Détermination électrochimique de l'acide ascorbique

Le comportement électrochimique de l'électrode Pd-PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique est étudié par la technique de voltammétrie cyclique dans un tampon phosphaté (PBS). La variation du potentiel de l'électrode de travail est effectuée dans la gamme comprise entre -0,2 et 0,6 V. Certains paramètres expérimentaux qui peuvent influencer sur le comportement électrochimique de l'électrode sont examinés et adaptés pour assurer une bonne reproductibilité des mesures.

IV.4.1. Comportement de l'électrode Pd-PPy/Si en présence de l'acide ascorbique

La figure IV.14 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Pd-PPy/Si dans le tampon phosphaté 0,1 M en présence et en absence de l'acide ascorbique.

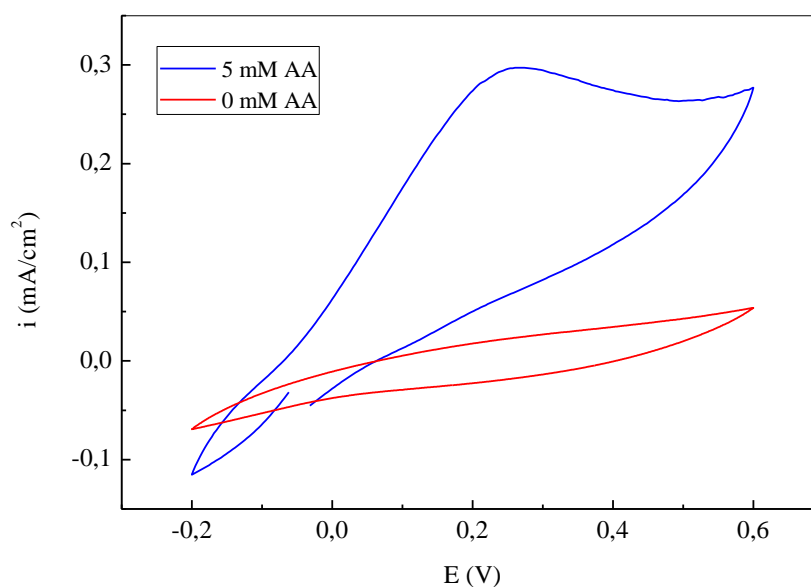


Figure IV.14. Courbe de voltammétrie cyclique enregistrée sur l'électrode Pd-PPy/Si dans le tampon phosphaté 0,1 M, pH 7,0 en présence et en absence de l'acide ascorbique.

En absence d'acide ascorbique, aucun pic de réduction ou d'oxydation n'est observé dans tout le domaine de potentiel balayé, ce qui signifie que l'électrolyte support PBS est stable dans la gamme de potentiel choisie et est donc approprié à notre étude électrochimique. Par contre, en présence de 5 mM d'acide ascorbique dans la solution, un pic intense d'oxydation est enregistré à environ 0,2 V. Ce pic est attribué à l'oxydation de l'acide ascorbique sur la surface de l'électrode Pd-PPy/Si.

Pour confirmer l'activité de l'électrode Pd-PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique, nous avons étudié le comportement électrochimique des électrodes : Si nu, PPy/Si, Pd/Si et Pd-PPy/Si dans le tampon phosphaté 0,1 M en présence de 3 mM d'acide ascorbique. La figure IV.15 montre les courbes de voltammétrie cyclique correspondantes.

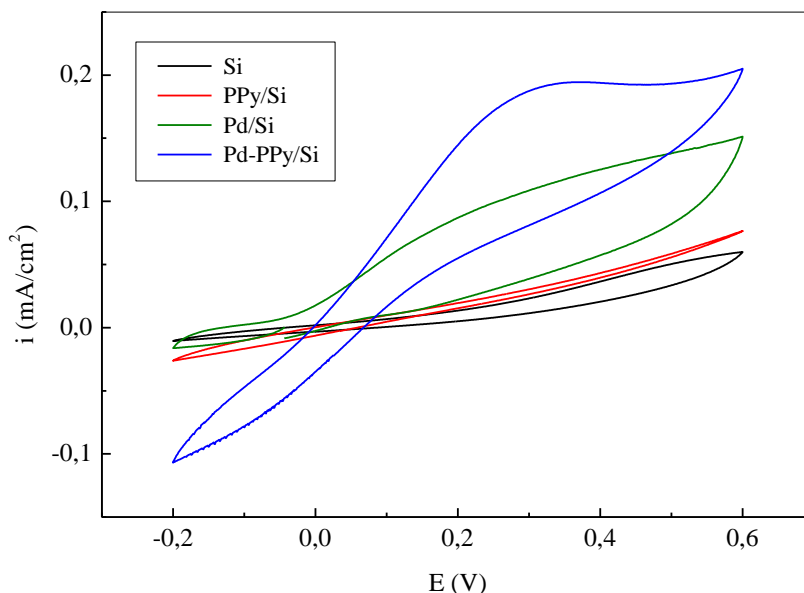


Figure IV.15. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur les électrodes : Si, PPy/Si, Pd/Si et Pd-PPy/Si dans le tampon phosphaté 0,1 M, pH 7,0 contenant 3 mM d'acide ascorbique.

Les courbes enregistrées sur les électrodes de Si et de Si modifié par un film de PPy ne montrent aucun pic d'oxydation dans tout le domaine de potentiel, ce qui révèle que ces électrodes ne possèdent aucune réactivité électrochimique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique. Le voltammogramme cyclique relatif à l'électrode Pd/Si, obtenue par électrodéposition directe du palladium sur la surface de silicium, montre une augmentation notable du courant anodique correspondant à l'oxydation de l'acide ascorbique. Sous les mêmes conditions, le voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode Pd-PPy/Si est caractérisé par un pic d'oxydation bien défini avec une densité de courant plus intense que celle obtenue sur l'électrode Pd/Si. Ce résultat indique que la déposition des particules de palladium sur le film de polypyrrole influe de manière significative sur l'activité électrocatalytique de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique. Ceci peut être relié à l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode qui résulte de la déposition du palladium sur la matrice polymérique sous forme de particules dispersées.

IV.4.2. Effet de l'électrolyte support

La concentration et le pH de l'électrolyte support sont des paramètres importants pour les techniques d'analyse, et possèdent une influence non négligeable sur la sensibilité de l'électrode. Afin d'optimiser l'effet de ces deux paramètres, nous avons examiné la réponse de l'électrode Pd-PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique dans différentes solutions du tampon phosphaté. Les concentrations en électrolyte support testées sont : 0,01 M, 0,05 M, 0,1 M et 0,2 M. Pour chacune de ces concentrations de l'électrolyte support, nous avons également testé trois valeurs du pH : 6, 7 et 8. Les résultats obtenus montrent que l'intensité du pic atteint sa valeur maximale pour un pH = 7 et quand la concentration de l'électrolyte support est de 0,1 M (figure IV.16). Ces conditions sont donc choisies dans la suite du travail.

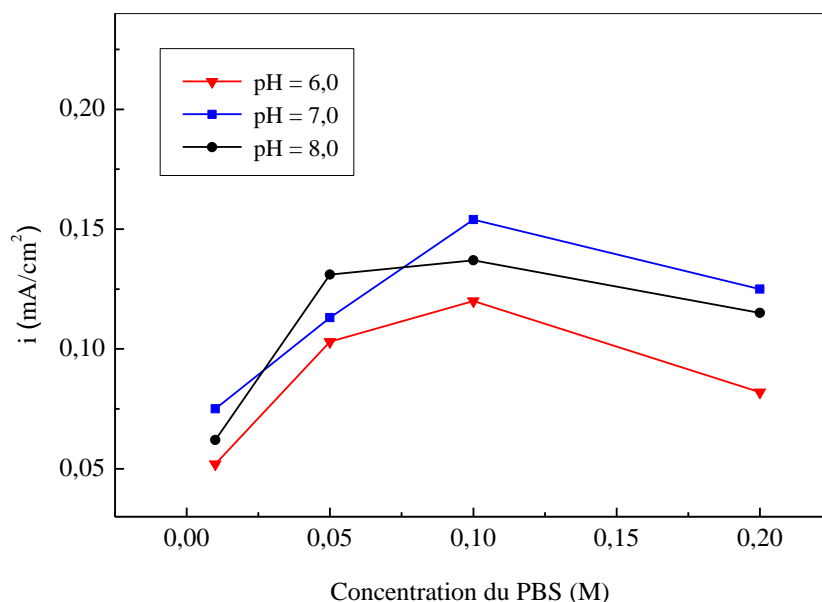


Figure IV.16. Effet de la concentration et du pH de l'électrolyte support sur l'intensité du pic d'oxydation de 3 mM d'acide ascorbique sur l'électrode Pd-PPy/Si.

IV.4.3. Influence du temps d'électrodéposition du palladium

L'influence du temps d'électrodéposition du palladium sur l'activité électrocatalytique de l'électrode Pd-PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique a été étudiée. La figure IV.17 montre les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées dans le tampon phosphaté 0,1 M contenant 3 mM d'acide ascorbique sur trois électrodes Pd-PPy/Si préparées à différents temps de déposition, à savoir 60, 120 et 180 s.

Sur la base de ces voltammogrammes, l'électrode qui est apparue la mieux adaptée pour l'oxydation de l'acide ascorbique est celle préparée avec un temps d'électrodéposition de 60 s pour laquelle la densité de courant d'oxydation est la plus importante. On constate également que l'activité de l'électrode diminue graduellement avec l'augmentation de la durée d'électrodéposition. Ceci est attribué par différents auteurs [30], à la diminution de la surface active de l'électrode au cours du temps d'électrodéposition.

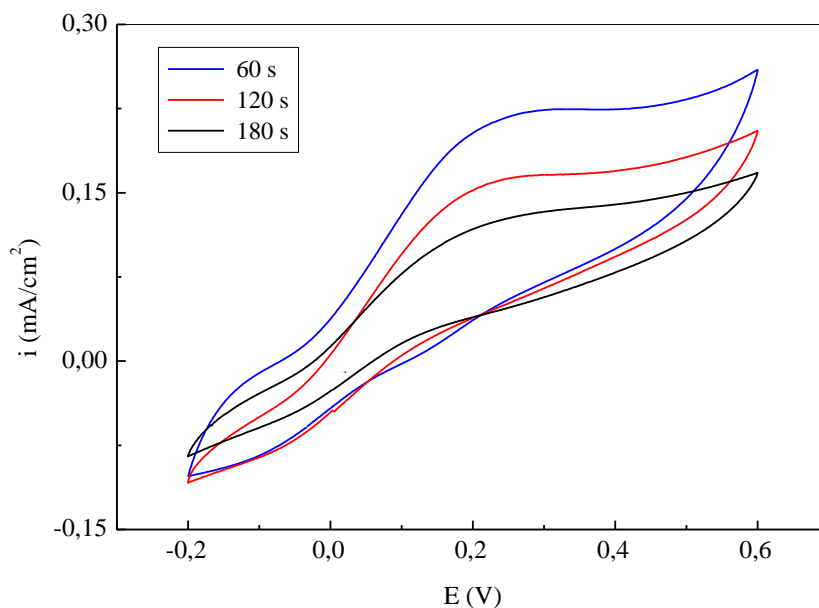


Figure IV.17. Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur trois électrodes Pd-PPy/Si préparées avec différentes durées d'électrodéposition du palladium : 60, 120 et 180 s.

Milieu : tampon phosphaté 0,1 M, pH 7,0 contenant 3 mM d'acide ascorbique.

Les images MEB présentées sur la figure IV.18, montrent que la taille et la dispersion des particules de palladium varient sensiblement en fonction de la durée d'électrodéposition. En effet, pour un temps d'électrodéposition de 60 s, on obtient des particules de palladium d'une taille moyenne autour de 0,5 et 2 μm dispersées individuellement et de manière homogène sur la surface du polymère, tandis que pour une durée de 120 s, on peut constater clairement que la quantité de palladium électrodéposé est relativement plus importante de sorte que les particules se superposent les unes sur les autres et commencent à s'agréger. La taille des particules ainsi formées est autour de 3 et 5 μm . En augmentant davantage le temps d'électrodéposition jusqu'à 180 s, on obtient des particules très agrégées avec des tailles plus grosses (plus de 7 μm).

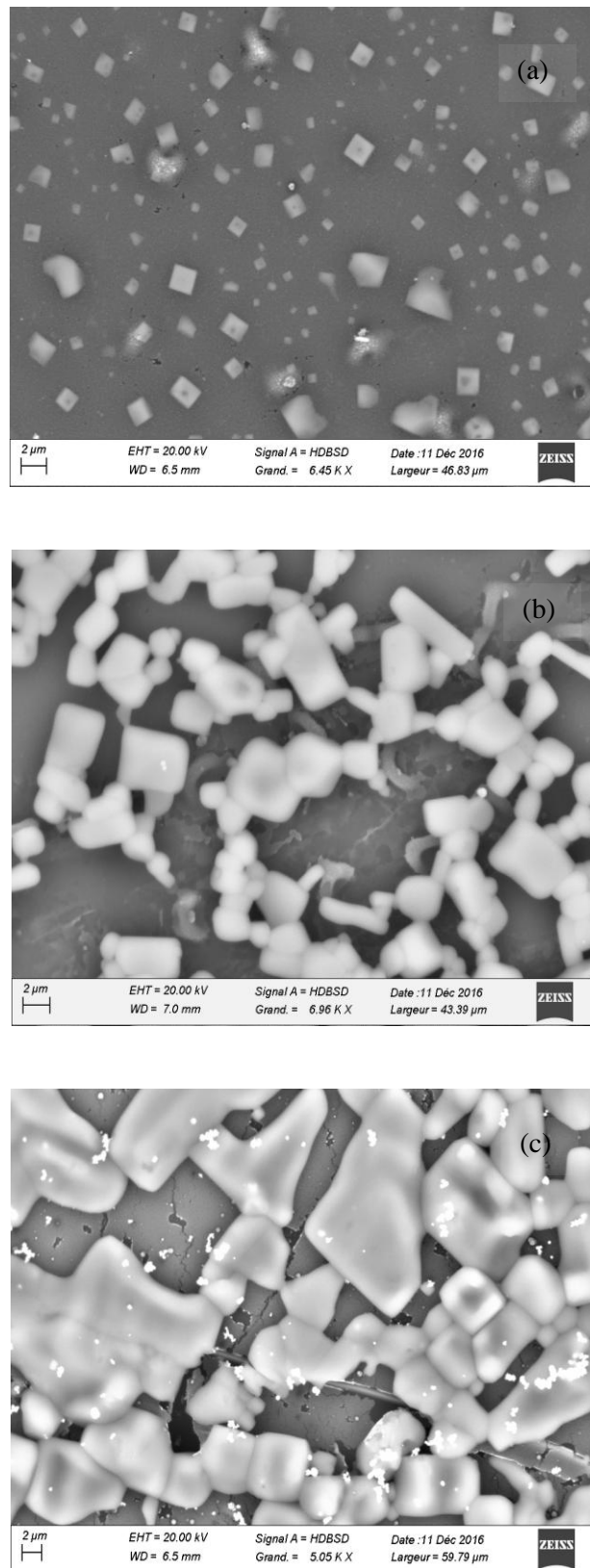


Figure IV.18. Images MEB des films de polypyrrole après incorporation du palladium à différentes durées d'électrodéposition : (a) 60 s, (b) 120 s et (c) 180 s.

L'analyse élémentaire de la composition chimique des films par EDX confirme l'augmentation du taux de palladium incorporé dans le polymère avec le temps d'électrodéposition. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.19.

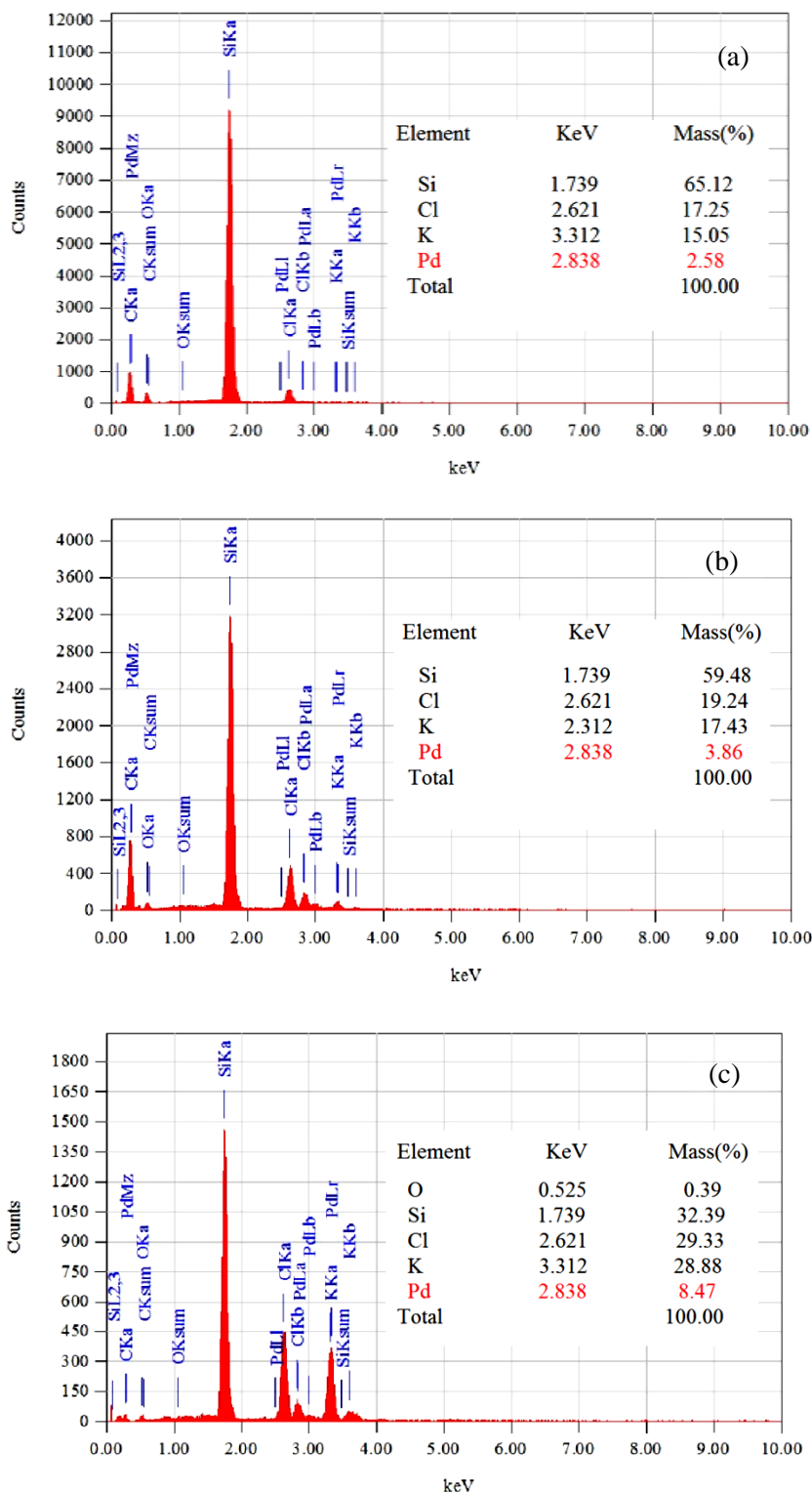


Figure IV.19. Spectres EDX des films de Pd-PPy élaborés à différentes durées d'électrodéposition : (a) 60 s, (b) 120 s et (c) 180 s.

D'autre part, l'observation par microscopie à force atomique des films (figures IV.20(a), (b) et (c)) montre qu'au fur et à mesure que le temps d'électrodéposition augmente, la répartition des particules de palladium devient relativement inhomogène sur la surface du polymère et les agrégats formés augmentent considérablement en taille. Ceci est dû probablement au fait que la déposition a lieu en priorité sur les particules de palladium déjà déposées. On peut penser dans ce cas qu'il y a moins de sites réactifs.

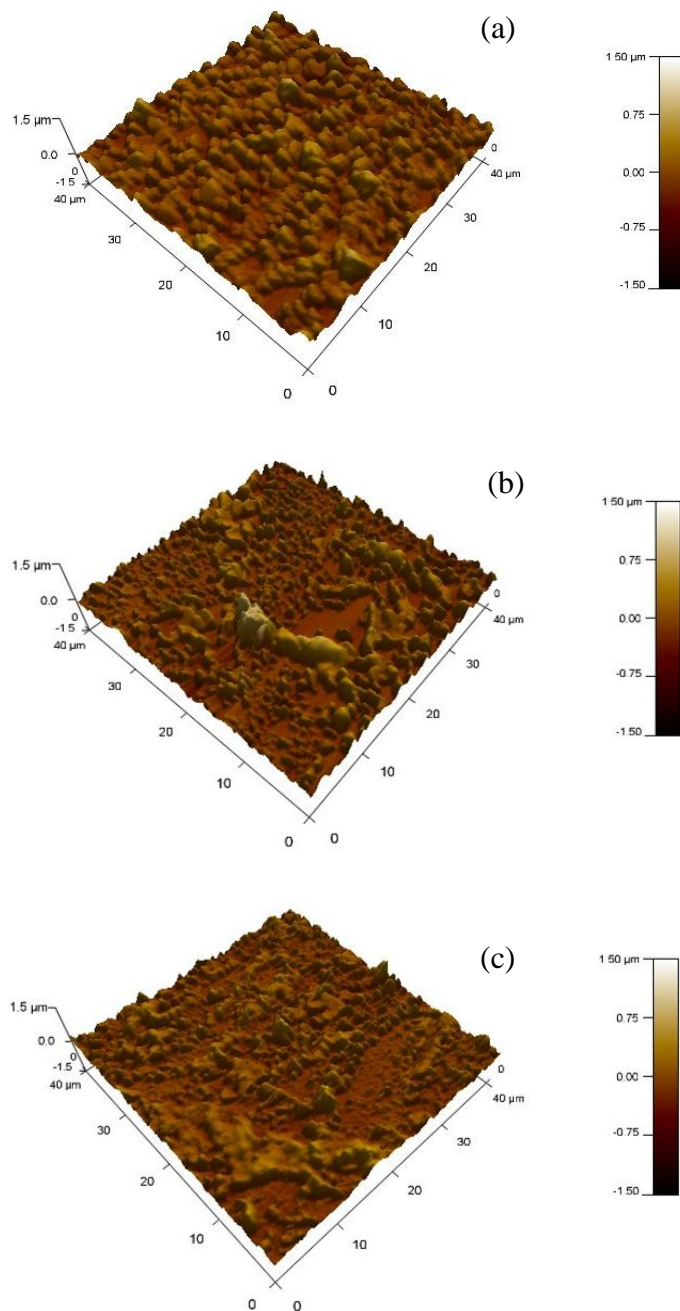


Figure IV.20. Images AFM des films de Pd-PPy élaborés à différentes durées d'électrodéposition : (a) 60 s, (b) 120 s et (c) 180 s.

IV.4.4. Influence de la vitesse de balayage de potentiel

La figure IV.21(a) montre les courbes de voltammétrie cyclique relatives à l'oxydation de l'acide ascorbique sur l'électrode Pd-PPy/Si avec différentes vitesses de balayage. En augmentant la vitesse de balayage, on constate que l'intensité du pic d'oxydation augmente avec un petit déplacement du potentiel d'oxydation vers des valeurs plus positives. La figure IV.21(b) montre le tracé du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de scan. On constate que l'augmentation de l'intensité du pic d'oxydation varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de scan, suggérant que la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique sur la surface de l'électrode Pd-PPy/Si est contrôlée par un régime de diffusion.

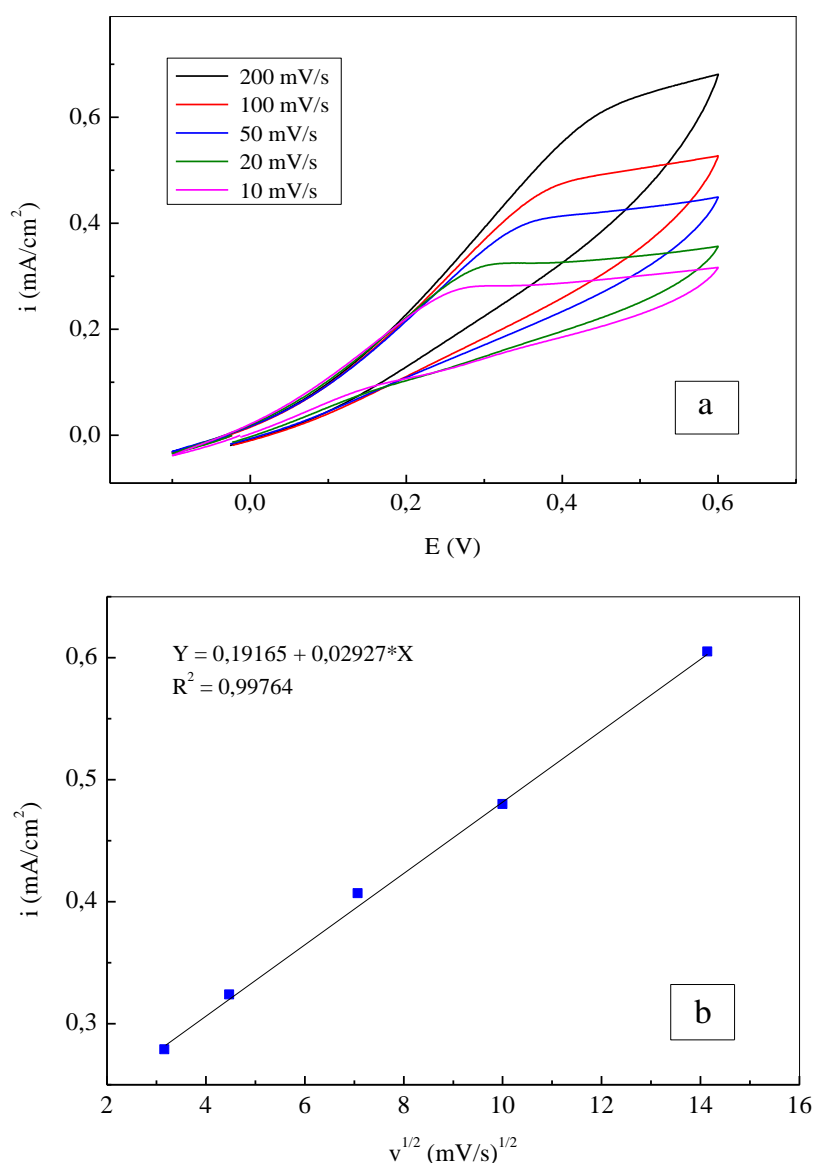


Figure IV.21. (a) Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur l'électrode Pd-PPy/Si à différentes vitesses de scan (v) dans le tampon phosphaté contenant l'acide ascorbique. (b) Variation de l'intensité du pic d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction de \sqrt{v} .

IV.4.5. Réponse du capteur et courbe de calibration

La figure IV.22(a) montre les voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Pd-PPy/Si dans le tampon phosphaté en présence de différentes concentrations d'acide ascorbique. La vitesse de balayage de potentiel est 50 mV/s. On constate que l'intensité du pic d'oxydation augmente graduellement avec l'augmentation progressive de la concentration de l'acide ascorbique. Ceci indique un processus d'oxydation électrocatalytique typique. La courbe de calibration correspondante est présentée dans la figure IV.22(b).

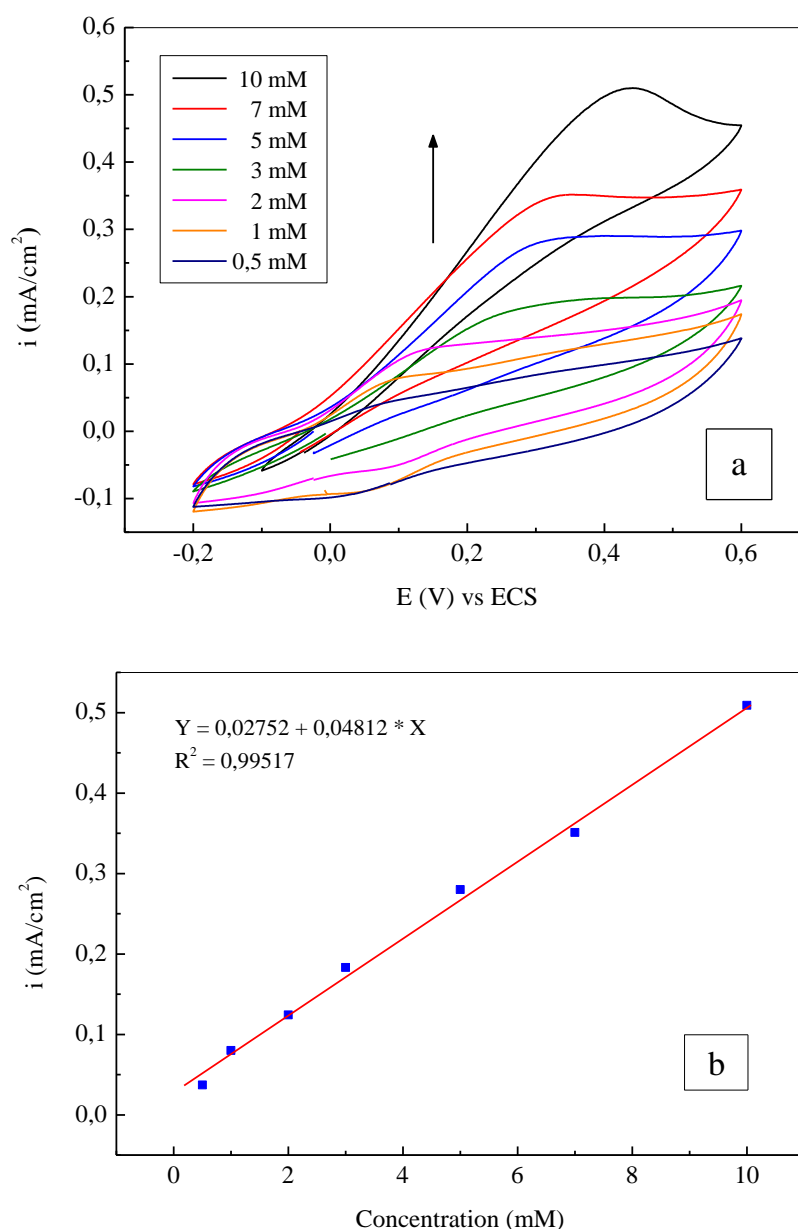


Figure IV.22. (a) Variation de la réponse de l'électrode Pd-PPy/Si suite à l'injection progressive de différentes concentrations d'acide ascorbique dans le tampon phosphaté 0,1 M. (b) Courbe de calibration de la réponse du capteur.

Le capteur a une réponse linéaire dans la gamme de concentration en acide ascorbique variant entre 0,5 et 10 mM avec une limite de détection de 0,2 mM. La sensibilité de ce capteur est approximativement de 48,12 $\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \text{mM})$.

Comme le montre le tableau IV.2, les performances analytiques de notre capteur sont comparables avec celles obtenues dans d'autres travaux récents reportés pour la détection de l'acide ascorbique.

Tableau IV.2. Comparaison des performances analytiques du capteur Pd-PPy/Si avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination de l'acide ascorbique.

Matériau d'électrode	Limite de détection (mM)	Sensibilité ($\mu\text{A}/\text{cm}^2\text{mM}$)	Domaine de linéarité (mM)	Réfs
Carbon-supported nickel nanoparticles modified electrode (Ni/C/GCE)	0,005	36.2	0.02-2.4	[31]
Graphene-multiwall carbon nanotube-gold nanocluster composites modified electrode (GP-MWCNT-AuNC)	0,04	28.1	0,12-1.701	[32]
Electrochemically reduced graphene oxide modified electrode (ERGO/GCE)	0,3	5,39	0,5-2	[33]
Graphene flowers modified carbon fiber electrode (GEF/CFE)	0,0247	5,9	0,045-1,489	[34]
Exfoliated graphite paper electrode (e-FGPE)	0,002	8	0,02-0,4	[35]
Palladium nanoparticle/graphene/chitosan/glassy carbon electrode (PdNPs/GR/CS GCE)	0,02	13,11	0,1-4	[36]
Pyrolysed photoresist film electrode/graphene nano-sheets (PPF/GNS)	0,12	18,5	0,4-6	[37]
Poly(acid chrome blue K) modified glassy carbon electrode (poly-ACBK/GCE)	0,01	13,7	0,05-1	[38]
Pd-PPy/Si	0,2	48,12	0,5-10	Ce travail

IV.4.6. Reproductibilité de la réponse du capteur

La reproductibilité de la réponse de l'électrode Pd-PPy/Si a été examinée sur la même électrode et sur trois électrodes différentes préparées séparément. Pour cinq essais répétitifs sur la même électrode, la déviation standard relative de la réponse en courant pour 5 mM d'acide ascorbique est d'environ 2 %. La déviation relative standard sur trois électrodes est estimée à 3,5 % pour la même concentration en acide ascorbique. Ces résultats indiquent une bonne reproductibilité de la réponse du capteur.

IV.4.7. Réponse du capteur en présence d'interférents

L'effet de certains analytes qui peuvent interférer avec la réponse du capteur vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique, tels que l'acide urique (UA), le glucose (Glc), le KCl et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), a été étudié. Pour cela, nous avons utilisé la technique de chronoampérométrie en imposant un potentiel anodique de 0,2 V sur l'électrode Pd-PPy/Si dans la solution tampon phosphaté 0,1 M, pH 7,0 dans laquelle nous avons, ensuite, injecté successivement des concentrations égales des interférents essayés. Le potentiel 0,2 V correspond au potentiel d'oxydation de l'acide ascorbique sur l'électrode Pd-PPy/Si. La figure IV.23 présente la courbe $i = f(t)$ obtenue.

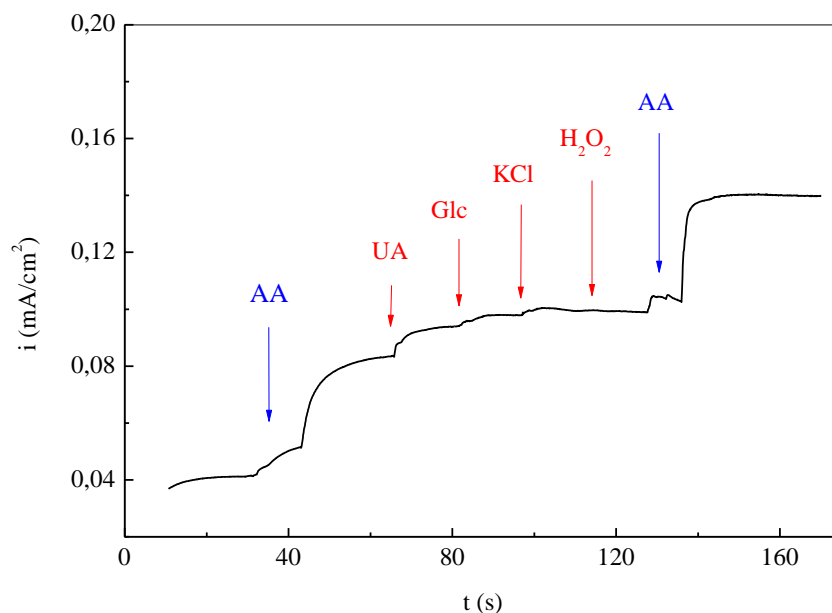


Figure IV.23. Réponse ampérométrique de l'électrode Pd-PPy/Si dans le tampon phosphaté 0,1 M, pH 7,0 suite aux injections successives des analytes : AA, UA, Glc, KCl et H_2O_2 .

D'après cette figure, on peut constater que le glucose, le peroxyde d'hydrogène et le KCl ne manifestent aucune réponse électrochimique au potentiel imposé, et que l'acide urique provoque une réponse faible dont le rapport en courant par rapport à celle de l'acide ascorbique est estimé à 9,76 %. Il faut tout de même préciser que la présence de ces interférents n'affecte pas la réponse de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique. Ce résultat montre que l'électrode Pd-PPy/Si a une bonne sélectivité pour la détection de l'acide ascorbique.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'intérêt d'une procédure électrochimique simple basée sur la déposition de films minces de polypyrrole fonctionnalisés par une dispersion de particules de palladium pour l'élaboration d'un capteur voltammétrique permettant la détection de l'acide ascorbique.

Les résultats de notre étude montrent que le film composite Pd-PPy pouvait, dans certaines conditions, posséder une meilleure activité électrocatalytique et donner au capteur résultant des performances analytiques plus intéressantes que dans le cas d'une couche de PPy seule.

Les observations par MEB des dépôts synthétisés ont montré que la quantité et la taille des particules de palladium incorporées dans le film polymère pouvaient être modulées par le temps d'électrodéposition. Il a donc été possible de corréler structure et comportement électrochimique du dépôt pour parvenir aux meilleurs résultats électrocatalytiques.

Le capteur proposé permet le dosage de l'acide ascorbique dans une gamme de concentrations qui s'étend de 0,5 à 10 mM et avec une limite de détection de 0,2 mM.

Références

- [1] B. Adhikari, S. Majumdar. *Progress in Polymer Science* 29 (2004) 699-766.
- [2] L-Z. Fan, J. Maier. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 937-940.
- [3] M. Zhou, J. Heinze. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 1733-1748.
- [4] U. Abaci, H. Y. Guney, U. Kadiroglu. *Electrochimica Acta* 96 (2013) 214-224.
- [5] R. Paisal, R. Martínez, J. Padilla, A. J. F. Romero. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 6345-6351.

- [6] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet. *Synthetic Metals* 158 (2008) 453-461.
- [7] T. Patoisa, B. Lakard, S. Monneya, X. Roizardb, P. Fieveta. *Synthetic Metals* 161 (2011) 2498-2505.
- [8] N. C. T. Martins, T. Moura e Silva, M. F. Montemor, J. C. S. Fernandes, M. G. S. Ferreira. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4754-4763.
- [9] Y. C. Liu, B. J. Hwang, W. J. Jian, R. Santhanam. *Thin Solid Films* 374 (2000) 85-91.
- [10] N. Sheng, M. Ueda, T. Ohtsuka. *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 328-334.
- [11] X. Li, I. Zhitomirsky, *Journal of Power Sources* 221 (2013) 49-56.
- [12] I. Fernández, M. Trueba, C. A. Núñez, J. Rieumont. *Revista CENIC Ciencias Químicas* 33 (2002) 121-125.
- [13] R. Ma, K. N. Sask, C. Shi, J. L. Brash, I. Zhitomirsky. *Materials Letters* 65 (2011) 681-684.
- [14] E. Garfias-Garcia, M. Romero-Romo, M.T. Ramirez-Silva, J. Morales, M. Palomar-Pardave. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 613 (2008) 67-79.
- [15] V. Ratautaite, A. Ramanaviciene, Y. Oztekin, J. Voronovic, Z. Balevicius, L. Mikoliunaite, A. Ramanavicius. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 418 (2013) 16-21.
- [16] I. Chikouche, Thèse de doctorat en Electrochimie des Matériaux, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2015).
- [17] I. L. Lehr, S. B. Saidman. *Corrosion Science* 49 (2007) 2210-2225.
- [18] I.L. Lehr, S.B. Saidman. *Portugaliae Electrochimica Acta* 32 (2014) 281-293.
- [19] I. Chikouche, A. Sahari, A. Zouaoui. *Surface Review and Letters* 21 (2014) 1450082-1450090.
- [20] R. M. Penner, L. S. Van Dyke, C. R. Martin. *Solid State Ionics* 32/33 (1989) 553-566.
- [21] R. Ansari, *E-J of Chem.*, 3 (2006) 186-201.
- [22] A. Hamam, D. Oukil, A. Dib, H. Hammache, L. Makhoulfi, B. Saidani. *Surface Review and Letters* 22 (2015) 1550065-1550076.
- [23] J. A. Bard, M. Stratmann. *Encyclopedia of Electrochemistry, Interfacial Kinetics and Mass transport, Volume 2*, Wiley, (2003).
- [24] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, UK, 309 (2001).
- [25] A. Sahari, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia. *Surface Review and Letters* 15 (2008) 717-725.

- [26] J. Y. Lee, T. C. Tan. *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 1402-1408.
- [27] B. Scharifker, G. Hills. *Electrochimica Acta* 28 (1983) 879-889.
- [28] B. Scharifker, J. Mostany. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 177 (1984) 13-23.
- [29] A. Desforges, Thèse de doctorat en Physico-chimie de la Matière Condensée, Université Bordeaux 1, (2004).
- [30] A. Mourato, J. F. Cabrita, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, L. M. Abrantes. *Catalysis Today* 158 (2010) 2-11.
- [31] W. He, Y. Ding, W. Zhang, L. Ji, X. Zhang, F. Yang. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 775 (2016) 205-211.
- [32] X. Liu, S. Wei, S. Chen, D. Yuan, W. Zhang. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 173 (2014) 1717-1726.
- [33] L. Yang, D. Liu, J Huang, T. You. *Sensors and Actuators B* 193 (2014) 166-172.
- [34] J. Du, R. Yue, F. Ren, Z. Yao, F. Jiang, P. Yang, Y. Du. *Biosensors and Bioelectronics* 53 (2014) 220-224.
- [35] W. Cai, T. Lai, H. Du, J. Ye. *Sensors and Actuators B* 193 (2014) 492-500.
- [36] X. Wang, M. Wu, W. Tang, Y. Zhu, L. Wang, Q. Wang, P. He, Y. Fang. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 695 (2013) 10-16.
- [37] G. P. Keeley, A. O'Neill, N. McEvoy, N. Peltekis, J. N. Coleman, G. S. Duesberg. *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 7864-7869.
- [38] R. Zhang, G-D. Jin, D. Chen, X-Y. Hu. *Sensors and Actuators B* 138 (2009) 174-181.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était l'élaboration de nouveaux capteurs électrochimiques sensibles et sélectifs pour la détection du peroxyde d'hydrogène, du formaldéhyde et de l'acide ascorbique.

En particulier, nous nous sommes attachés à développer une approche globale couplant électrochimie et procédés de modification d'électrodes afin d'optimiser les propriétés électrocatalytiques des nouveaux matériaux synthétisés.

Au cours de ce travail, nous avons mis au point deux techniques expérimentales de dépôt de films minces, à savoir la technique de dépôt par bain chimique et l'électrodéposition.

Une première partie de ce travail a été réalisée sur la synthèse et l'étude des propriétés de deux types d'électrodes modifiées, notées Ag/EG et Cu/EG, obtenues respectivement par dépôt chimique de films métalliques d'argent et de cuivre sur un substrat non-conducteur de verre époxy. Pour ce faire, nous avons adopté un protocole opératoire en trois étapes : un prétraitement de conditionnement de surface du substrat, suivi d'une étape de sensibilisation ou de pré-catalyse dans le chlorure stanneux ou dans une solution colloïdale étain/palladium, et enfin la déposition du film métallique à partir d'un bain chimique contenant le précurseur du métal à déposer et un agent réducteur approprié. L'électrode Ag/EG a été utilisée pour la détection du peroxyde d'hydrogène en milieu tampon phosphaté. Quant à l'électrode Cu/EG, son activité électrocatalytique a été examinée vis-à-vis de l'électrooxydation du formaldéhyde.

Nous avons démontré que cette technique de dépôt permettait la formation de films métalliques bien adhérents au substrat et possédant des caractéristiques électrochimiques intéressantes. D'autre part, les paramètres de dépôt les plus influents, en l'occurrence, la composition du bain chimique et le temps de dépôt ont été étudiés de manière à maîtriser son influence sur les propriétés électrocatalytiques des électrodes, ainsi pour assurer une bonne reproductibilité des mesures. Cette étude a montré que l'activité électrocatalytique de ces électrodes est notablement influée par la morphologie des films métalliques déposés.

Dans la deuxième partie de ce travail, la technique d'électrodéposition a été utilisée pour l'élaboration d'électrodes modifiées, notées Pd-PPy/Si, par incorporation de microparticules de palladium dans des films de polypyrrole. Ceci a été fait en deux étapes séparées : en

premier lieu, le polypyrrole a été déposé sur silicium par électropolymérisation du monomère pyrrole en milieu acétonitrile en utilisant trois modes de synthèse différents : potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique. En second lieu, les particules de palladium ont été insérées dans le film polymère par électroréduction potentiostatique d'ions palladium en milieu aqueux. Cette démarche a montré la faisabilité de l'électrodéposition pour synthétiser des films composites caractérisés par une dispersion homogène des particules métalliques sur la surface du polymère. Elle a également permis de contrôler la quantité et la taille des particules de palladium insérées dans le film de polypyrrole en variant le temps de déposition, et donc de contrôler l'activité électrocatalytique du matériau final. La concentration en palladium a pu être ainsi variée de 2,58 à 8,47%.

L'électrode élaborée a été utilisée pour la détection voltammétrique de l'acide ascorbique dans le tampon phosphaté 0,1 M, pH 7,0.

La caractérisation morphologique par MEB et AFM des films de polypyrrole a montré que leur microstructure dépend principalement des conditions d'électrosynthèse, dont notamment le mode d'électropolymérisation. D'autre part, l'étude de la morphologie des films composites Pd-PPy en fonction de la durée de déposition a montré qu'après dépôt de 60 s, les particules métalliques incorporées sont considérablement plus petites et dispersées individuellement sur toute la surface du polymère, alors que l'agrégation des particules de palladium se produit pendant de plus longues périodes de déposition, ce qui conduit à l'élargissement de la taille des particules, et donc à la réduction de l'activité électrocatalytique de l'électrode. Ceci est en bon accord avec la littérature.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse ont montré que les capteurs proposés répondent bien aux critères d'une analyse performante :

- Des limites de détection comparables à celles trouvées dans la littérature ;
- Appareillage simple et mise en œuvre facile ;
- Coût faible : substrats en plastique ou de silicium, et une très faible consommation de produits ;
- Bonne sélectivité ;
- Reproductibilité : des déviations relatives standards calculées au cours des analyses faites ne dépassent généralement pas 5 %.

En perspective, nous envisageons d'approfondir l'étude de l'influence de l'état de surface et des propriétés physicochimiques des matériaux sur les cinétiques électrochimiques des réactions mises en jeu.

D'autre part, nos recherches sont en cours pour développer un capteur ampérométrique en utilisant le protocole opératoire décrit dans le chapitre IV pour la détection simultanée des acides ascorbique et urique, en utilisant la technique de voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV).

Pour améliorer encore la sensibilité des électrodes Pd-PPy/Si, on pourrait adopter une nouvelle stratégie pour fonctionnaliser les films de polypyrrole. Dans ce sens, on peut notamment penser à la technique d'imprégnation-réduction permettant la déposition de nanoparticules métalliques ; ou encore à l'électrodéposition en une seule étape à partir d'une solution aqueuse contenant à la fois le monomère et le précurseur métallique parce qu'elle offre la possibilité d'incorporer les particules métalliques au sein de la matrice polymérique. La conductivité du matériau final devrait dans ce cas être augmentée, ce qui influencerait l'activité électrocatalytique de l'électrode et pourrait éventuellement permettre d'améliorer sa sélectivité et sa sensibilité.