



**HAL**  
open science

# Fabrication de biocathodes flexibles pour biopiles enzymatiques implantables par procédés d'impression

Awatef Laaroussi

► **To cite this version:**

Awatef Laaroussi. Fabrication de biocathodes flexibles pour biopiles enzymatiques implantables par procédés d'impression. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI014 . tel-01332750

**HAL Id: tel-01332750**

**<https://theses.hal.science/tel-01332750>**

Submitted on 16 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **THÈSE**

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Ingénierie-matériaux mécanique énergétique  
environnement procédés production**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Awatef LAAROUSSI** »

Thèse dirigée par « **Naceur BELGACEM** » et  
codirigée par « **Nadège REVERDY-BRUAS** »

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

## **Fabrication de biocathodes flexibles pour biopiles enzymatiques implantables par procédés d'impression**

Thèse soutenue publiquement le « **13 avril 2016** »,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Philippe CINQUIN**

Professeur, Faculté de Médecine-UJF Grenoble, Président

**Madame Latifa BERGAOUI**

Professeur, INSAT Tunisie, Rapporteur

**Madame Roberta BONGIOVANNI**

Professeur, Polytechnique de Turin, Rapporteur

**Madame Sophie TINGRY**

Chargée de recherche, Institut Européen des membranes, Examineur

**Monsieur Naceur BELGACEM**

Professeur, INP Grenoble, Membre

**Madame Nadège REVERDY-BRUAS**

Docteur, INP Grenoble, Membre

**Monsieur Didier CHAUSSY**

Professeur, INP Grenoble, Membre





## **THÈSE**

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Ingénierie-matériaux mécanique énergétique  
environnement procédés production**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Awatef LAAROUSSI**

Thèse dirigée par **Naceur BELGACEM** et  
codirigée par **Nadège REVERDY-BRUAS**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

## **Fabrication de biocathodes flexibles pour biopiles enzymatiques implantables par procédés d'impression**

Thèse soutenue publiquement le **13 avril 2016**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Philippe CINQUIN**

Professeur, Faculté de Médecine-UJF Grenoble, Président

**Madame Latifa BERGAOUI**

Professeur, INSAT Tunisie, Rapporteur

**Madame Roberta BONGIOVANNI**

Professeur, Polytechnique de Turin, Rapporteur

**Madame Sophie TINGRY**

Chargée de recherche, Institut Européen des membranes, Examineur

**Monsieur Naceur BELGACEM**

Professeur, INP Grenoble, Membre

**Madame Nadège REVERDY-BRUAS**

Docteur, INP Grenoble, Membre

**Monsieur Didier CHAUSSY**

Professeur, INP Grenoble, Membre





## ***Remerciements***

C'est avec beaucoup d'émotions que je rédige ces lignes qui clôturent le chapitre « thèse » dans ma vie...

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire du génie de procédés papetiers que je tiens à remercier ses deux directeurs consécutifs : Evelyne Mauret et Didier Chaussy pour m'avoir accueilli dans le laboratoire. J'aimerais associer à ces remerciements tout le personnel administratif et technique de cette institution pour leur aide et leur gentillesse.

### **Mes remerciements s'adressent :**

Aux membres du Jury pour avoir accordé de leur temps à la lecture, à la critique et à l'amélioration de mon travail. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Philippe Cinquin pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury, ainsi qu'à Latifa BERGUAOUI (ta présence m'a fait énormément plaisir), Roberta Bongiovanni et Sophie Tingry d'avoir accepté de rapporter et d'examiner ce travail et pour avoir apposé leurs regards d'expertes sur mes travaux.

A mon directeur de thèse, Naceur BELGACEM, et à mes co-encadrants de thèse, Nadège REVERDY-BRUAS et Didier CHAUSSY, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de façon autonome. Naceur, merci pour m'avoir fait confiance en m'attribuant ce travail de recherche et pour m'avoir laissé suffisamment de liberté lors de ces travaux tout en me distillant de précieux conseils. Didier, ta disponibilité/réactivité sans faille et tes nombreux conseils m'ont permis de toujours avancer efficacement. Nadège, j'aimerais te remercier pour toutes les discussions scientifiques que l'on a pu avoir et pour les réunions dans la bonne humeur.

A l'ensemble des partenaires du projet IBFC pour m'avoir apporté leurs expériences, leur aide et leurs sympathies pendant nos échanges.

A ceux qui m'ont entouré, accueilli et qui m'ont permis de travailler avec le sourire : Anne-Marie, Stéphane Vernac, Cécile, David, Franc, Névin, Bertine, Raphaël Passas, Chu et Charlotte.... Aux doctorants et post-doctorants : Clairou, Raphaël B., Besma, Guillaume, Fanny, Karim, Wafa, Kenza, Elsa C..... Et beaucoup d'autres

*A à mes amis et partenaires de bureau :*

Elsa, Jennifer : pour votre très grande gentillesse, votre aide à chaque fois que j'avais une question, pour être les meilleures tatie que loulou puisse avoir. J'avoue que supporter une jeune maman qui raconte tous les jours les exploits de son loulou mérite beaucoup de reconnaissance....

Hallouma : pour ta grande gentillesse aussi, pour m'avoir accompagné ces 13 dernières années de ma vie, m'avoir fait de délicieuses pâtisseries rien que pour moi, pour notre « caaaaffééééé » de tous les jours sans lequel on était perdues....

LOLO (Lorenzo), FLAFLA (Flavien), Sudha et toutes les personnes qui étaient de passage dans notre bureau : pour tout ce qu'on a pu partager, pour les rigolades et les chansons (surtout flavien) ses rires qui du coup égayaient la journée,

*Et pour finir !!!*

A ma famille : Papa, maman je vous remercie pour votre amour et soutien indéfectible malgré la distance. J'espère que j'ai pu vous rendre fière. Merci aussi à mes frères (Ali, Maher et Zamou) et mes sœurs Afef et Houda pour votre amour et votre soutien. Je vous aime !!! Une grande pensée aussi à ma belle-famille et surtout à toutou qui a tout partagé avec moi. J'ai tellement de la chance de t'avoir dans ma vie.

Mes derniers remerciements vont à mes deux hommes : Mehdi et Malek !! Merci pour votre amour, votre patience et soutien !!! Vous êtes le grand rayon de soleil qui égaie mes journées !! Je vous aime plus que tout au monde.

<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>4</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>5</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART</b>	<b>15</b>
<b>I. Biopiles à combustibles</b>	<b>16</b>
I.1 Introduction et historique	16
I.2 Définition et principe	18
I.3 Différents types de biopiles à combustibles	20
I.3.1 <i>Les biopiles microbiennes</i>	20
I.3.2 <i>Les biopiles à mitochondrie</i>	21
I.3.3 <i>Les biopiles enzymatiques</i>	22
I.3.4 <i>Les biopiles hybrides</i>	25
I.3.5 <i>Les piles bio-inspirées ou biomimétiques</i>	26
I.4 Les applications des biopiles	26
I.4.1 <i>Domaine médical : alimentation de dispositifs implantables</i>	26
I.4.2 <i>Robotique</i>	27
I.4.3 <i>Pour des dispositifs portables</i>	27
I.4.4 <i>Transport de combustibles</i>	28
<b>II. Les biopiles enzymatiques à glucose/O<sub>2</sub></b>	<b>28</b>
II.1 Principe et définition	28
II.2 Les systèmes enzymatiques et l'immobilisation des enzymes	29
II.2.1 <i>Immobilisation par adsorption</i>	29
II.2.2 <i>Immobilisation par liaison covalente</i>	30
II.2.3 <i>Immobilisation par réticulation</i>	31
II.2.4 <i>Immobilisation par encapsulation</i>	32
II.3 Transfert électronique : transfert direct et transfert via un médiateur	32
<b>III- Composante d'une biopile à glucose/O<sub>2</sub> imprimée</b>	<b>35</b>
III.1 Matière conductrice : Nanotubes de carbone	35
III.1.1 <i>Généralités et structure</i>	35
III.1.2 <i>Synthèse</i>	39
III.1.3 <i>Propriétés des nanotubes de carbone</i>	42
III.1.3.1 Propriétés mécaniques	42
III.1.3.2 Propriétés électriques	42
III.1.4 <i>Mises en suspension des CNTs</i>	43
III.2 Catalyseur : Enzymes	49
III.2.1 <i>La laccase</i>	50
III.2.2 <i>La bilirubine oxydase (BOx)</i>	51
III.3 Oxydant/combustible	51
III.3.1 <i>Oxydant : Oxygène</i>	51
III.3.2 <i>Combustibles : Glucose</i>	52
III.4 Substrat : Gas Diffusion Layers (GDLs)	53
III.4.1 <i>Structure d'une GDL</i>	54
III.4.2 <i>Propriétés des GDLs</i>	55
<b>IV. Biopiles implantables fabriquées par procédés de dépôt</b>	<b>57</b>
IV.1 Jet d'encre	58
IV.2 Sérigraphie	60

IV.3 Dépôts par spray	62
IV.4 Dépôts par flexographie	66
IV.5 Dépôts par héliogravure	69
IV.6 Dépôts par filtration	70
IV.7 Récapitulatif sur les différentes techniques de dépôt	71
<b>V. Conclusion, enjeux et problématique</b>	<b>73</b>
<b>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES</b>	<b>75</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>76</b>
<b>II. Matériaux</b>	<b>76</b>
II.1 Encres	76
II.2 Substrat : Gas Diffusion Layers	78
<b>III. Protocoles expérimentaux</b>	<b>78</b>
III.1 Formulation des suspensions	78
III.2 Dosage de l'activité enzymatique	79
<b>IV. Caractérisation des suspensions</b>	<b>80</b>
IV.1 Analyse par UV-Visible	80
IV.2 Comportement rhéologique	81
IV.3 Microscopie à force atomique	83
<b>V. Procédés de dépôt</b>	<b>84</b>
V.1 Filmographe	84
V.2 Dépôt par filtration	84
V.3 Héliogravure/ flexographie	85
V.4 Spray	86
<b>VI. Caractérisation des substrats bruts et imprimés</b>	<b>88</b>
VI.1 Observation en Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	88
VI.2 Rugosité ou Topographie de surface 3D sans contact	88
VI.3 Mouillabilité de surface	89
VI.4 Epaisseur / masse	91
VI.5 Mesures des caractéristiques physiques des GDLs	92
VI.5.1 La rugosité Bendsten	92
VI.5.2 La perméabilité	93
VI.6 Mesure de la densité optique	93
VI.7 Caractérisation électrochimique	94
VI.7.1 Immobilisation non-covalente des laccases	94
VI.7.2 Mesures électrochimiques	94
<b>CHAPITRE III: FORMULATION ET CARACTERISATION DES DISPERSIONS A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE</b>	<b>97</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>98</b>
<b>II. Dispersion des nanotubes de carbone</b>	<b>99</b>
II.1 Spectre UV-vis des suspensions MWCNTs-SDS et MWCNTs/T80	101
II.2 Effet du surfactant sur le processus de dispersion des MWCNTs	105
II.3 Dispersion des MWCNTs à des concentrations élevées	112
II.4 Stabilité colloïdale de MWCNTs en suspension	114
II.5 Observations microscopiques de la dispersion des CNTs	115

<b>III. Etude du comportement rhéologique des suspensions</b>	<b>117</b>
III.1 Comportement rhéologique des suspensions à base de CNTs	117
III.2 Effet de la durée du traitement aux d'ultrasons sur la viscosité	120
III.3 Effet de la concentration en MWCNTs sur la viscosité	124
<b>IV. Cinétiques enzymatiques</b>	<b>125</b>
<b>V. Conclusion du chapitre</b>	<b>127</b>
<b>CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATERIAUX</b>	<b>129</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>130</b>
<b>II. Caractérisation du substrat brut : Gas Diffusion Layers</b>	<b>130</b>
II.1. Caractérisation des différentes GDLs	131
II.2 Stabilité dimensionnelle des GDLs	132
II.2.1 Variations dimensionnelles des GDLs imprimées	132
II.2.2 Contraintes physiques appliquées par le système d'impression	133
II.3 Interactions liquide/solide	134
II.4 Estimation de l'énergie de surface	136
II.5 Affinité des GDLs avec l'encre	138
II.6 Conclusion	139
<b>III. Dépôt de couches actives par différentes techniques</b>	<b>140</b>
III.1 Dépôt de couches actives par filtration	140
III.2 Dépôt de couches actives par flexographie	143
III.3 Dépôt de couches actives par spray ultrasonique	144
III.3.1 Optimisation des paramètres de dépôt par spray	144
III.3.2 Caractérisation morphologique des films	145
III.3.3 Investigations optiques	150
III.3.3.2 Effet du nombre de couches déposées sur la valeur de densité optique	152
III.4 Impression des couches actives par héliogravure	154
III.4.1 Optimisation des paramètres d'impression	154
III.4.2 Investigations optiques : effet du nombre de couches sur la valeur de DO	157
<b>IV. Caractérisation électrochimique de la biocathode enzymatique</b>	<b>159</b>
IV.1 Caractérisation électrochimiques des électrodes élaborées par filtration	160
IV.2 Caractérisation électrochimiques des électrodes élaborées par flexographie	163
IV.3 Caractérisation électrochimiques des électrodes élaborées par spray	163
VI.4 Caractérisation électrochimiques des électrodes élaborées par héliogravure	168
<b>V. Conclusion du chapitre</b>	<b>172</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>179</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>185</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Récapitulatifs des piles à combustibles existantes et quelques caractéristiques de celles-ci [3] .....	17
<b>Tableau 2</b> : Récapitulatif des trois principales techniques de synthèse de CNTs.....	41
<b>Tableau 3</b> : Propriétés expérimentales et théoriques des nanotubes de carbone [94], [95].....	43
<b>Tableau 4</b> : Oxydants et enzymes utilisés dans les biopiles enzymatiques [27].....	52
<b>Tableau 5</b> : Enzymes utilisées avec le glucose dans les biopiles enzymatiques [27].....	53
<b>Tableau 6</b> : Principales caractéristiques des processus d'impression pour applications classiques [173] [195] .....	71
<b>Tableau 7</b> : Principaux avantages et inconvénients des processus d'impression pour des applications classiques.....	73
<b>Tableau 8</b> : Propriétés physiques des différentes GDLs utilisées (données fabricants).....	78
<b>Tableau 9</b> : Résolution de l'Alicona pour les mesures de rugosité en fonction de l'objectif choisi ....	89
<b>Tableau 10</b> : Énergie délivrée nécessaire à la dispersion de 1g de CNTs à différentes concentrations, le rapport en masse (MWCNTs/T80) = (4/3).....	113
<b>Tableau 11</b> : Valeurs de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement correspondant à chaque concentration en surfactant.....	124
<b>Tableau 12</b> : Caractéristiques des différents types de GDLs utilisées.....	131
<b>Tableau 13</b> : Principales propriétés de texture des différentes GDLs.....	131
<b>Tableau 14</b> : Caractérisation de la rugosité des différentes GDLs par Alicona .....	132
<b>Tableau 15</b> : Epaisseur, longueur et largeur des différentes GDLs initiales et après 3 et 6 passages à travers la zone de pincement effectuée à une force d'impression de 400 N.....	134
<b>Tableau 16</b> : Tension de surface et contributions polaires et dispersives des liquides utilisés lors de la mesure d'énergie de surface .....	135
<b>Tableau 17</b> : Angles de contact apparent moyen de liquides sur des échantillons GDL.....	136
<b>Tableau 18</b> : Composantes de tension de surface des différentes GDLs .....	137
<b>Tableau 19</b> : Tests de dépôts par filtration : Film qui se décolle après séchage.....	141
<b>Tableau 20</b> : Récapitulatif des dépôts par spray avec une suspension à 0,5 % en CNTs(a) 5 (b) 40 (c) 60 et (d) 150 couches déposées .....	147
<b>Tableau 21</b> : Topographie en 3D en fonction du nombre de couche d'une GDL FI2C6/ encre à 1 % .....	151
<b>Tableau 22</b> : Epaisseur des films imprimés par héliogravure en fonction de la force d'impression et de nombre de passages (GDL-GI2C6).....	157
<b>Tableau 23</b> : Résultats des tests de dépôts avec les différentes techniques.....	172

## Liste des figures

Figure 1 : Nombre d'articles entre 2000 et 2014 concernant l'étude des biopiles à combustibles (Source : SCI Finder - date de consultation : Juillet 2015) .....	19
Figure 2 : Présentation du modèle d'une biopile (GBFC) [2] .....	19
Figure 3 : Schéma descriptif des cycles catalytiques prenant place dans une mitochondrie immobilisée sur une électrode de carbone avec transfert électronique direct par la Cytochrome C Oxydase [11]..	22
Figure 4 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible enzymatique : oxydation du carburant à l'anode et réduction du comburant à la cathode à l'aide des différentes enzymes. Le médiateur M assure le transfert d'électrons entre le site actif redox de l'enzyme et la surface de l'électrode.....	23
Figure 5 : Un lecteur MP3 Sony alimenté par une biopile à glucose/O <sub>2</sub> [42] .....	27
Figure 6 : Adsorption électrostatiques des enzymes directement sur une électrode. ....	29
Figure 7: Formation de monocouches auto-assemblées sur des surfaces d'or et de silicium .....	30
Figure 8: Fonctionnalisation de nanocornets de carbone généré in situ avec des sels de diazonium d'aryle [50].....	31
Figure 9 : Réticulation et co-réticulation des enzymes. ....	31
Figure 10 : Trois groupes d'enzymes basés sur l'emplacement du centre actif de l'enzyme (a) site actif diffusif (b) centre actif situé à la périphérie de l'enzyme, (c) site actif fortement lié à l'enzyme et profondément enfoui [58].....	33
Figure 11 : Mécanismes de transfert d'électrons entre la surface de l'électrode et le site actif de l'enzyme (a) transfert d'électrons direct (mécanisme de tunneling) (b) transfert électronique via médiateur redox [60]. ....	33
Figure 12 : Principe de fonctionnement du transfert via médiateurs dans une pile enzymatique [58]..	34
Figure 13 : Formes allotropiques du carbone les plus courants classées selon leurs hybridations et leurs dimensions [66].....	36
Figure 14 : Premières images TEM de nanotubes de carbone. Les lignes sombres correspondent aux feuillets graphitiques. a) Tube de 5 feuillets de graphites. b), c) Tubes de respectivement 2 et 7 feuillets [68]. ....	37
Figure 15 : Nanotubes de carbone (a) mono-feuillet (SWCNTs) et (b) multi-feuillets (MWCNTs) [69] .....	38
Figure 16 : (a) Structure de type nid d'abeille du graphène (b) Images de nanotubes de carbone mono-parois simulées par ordinateur: (1) type Armchair (11,11) (2) type Zig-zag (18,0) et (3) type Chiral(14,7) [69] .....	39
Figure 17 : Défauts usuels des SWCNTs [74].....	39
Figure 18 : Schématisation des appareils utilisés pour la synthèse de CNTs (a) appareil à arc électrique utilisé à l'Université de Montpellier (b) appareil de vaporisation au four laser utilisé à la Rice Université (Houston, Texas, USA) [75] (c) synthèse par CVD .....	40
Figure 19 : Stratégie générale d'encapsulation des SWCNTs dans des coquilles de copolymère à blocs amphiphiles [115].....	46
Figure 20 : Représentation schématique des mécanismes d'adsorption des tensioactifs sur des SWCNTs (a) encapsulation des micelles tensioactives cylindriques dans un SWCNTs: droite: coupe; gauche: vue latérale (b) adsorption des héli-micelles de molécules tensioactives sur un SWCNTs (c) adsorption aléatoire des molécules tensioactives sur un SWCNTs [129]. ....	48
Figure 21 : Mécanisme d'isolation de nanotubes de faisceau obtenu par traitement aux ultrasons et stabilisation par tensioactif [130] .....	48

Figure 22 : Représentation schématique déterminée par rayons X de (a) de la laccase de <i>T. versicolor</i> [132] et (b) la structure cristalline de la Mv BOD [133] .....	50
Figure 23 : Images MEB de deux types de matelas fibreux (a) Tissés (b) Non-tissés [138] .....	54
Figure 24 : Vue de coupe par microscope électronique à balayage d'une couche microporeuse fabriquée par un revêtement [140] .....	55
Figure 25 : Images MEB de surface de (a) feuille de carbone hydrophobe non traitée et (b) traitée avec 20 % du PTFE [142].....	56
Figure 26 : Schéma montrant les principes de fonctionnement d'une imprimante jet d'encre (A) continu (CIJ) et (B) d'une goutte à la demande (DOD) [162]. .....	59
Figure 27 : Processus de formation de motifs par jet d'encre [163] .....	59
Figure 28 : Schéma du procédé de sérigraphie [167] .....	61
Figure 29 : Principe de dépôt par spray : (a) Les CNTs sont dispersés dans une solution aqueuse de surfactant par sonication. (b) La suspension est pulvérisée par ultrasons sur un substrat, en laissant un film mince de nanotubes à orientation aléatoire [177]. .....	63
Figure 30 : Schéma de principe de l'impression par flexographie [191] .....	66
Figure 31 : Principe de l'héliogravure [173] .....	69
Figure 32 : Structure du SDS .....	77
Figure 33 : Structure du Tween 80 .....	77
Figure 34 : Structure de l'ABTS .....	77
Figure 35 : Schéma du montage expérimental d'homogénéisation des dispersions par des ultrasons..	78
Figure 36 : Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre à absorbance .....	80
Figure 37 : Rhéomètre à contrainte imposée Physica MCR 301 (Anton Paar) .....	81
Figure 38 : Deux géométries de mesures rhéologiques .....	82
Figure 39 : Filmographe .....	84
Figure 40 : Montage expérimental mis en place pour effectuer un dépôt par filtration sous vide .....	85
Figure 41 : Electrodes élaborées (gauche) concentration de l'encre 1 % (droite) concentration de 0,5 % en masse .....	85
Figure 42 : Appareil IGT F1 .....	86
Figure 43: Tête d'une machine spray sans buse .....	87
Figure 44: Schéma représentant la configuration d'un dépôt spray multicouche [209].....	87
Figure 45 : Angles de contact de deux liquides présentant des affinités différentes avec une surface .	89
Figure 46 : Schéma de principe du dispositif de mesure de l'angle de contact.....	90
Figure 47 : Micromètre Adamel Lhomargy MI.20 .....	91
Figure 48 : Principe de mesure de l'appareil Bendsten .....	92
Figure 49 : Voltampérométrie cyclique sous O <sub>2</sub> d'électrodes réalisées par un dépôt de CNTs sur une GDL-FI2C6 et fonctionnalisées par des laccases (nombre de couches : 5-30), à 0,2 V. ....	95
Figure 50 : Evolution de la couleur des suspensions MWCNT-SDS (0,1 % /0,1 %) en fonction du temps d'ultrasons.....	103
Figure 51 : Evolution des spectres UV-vis des dispersions aqueuses en fonction du temps d'ultrasons d'une suspension 0,1 % CNTs-0,2 % SDS, sous 20 W de puissance continue. ....	103
Figure 52 : Evolution des spectres UV-vis des dispersions aqueuses en fonction du temps d'ultrasons d'une suspension de 0,1 % de MWCNTs – 0,2 % Tween 80, sous 20 W de puissance continue.....	104
Figure 53 : Evolution du maximum d'absorbance d'une suspension de 0,1% de MWCNTs dans une solution aqueuse du SDS à différentes concentrations .....	106
Figure 54 : Evolution du maximum d'absorbance d'une suspension de 0,1% de MWCNTs dans une solution aqueuse de Tween 80 à différentes concentrations .....	107

Figure 55 : Images FEG d'une suspension de CNTs à 0,5 % ayant subi un traitement aux ultrasons de (a) 5 min en présence de SDS (b) 5 min en présence de T80 (c) 40 min en présence de SDS et (d) 50 min en présence de T80. Facteur de dilution=200 .....	109
Figure 56 : Images TEM de (a) MWCNTs individuels et (b) Images TEM à très haute résolution de MWCNTs enduits par du SDS. Le rapport en poids de SDS à MWCNTs dans la suspension est de 1,5 : 1[219] .....	111
Figure 57 : Evolution de la dispersion de suspensions de MWCNTs à différentes concentrations dans une solution aqueuse de T 80 en fonction de l'énergie fournie. ....	112
Figure 58 : Evolution de l'absorbance d'une dispersion de CNTs/T80 à différentes concentrations en fonction du temps de stockage. Le rapport en poids de Tween 80 par rapport aux MWCNTs en suspension est de 4:3. ....	114
Figure 59 : Images AFM en mode amplitude d'une suspension de CNTs/T80 (a) 0,5 % (b) 0,8 % (c) 1 %, et des images en mode phases de (d) 0,5 % (e) 0,8 % et (f) 1 %. Le ratio CNTs/T80 = 4:3 pour toutes les suspensions. ....	116
Figure 60 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de 0,5 % de MWCNTs en présence de SDS, à différentes concentrations et à 25°C. ....	118
Figure 61 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de 0,5 % de MWCNTs en présence de Tween 80, à différentes concentrations et à 25°C. ....	118
Figure 62 : Evolution de la viscosité en fonction de la durée de traitement aux ultrasons pour deux suspensions de MWCNTs/SDS à deux concentrations différentes, à un rapport 2 :1(taux de cisaillement=112,9 s <sup>-1</sup> ). ....	121
Figure 63 : FEG-SEM d'une suspension de (CNTs/T80)- (0,1% / 0,1 %), (a) 20 et (b) 60 minutes d'ultrasons .....	122
Figure 64 : Log de contrainte de cisaillement en fonction du log de taux de cisaillement pour une suspension de 0,5 % de MWCNTs en présence du SDS à différentes concentrations.....	122
Figure 65 : Log de contrainte de cisaillement en fonction du log de gradient de vitesse pour une suspension de 0,5 % de MWCNTs en présence du 80 à différentes concentrations. ....	123
Figure 66 : Evolution de la viscosité à un taux de cisaillement de 112,9 s <sup>-1</sup> en fonction du rapport Q (MWCNTs / surfactant) (a) : SDS, (b) Tween 80 .....	125
Figure 67 : Evolution, en fonction du temps, de l'activité de la laccase en présence du Tween 80 et du SDS sur deux périodes différentes (a) en minutes et (b) en jour. ....	126
Figure 68 : Distribution du PTFE sur les fibres de carbone (GDL FxI6).....	133
Figure 69 : Régression linéaire utilisée pour le calcul des contributions polaires et dispersives de l'énergie de surface des différentes GDLs .....	137
Figure 70 : Angles de contact entre différents liquides et les surfaces des différentes GDLs. ....	138
Figure 71 : Evolution de l'angle de contact en fonction du rapport Eau/IPA sur une GDL FI2C6 ....	139
Figure 72 : Images MEB des dépôts par filtration d'une suspension de CNTs sur une GDL-FI2C6 (a) bordure d'un film déposé par filtration (0,4 mL – 0,5%) (b) film de bonne qualité (0,3 ml – 1%) et (c) film qui se craquelle (0,6 mL – 1%).....	142
Figure 73 : Images SEM-FEG d'impression par flexographie d'une suspension de CNTs à 1 % en masse réalisées sur une GDL-FI2C6 (a) 1 passage (b) 2 et (c) 6 passages. ....	143
Figure 74 : Exemple de distribution de la largeur de la bande déposée .....	144
Figure 75 : Images en coupe de la GDL FI2C6 après dépôt par spray (0,5 % en masse de CNTs) de (a) 50, (b) 100 et (c) 150 couches d'encre. ....	148
Figure 76 : Evolution de l'épaisseur des dépôts par spray en fonction des nombres de couches et de la concentration en nanotubes (GDL-FI2C6).....	148

Figure 77 : Images MEB en coupes de l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée d'une suspension à % en CNTs sur une GDL- F10 (a) 5 (b) 20 (c) 50 et (d) 100 couches .....	149
Figure 78 : Evolution de l'angle de contact en fonction du nombre de couches déposées par spray à différentes concentration en CNTs sur une GDL FI2C6 .....	150
Figure 79 : Images FEG d'une GDL-FI2C6 (a) brute, (b) et (c) dépôt de 5 couches par spray avec une suspension à 0,5 % en CNTs .....	150
Figure 80 : Evolution de la densité optique en fonction du nombre de couches déposées par spray pour la GDL FI2C6 et à différentes concentrations de CNTs .....	152
Figure 81 : Evolution de la D.O. en fonction du nombre de couches pour la GDL FIx6 et à différentes concentrations de CNTs .....	153
Figure 82 : Evolution de la D.O. en fonction du nombre de couches pour la GDL F10 et à différentes concentrations de CNTs .....	153
Figure 83 : Effet de la force d'impression : images FEG de dépôts par héliogravure d'une suspension de CNTs (1% en masse) sur une GDL FI2C6 (a) 6 couches à 350 N (b) 6 couches à 400 N et (c) 6 couches à 500 N, séchage à température ambiante .....	154
Figure 84 : Effet du nombre de couches : images FEG d'impression par héliogravure d'une suspension de CNTs (1%) sur une GDL-FI2C6 à une force d'impression de 500N (a) 2 couches (b) 4 couches (c) 6 couches et (d) 8 couches, séchage à température ambiante.....	155
Figure 85 : Effet de la force d'impression : images FEG de dépôts par héliogravure d'une suspension de CNTs (1%) sur une GDL F10 (a) 6 couches à 200N (b) 6 couches à 350 N (c) 6 couches à 400N et (d) 6 couches à 500N, séchage à température ambiante.....	156
Figure 86 : Images MEB de dépôts par héliogravure à 500N, d'une suspension de CNTs à 1% sur une GDL FI2C6 (a) et (b) 3 couches et (c) et (d) 6 couches, séchage à température ambiante .....	156
Figure 87 : DO d'échantillons de la GDL-FI2C6 imprimées par héliogravure (multicouches à différentes concentration en CNTs).....	157
Figure 88 : Variation de la D.O en fonction des conditions d'impression pour la GDL-FIx6. ....	158
Figure 89: Variation de la D.O en fonction des conditions d'impression pour la GDL-F10 .....	158
Figure 90 : (A) Voltampérogrammes cycliques sous balayage d'oxygène (trait continu) et sous argon (trait discontinue) des électrodes de MWCNTs fonctionnalisées par la laccase pour (A) MWCNT/Lac et (B) MWCNT/pyrène-adamantane/Lac ; effectués par 10 balayages entre 0 et 0,7 V ( $v = 100\text{mV s}^{-1}$ , sous $\text{O}_2$ et sous argon, $\text{pH} = 5$ , tampon PBS, $25^\circ\text{C}$ ).....	160
Figure 91 : Voltammétrie cyclique d'électrodes élaborées par filtration dans $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3] c = 1\text{mM}$ sous argon à $\text{pH} = 5$ .....	160
Figure 92 : Voltammétrie cyclique (CV) d'électrodes MWCNTs/pyrène-adamantane/laccase élaborées par filtration sous $\text{O}_2$ . (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2mM $\text{NaClO}_4$ . $V = 10\text{ mV.s}^{-1}$ ).....	161
Figure 93 : Chronoampérométrie (CA) sous $\text{O}_2$ de différentes électrodes élaborées par filtration modifiée avec la laccase de façon non-covalente. (La mesure est effectuée dans une solution tampon phosphate à 0,247 V vs Ag/AgCl).....	162
Figure 94 : Voltampérométrie cyclique d'électrodes élaborées par flexographie dans $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ sous argon à $\text{pH} = 5$ , 6 passages à 500N (a) GDL-FI2C6 (b) GDL-FIx6 et (c) GDL-F10 .....	163
Figure 95 : Voltampérométries cycliques d'électrodes élaborées par spray avec une suspension à 0,6 % en CNTs, en fonction du nombre de couches dans $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3] c = 1\text{ mM}$ , sous argon à $\text{pH} = 5$ ...	164
Figure 96 : Voltampérométrie cyclique (CV) de la laccase immobilisée de façon non-covalente sur différentes électrodes élaborées par spray ( $[\text{CNTs}] = 0,6\%$ ) sous $\text{O}_2$ . (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2 mM $\text{NaClO}_4$ . $V = 10\text{ mV.s}^{-1}$ ).....	165

Figure 97 : Chronoampérométrie (CA) sous O <sub>2</sub> de différentes électrodes élaborées par spray modifiée avec la laccase de façon non-covalente. (La mesure est effectuée dans une solution tampon phosphate à 0,2 V vs ECS) .....	166
Figure 98 : Réponse chronoampérométrique de MWCNT / pyrène-adamantane / laccase des électrodes (spray) en fonction du nombre de couches déposées. 15 min de décharge chronoampérométrique effectué à E <sub>p</sub> = 0,247 V (vs Ag/AgCl) dans 0,1 M de PBS (pH 5,0) sous balayage d'oxygène.....	166
Figure 99 : Réponse chronoampérométrique de MWCNT / pyrène-adamantane / laccase des électrodes en fonction du nombre de couches déposées pour différentes concentrations .....	167
Figure 100 : Courbes de Voltaampérométrie cyclique d'électrodes élaborées par héliogravure à six passages (a) GDL-F10 (b) GDL-FI2C6 et (C) GDL-FIx6 .....	169
Figure 101 : Voltampérométrie cyclique (CV) de la laccase immobilisée de façon non-covalente sur différentes électrodes élaborées par impression par héliogravure sur une GDL-FI2C6 (trait continu : sous O <sub>2</sub> , trait discontinu : sous argon). (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2 mM NaClO <sub>4</sub> . V= 10 mV.s <sup>-1</sup> ).....	170
Figure 102 : Voltampérométrie cyclique (CV) de la laccase immobilisée sur des électrodes élaborées par héliogravure (a) 1%- GDL- FIx6 et (b) 1%- GDL- F10 (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2 mM NaClO <sub>4</sub> . V= 10 mV.s <sup>-1</sup> ). .....	171
Figure 103 : Evolution de l'absorbance d'une dispersion de CNTs/SDS à différentes concentrations en fonction du temps de stockage. Le rapport en poids de SDS par rapport aux MWCNTs en suspension est de 1:2.....	179
Figure 104 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de 0,1 % de MWCNTs en présence de SDS, à différentes concentrations et à 25°C. ....	180
Figure 105 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de 0,1 % de MWCNTs en présence de T80, à différentes concentrations et à 25°C. ....	180
Figure 106 : Lois de comportement rhéologique usuelles [271] .....	183
Figure 107 : Chronoampérométrie (CA) sous O <sub>2</sub> de différentes électrodes élaborées par spray modifiée avec la laccase de façon non-covalente à différentes concentrations en CNTs (a) 0,5 % (b) 0,8 % et (c) 1% (La mesure est effectuée dans une solution tampon phosphate à 0,2 V vs ECS).....	184

## Liste des abréviations

ABTS : 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6- acide sulphonique  
Box : bilirubine oxydase  
CNTs : nanotubes de carbone  
DET : transfert d'électrons direct  
f. e. m. force électromotrice  
GOx : glucose oxydase  
IPA : isopropanol  
MCO : Multi-Copper Oxidase (oxydase multicuivre)  
MET : transfert d'électrons médié  
MWCNTs : multi-walled carbon nanotubes  
PACs : piles à combustibles  
PACE : pile à combustible enzymatique  
SWCNTs: single -walled carbon nanotubes

## Introduction Générale

Avec les progrès des dispositifs biomédicaux, la communauté médicale a tenté d'utiliser de plus en plus d'implants, pour traiter des malformations congénitales ou des défaillances d'organes. En revanche, les sources d'énergie utilisées pour alimenter ces dispositifs durant ces cinquante dernières années, comme par exemple les batteries lithium, ont montré des défaillances en termes de sécurité, fiabilité et longévité. C'est pourquoi, la biopile implantable s'impose comme une source alternative d'alimentation électrique, plus sûre, plus fiable et capable de fonctionner en autonomie sur des durées prolongées sans recharge externe ni ravitaillement.

Une biopile s'inspirant des mécanismes développés dans le monde biologique peut être envisagée : c'est la biopile enzymatique. Le principe est simple : la catalyse électrochimique est assurée par des enzymes et le courant électrique est ainsi produit à partir de l'oxydation de sucre ou d'alcool. Compte tenu des faibles puissances délivrées, la miniaturisation de ces systèmes est nécessaire pour permettre leur utilisation comme source d'énergie alimentant des microsystèmes, des capteurs, voire des dispositifs implantables.

Au cours des dernières années, deux types de biopiles ont émergé pour leur potentiel de production d'énergie :

- La biopile à glucose (GBFC), qui exploite l'omniprésence de glucose dans les fluides physiologiques corporels pour la production d'énergie.
- La biopile biomimétique (BBFC), qui est capable de transformer un gradient de NaCl en énergie électrique.

Une étude, qui a prouvé la possibilité de produire de l'énergie en implantant à l'intérieur d'un animal une biopile GBFC, a été à l'origine de ce projet. Cinquin et al. ont en effet obtenu un premier résultat très encourageant avec une pile implantée dans un rat capable de produire  $2 \mu\text{W.mL}^{-1}$  avec des électrodes de  $0,133 \text{ mL}$  sous forme de pastilles [1]. Ensuite, ces performances ont été améliorées en remplaçant le graphite par des nanotubes de carbone et cette pile implantée dans un rat permet de délivrer une densité de l'ordre de  $0,5 \text{ mW.mL}^{-1}$  avec des électrodes de  $0,120 \text{ mL}$  [2].

L'objectif de ce projet est d'optimiser ces premiers résultats prometteurs par la création d'une nouvelle génération de biopiles implantables qui tire profit des technologies d'impression

pour atteindre des densités de puissances couvrant les besoins d'organes artificiels dans un volume réduit.

### **Le projet IBFC : contexte et objectifs**

Le projet IBFC (abréviation de : Implantable Bio Fuel Cells en anglais, ou biopiles à carburants implantables) est un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche français (ANR) de avril 2012 jusqu'à mars 2016 comme investissement de l'avenir.

Les objectifs du projet IBFC sont doubles ; d'une part l'optimisation de la puissance de sortie de biopiles implantable (IBFC) dans le but d'alimenter des organes artificiels, et d'autre part leur miniaturisation en utilisant les nanobiotechnologies. Le projet est organisé en trois axes principaux :

- La conception de dispositifs à base de silicium nanoporeux ou d'électrodes flexibles tolérables par un animal,
- L'intégration dans ces dispositifs de composés sélectionnés et optimisés spécifiquement, tels qu'enzymes, médiateurs redox, membranes bicouches lipidiques incorporant des protéines de transport,
- Le développement de méthodes innovantes de production de protéines transmembranaires.

Le projet repose sur un consortium pluridisciplinaire ayant pour objectif de relever un défi majeur en médecine : le développement d'implants actifs autonomes. Il réunit des partenaires universitaires, technologiques et industriels : TIMC-IMAG (expertise médicale), Sorin (leader international en pacemakers), DCM-UJF (pour la partie électrochimique), CEA-LETI/DTBS (pour leur expertise en silicium nano-poreux) et le LGP2 qui apporte son expertise en formulation de fluides complexes et procédés de dépôt (technique d'impression) pour créer un nouveau design de bio-électrode.

Il s'agit de développer une électrode fine, flexible et enroulable permettant ainsi d'optimiser la catalyse enzymatique avec une surface active plus importante tout en garantissant une miniaturisation de la biopile. Pour ce faire, différentes étapes ont été réalisées :

- L'élaboration de suspensions à base de nanotubes de carbone/surfactant et leur caractérisation rhéologique,
- La caractérisation du substrat et l'évaluation de son imprimabilité,
- La fabrication de la bio-cathode et sa caractérisation morphologique et électrochimique.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres :

Le premier constitue une étude bibliographique concernant les biopiles enzymatiques : principe, constituants et élaboration.

Le second chapitre intitulé ‘matériels et méthodes’ présente les protocoles de dispersion et de caractérisation des suspensions de nanotubes de carbone/surfactant. Les procédés utilisés pour l’élaboration des couches actives et leur caractérisation y sont également détaillés.

Le troisième chapitre s’intéresse à la préparation de suspensions à base de nanotubes de carbone ainsi qu’à l’étude de leur comportement rhéologique. Ces formulations ont été préparées en combinant une voie mécanique (traitement aux ultrasons) et chimique (ajout de surfactant). L’influence de la composition des suspensions sur le rendement catalytique des enzymes a ainsi pu être examinée et a permis la sélection du surfactant le plus adapté aux contraintes de fonctionnement de la biopile. Ces suspensions devant de plus, avoir une viscosité et un comportement rhéologique compatible avec les différentes techniques de dépôt choisies.

Le quatrième et dernier chapitre présente la conception de couches actives conductrices par différentes techniques de dépôt. La première partie de ce chapitre a été consacrée à la caractérisation du substrat : des feuilles de carbone poreuses et très hydrophobes. Le principal défi fut de surmonter cet inconvénient en optimisant la composition de l’encre mais aussi les paramètres de dépôt de chaque technique d’impression. La deuxième partie de ce chapitre détaille les enquêtes sur la pertinence des techniques testées pour la fabrication de couches actives fines, homogènes et flexibles. Les différentes couches ont été caractérisées via des mesures de spectrophotométrie optiques, typique de l’industrie de l’impression, mais aussi par étude morphologique. Enfin, une étude électrochimique a été conduite en partenariat avec l’équipe DCM, dans le but d’évaluer le potentiel et la fiabilité de ces biocathodes enroulables.

En conclusion, à la vue des résultats expérimentaux et des observations réalisées, un bilan sera établi :

- Sur la faisabilité d’élaborer des électrodes enzymatiques flexibles de grande surface par des techniques d’impression,
- Sur les verrous restant encore à lever pour la production de dispositifs fonctionnels performants et de longévité accrue.



# Chapitre 1 : Etat de l'art

## I. Biopiles à combustibles

### I.1 Introduction et historique

Les tensions de plus en plus importantes sur les demandes énergétiques mondiales, la croissance de nouvelles puissances économiques, ainsi que la prise de conscience planétaire de l'importance de réduire le niveau de pollution (le réchauffement climatique) afin de préserver la pérennité de la terre, contribuent à l'essor des énergies renouvelables. En effet, ce contexte énergétique critique oblige à trouver d'autres modes de production d'énergie propre. Les énergies renouvelables se présentent alors, comme une alternative très intéressante qui permet de substituer les énergies fossiles tout en limitant leurs effets indésirables comme les émissions polluantes de tous genres.

Les énergies renouvelables sont définies comme un ensemble de filières diversifiées dont la mise en œuvre n'aboutit pas à l'épuisement d'une ressource renouvelable à une échelle de temps compatible avec l'existence de l'homme sur cette terre. Elles sont multiples et diverses par leur origines physique, chimique ou biologique, comme par exemple le solaire, l'éolien, l'hydraulique, la géothermie ou les biocarburants.

Une des voies les plus étudiées est la pile à combustible (PAC), considérée comme un concept très prometteur qui révolutionne le paysage économique mondial. Leur développement depuis plusieurs décennies a permis d'aboutir à des piles modulables actuellement utilisées dans une large gamme d'applications portables, mais aussi pour les véhicules électriques et hybrides du futur ainsi que pour la production délocalisée d'électricité...

Une PAC est un convertisseur d'énergie qui transforme directement et de façon continue l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène, hydrocarbures, alcools,...) en énergie électrique. Ce concept a été inventé par l'anglais William Robert Grove (réalisation de la première pile en 1839), il est considéré comme le pionnier des PACs. Depuis cette découverte, la pile à combustible est tombée dans l'oubli, en raison de la découverte des énergies fossiles bon marché et de leurs abondances. Cependant, la croissance accrue de la consommation mondiale en énergie et son coût ont conduit les scientifiques à chercher à développer d'autres sources d'énergie électrique produisant de l'énergie à grandes échelles (mégawatt). Ce n'est qu'au début des années soixante que *General Electric* relance son développement et installe

deux modules de 1 kW dans les premières capsules spatiales Gemini : ceci est considéré comme le véritable point de départ de l'aventure industrielle de cette technologie.

L'un des avantages des PACs par rapport aux piles classiques ou aux batteries, réside dans le fait que les réactifs et les produits ne sont pas stockés dans la pile mais apportés et évacués en continu, ce qui permet d'éviter le problème de court-circuit et rend les PACs plus sûres.

La cellule électrochimique est l'élément de base du système PAC. Elle est constituée de deux électrodes volumiques parallèles, sièges des demi-réactions d'oxydo-réduction. Les électrodes sont séparées par un électrolyte dont le rôle est d'assurer le transport des ions impliqués dans les réactions, en plus de ses propriétés d'isolant électrique et son étanchéité aux gaz.

Bien que le principe de base soit toujours le même, les techniques mises en œuvre au sein des PACs sont très variées ; elles se différencient par la nature de leur électrolyte, de la température de fonctionnement et du combustible (Tableau 1).

Type de PAC	Porteur de charge	Température de fonctionnement (°C)	Combustible	Electrolyte
AFC (Pile à combustible alcaline)	OH <sup>-</sup>	50-200	H <sub>2</sub>	Solution KOH
PEMFC (pile à membrane échangeuse de protons)	H <sup>+</sup>	50-100	H <sub>2</sub>	Membrane à échange de protons
DMFC (piles à méthanol direct)	H <sup>+</sup>	60-120	Méthanol	Membrane à échange de protons
PAFC (Acide phosphorique)	H <sup>+</sup>	~220	H <sub>2</sub>	Acide phosphorique
MCFC (pile à carbonate fondu)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	~650	H <sub>2</sub> -CO-CH <sub>4</sub> autres hydrocarbures	Mélange de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et de KCO <sub>3</sub> fondu dans une matrice LiAlO <sub>2</sub>
SOFC (pile à oxyde solide)	O <sup>2-</sup>	500-1000	H <sub>2</sub> -CO-CH <sub>4</sub> autres hydrocarbures	Oxyde de zircon stabilisé ZrO <sub>2</sub> et yttrium Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Tableau 1 :** Récapitulatifs des piles à combustibles existantes et quelques caractéristiques de celles-ci [3]

Plusieurs avantages justifient cet attrait pour la PAC, souvent considérée comme la meilleure solution pour le futur dans les domaines de production d'énergie électrique ; tels que

de bons rendements énergétiques, l'absence d'impact négatif sur l'environnement et de la versatilité des utilisations. Cependant, de multiples inconvénients font que l'utilisation de la PAC reste marginale et limitée :

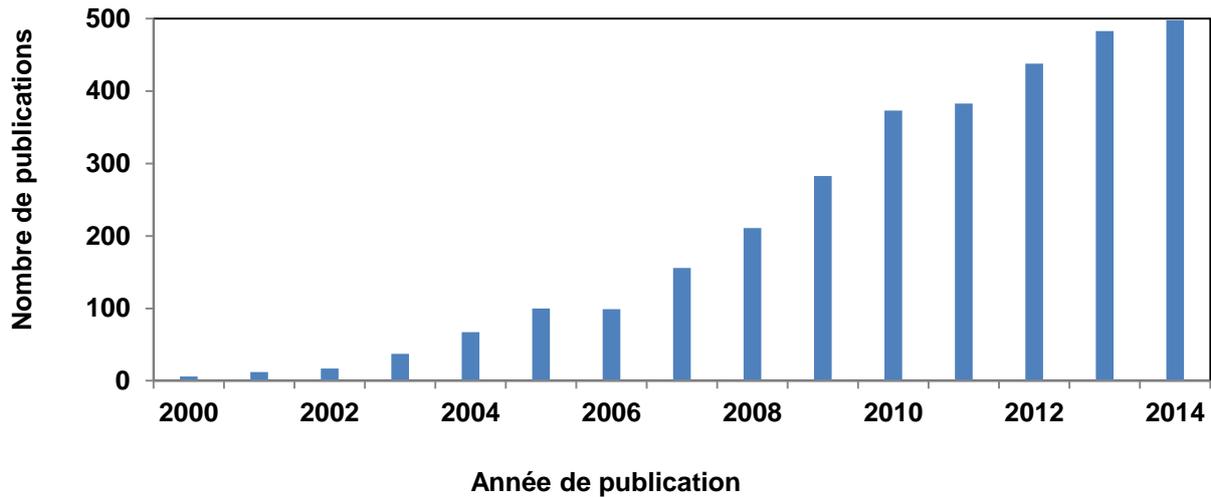
- Le coût d'investissement et de maintenance est actuellement 100 fois trop élevé pour être compétitif : coût du catalyseur (platine) et des électrolytes.
- La durée de vie limitée (quelques milliers d'heures). Pour être intéressantes, les piles doivent atteindre une durée de vie de 20 000 à 40 000 heures (entre 2 et 5 ans).
- L'encombrement pour les applications portables et mobiles (en poids et en volume).

Néanmoins, plusieurs efforts ont été engagés ces dernières années pour remédier à ces problèmes et étendre le concept de développement durable à nos modes de production d'énergie et chercher à inventer une pile qui reconsidère la question de catalyseurs minéraux très onéreux [4]. Dans ce contexte, le recours à des catalyseurs biologiques, comme les enzymes ou les bactéries, devient incontournable. Ce sont des piles moins coûteuses et respectueuses de l'environnement tout en gardant des rendements énergétiques comparables. Ces piles à combustibles sont alors nommées piles à combustibles biologiques ou biopiles à combustibles en raison de la nature biologique des catalyseurs. Plusieurs recherches ont été dédiées au développement des biopiles et ont permis d'envisager leurs utilisations dans différents domaines [3] – [5].

## **I.2 Définition et principe**

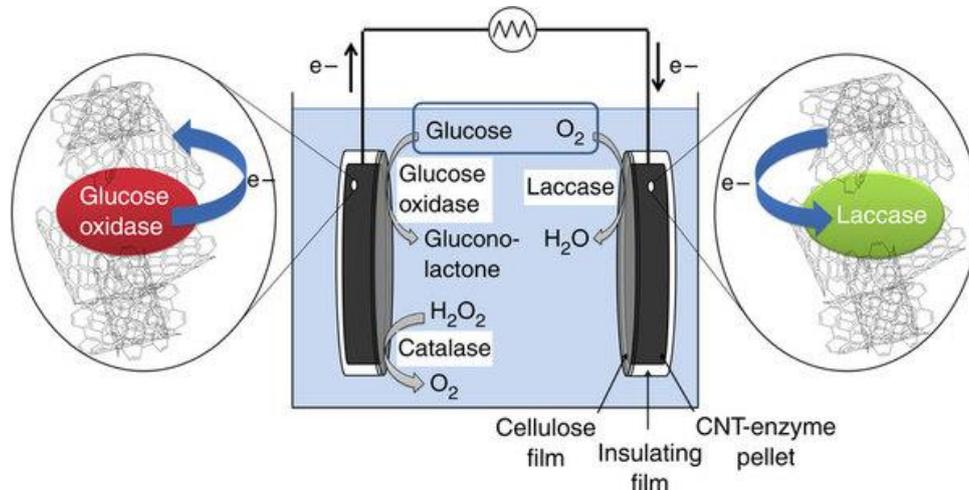
Bien que le concept de biopiles soit apparu vers 1911 avec la toute première biopile microbiologique [5], ce n'est qu'à partir des années 2000 qu'elles ont connu un véritable essor. Le recours à des catalyseurs de nature biologique propre et moins coûteux est à l'origine d'un regain d'intérêt des scientifiques pour le développement de ce concept dédié à de nouvelles applications. Ces dernières années, le nombre de publications concernant le développement des biopiles et leurs applications a beaucoup augmenté (figure 1).

Une biopile à combustible est définie comme un convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique [6]. La principale différence avec une PAC simple réside dans l'utilisation d'un catalyseur d'origine biologique. Il s'agit de deux électrodes (anode et cathode), sièges de deux réactions d'oxydo-réduction, entre lesquelles se fait le transfert d'électrons (figure 2).



**Figure 1 :** Nombre d'articles entre 2000 et 2014 concernant l'étude des biopiles à combustibles (Source : SCI Finder - date de consultation : Juillet 2015)

Dans le cas des biopiles à combustibles, la catalyse est assurée par des bioéléments : des enzymes ou des micro-organismes (bactéries, algues...) pour catalyser l'oxydation de réducteur tel que l'hydrogène ou le glucose et la réduction de l'oxydant, par exemple le dioxygène.



**Figure 2 :** Présentation du modèle d'une biopile (GBFC) [2]

Les biopiles possèdent plusieurs avantages qui rendent leurs utilisations très attrayantes :

- Des conditions douces de fonctionnement en comparaison avec les PACs traditionnelles qui requièrent des conditions extrêmes de pH et/ou des températures élevées (Tableau 1). En revanche, l'utilisation de catalyseurs de nature biologiques (par exemple des enzymes) nécessite des températures ambiantes ou inférieures à 60°C et des pH quasi-neutre pour un rendement optimal .

- Un faible coût de production avec l'utilisation d'un catalyseur biologique comparé aux métaux précieux tel que le platine.
- Un large choix du couple carburant/comburant d'origine renouvelables (issues de biomasse ou le dioxygène).
- Peu encombrante : la biopile s'alimente en continue sans nécessité de stockage des carburant/comburant.

Malgré de nombreux avantages et bien que cette technologie soit en plein essor actuellement, l'utilisation des biopiles reste marginale et limitée. En effet, les biopiles n'ont pas encore les mêmes performances que la PAC en termes de densité de puissance, de durée de vie et de stabilité opérationnelle.

### **I.3 Différents types de biopiles à combustibles**

Les biopiles peuvent être classées en cinq catégories selon le type de biocatalyseur utilisé :

#### **I.3.1 Les biopiles microbiennes**

Le concept de biopiles microbiennes a commencé en 1910 avec Michael Cresse Potter, qui a observé que la bactérie *Escherichia Coli*, qui peuple l'intestin humain, produisait de l'électricité [5]. Il a ensuite prouvé qu'un bon nombre de bactéries produisaient de l'électricité par catabolisme naturel des sucres, en libérant des électrons qui peuvent être collectés par l'anode de la pile. Ces biopiles ont connu un développement depuis une dizaine d'années [7]. Les biopiles microbiennes génèrent un courant électrique grâce à des micro-organismes (bactéries) fixés sous forme de biofilm sur des électrodes (graphite, acier...). Les micro-organismes utilisés sont soit une espèce pure isolée soit une culture complexe.

En plus, ce sont des bio-organismes complets, qui en présence des enzymes redox permettent l'oxydation complète d'une large variété de molécules comme le glucose [8] ou les hydrocarbures aromatiques [9]. Par ailleurs, ces entités sont capables de régénérer leurs enzymes ou cofacteurs nécessaires à l'oxydation de la matière organique et par conséquent elles ont une grande longévité. En revanche, une limitation du transport de matière à travers la membrane des cellules et un faible transfert électronique sont à l'origine, dans le cas des PACMs, d'une faible densité de puissance.

Cette technologie permet aussi de coupler la production d'énergie électrique au traitement et à la valorisation des déchets et/ou des effluents, ces derniers servants de substrat combustible pour ces micro-organismes dits électrochimiquement actifs (EA). Ainsi la PAC a des

applications potentielles dans les procédés de traitement des eaux usées municipales, agricoles et industriels [10].

Les applications de ces dispositifs restent toutefois limitées en raison des particularités de mise en œuvre liées à l'utilisation de cultures microbiennes.

### 1.3.2 Les biopiles à mitochondrie

C'est une nouvelle catégorie de biopile qui utilise des organites entiers comme catalyseurs [11]. Les mitochondries organites présentes dans les cellules eucaryotes, contiennent des enzymes et des coenzymes qui stimulent le cycle de Krebs et le transport d'électrons de la chaîne du métabolisme, assurant l'oxydation complète des biocarburants [12]. Elles représentent une alternative aux systèmes biologiques utilisés dans les électrodes des biopiles qui sont principalement des microbes ou des enzymes.

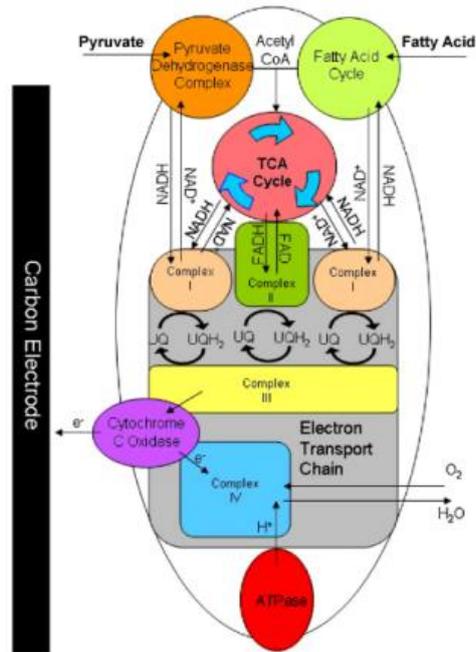
Ces biopiles sont très prometteuses et ont l'avantage de contenir tout le matériel enzymatique nécessaire pour conduire une oxydation profonde et complète du substrat. De même, et contrairement aux bactéries, elles n'offrent pas une limitation de transport de matière ou de transfert électronique aussi importante. En revanche, contrairement aux bio-organismes complets, elles ne peuvent pas se reproduire et leur stabilisation implique leur immobilisation dans des matrices pour accroître leurs durées de vie [11].

Les travaux de recherches concernant les biopiles à mitochondrie sont rares en littérature. Minter et son équipe [13] se sont intéressés à l'oxydation complète de substrat tel que le pyruvate. Ils ont conclu que les biopiles classiques ont des performances limitées en production d'électrons *via* l'oxydation d'une molécule de glucose. Cependant, des oxydations entières et successives de glucose en CO<sub>2</sub> peuvent, aux travers de deux cycles métaboliques : la glycolyse et le cycle de l'acide citrique (cycle de Krebs), accroître considérablement l'efficacité de la pile. Ensuite, ils ont montré pour la première fois que l'oxydation complète du pyruvate était réalisable à l'aide de mitochondries [13].

D'autres travaux d'Arechederra *et al.* [11] ont prouvé qu'un transfert direct des électrons sur le papier carbone est possible pour les organites, grâce à la présence du cytochrome c oxydase (COx) au niveau de la membrane de la mitochondrie (figure 3). Ensuite, ils ont montré la capacité des anodes à base de mitochondries à oxyder une large variété d'acides gras [11].

Enfin, en 2014 Hubenova et Mitov [14] ont étudié l'influence des inhibiteurs de la chaîne de transport d'électrons mitochondriaux sur les sorties de l'électricité de la cellule de biocarburants à base de levure *Candida melibiosica*. Ils ont découvert que la présence de deux

inhibiteurs mitochondriaux, la roténone et l'antimycine A, entraîne un dysfonctionnement presque complet, exprimé par l'inactivation du cytochrome c oxydase et NADH. En effet, ils ont proposé le bleu de méthylène comme une alternative pour surmonter le blocage du I-complexe en neutralisant partiellement l'empoisonnement de la roténone et jouant le rôle de 'navette' pour le transfert d'électrons intracellulaires [14]. Le résultat de leurs travaux se traduit par un rendement électrique plus important de la pile.



**Figure 3 :** Schéma descriptif des cycles catalytiques prenant place dans une mitochondrie immobilisée sur une électrode de carbone avec transfert électronique direct par la Cytochrome C Oxydase [11].

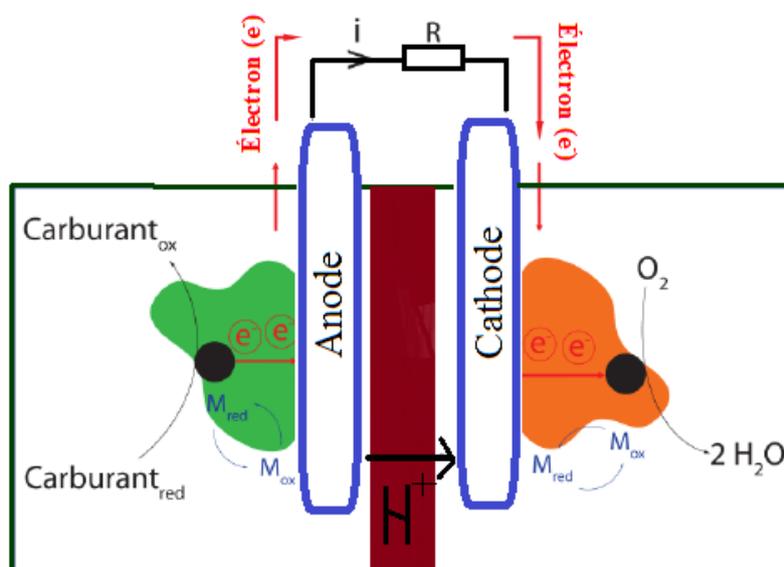
### 1.3.3 Les biopiles enzymatiques

C'est la troisième classe des PACs qui utilise des catalyseurs biologiques. Et comme leur nom l'indique, le micro-organisme qui assure la réaction redox et le transfert d'électrons est une enzyme, ce qui ouvre alors un vaste champ d'applications pour ces dispositifs et fait d'elle la pile la plus utilisée.

Yahiro et al. furent les premiers à travailler sur une pile à combustible enzymatique (PACE) en 1963 [15], ils utilisaient la glucose oxydase (GOx) et le D-amino oxydase comme catalyseur anodique ainsi que du glucose comme oxydant ou combustible. Ensuite et pendant presque trois décennies, la PACE est tombée dans l'oubli et on ne rapporte que de rares travaux pendant cette période [16] [17]. Ce n'est qu'à partir des années 2000 qu'elle a connu un véritable essor [18][19].

Le principe de fonctionnement de cette pile est schématisé sur la figure 4 : des enzymes redox nommées oxydoréductases, sont immobilisées à la surface des électrodes et ont comme fonction la catalyse de réactions redox. Compte tenu de la différence de potentiel entre les deux électrodes, un courant électrique circule entre la cathode et l'anode. A l'anode, l'enzyme catalyse l'oxydation du carburant. Une fois le combustible oxydé, les électrons sont transférés à l'anode puis à la cathode permettant alors à l'enzyme de réduire le comburant.

Afin d'assurer le bon fonctionnement de la pile, l'immobilisation des enzymes est nécessaire, pour le maintien de la stabilité du catalyseur et l'efficacité de la connexion des enzymes. Ceci peut nécessiter le recours à un médiateur M, méthode très répandue en PACE, afin d'assurer le transfert électronique entre le site actif redox de l'enzyme et la surface de l'électrode [20]. Ainsi, le choix du médiateur est primordial pour l'efficacité de la biopile.



**Figure 4** : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible enzymatique : oxydation du carburant à l'anode et réduction du comburant à la cathode à l'aide des différentes enzymes.

Le médiateur M assure le transfert d'électrons entre le site actif redox de l'enzyme et la surface de l'électrode.

La pile étudiée est généralement une pile à glucose, dans ce cas, ce dernier est oxydé par l'enzyme glucose oxydase à l'anode en présence de médiateur qui transfère les électrons à l'électrode. À la cathode, une enzyme spécifique réduit l'oxygène en présence du médiateur qui assure le transfert électronique à l'électrode.

La PACE est la catégorie des biopiles la plus étudiée et la recherche sur les biopiles enzymatiques est toujours attractive grâce à leur turnover élevé [4]. Elle offre des densités de courant/puissances supérieures et un temps de réponse plus court que celui des biopiles microbiennes. En effet, l'utilisation des enzymes pour assurer la catalyse nous permet de

surmonter le verrou de la limitation par le transport de matière à travers la membrane cellulaire des bactéries. Le substrat peut diffuser alors plus rapidement jusqu'au centre prosthétique de la protéine pour y être oxydé ou réduit. De plus, comme la sélectivité des enzymes envers leur substrat est un paramètre important, la conception de ces biopiles ne nécessite donc pas forcément la présence d'une membrane séparatrice entre bio-anode et biocathode contrairement aux autres PACs. Il faut noter que l'absence de la membrane séparatrice permet la miniaturisation de biopile à micro-échelle.

Un autre avantage de l'utilisation des enzymes comme catalyseurs est que la pile fonctionne dans des conditions physiologiques de pH et de température, ce qui peut être très important en fonction des applications visées [21]. Toutefois, le recours à des catalyseurs enzymatiques présente aussi deux limitations majeures pour le bon fonctionnement des biopiles enzymatiques :

- La stabilité des enzymes et la durée de vie de la pile. En effet, malgré les progrès réalisés concernant l'immobilisation des enzymes pour les protéger et d'éviter leur dénaturation rapide, leur fonctionnement en continu sur plusieurs jours reste encore très problématique [22].
- L'oxydation incomplète des combustibles utilisés limite les performances de la pile. La majeure partie des biopiles développées n'utilisent qu'une seule enzyme pour l'oxydation du substrat au niveau de l'anode ne conduisant qu'à un transfert à 2 électrons [23]. Ainsi, une grande partie de l'énergie chimique de la molécule de départ est alors perdue.

Tous ces points faibles (densité de courant, stabilité opérationnelle et durée de vie du catalyseur), font que les performances des PACs sont nettement inférieures aux PACs classiques et retardent ainsi leur développement et production. Pour pallier à ce problème d'oxydation incomplète du combustible dans le cas de l'utilisation d'une seule enzyme, plusieurs enzymes peuvent être couplées à l'anode (cascade enzymatique) [24][25]. Une série de réactions consécutives peut être réalisée en appliquant une cascade enzymatique entière. Un tel système est inspiré des voies métaboliques des cellules vivantes et permet de créer ainsi plus de bioproduits complexes : lors de la glycolyse pour l'oxydation complète du glucose en  $\text{CO}_2$  par exemple. En plus, l'immobilisation de ces cascades enzymatiques dans un modèle co-localisé présente un autre avantage : le produit de l'enzyme précédente est directement transféré à son catalyseur ultérieur co-immobilisé, le rendement global de la cascade peut alors être amélioré. Dans ce cas et à titre d'exemple, si une molécule de glucose était complètement oxydée en  $\text{CO}_2$  (généralement par  $\text{O}_2$  atmosphérique qui joue le rôle de l'oxydant), il y aurait 24 électrons disponibles pour la génération du courant. Ce phénomène de cascade enzymatique

permettrait l'accumulation des électrons de chaque réaction simple et augmenterait ainsi la densité de courant total délivrée par la pile [26].

De nombreux exemples de biopiles enzymatiques sont décrits dans la littérature [27]. Dans le compartiment cathodique, deux enzymes peuvent assurer la réduction de l'oxygène comme la laccase associée à un médiateur ou la bilirubine oxydase. La classe d'enzyme la plus adéquate à utiliser dans les biopiles correspond aux oxydoréductases [4].

La stabilité et la puissance sont les points limitants actuels des biopiles enzymatiques. Les voies d'amélioration de ces dispositifs concernent la connexion électrique entre l'enzyme et l'électrode, mais aussi le design des électrodes et des cellules électrochimiques.

#### *1.3.4 Les biopiles hybrides*

Une biopile hybride associe une demi-pile fonctionnant avec un catalyseur abiotique (catalyseur métallique ou bio-inspiré) à une autre demi-pile possédant un catalyseur enzymatique. Cette configuration hybride permet d'accroître la durée de vie de la biopile en limitant le nombre de protéines impliquées dans les réactions. Comparées aux biopiles précédentes, ces biopiles hybrides mono-enzymatiques présentent l'avantage de travailler au pH optimum de l'unique enzyme impliquée.

Un catalyseur abiotique apporte une grande stabilité à la biopile avec de bonnes performances. A ce titre, les catalyseurs métalliques nano structurés issus de la combinaison de l'or, du platine et de l'argent sont particulièrement étudiés [28] [29].

Plusieurs travaux ont été menés sur des combinaisons possibles entre catalyseurs abiotique et enzymatiques. Vazquez-Duhalt et al. [30] ont développé une biopile en associant une anode composée de zinc et une cathode modifiée avec la laccase pour catalyser la réduction d'O<sub>2</sub>, séparées par une membrane de Nafion. De bonnes performances de la biopile ont été atteintes, notamment, une densité de puissance de l'ordre de 1190  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 0,41 V.

Le travail de Strack et al. [31] a porté sur la réalisation d'une biopile à combustible biologique hybride (HBFC) dans un environnement marin. Cette dernière est composée d'une anode pour l'oxydation microbienne de lactate et une cathode pour la réduction enzymatique de l'oxygène. Le procédé sol-gel a été utilisé pour fixer les catalyseurs sur les deux compartiments. A l'anode, le catalyseur microbien *Shewanella oneidensis* DSP-10 a été fixé sur une électrode en feutre de carbone. De même, du côté cathodique, l'enzyme, bilirubine oxydase, a été fixée sur une électrode de nanotubes de carbone en utilisant un agent de réticulation hétéro bi-

fonctionnel. Les performances du système sont encourageantes et la biopile a été maintenue pendant plus d'une semaine dans l'eau de mer brute [31].

### 1.3.5 Les piles bio-inspirées ou biomimétiques

La durée de vie limitée des protéines dans les biopiles implantables a incité l'apparition d'une nouvelle génération de "bio"piles. Dans les piles bio-inspirées, l'oxydation catalytique du glucose couplée à la réduction de l'oxygène est entreprise *via* des macrocycles de métaux de transition comme des phtalocyanines de fer ou des porphyrines de cobalt mimant la structure ou l'activité de sites prosthétiques d'enzyme. Les macrocycles sont de grandes molécules organiques formant un cycle qui est composé d'unités comportant des hétérocycles (pyrrole, pyridine, etc..).

En éliminant les enzymes qui sont l'élément fragile de la pile bio-inspirée, on garantit une plus grande longévité pour la pile. Barrera et al. [32] ont prouvé l'utilisation de différents macrocycles à base de cobalt pour l'oxydation catalytique direct du glucose en milieu alcalin.

Girard et al. [33] ont étudié une nouvelle technique pour la reconstitution de protéines membranaires en vésicules géantes uni lamellaires (GUVS). Ils ont pu reconstituer deux protéines membranaires radicalement différentes : le réticulum sarcoplasmique  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase et la bactériorhodopsine (la pompe à protons  $\text{H}^+$ ). Cette technique de reconstitution semble efficace puisque les deux protéines ont conservé leur activité biologique [33].

Enfin, Cinquin et al. [34] ont pu mettre en œuvre une nouvelle pile basée sur des membranes biomimétiques capables de transformer le gradient  $\text{Na}^+$  en un gradient de protons, qui peut être transformé facilement en énergie.

## **1.4 Les applications des biopiles**

Les recherches concernant les biopiles à combustibles ont connu un grand essor cette dernière décennie, et les résultats prometteurs qu'on ne cesse de trouver prouvent que ces biopiles ont un bel avenir.

### 1.4.1 Domaine médical : alimentation de dispositifs implantables

Le concept de biopile à combustible pourrait bien révolutionner le domaine de dispositifs médicaux implantables tels que les pacemakers, les sphincters artificiels ou les pompes à insuline. Ce sont des piles qui convertissent l'énergie des carburants naturels tels que le glucose ou le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) abondant dans le corps humain, en électricité grâce à des systèmes d'électrodes enzymatiques ou de membranes biomimétiques. Cette technologie

totallement innovante porte un potentiel clinique et commercial immense. La mise au point d'une biopile utilisant les ressources du corps humain comme carburant pour la production d'électricité *in situ* ouvre de nouvelles perspectives notamment pour le développement d'organes artificiels. Cette avancée permettrait d'améliorer la qualité de vie d'un grand nombre de patients souffrant d'insuffisances ou de déficiences totales de certaines fonctions [35].

Une autre application très étudiée des biopiles dans le domaine médical concerne les biocapteurs pour contrôler les fonctions physiologiques et les systèmes de libération de médicament [36]. En revanche, des limitations restent à surmonter, comme par exemple la durée de vie encore trop limitée. L'objectif étant d'améliorer la longévité des biopiles enzymatiques pour pouvoir les implanter *in vivo* [37][29]. Un autre point à prendre en considération c'est l'utilisation des matières biocompatibles pour élaborer ces biopiles [38].

#### 1.4.2 Robotique

L'étude du fonctionnement de robots alimentés par des biopiles est une des pistes actuellement en exploitation [39]. Un des exemples est le robot SlugBot qui est un robot prédateur qui se nourrit de limaces [40]. Ce dernier s'autoalimente en fermentant les gastéropodes dans une cuve à bactéries. La digestion enzymatique produit du méthane, dont la machine extrait de l'hydrogène pour alimenter une PAC. L'électricité ainsi produite est emmagasinée dans une batterie destinée à alimenter le SlugBot.

#### 1.4.3 Pour des dispositifs portables

Les chercheurs n'hésitent pas à tenter d'alimenter des dispositifs électroniques portables par des biopiles à combustibles. Cependant, les densités de puissance obtenues étant encore faibles, on ne prévoit l'utilisation de ces biopiles qu'avec des dispositifs rechargeables et ne nécessitent pas une grande longévité [41].



**Figure 5** : Un lecteur MP3 Sony alimenté par une biopile à glucose/O<sub>2</sub> [42]

L'invention de Sony<sup>®</sup>, qui a développé une biopile capable d'alimenter un appareil de type MP3 (figure 5), a relancé l'intérêt pour ces dispositifs [42]. Alimenté avec du glucose et délivrant 100 mW de puissance, ce dispositif est le plus efficace jamais obtenu [43].

#### I.4.4 Transport de combustibles

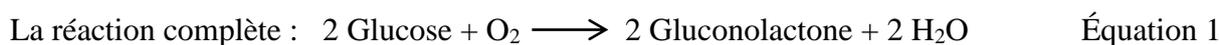
Comme les PACs ordinaires, les biopiles peuvent être une des alternatives aux sources énergétiques polluantes et épuisables, avec l'avantage d'éviter le risque lié au transport de combustibles volatils et inflammables [44].

## **II. Les biopiles enzymatiques à glucose/O<sub>2</sub>**

### **II.1 Principe et définition**

L'évolution des applications de biopiles à combustibles dans le domaine médical ainsi que les exigences en termes de qualité de ces dispositifs (performants, miniaturisés et de grande longévité), ont poussé les chercheurs vers le développement de ces derniers. Pour cela, les récents travaux se sont orientés surtout vers des applications spécifiques, notamment des dispositifs médicaux implantables : biopile ou biocapteur, des dispositifs de libération contrôlée de médicaments ou de micro-puces... Dans ce contexte, une catégorie de biopiles se présente comme une piste prometteuse à explorer : la biopile enzymatique à glucose/O<sub>2</sub> sans membrane. Son avantage réside surtout dans la nature du combustible ; le glucose qui permet, grâce à sa biodisponibilité (fournis par le corps humain) et sa biocompatibilité, une utilisation *ex vivo* de la pile. Cette biopile a montré de bonnes performances en termes de densité de courant et un champ d'application vaste notamment pour alimenter les dispositifs médicaux implantables : des pacemakers, des stimulateurs nerveux, des pompes de livraison de médicament, des moniteurs de glucose et des biocapteurs. Ces derniers offrent des avantages indéniables aux patients atteints par exemple de diabète pour la régulation de la glycémie.

La biopile à glucose/O<sub>2</sub> est une biopile enzymatique dont les substrats sont le glucose à l'anode et l'oxygène à la cathode et dont l'équation de réaction est la suivante :



Au moment de sa découverte par Yahiro *et al.* en 1964 [15], elle était destinée initialement à alimenter un cœur artificiel. Cependant, la densité de puissance générée et la durée de vie de la pile n'étant pas suffisantes, il a été nécessaire d'envisager des systèmes implantables moins

consommateur d'énergie. Néanmoins, de nombreux efforts restent à fournir afin d'améliorer l'activité et la stabilité des enzymes, ainsi que le transfert d'électrons entre enzyme et électrode.

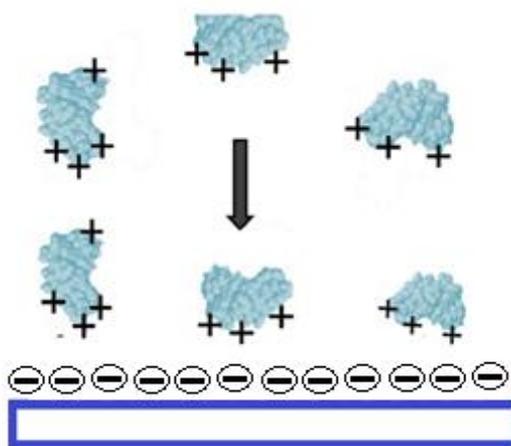
## **II.2 Les systèmes enzymatiques et l'immobilisation des enzymes**

La connexion électrique des enzymes à l'électrode est une étape importante dans l'élaboration des biopiles. Elle repose sur la fixation des catalyseurs sur les électrodes et permet de connaître à chaque instant la quantité d'espèces immobilisées. Ainsi, ce confinement des enzymes dans une structure à 2 ou 3 dimensions a pour but la conservation du site de reconnaissance (reconnaissance de la complémentarité de forme avec un substrat spécifique à l'enzyme) et l'optimisation de leur stabilité et leur durée de vie dans le milieu réactionnel.

Le choix de la technique adéquate pour chaque système biologique repose sur des critères tels que l'orientation des biomolécules immobilisées par rapport au substrat, la conservation de la structure tridimensionnelle des espèces biologiques et la reproductibilité et la stabilité du dépôt de ces biomolécules. Il existe dans la littérature quatre principales voies pour fixer une enzyme à une électrode :

### **II.2.1 Immobilisation par adsorption**

C'est la plus simple des techniques d'immobilisation. Elle consiste en la réalisation d'un dépôt d'une solution d'enzyme à la surface de l'électrode (corps adsorbant organique minéral), durant une période définie (figure 6). Les enzymes se retrouvent alors retenues à la surface de l'électrode *via* des interactions de type Van der Waals ou hydrophobes [45].



**Figure 6 :** Adsorption électrostatique des enzymes directement sur une électrode.

Cette technique présente beaucoup d'avantages, notamment la bonne accessibilité des sites actifs de ces molécules et l'élimination des biomolécules non adsorbées par simple rinçage.

Cependant, elle souffre d'un phénomène de désorption qui affecte sa stabilité dans le temps [23]. Plusieurs travaux sur des électrodes enzymatiques utilisant des laccases ont été réalisés à l'aide de l'adsorption des enzymes à la surface du substrat [46].

### II.2.2 Immobilisation par liaison covalente

Cette voie d'immobilisation irréversible (physiquement) est la plus stable. Elle consiste à créer une réaction chimique entre des groupements fonctionnels libres de la biomolécule (enzyme) et des groupements réactifs situés aux extrémités des chaînes latérales du support (électrodes ou polymères électrogénérés). Les groupements fonctionnels des protéines sont souvent soit des groupements d'acides carboxyliques, soit des groupements aminés *via* un agent de couplage de type carbodiimide.

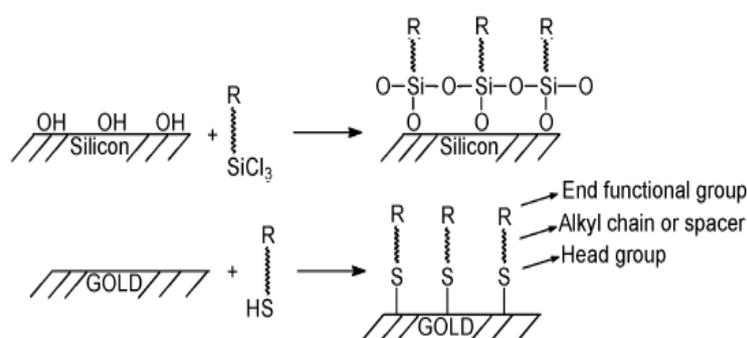
Ce greffage atténue en général la réactivité catalytique des enzymes suite, soit à une mauvaise orientation du centre actif de l'enzyme, soit à la présence d'espèces chimiques qui les dénaturent.

Cette technique augmente le temps de fabrication des bio-électrodes et se déroule en trois étapes :

- L'activation du support : modification de la surface de l'électrode avec des groupements fonctionnels
- Le couplage de la biomolécule
- Le rinçage : pour éliminer toutes les protéines physiquement adsorbées à la surface.

Plusieurs types de greffage ont été détaillés dans la littérature tels que :

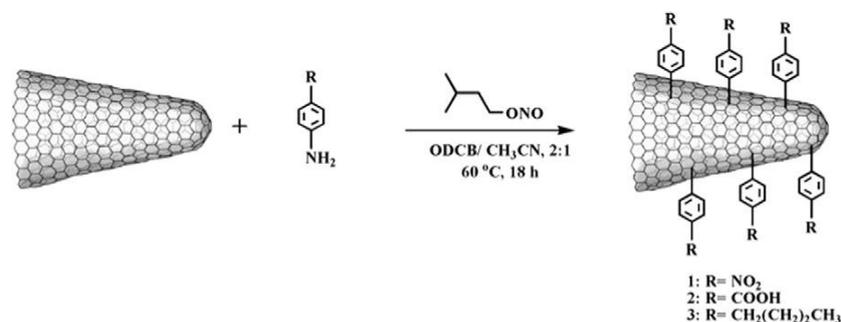
- Greffage par un groupe thiol [47]: applicable pour des matériaux comme l'or (figure 7).



**Figure 7:** Formation de monocouches auto-assemblées sur des surfaces d'or et de silicium

- Greffage par un groupe diazonium [48]: Cette méthode est applicable pour des matériaux comme le carbone, le graphène, les métaux et les semi-conducteur [50] (Figure 8). Elle

permet de former une liaison covalente entre la couche fonctionnelle et l'électrode. Ces systèmes possèdent une haute stabilité et une grande variété de groupements fonctionnels.



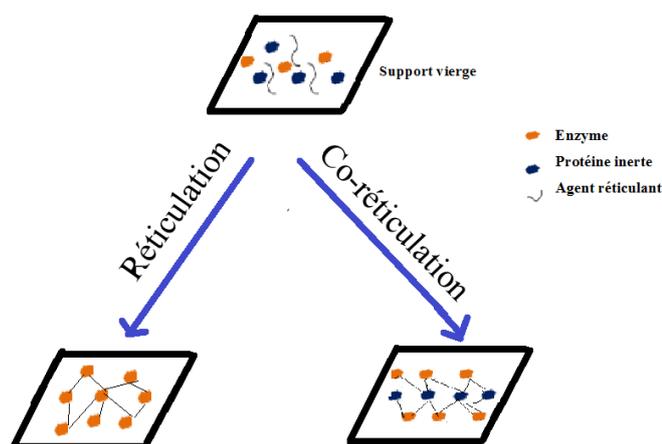
**Figure 8:** Fonctionnalisation de nanocornets de carbone généré in situ avec des sels de diazonium d'aryle [50]

- Greffage par couplage avec un carbodiimide : les agents chimiques les plus utilisés sont le 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) et N-Hydroxysuccinimide (NHS) [51].

### II.2.3 Immobilisation par réticulation

C'est une technique de couplage intermoléculaire qui repose sur l'utilisation d'agents bi- ou multifonctionnels dit réticulants. On distingue deux modes de réticulation :

- **Réticulation** : les enzymes sont reliées entre elles par des agents réticulants de façon directe
- **Co-réticulation** : on utilise en plus de l'agent réticulant, une protéine inerte qui permet de faciliter ou améliorer la réticulation.



**Figure 9 :** Réticulation et co-réticulation des enzymes.

Les enzymes, sont tout d'abord adsorbées sur un support, puis mises en contact avec un agent chimique hydrosoluble bi fonctionnel. On obtient à la fin un réseau enzymatique

tridimensionnel et insoluble. Parmi les agents de couplage les plus utilisés on trouve le glutaraldéhyde [52] [53].

C'est une technique simple qui permet la création de fortes liaisons chimiques entre les enzymes, offrant ainsi, une bonne stabilité au système. En revanche, une perte d'activité enzymatique due aux altérations du site catalytique de l'enzyme peut être observée [52].

#### II.2.4 Immobilisation par encapsulation

L'encapsulation est une immobilisation physique qui consiste à emprisonner des enzymes dans une matrice. Cette matrice doit assurer une diffusion sélective, c'est-à-dire ne laisser passer que les petites molécules seulement (par exemple le glucose) pour empêcher la diffusion des enzymes. Il existe plusieurs catégories de matrices, inorganiques (gels de silice) [54], organiques (polymère naturel : chitosane et polymère de synthèse : polyacrylamide, polyuréthanes, polypyrrole, nafion,...) [35] [55] [56] et enfin matériaux composites (pâte de carbone) [57].

L'immobilisation d'une quantité importante de biomolécules qui reste en totalité accessible à l'intérieur de la matrice représente le principal avantage de cette technique, en plus d'être économique et facile à mettre en œuvre. Cependant, elle n'est applicable que pour des substrats de petite taille. En revanche, deux éléments peuvent entraîner une limitation des courants catalytiques : la présence de film qui génère une barrière diffusionnelle supplémentaire ainsi que les groupements actifs de l'enzyme qui peuvent réagir avec la matrice [58].

### **II.3 Transfert électronique : transfert direct et transfert via un médiateur**

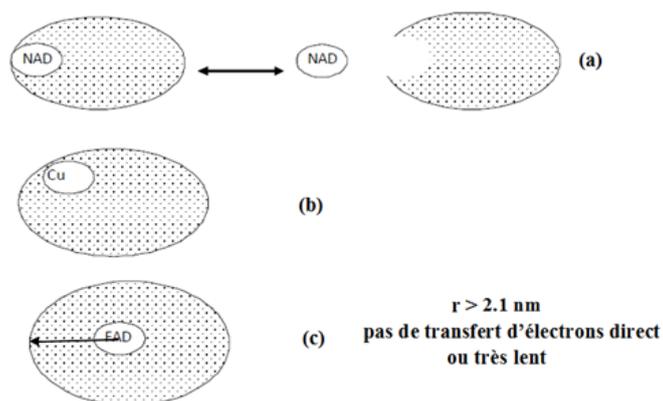
Dans une biopile enzymatique, le transfert électronique entre les sites actifs des enzymes et l'électrode dépend principalement de la structure tridimensionnelle de la protéine ainsi que du matériau utilisé pour concevoir les électrodes.

Les enzymes redox, des protéines de taille relativement importante, se distinguent en fonction de la localisation du site actif et le mode de transfert d'électrons en trois catégories (figure 10) [39] [59] :

- Des co-facteurs faiblement liés à l'enzyme et qui diffusent hors de la protéine (nicotinamide adénine dinucléotide (NADH/NAD<sup>+</sup>) ou nicotinamideadénine dinucléotide phosphate (NADPH/NADP<sup>+</sup>). Ils assurent le transport des électrons (Figure 10-a) [39].
- Des enzymes capables de transférer directement les électrons à l'électrode avec un centre redox qui se situe en partie à la périphérie de l'enzyme ou à proximité [39]. La

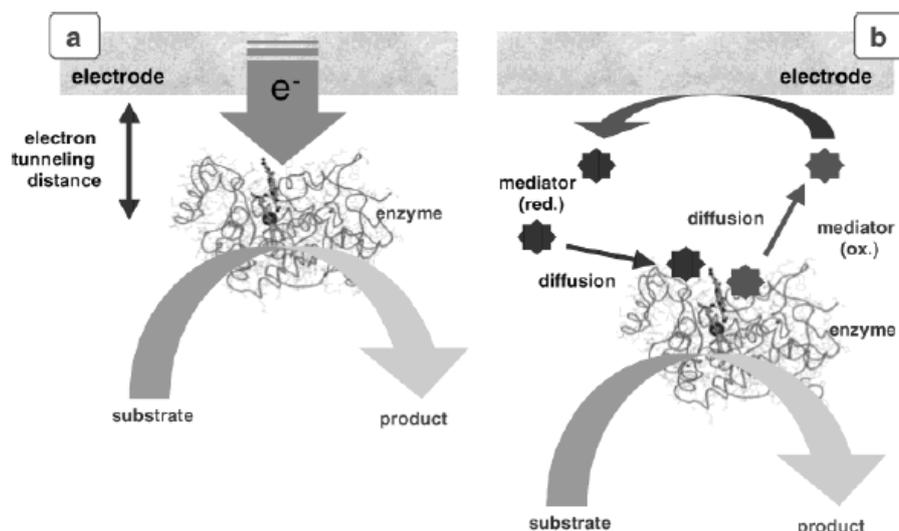
Figure 10-b donne à titre d'exemple le mode de fonctionnement de la peroxydase et du glucose.

- Des enzymes avec des centres actifs profondément enfoui dans la structure protéique [39]. Le glucose oxydase est l'exemple le plus étudié. La glucose déshydrogénase, l'alcool déshydrogénase sont aussi cités (figure 10-c).



**Figure 10 :** Trois groupes d'enzymes basés sur l'emplacement du centre actif de l'enzyme (a) site actif diffusif (b) centre actif situé à la périphérie de l'enzyme, (c) site actif fortement lié à l'enzyme et profondément enfoui [58]

Le transfert électronique entre les biomolécules et les électrodes se fait selon deux modes différents : le transfert direct d'électrons (DET) (figure 11-a), et le transfert d'électrons *via* un médiateur (transfert médié d'électrons, TME) (figure 11-b).



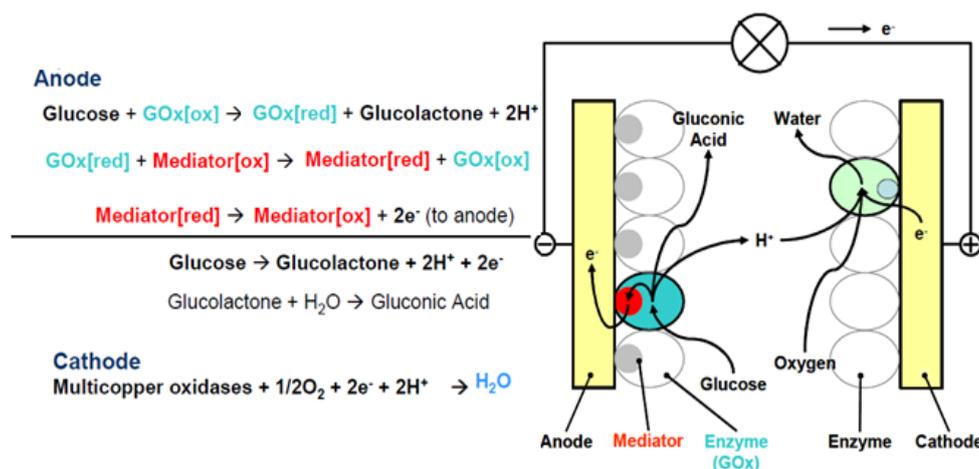
**Figure 11 :** Mécanismes de transfert d'électrons entre la surface de l'électrode et le site actif de l'enzyme (a) transfert d'électrons direct (mécanisme de tunneling) (b) transfert électronique via médiateur redox [60].

Les deux premiers groupes sont capables d'effectuer le transfert d'électrons direct (DET) entre le centre actif de l'enzyme et la surface de l'électrode. Pour le second groupe, l'orientation

de l'enzyme sur la surface de l'électrode est un paramètre clé pour optimiser l'activité de l'enzyme, assurer un transfert rapide et minimiser les limitations diffusionnelles du co-substrat [58]. La dernière catégorie d'enzymes n'est pas en mesure d'assurer un transfert d'électrons direct entre les centres actifs et l'électrode en raison de la grande distance qui les sépare. Dans ce cas, un recours à des médiateurs pour assurer la communication électrique directe serait la solution.

Dans le transfert direct, les réactions enzymatiques et électriques sont couplées directement et les électrons transitent directement de l'électrode vers le substrat *via* le site actif de l'enzyme. Le centre redox de l'enzyme peut être régénéré sur la surface de l'électrode. Cette configuration évite l'abaissement de la tension de la biopile. Ainsi, seules 5% des enzymes ont prouvé être capables d'un transfert d'électrons direct avec une électrode y compris la cytochrome c peroxydase, la ferrédoxine, plastocyanine [23][61][62]. La capacité des enzymes oxydoréductase à catalyser le transfert d'électrons direct a aussi été démontrée pour la laccase, le lactate déshydrogénase, peroxydase. Ce mode de transfert direct favorise la biocompatibilité des biopiles pour les applications *in vivo* en absence des médiateurs.

Dans le transfert *via* un médiateur (figure 12), des petites espèces redox de faible poids moléculaire, appelées médiateurs, sont introduites dans le système pour assurer le transfert d'électrons du site actif de l'enzyme, généralement peu accessible à l'électrode. L'enzyme catalyse alors à la fois l'oxydation (ou la réduction) du médiateur et de son substrat. La régénération de celui-ci se fait à la surface de l'électrode.



**Figure 12 :** Principe de fonctionnement du transfert via médiateurs dans une pile enzymatique [58].

Les médiateurs jouent donc un rôle de co-substrat lors de la réaction enzymatique et la réversibilité de leur transformation électrochimique à l'électrode est cruciale. Ils peuvent être

libres en solution, physiquement encapsulés à l'intérieur d'une membrane, immobilisés avec l'enzyme dans une matrice, ou bien greffés de façon covalente à la surface d'un polymère [58][63].

Un médiateur agit comme un relais électronique et donc raccourcit la distance du transfert d'électrons [3]. Le choix du médiateur est d'une extrême importance pour les performances de la pile : son potentiel redox doit être inférieur à celui de l'enzyme redox à la cathode et inversement à l'anode. En effet, la différence de potentiel entre les protéines redox et les médiateurs doit être faible pour conserver une force électromotrice *f.e.m.* la plus importante possible. Les dérivés de ferrocène et les quinones sont les médiateurs les plus couramment utilisés pour le glucose oxydase. Enfin, les médiateurs doivent être stables chimiquement, non toxiques et biocompatibles [60].

Bien que les densités de courant obtenues par un DET soient plus faibles qu'avec un MET, l'absence de médiateurs présente beaucoup d'avantages : élaboration de la pile plus simple, meilleure stabilité et une plus grande tension de fonctionnement [2].

De nombreux travaux ont été effectués avec des électrodes utilisant les nanotubes de carbone avec ou sans médiateurs [21]. Il a ainsi été montré que la stabilité des enzymes étaient bien meilleures sur une surface en nanotubes de carbone que sur du graphite [64]. En effet, les enzymes semblent moins se dénaturer lors de leur fonctionnement à leur surface [20]. Ce type d'électrodes permet aussi de générer de grandes densités de courant.

Les enzymes sont généralement immobilisées après la construction de ces électrodes par adsorption physique, en les piégeant dans des polymères ou des matériaux inorganiques incluant des CNTs, ou en les liants de manière covalente à ces derniers. En effet, les CNTs ont une affinité naturelle pour les enzymes, et leur adsorption est spontanée quand celles-ci viennent en contact avec les nanotubes. Cette adsorption est due à des interactions de type hydrophobe, électrostatique et à des liaisons hydrogène entre CNTs et enzymes [21], [65].

### **III- Composante d'une biopile à glucose/O<sub>2</sub> imprimée**

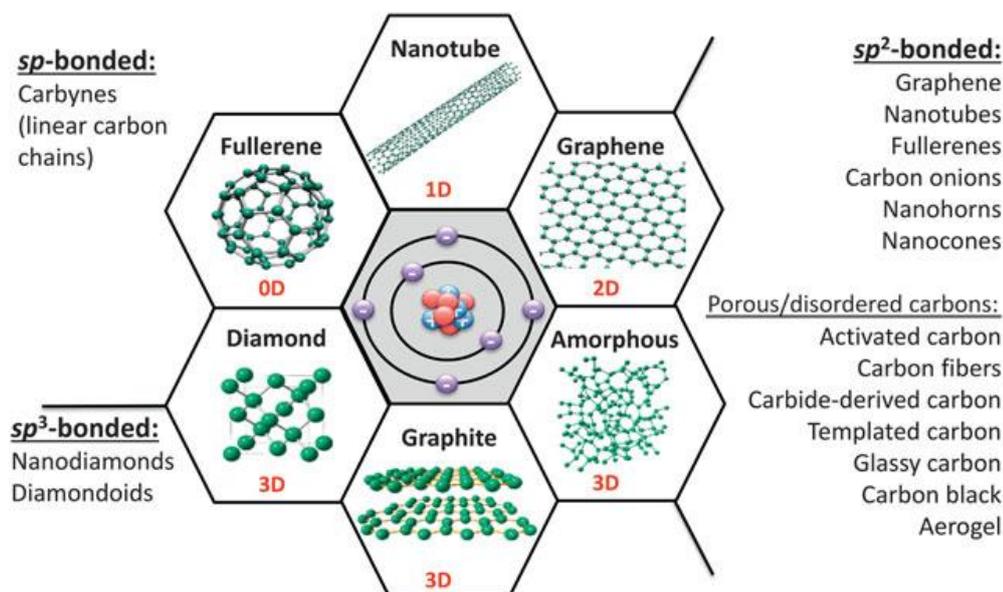
#### **III.1 Matière conductrice : Nanotubes de carbone**

##### *III.1.1 Généralités et structure*

Les nanotubes de carbone (CNTs) sont durs, conducteurs et ont d'extraordinaires propriétés mécaniques, électroniques et thermiques. C'est un matériau très utilisé dans le domaine de l'électronique imprimée dans des dispositifs de bio-analyse en raison de leur

biocompatibilité, leur structure particulière et de leur conductivité. Les CNTs sont aussi particulièrement appropriés pour établir la communication électronique avec les enzymes redox puisque leur faible diamètre peut être approché de près des sites actifs redox de la protéine [21]. Ainsi, cela permet la régénération des biocatalyseurs, soit par transfert direct d'électrons (DET) soit par un transfert médié (MET).

Le carbone se trouve à l'état pur sous forme solide sous différentes formes cristallines, appelées formes allotropiques (figure 13).

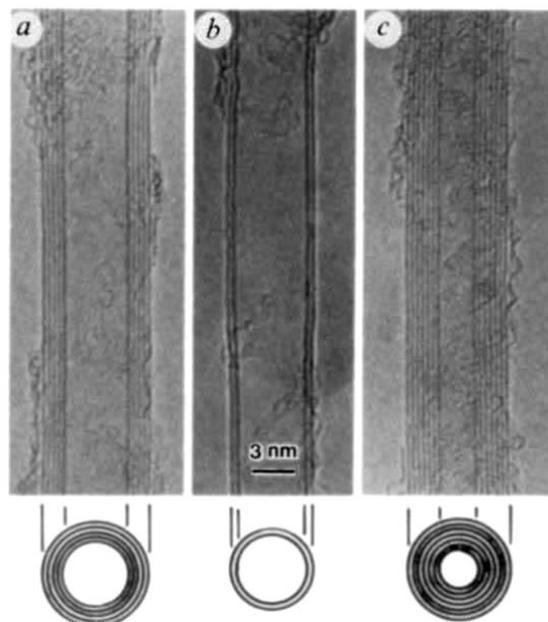


**Figure 13 :** Formes allotropiques du carbone les plus courantes classées selon leurs hybridations et leurs dimensions [66]

Jusqu'en 1985 et la découverte des fullerènes [67], seulement 2 états cristallins du carbone étaient connus le graphite et le diamant. Les fullerènes sont une espèce qui se présente sous la forme d'une structure fermée de 60 carbones ( $C_{60}$ ) qui rappelle celle d'un ballon de football. Le Graphène se présente sous la forme d'un plan graphitique dans lequel les atomes de carbones sont arrangés selon un réseau hexagonal.

La deuxième plus grande découverte concernant le carbone arrive en 1991 avec Sumio Iijima [68] (figure 14). Ce chercheur a utilisé un microscope électronique à transmission à haute résolution pour observer directement les CNTs [69]. Ils représentent avec les Fullerènes une des formes allotropiques du carbone à l'état solide. Iijima a déterminé que les CNTs sont composés d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes suivant un rayon de courbure nanométrique, espacés d'une distance de  $3,4 \text{ \AA}$  et fermés aux bouts pour former une structure cylindrique [70]. Il les appelle nanotubes, en référence à leurs petites tailles.

L'hybridation des atomes de carbone d'un NTC idéal, est  $sp^2$  et chaque atome de carbone présente une double liaison et deux simples avec les atomes voisins.

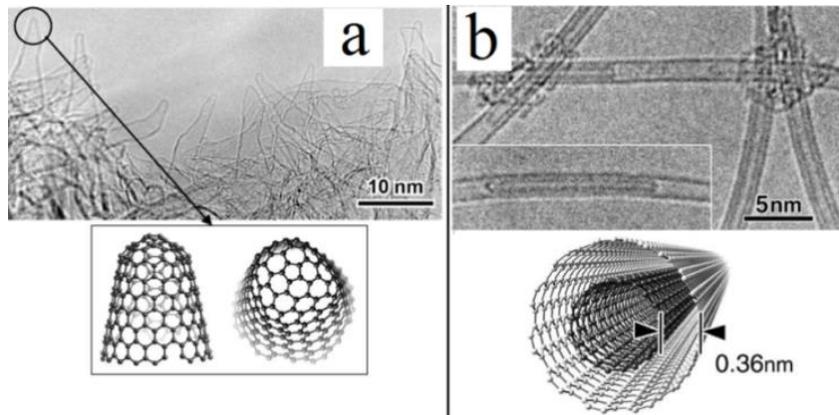


**Figure 14** : Premières images TEM de nanotubes de carbone. Les lignes sombres correspondent aux feuillets graphitiques. a) Tube de 5 feuillets de graphites. b), c) Tubes de respectivement 2 et 7 feuillets [68].

On distingue deux types de CNTs :

- Les CNTs mono-parois (feuille) ou Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) : comme leur nom l'indique, ils sont constitués d'un seul nanotube (figure 15-a), et se rassemblent spontanément sous forme de fagots [71]. La distance entre deux nanotubes, régie par des interactions de Van der Waals est de  $3,15 \text{ \AA}$  [72]. Ils ont généralement un diamètre compris entre  $0,7$  et  $2$  nanomètres (nm) et une longueur de l'ordre du micromètre, cela confère aux NT un facteur de forme pouvant aller jusqu'à  $10^6$  [73]. Leur masse volumique est comprise entre  $1,33$  et  $1,40 \text{ g.cm}^{-3}$  [73]. Ils ont d'excellentes propriétés électriques et mécaniques acquises grâce à leur structure unidimensionnelle.
- Les CNTs multi-parois ou Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) : ils sont constitués de tubes concentriques de CNTs mono-paroi reliés entre eux par des liaisons de Van Der Waals. Ils ont un diamètre externe qui varie entre  $1,4$  nm et quelques dizaines de nm, selon les conditions de synthèse. La distance séparant les parois est d'environ  $3,4 \text{ \AA}$ , soit la distance entre deux plans de graphène dans le graphite. Les nanotubes de carbone double-paroi (DWCNTs) constituent une classe particulière de (MWCNTs) (figure 15-b).

Etant à la base composée de feuillets de graphène enroulés sur elles-mêmes, la structure finale des CNTs dépend de la direction selon laquelle on enroule ce plan de graphène. En effet, cette feuille de graphène a une structure de type nid-d'abeilles qui peut être caractérisée par 2 vecteurs directeurs,  $a_1$  et  $a_2$ .



**Figure 15** : Nanotubes de carbone (a) mono-feuillet (SWCNTs) et (b) multi-feuillets (MWCNTs) [69]

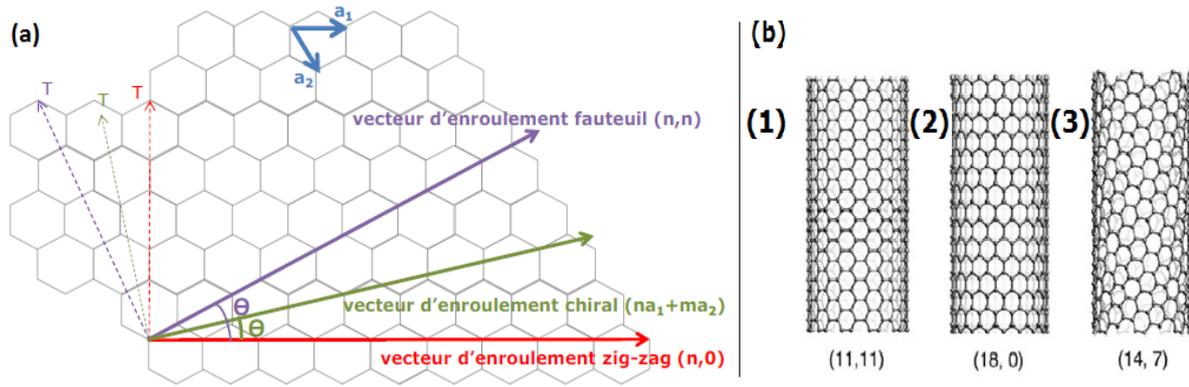
La structure atomique de nanotubes est décrite en termes de chiralité, ou d'hélicité, qui est définie par le vecteur chiral,  $C_h$ , et l'angle chiral ( $\Theta$ ) ; angle selon lequel le graphène s'enroule pour former le nanotube. Cet angle ( $\Theta$ ) varie de 0 à  $30^\circ$  et fixe la structure des CNTs. Le vecteur  $C_h$  peut donc être décomposé en deux composantes, selon les vecteurs  $a_1$  et  $a_2$ . Soient  $m$  et  $n$ , les coordonnées des vecteurs tels que :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{Équation 2}$$

Suivant la manière dont le rectangle est enroulé, la valeur du couple ( $n, m$ ) change et le nanotube présente une géométrie différente (Figure 16-b).

- Si  $n = m$  et  $\Theta = 30^\circ$  ; la géométrie est appelée « armchair »
- Si  $m = 0$  et  $\Theta = 0$  ; c'est une géométrie « zig-zag »
- Dans tous les autres cas une géométrie de type chirale.

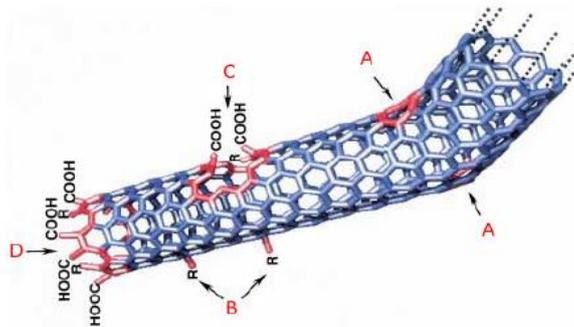
Les propriétés des nanotubes dépendent de l'arrangement atomique (comment les feuilles sont enroulées), le diamètre et la longueur des tubes, et la morphologie ou la structure nanométrique.



**Figure 16 :** (a) Structure de type nid d'abeille du graphène (b) Images de nanotubes de carbone mono-parois simulées par ordinateur: (1) type Armchair (11,11) (2) type Zig-zag (18,0) et (3) type Chiral(14,7) [69] .

Les nombres entre les parenthèses correspondent aux indices de chiralité.

Enfin, il faut préciser que les nanotubes de carbone ne sont pas des structures parfaites. En effet, leurs parois peuvent contenir des défauts structuraux développés au cours de leur synthèse. On peut noter par exemple l'apparition des paires heptagone-pentagone appelées défaut « Stone-Wales » à la place des hexagones, des défauts d'hybridation  $sp^3$  ou encore des lacunes dans la structure atomique (figure 17).



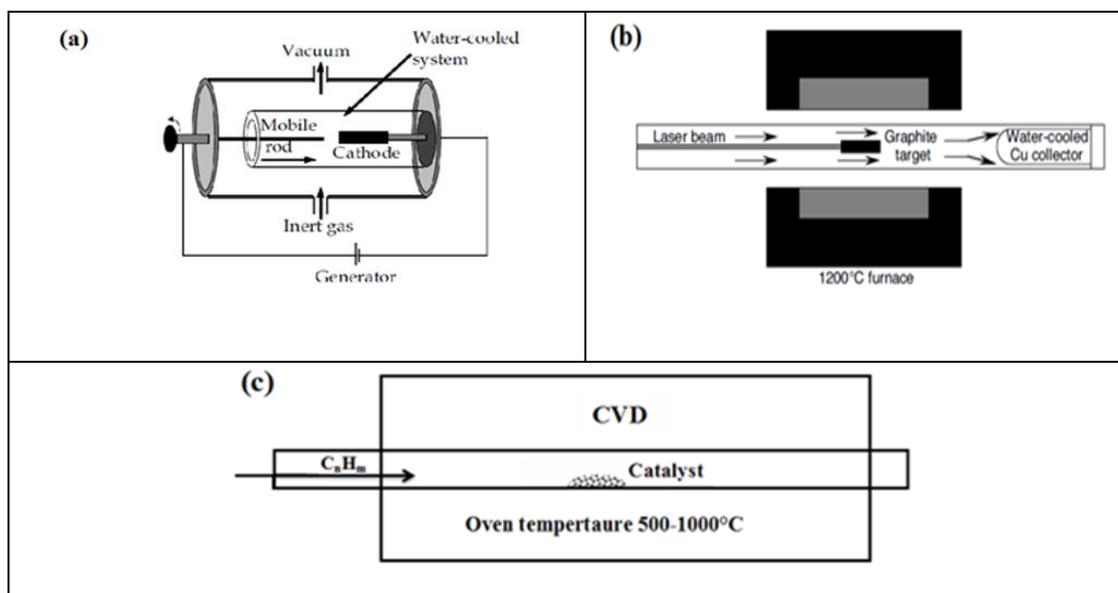
**Figure 17 :** Défauts usuels des SWCNTs [74].

A : Cycles à 5 ou 7 carbones dans la structure conduisant à un coude. B : site hybridé  $sp^3$  (R = H ou OH). C : Endommagement par des conditions oxydantes laissant un trou dans la structure et des fonctions acides. D : Ouverture d'un SWCNTs à une extrémité et terminé par des fonctions acides. En plus des terminaisons  $-COOH$ , des terminaisons  $-NO_2$ ,  $-OH$ ,  $-H$  et  $-C=O$  sont possibles [74]

### III.1.2 Synthèse

Il existe plusieurs voies de synthèse des nanotubes de carbone [75], [76]. Elles peuvent être classées en catégories selon l'état de la source de carbone et les conditions de synthèse (figure 17).

Une des techniques repose sur la sublimation du carbone (graphite) sous atmosphère inerte. On peut citer comme exemple la production de CNTs par arc électrique, par ablation laser. D'autres techniques de synthèse chimique existent, dont la source de carbone peut être gazeuse (tel que  $C_2H_2$ ,  $CH_4...$ ), elles sont en pleine expansion et le dépôt chimique en phase vapeur ou (CVD en anglais) est la plus répandue.



**Figure 18 :** Schématisation des appareils utilisés pour la synthèse de CNTs (a) appareil à arc électrique utilisé à l'Université de Montpellier (b) appareil de vaporisation au four laser utilisé à la Rice Université (Houston, Texas, USA) [75] (c) synthèse par CVD

Elles exigent toutes, en plus de la source de carbone, pouvant être solide (comme le graphite) ou liquide (benzène par exemple) ou gazeuse (hydrocarbure), une source de chaleur (les températures de synthèse peuvent atteindre  $6000^\circ C$ ), une atmosphère inerte (Ar ou He) et un ou plusieurs catalyseurs (métal de transition, Fe, Ni...). Cependant, des différences entre les méthodes de synthèse des CNTs résident notamment dans la nature et la quantité des impuretés, ainsi que la distribution des longueurs et des diamètres des CNTs. Le tableau 2 résume les techniques citées précédemment [77].

	Arc électrique	CVD ou CCVD	Ablation laser
<b>Inventeur</b>	Iijima 1991 [68], Ebbesen and Ajayan, 1992 [80]	Liu et al. 1997 [79]	Smallay et al. 1997 [78]
<b>Description</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- L'arc électrique se produit entre les deux électrodes (<math>\Delta V = 20-25 \text{ V}</math>; <math>I = 50-120 \text{ A}</math>)</li> <li>- Sublimation des éléments constituant l'anode au sein d'un plasma. Ensuite, condensation sur la cathode et sur les parois du réacteur.</li> <li>- Nécessité de la présence d'un catalyseur métallique (Ni, Fe, Co...)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Décomposition catalytique d'une source de carbone en phase gazeuse sur des particules métalliques.</li> <li>- Nécessite la présence de métaux de transitions, tels que Ni, Fe, Co ou Mo pour la croissance de NTC.</li> <li>- <math>600^\circ\text{C} &lt; T_{\text{synthèse}} &lt; 1200^\circ\text{C}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dégradation d'une source de carbone par un laser sous atmosphère inerte.</li> <li>- Les CNTs se forment sur un collecteur</li> <li>- Procédés haute températures (<math>&gt; 1000^\circ\text{C}</math>)</li> <li>- Nécessité de la présence d'un catalyseur métallique (Ni, Fe, Co...)</li> </ul>
<b>Rendement</b>	$< 75 \%$	$> 75 \%$	$< 75 \%$
<b>Avantages</b>	<p>Procédé simple pour la production de mono et multi parois</p> <p>Bas prix</p>	<p>Simple, peu coûteuse, basse température de synthèse.</p> <p>Contrôle de la longueur et de nombre de couche de CNTs</p> <p>Production de grande quantité</p>	<p>Pureté relativement élevée</p> <p>Méthode bien contrôlée : SWCNTS avec peu de défauts.</p>
<b>Inconvénients</b>	<p>Méthode adaptée pour la production de faibles quantités de CNTs.</p> <p>Températures de synthèse élevées (jusqu'à <math>6000^\circ\text{C}</math>)</p> <p>Besoin de purification</p>	<p>Production plus de MWCNTS</p> <p>Les paramètres doivent être finement ajustés pour la synthèse de SWCNTs ou de DWCNTs.</p>	<p>Méthode adaptée pour la production de faibles quantités de NTC.</p> <p>Technique assez coûteuse</p>
<b>NTC Mono ou Multi-paroi</b>	Mono et multi-paroi	Mono et multi-paroi	Mono et multi-paroi

Tableau 2 : Récapitulatif des trois principales techniques de synthèse de CNTs

### III.1.3 Propriétés des nanotubes de carbone

#### III.1.3.1 Propriétés mécaniques

Un des points forts des CNTs est leurs propriétés mécaniques exceptionnelles dues à la stabilité élevée de la double liaison C=C au sein du système aromatique du graphène [81]. Des mesures expérimentales avec un microscope à force atomique, ont estimé un module de Young moyen d'environ 1,28 TPa pour les MWCNTs (l'acier présente une valeur de 0,2 TPa) [82] et des modules d'Young de 0,1 à 0,3 TPa pour des SWCNTs [83][84]. Notons également qu'ils ont des valeurs de contrainte à la rupture élevées comprises entre 15 et 55 GPa [85] [86]. De plus, les CNTs sont d'une grande flexibilité et ils reprennent rapidement leur forme après une déformation jusqu'à un angle de  $110^\circ$  dans le cas des SWCNTs [87]. Enfin, les CNTs présentent une faible densité (6 fois inférieure à celle de l'acier).

En revanche, la présence de défauts topologiques et de « défauts » structuraux dans les CNTs influencent considérablement leurs propriétés mécaniques, paramètre à prendre en compte [88]. Néanmoins, les propriétés mécaniques des CNTs sont considérées parmi les meilleures recensées à ce jour. Par conséquent, les nanotubes de carbone sont d'excellents candidats pour des applications multifonctionnelles comme le renfort mécanique des matériaux.

#### III.1.3.2 Propriétés électriques

Une autre spécificité des CNTs est leurs propriétés électriques exceptionnelles qui proviennent de leur structure  $\pi$  conjuguée. Les CNTs comme le graphène correspondent à une hybridation  $sp^2$  qui leur confère des électrons  $\pi$  délocalisés parallèles aux feuillets, qui leur donne leurs propriétés de conduction.

La conductivité électrique dépend de l'hélicité des CNTs. Des trois formes de CNTs, seule la forme armchair est conductrice. Les formes zigzag et chirale sont semi-conductrices [89]. En effet, un nanotube de carbone peut présenter un comportement comparable à celui d'un conducteur métallique dans le cas où  $n-m$  est un multiple de 3 (0 inclus) [90]. Statistiquement, il est attendu qu' $1/3$  des nanotubes soit métalliques et que  $2/3$  aient un comportement semi-conducteur dans une poudre brute. Les nanotubes multi-parois, dont les diamètres sont beaucoup plus grands que les SWCNTs, sont, quant à eux, exclusivement métalliques. Par ailleurs, la bande interdite des NTC de type semi-conducteur est de l'ordre de 0,7 eV pour un diamètre  $d = 1$  nm, et que celle-ci décroît en  $1/d$  pour les diamètres supérieurs [90].

Les CNTs sont de très bons conducteurs électriques. En effet, un NT sans défaut structural présente un transport électronique balistique, c'est-à-dire que les électrons se propagent le long du tube sans être diffusés par la structure [91].

Expérimentalement, Yao *et al.* [92] ont mesuré des densités de courant qui dépasse  $10^9$  A.cm<sup>-2</sup> pour des SWCNTs métalliques d'environ 1 nm de diamètre, une valeur très élevée comparée à celle des métaux classiques ( $10^4$  A.cm<sup>-2</sup> pour le cuivre). Les CNTs ont des valeurs de mobilité de charges supérieures exceptionnellement élevée,  $100\ 000$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, comparativement à  $1500$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour le silicium amorphe utilisé dans l'industrie de l'électronique [93].

Le tableau 3 résume les caractéristiques théoriques et expérimentales des CNTs comparées à titre indicatif au graphite.

Propriété	CNTS	Graphite
Masse volumique	0,8 g.cm <sup>-3</sup> pour SWCNTS 1,8 g.cm <sup>-3</sup> pour MWNT (théorique)	2,26 g.cm <sup>-3</sup>
Module d'Young	~ 1 TPa pour SWCNTS ~ 0,3-1 TPa pour MWNT	1 TPa (dans le plan)
Contrainte à la rupture	50-500 GPa pour SWCNTS 10-60 GPa pour MWNT	
Résistivité	5-50 μΩ.cm	50 μΩ.cm (dans le plan)
Conductivité thermique	3000 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	3000 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (dans le plan) 6 m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (axe-c)
Susceptibilité magnétique	0,5x10 <sup>6</sup> EMU.g <sup>-1</sup> (parallèle au plan) 22x10 <sup>6</sup> EMU/g (perpendiculaire au plan)	
Expansion thermique	Négligeable (théorique)	
Stabilité thermique	>700 °C (dans l'air); 2800 °C (sous vide)	450-650 °C (dans l'air)
Surface spécifique		10-20 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>

**Tableau 3** : Propriétés expérimentales et théoriques des nanotubes de carbone [94], [95]

### III.1.4 Mises en suspension des CNTs

Avoir des dispersions de particules uniformes et stables est une tâche d'une extrême importance. Cette exigence est particulièrement critique puisque que des particules de tailles micro et nanométriques sont impliquées [96]. Dans ces gammes, la chimie de surface contrôle l'état de dispersion des particules. Il est donc important de bien connaître les propriétés de surface des CNTs afin d'obtenir une suspension avec les propriétés souhaitées.

Plusieurs approches ont été développées en vue d'obtenir des dispersions reproductibles de CNTs individuels. En effet, afin de profiter pleinement des propriétés des nanotubes, leur tendance thermodynamique vers l'agrégation doit être surmontée.

En outre, les CNTs ont un facteur de forme élevé combiné à une forte flexibilité, augmentant ainsi la possibilité de leur enchevêtrement [97][98]. En effet, les nanotubes ont tendance à s'assembler sous forme de faisceaux ou de cordes qui contiennent des centaines de CNTs étroitement serrés et liés par une énergie d'attraction Van der Waals de  $500 \text{ eV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour un contact tube-tube [99]. Il existe deux approches distinctes pour disperser les CNTs :

#### III.1.4.1 Mises en suspension des CNTs : approche mécanique :

Il s'agit d'un traitement aux ultrasons par une sonde ou dans un bain [100]. Ce mécanisme implique l'isolement des tubes de leur état enchevêtré sous les forces de cisaillement élevées exercées lors du traitement. Les forces agissent principalement sur les terminaisons des faisceaux, induisant ainsi la formation de lacunes intra-faisceaux qui sont propagées par l'absorption supplémentaire des tensioactifs dans les surfaces des tubes nouvellement séparés [101]. Ces procédés demandent beaucoup de temps et ne sont pas efficaces [102]. De plus, plusieurs études ont montré les effets des ultrasons sur le rapport de forme des CNTs : un excès d'ultrasons pouvant entraîner leur fragmentation [103] [104].

En outre, une dispersion aux ultrasons est souvent temporaire et suivie ultérieurement d'une ré-agglomération des CNTs. La stabilité de la dispersion est donc médiocre [105].

#### III.1.4.2 Mise en suspension des CNTs : approche physico-chimique

Ce sont des procédés conçus pour modifier l'énergie de surface des matières solides, soit physiquement (traitement non covalent), soit chimiquement (traitement covalent).

Les méthodes chimiques utilisent la fonctionnalisation de surface des CNTs pour améliorer leur compatibilité chimique avec le milieu cible (solvant ou solution polymère). Ceci permet d'améliorer les caractéristiques de mouillage ou d'adhésion et de réduire leur tendance à l'agglomération. Cependant, une fonctionnalisation chimique agressive, telle que l'utilisation d'acides traités à hautes températures pourraient introduire des défauts structurels résultant en des propriétés inférieures pour les tubes [106].

L'approche non covalente qui implique la faible absorption physique des molécules sur les surfaces des tubes par des interactions hydrophobes, des attractions de Coulomb, ou des interactions d'empilement  $\pi$ - $\pi$ , reste particulièrement intéressante. En effet, cette dernière ne perturbe pas le nuage électronique  $\pi$  des feuillets de graphène, ce qui permet de préserver les

propriétés électriques des CNTs [104]. Par conséquent, ces dernières années, le traitement non-covalent de surface par des agents tensioactifs ou des polymères a été largement développé afin d'obtenir des suspensions aqueuses ou dans des solvants organiques avec le maximum de nanotubes individualisés.

➤ **Dispersions de nanotubes de carbone dans des solvants organiques**

A l'inverse des suspensions aqueuses, les nanotubes de carbone hydrophobes devraient être mouillés par des solvants organiques et, par conséquent, ils ont moins tendance à s'auto-assembler en faisceaux et cordes. Cependant, la dispersion des CNTs n'était satisfaisante que dans un nombre limité de solvants [107] [108], comme par exemple, le DMF [109], le THF [110], le diméthyle acétamide (DMAc) et N-diméthyle pyrrolidone (NMP) [111] et des alcools [112].

➤ **Stabilisation des dispersions de CNTs par des polymères**

L'association physique des polymères avec des surfaces de nanotubes de carbone a fait ses preuves. En effet, cela permet d'améliorer la dispersion des CNTs à la fois dans l'eau [100][101] et dans des solvants organiques [115] ainsi que de séparer des nanotubes de carbone des impuretés charbonnées et métalliques [116], [117].

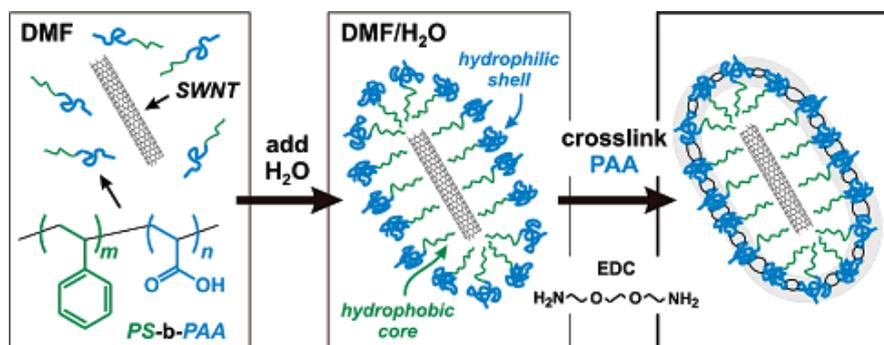
Les CNTs mono-paroi (SWCNTs) ont une surface spécifique plus élevée que les CNTs multi-paroi (MWCNTs). Cependant, ils sont plus difficiles à disperser dans les polymères et notamment les thermodurcissables, avant réticulation [118]. Les CNTs double paroi (DWCNTs) présentent un compromis entre ces deux types de CNTs.

Il existe deux mécanismes de dispersion :

- L'enveloppement [114] : basé sur des interactions spécifiques entre un polymère donné et les nanotubes. Par exemple, l'association réversible de SWCNTs avec des polymères linéaires, la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le polystyrène sulfonates (PSS), dans de l'eau a été identifiée comme étant thermodynamiquement entraîné par l'élimination d'une interface hydrophobe entre les tubes et le milieu aqueux [114].
- La répulsion entropique : Un mécanisme cinétique qui suggère que la répulsion entropique à longue portée entre les tubes se fait à travers le polymère qui agit comme une barrière qui empêche les tubes de se rapprocher [119].

Une autre alternative a été développée en littérature, il s'agit d'une méthode non-covalente pour disperser les SWCNTs par enrobage des nanotubes à l'intérieur de micelles de copolymères amphiphiles réticulés. Cette encapsulation améliore de façon significative la dispersion des

SWCNTs dans une grande variété de solvants polaires et apolaires et des matrices polymères [115] ( figure 19).



**Figure 19** : Stratégie générale d'encapsulation des SWCNTs dans des coquilles de copolymère à blocs amphiphiles [115]

Enfin, la dispersion des nanotubes dans des matrices polymères n'est pas un bon choix pour des applications de type dispositifs électroniques, le polymère lui-même peut participer à des phénomènes électriques [120]. En effet, si le polymère est lui-même conducteur, il peut booster la conduction, par contre s'il est isolant il la bloque. En revanche, la dispersion à l'aide des agents tensioactifs évite de telles anomalies, car ils peuvent être facilement éliminés par rinçage.

### ➤ Dispersions de CNTs en utilisant des tensioactifs

A ce jour, une grande variété d'agents tensio-actifs a été largement utilisée pour promouvoir des dispersions stables de matières solides dans différents milieux [99], [108], [118]–[120]. Ils réagissent selon deux stratégies, à savoir l'adsorption à l'interface entre les phases non miscibles (l'huile et l'eau, l'air et l'eau ou des particules et une solution) et l'auto-accumulation dans les structures supramoléculaires, réduisant ainsi la tension de surface. L'adsorption de tensioactifs sur des surfaces inorganiques et organiques dépend des caractéristiques chimiques des particules, des molécules d'agents tensioactifs et du solvant.

Les tensio-actifs sont des molécules amphiphiles ayant une caractéristique structurale distincte qui provient de la «dualité» polaire/apolaire : la région hydrophile de la molécule ou le groupe de tête polaire et la région hydrophobe ou le groupe de queue qui se composent généralement d'une ou de plusieurs chaînes d'hydrocarbures. Les tensioactifs sont classés en fonction de la charge de groupe de têtes, on distingue ainsi les cationiques, anioniques et non ioniques ou zwitterionique.

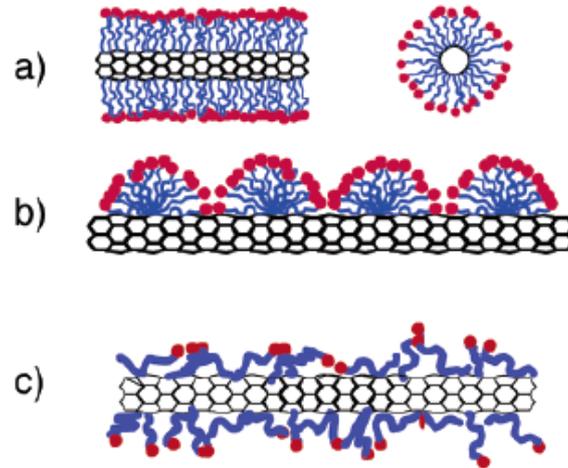
Les nanotubes de carbone peuvent être dispersés dans l'eau lorsqu'ils sont revêtus par des tensioactifs adsorbés, de préférence avec ceux qui ont une balance hydrophile-lipophile

relativement élevée. Ils provoquent des répulsions électrostatiques ou stériques qui pourraient contrebalancer l'attractions de Van der Waals [106]. La nature du tensioactif, sa concentration et le type d'interaction jouent un rôle crucial dans le comportement de phase de carbone en nanotubes [102][105][111].

Généralement, les tensioactifs ioniques sont préférables pour disperser des CNTs dans l'eau. Ainsi, connaître la charge de surface de nanotubes de carbone dans différents milieux réactionnels est impératif pour comprendre le mécanisme d'interaction ou d'adsorption avec des tensioactifs ioniques afin de prédire la stabilité colloïdale des suspensions. Plusieurs études se sont intéressées à l'effet de la charge de groupe de tête pour différents systèmes à base de CNTs [102] [124] [125] révélant qu'aucune conclusion claire ne peut être tirée sur la supériorité de l'un des tensioactifs cationiques ou anioniques dans la dispersion des tubes. En effet, le mécanisme d'adsorption de tensioactifs ioniques, qui est favorisé par des interactions électrostatiques avec les surfaces des CNTs est, de plus, fortement contrôlé par le procédé de purification et de fonctionnalisation des parois des tubes, qui à son tour détermine sa charge de surface.

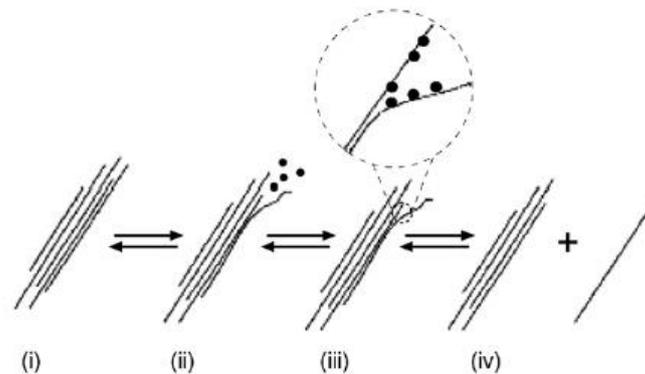
En ce qui concerne les tensio-actifs non ioniques, ils sont adsorbés sur une surface hydrophobe *via* une forte attraction hydrophobe entre la surface solide et la queue hydrophobe du surfactant. Plusieurs suggestions ont été faites en littérature quant à l'auto-assemblage des tensio-actifs non-ioniques adsorbés sur les parois des CNTs. En effet, Patrick et al. [126] ont suggéré, par analogie avec le modèle d'adsorption épitaxiale sur le graphite, que les molécules de tensio-actifs forment un fort alignement avec l'axe des CNTs pour produire une auto-organisation spécifique (figure 20-a). D'autres ont cependant montré la formation de micelles de SDS cylindriques autour des SWCNTs [127], des hélices ou doubles hélices, ainsi que l'adsorption des héli-micelles d'un agent tensio-actif [128] (figure 20-b). Enfin, Yurekli et al. [129] ont avancé qu'il pourrait s'agir d'une adsorption aléatoire sans structure, sans agencement préférentiel des groupes de tête et de queue (figure 20-c).

En général, dans un mode opératoire typique de dispersion, l'utilisation des tensioactifs est toujours accompagnée d'un traitement aux ultrasons. L'agent tensioactif s'adsorbe sur la surface des nanotubes alors que les ultrasons les aident à se dégrouper par répulsions électrostatiques ou stériques.



**Figure 20 :** Représentation schématique des mécanismes d'adsorption des tensioactifs sur des SWCNTs (a) encapsulation des micelles tensioactives cylindriques dans un SWCNTs: droite: coupe; gauche: vue latérale (b) adsorption des héli-micelles de molécules tensioactives sur un SWCNTs (c) adsorption aléatoire des molécules tensioactives sur un SWCNTs [129].

Comme illustré dans la figure 21, le rôle des ultrasons est de fournir un fort cisaillement local, en particulier aux extrémités des faisceaux de CNTs (ii). Une fois que des espaces ou des lacunes au niveau des extrémités de faisceau sont créés, ils sont propagés par l'adsorption des tensioactifs (iii), pour qu'en fin de compte des CNTs individualisés soient obtenus (iv) [130].



**Figure 21 :** Mécanisme d'isolation de nanotubes de faisceau obtenu par traitement aux ultrasons et stabilisation par tensioactif [130]

De nombreux agents tensio-actifs ont été étudiés pour disperser des CNTs dans des suspensions aqueuses, notamment le sodium 4-dodécylbenzène sulfonâtes de sodium (NaDDBS), hexadécyle (triméthyl) azanium bromure (BCAT), Triton X100 et enfin le (SDS) qui est le plus répandu [9].

### III.2 Catalyseur : Enzymes

La catalyse enzymatique repose sur l'utilisation d'un catalyseur protéinique, une enzyme, pour faire augmenter la vitesse d'une réaction chimique sans modifier les fonctions thermodynamiques de celle-ci.

Etant trop sensible au milieu réactionnel, plusieurs paramètres jouent sur la vitesse et l'efficacité d'une réaction enzymatique, tels que la concentration en substrat, la température, le pH et la force ionique du tampon utilisé.

La réaction de Michaelis Menten [131] permet de suivre la cinétique d'une réaction pour des enzymes en solution, en fonction de la concentration en substrat et pour des conditions expérimentales précises. Cependant, pour des applications de type biopile à combustibles, les enzymes doivent être immobilisées sur les électrodes pour pouvoir profiter de leur potentiel catalytique. Cette immobilisation est également un paramètre très important à prendre en compte pour le rendement catalytique des enzymes, tout comme les courants des réactions d'oxydoréduction une fois l'enzyme immobilisée. Par ailleurs, la quantification du rendement catalytique des enzymes est différente de celui des enzymes en solution. Il est donc difficile de prédire quelles seront les vitesses et l'efficacité des réactions électrochimiques à la surface de l'électrode.

Dans une biopile enzymatique, des familles d'enzymes différentes sont utilisées sur les deux compartiments. Dans le compartiment anodique, des oxydes réductases telles que le glucose déshydrogénase (GDH) ou le glucose oxydase (GOx) sont utilisées. Elles permettent de catalyser la demi-réaction d'oxydation du glucose :

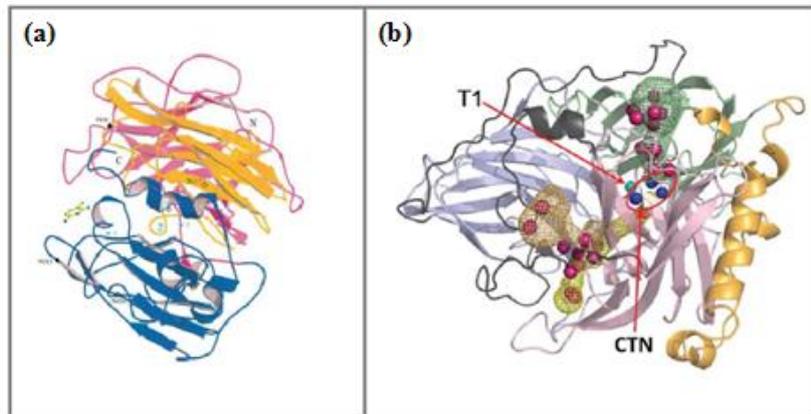


Bien que la GDH permet d'obtenir un meilleur courant pour cette oxydation que la GOx, cette dernière reste beaucoup plus stable [2] [27] [39]. En revanche, ces enzymes ne peuvent pas être connectées directement à l'électrode et nécessitent la présence d'un co-facteur pour assurer leur fonctionnement (la Flavine adénine dinucléotide pour la GOx, et le pyrroloquinoline quinone pour la GDH). En effet, ces derniers jouent un rôle d'accepteur et/ou de donneur d'électrons et de protons, et représentent ainsi les sites actifs de ces enzymes. Cette famille de molécules présente à l'état naturel dans les cellules des organismes vivants, est donc nécessaire à l'activité de ces enzymes.

À ce jour, les oxydases au cuivre bleues tels que la laccase (Lc) et la bilirubine oxydase (BOx) sont les enzymes utilisées à la biocathode pour catalyser la réduction du dioxygène en eau à quatre électrons et quatre protons [2] (figure 22):



Ces deux enzymes font partie d'une catégorie plus large d'enzymes appelées oxydases multicuivre (MCOs) qui oxydent leur substrat en acceptant des électrons à un centre de cuivre mononucléaire et les transfèrent à un centre de cuivre trinuécléaire. Les ions cuivriques de ces enzymes sont classés en trois types en fonction de leurs propriétés optiques et magnétiques.



**Figure 22** : Représentation schématique déterminée par rayons X de (a) de la laccase de *T. versicolor* [132] et (b) la structure cristalline de la Mv BOD [133]

Il existe trois différents types de MCOs de cuivre qui sont classés en T1, T2 et T3, en fonction de leurs propriétés magnétiques et optiques. Le centre de cuivre de type 1 (T1) accepte les électrons des substrats qui sont donneurs d'électrons et les transmet au site de réduction de  $\text{O}_2$ . Le site de réduction est un cluster trinuécléaire qui contient un ion cuivrique du site (T2) et une paire d'ions cuivriques de type T3 couplés d'une manière antiferromagnétique par l'intermédiaire d'un hydroxyde. Cependant, ces deux enzymes n'ont pas le même pH d'activité : la laccase, à la différence du BOx, a une activité maximale à pH 5 et est inhibée par le chlore. Ceci est un obstacle pour l'utilisation de ces enzymes dans des conditions physiologiques. Le recours à la BOD reste plus intéressant de ce point de vue, celle-ci ayant une activité maximum à pH neutre et n'étant pas inhibée par le chlore.

### III.2.1 La laccase

La laccase est une oxydase multicuivre qui catalyse l'oxydation de différents composés phénoliques et d'amines aromatiques à la fois avec la réduction de l'oxygène en quatre électrons

[145]. Les oxydases multicuivres sont largement présentes dans les plantes et les champignons et ont été identifiées chez les bactéries et les insectes [132].

Les substrats des laccases sont généralement des dérivés phénoliques ou arylamines. Elles ont une large gamme d'applications vu qu'elles n'ont pas de spécificité de substrat, dans l'industrie textile en tant que catalyseur du blanchiment, dans la conversation enzymatique des produits chimiques intermédiaires et la transformation oxydative des polluants environnementaux [132].

Les laccases sont d'excellents catalyseurs avec un potentiel redox élevé, paramètre très important pour des applications de type biopiles. Parmi les plus utilisées on trouve la laccase *T. versicolor*, elle a une dimension approximative de  $70 \times 50 \times 50 \text{ \AA}$  et un potentiel redox du site de T1 de près de 780 mV par rapport à NHE et celui de T2 site est proche de 400 mV [135]. Le site (T1) qui est mononucléaire contient un ion  $\text{Cu}^1$ , sa coordination à une cystéine très proche est responsable d'une bande d'adsorption autour de 600 nm. Cette bande d'absorption résultant d'un transfert de charge entre la cystéine d'un atome de soufre et le site T1 confère à l'enzyme sa coloration bleue. Le cuivre T1 est situé à environ  $6.5 \text{ \AA}$  en dessous de la surface [136]. Le site T2 aussi mononucléaire, est généralement coordonné par des résidus d'histidine. Le site T3, qui est un complexe de cuivre binucléaire, est ponté par une espèce oxygénée. Les sites de cuivre T2 et T3 forment un groupe tricyclique dans lequel l'oxygène est réduit en eau. Enfin, le cuivre T1 est relié au site trinuéaire T2/T3 par un histidine-cystéine-histidine tri-peptide [132][134].

### III.2.2 La bilirubine oxydase (BOx)

Contrairement aux laccases, les BOx sont stables et actives dans des conditions neutres, tolérantes envers les ions chlorures ce qui fait qu'elles ont de nombreuses applications en milieu physiologique. En revanche, le potentiel du site T1 de BOx est plus bas que celui de la laccase, ce qui conduit à un rendement catalytique moins important et donc une baisse de la puissance des biopiles. La BOx peut être d'origine fongique (*Myrothecium verrucaria*, *Trachyderma tsunodae*, *Magnaporthe oryzae*) ou bactérienne (*Bacillus pumilus*).

## III.3 Oxydant/combustible

### III.3.1 Oxydant : Oxygène

L'oxygène est l'oxydant le plus utilisé dans les piles enzymatiques [57], [60], [136] et aussi pour dans PACS classiques, où il est utilisé sous la forme de gaz pur ou d'air [3]. Le

Tableau 4 répertorie des demi-réactions cathodiques et les enzymes respectives utilisées pour la réduction bio-électrochimique.

Le dioxygène moléculaire est essentiel pour la respiration de tous les organismes aérobies et son abondance chez l'homme dirige son application en tant qu'oxydant dans des systèmes de piles à combustible implantables [2]. Dans le cas des piles à combustible enzymatiques, il se trouve dissous dans l'électrolyte constituant le liquide physiologique.

Oxydant	Enzyme	Métal / Co-facteur	Demi-réaction
oxygène	Laccase, EC 1.10.3.2	Cu	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
	bilirubine oxydase, EC 1.3.3.5	Cu	
	cytochrome oxydase, EC 1.9.3.1	Cu, Fe / hème	
	cytochrome c, ---	Fe / hème	
Peroxyde d'hydrogène	microperoxidase-11, -	Fe / hème	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
	horseradish peroxidase, EC 1.11.1.7	Fe / hème	
	(glucose, GOx) microperoxidase-8, -	Fe / hème	
Hydroperoxyde de cumène	microperoxydase-11, -	Fe / hème	$C_9H_{12}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_9H_{12}O + H_2O$

**Tableau 4** : Oxydants et enzymes utilisés dans les biopiles enzymatiques [27]

### III.3.2 Combustibles : Glucose

La nature des catalyseurs utilisés dans les piles à combustible enzymatiques permet l'utilisation de nombreux combustibles, y compris les sucres et divers alcools aliphatiques inférieurs [27]. Les principaux carburants et les enzymes respectifs utilisés pour leur oxydation bio-électro-catalytique figurent dans le tableau 5. Le combustible le plus courant et intuitif pour les cellules de biopiles enzymatiques implantables est le glucose en raison de sa présence dans le fluide physiologique et son rôle essentiel dans le métabolisme humain. De plus, le glucose présente une densité d'énergie massique qui dépasse 4,4 kWh par kg de glucose (ce qui est supérieur ou équivalent aux densités d'énergie de la plupart des combustibles utilisés).

Le glucose est une importante source intermédiaire métabolique et d'énergie pour une variété d'organismes vivants. Il est impliqué dans la voie métabolique de la glycolyse, où il est oxydé en pyruvate qui entre dans le cycle de l'acide citrique. Finalement, après la série de

transformations chimiques avec une libération d'énergie, le glucose se décompose en  $\text{CO}_2$  et en eau.

Enzyme	Co-facteur	Demi-réaction	Accepteur naturel
glucose oxidase, EC 1.1.3.4	FAD	glucose $\rightarrow$ glucono-1,5-lactone + $2\text{H}^+$ + $2\text{e}^-$	$\text{O}_2$
glucose déshydrogénase, EC 1.1.1.47	NAD		NAD
glucose déshydrogénase, EC 1.1.5.2	PQQ		quinone
cellobiose déshydrogénase, EC 1.1.99.18	FAD, hème		accepteur

**Tableau 5 :** Enzymes utilisées avec le glucose dans les biopiles enzymatiques [27]

D'autres sources d'énergies ont été utilisées comme combustibles :

- Sucres : comme le fructose (un isomère de structure du glucose) et les disaccharides (tels que le lactose et le cellobiose). L'application de ces deux derniers a été régie plutôt par la forte affinité de l'enzyme déshydrogénase cellobiose pour ces substrats.
- Les alcools : le méthanol, l'éthanol et le glycérol ont été utilisés pour les PACs classiques et sont considérés comme des carburants renouvelables qui peuvent être produit à partir de biomasse et leur utilisation dans les piles à combustible enzymatiques pourraient offrir de nouveaux types de générateurs d'électricité à petite échelle.

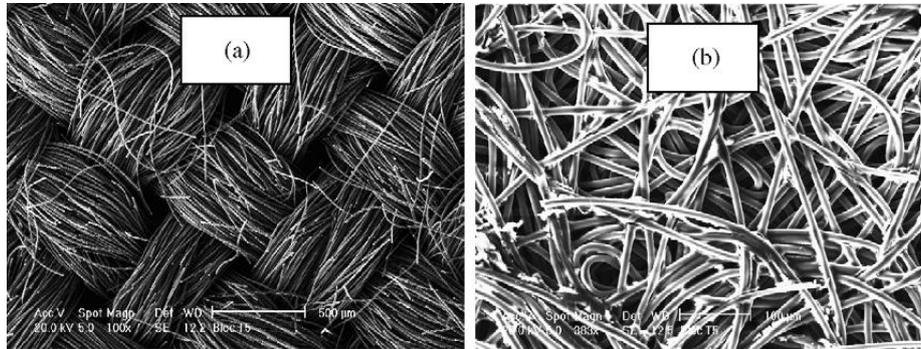
### **III.4 Substrat : Gas Diffusion Layers (GDLs)**

Le substrat est une feuille de carbone poreuse appelée aussi « Gas Diffusion Layer », elle est classiquement utilisée dans les PEMFCs comme couche de diffusion. Il s'agit principalement d'un matelas fibreux réalisé à partir de fibres de carbone (le carbone permettant le transport des électrons).

Les GDLs développées pour les piles à combustibles ordinaires (PEMFCs) permettent, selon Wilde et al. [137], aux gaz réactifs de se déplacer à partir des canaux de plaque bipolaire vers la couche de catalyseur. Elles constituent également un substrat conducteur pour permettre aux électrons, à l'eau et à la chaleur de circuler entre les couches de catalyseur et les plaques bipolaires. Enfin, une GDL permet également de soutenir mécaniquement les composantes de la pile et d'assurer une stabilité contre la corrosion.

La structure d'une GDL est constituée en général soit de fibres qui peuvent être tissées, soit de fibres entrelacées de façon plus ou moins aléatoire (non-tissés) (figure 23). En général, les fibres sont majoritairement disposées en couches dans le plan du tissu. Une GDL est traitée

souvent avec du PTFE, ce qui lui confère son caractère hydrophobe. En effet, cette hydrophobicité est une qualité indispensable dans les piles à combustibles et elle permet de faciliter l'évacuation de l'eau.



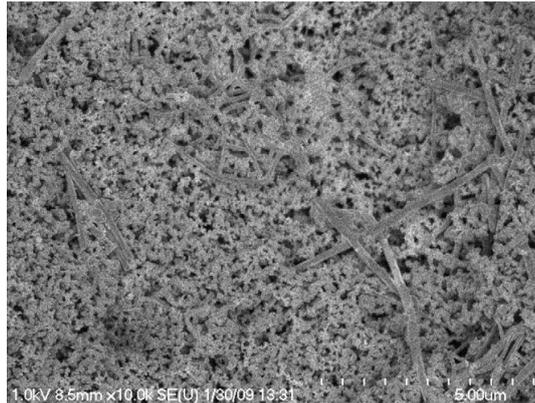
**Figure 23** : Images MEB de deux types de matelas fibreux (a) Tissés (b) Non-tissés [138]

#### III.4.1 Structure d'une GDL

Une GDL peut être sous forme de deux couches juxtaposées :

- Le corps de la GDL macro poreux, qu'on appellera désormais le support de GDL. En général c'est un tissu de carbone avec des tailles de pore entre 1 et quelques dizaines de micromètres. Ce dernier est ensuite enduit par trempage dans une dispersion aqueuse de PTFE (ou Téflon®). Cette couche assure les principales fonctions mécaniques de la GDL (figure 23).
- La couche active constituée généralement d'une ou plusieurs couches microporeuses, (Micro Porous Layer = MPL). Elle est composée essentiellement d'un revêtement d'un mélange de particules de carbone et de PTFE (ou Teflon®) (figure 24). La dispersion est principalement composée de noir de carbone. L'étape de revêtement est suivie par une étape de frittage à 350 °C pendant 10 min [137]. Le téflon est utilisé ici en tant que liant [139]. Son épaisseur est d'environ 20 µm avec des tailles de pores de plusieurs centaines de nanomètres. Elle permet d'améliorer l'évacuation de l'eau et la conductivité électrique.

Cette configuration de GDL à deux couches permet de réduire la perte ohmique (pour les PACs), et d'empêcher les matériaux constitutifs de la couche active de pénétrer dans les larges pores du support de la GDL. Les deux couches ne peuvent être représentées comme parfaitement juxtaposées et distinctes. Pour certaines GDLs, la MPL peut pénétrer dans le support et les deux substrats coexistent alors sur une faible épaisseur.



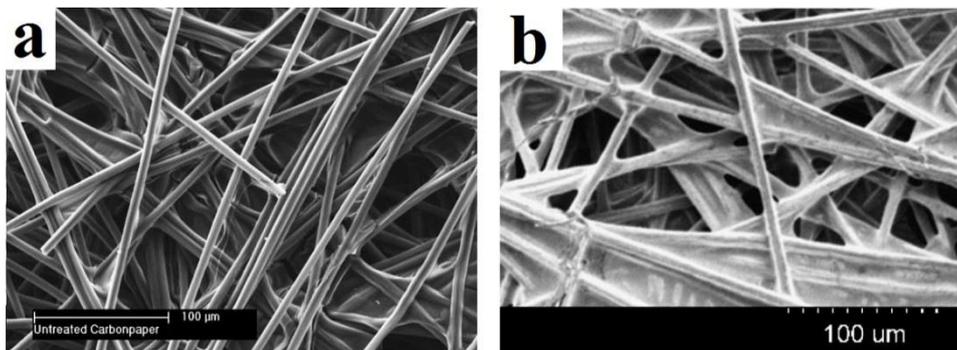
**Figure 24** : Vue de coupe par microscope électronique à balayage d'une couche microporeuse fabriquée par un revêtement [140]

#### III.4.2 Propriétés des GDLs

Plusieurs chercheurs ont discutés les propriétés des GDLs qui sont cruciales pour le bon fonctionnement des PACs. Ces caractéristiques sont souvent interconnectées et peuvent avoir des effets opposés sur les fonctions de la GDL. En effet, le principal défi est de parvenir à un compromis entre les multiples propriétés physiques et chimiques de la GDL [140] : conductivité électrique, conductivité thermique, taille et distribution des pores, perméabilité à l'air, hydrophobie, hydrophilie, homogénéité de surface, stabilité à l'oxydation, rigidité à la flexion, et compressibilité. Ainsi, leur utilité dépend de l'application ou de la nature de la pile visée. A titre d'exemple, la biopile enzymatique implantable ne dispose pas de carburant gazeux, ni de création de quantité importante d'eau lors de la réaction électrochimique dans l'anode. Le défi sera alors de parvenir à choisir parmi toutes les GDLs disponibles sur le marché, celle qui convient le mieux à chaque application.

Les fonctions de transport de la GDL sont principalement dirigées par les caractéristiques des pores et le comportement hydrophobe/hydrophile de la GDL conféré par le PTFE [141] [142]. Ce caractère hydrophobe est évalué par la mesure d'angle de contact formé entre une surface et l'interface entre les deux fluides étudiés. Si les deux fluides sont l'air et l'eau, la surface est dite hydrophile lorsque l'angle mesuré dans l'eau est inférieur à  $90^\circ$ , et est dite hydrophobe lorsqu'il est supérieur à  $90^\circ$ . L'angle de contact de l'eau sur le PTFE est environ de  $110^\circ$ , alors qu'il est de  $80^\circ$  sur les fibres de carbone. En revanche, le traitement hydrophobe n'est pas réparti d'une façon homogène sur toutes les fibres (figure 25). Pour une PAC, les défauts de surface, les impuretés et l'usure des fibres réduisent l'hydrophobicité de la pile en rendant certaines régions de la GDL moins hydrophobes.

D'après Kong et al. [143], le transport de l'eau est supposé se produire simultanément de deux manières ; micro- et macro-transport. Le rôle des micropores est d'assurer le transfert de l'eau à partir des sites de condensation qui coule vers les macro-gouttelettes d'eau. En revanche, les macropores eux contribuent à réduire la limitation de transfert de masse due à l'injection d'eau, car ils peuvent fournir des voies de diffusion de gaz vers la région catalytique jusqu'à ce que les micropores soient complètement fermés par des gouttelettes d'eau. Cependant, la porosité dans les électrodes exclut l'eau, la couche de diffusion qui se compose de seulement macropores, est la source de la résistance de contact électrique [143]. Dans le cas du transport de gaz vers les sites catalytiques, la principale contribution au transport de gaz sera due à la diffusion Knudsen dans les micropores et un mécanisme de diffusion moléculaire dans les macropores [144]. Une caractérisation détaillée de la taille des pores est, par conséquent, une condition préalable pour la conception de l'électrode.



**Figure 25** : Images MEB de surface de (a) feuille de carbone hydrophobe non traitée et (b) traitée avec 20 % du PTFE [142]

Par ailleurs, la porosité influe sur la conductivité électrique et le transport de masse dans les deux sens. A titre d'exemple, une faible porosité, avec une grande percolation des composants conducteurs, induit une bonne conductivité électrique [145]. La porosité de la GDL est différente entre la couche macroporeuse, diamètre des pores entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ , et la couche microporeuse, diamètre des pores entre 0,03 to 0,06  $\mu\text{m}$ . Toutefois, il limite le transport de masse d'eau et de gaz [141]. De plus, la taille des pores diminue de la couche macroporeuse à la couche microporeuse. Ce qui conduit à la création d'un gradient de capillarité de la couche de catalyseur de la plaque bipolaire qui éjecte l'excès d'eau produite. La taille des pores du substrat macroporeux commun varie de 1 à 100  $\mu\text{m}$ .

La structure de la GDL et sa composition chimique doivent atteindre le meilleur compromis entre le caractère hydrophile et hydrophobe, qui influence respectivement l'expulsion et la rétention d'eau. En effet, l'injection d'eau de potentiel ou de séchage ont des

conséquences critiques sur les performances de la pile [140]. Cette gestion de l'eau est une des tâches assurée par la GDL. En effet, dans une PAC classique, l'ensemble membrane-électrodes (MEA) est constitué d'une membrane conductrice de protons de l'anode et de la cathode des couches catalytiques. Ces membranes ont besoin d'être hydratées pour maintenir une conductivité élevée des protons et assurer une performance adéquate de la PAC. Toutefois, l'excès d'eau dans les électrodes peut entraîner leur inondation, ce qui empêche les réactions électrochimiques de se produire et réduit les performances de la pile, donc un équilibre délicat doit être maintenu et une gestion de l'eau doit être assurée [146].

La GDL est un des éléments essentiels qui agit à la fois comme substrat pour déposer les couches actives et comme conducteur pour assurer la collecte de courant (ne remplace pas le collecteur de courant) dans la biopile.

Un inconvénient quant à l'utilisation des GDLs est leur coût relativement élevé, mais reste toutefois inférieur à celui du Nafion® ou au platine. En 2011, le coût ciblé par De Castro et al. [147] été fixé à 14 \$ kW<sup>-1</sup> et est prévu à la baisse si la demande vient à croître. Des pistes sont à explorer pour atteindre cet objectif. Notamment, la réduction du nombre d'étapes de la production, ainsi que le passage à une production en masse. Enfin, la compréhension de la relation entre les paramètres de processus et les performances de la pile à combustible est primordiale.

Enfin, la corrosion du carbone de la GDL par oxydation peut compromettre l'homogénéité des épaisseurs et par conséquent l'intégrité mécanique de la MEA ainsi que la performance électrique de la pile.

#### **IV. Biopiles implantables fabriquées par procédés de dépôt**

Des procédés d'impression et d'enduction classiques sont de plus en plus utilisés pour déposer des couches actives dédiés à la production de dispositifs pour électronique imprimée. Jet d'encre, héliogravure, flexographie, dépôt par filtration, spray ultrasonique... sont des procédés qui permettent de déposer des couches fines, flexibles et de connecter des biomolécules et d'autres matériaux associés à la fabrication de ces dispositifs. Ces techniques d'impression sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses applications électroniques telles que : les panneaux d'affichage, la production des étiquettes destinées à l'identification de fréquence radio (RFID) [148], les biocapteurs [155], les piles à combustibles [139], [140], [152] et les biopiles implantables [41], [44], [58]. Le résultat est, en général, un dépôt sous forme

d'enduction (couverture uniforme) ou de motifs, avec un contrôle précis de la qualité et de l'épaisseur de la couche.

Les principales exigences quant au choix de la technique sont :

- La qualité de la couche déposée (homogénéité et tenue mécanique)
- Le coût de production
- La miniaturisation, c.à.d. la possibilité de produire des couches d'épaisseur nanométriques, sans pour autant, perdre en performances (densité de courant...).

Dans ce qui suit, nous allons présenter les différentes techniques de dépôt dédiées à la fabrication des dispositifs électroniques.

#### **IV.1 Jet d'encre**

L'impression jet d'encre est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élaboration de dispositifs électroniques à faible coût. Elle permet l'impression, sans contact ni masque, de motifs polyvalents avec de faibles volumes d'encre (10-12 pL), une précision, une résolution qui dépassent les 20  $\mu\text{m}$  et une grande reproductibilité [153]. Le jet d'encre est considéré comme un dispositif de micro-fabrication 2D, mais la troisième dimension peut être réalisée en accumulant plusieurs couches. Elle est désormais omniprésente en électrochimie pour déposer des couches actives sur des électrodes [154]-[156]. De plus, cette technique est utilisée pour la fabrication de transistors organiques à couches minces (OTFT), des diodes électroluminescentes organiques (OLED), des cellules d'énergie solaire, des super-condensateurs, des dispositifs de détection et les biomatériaux [153]-[156].

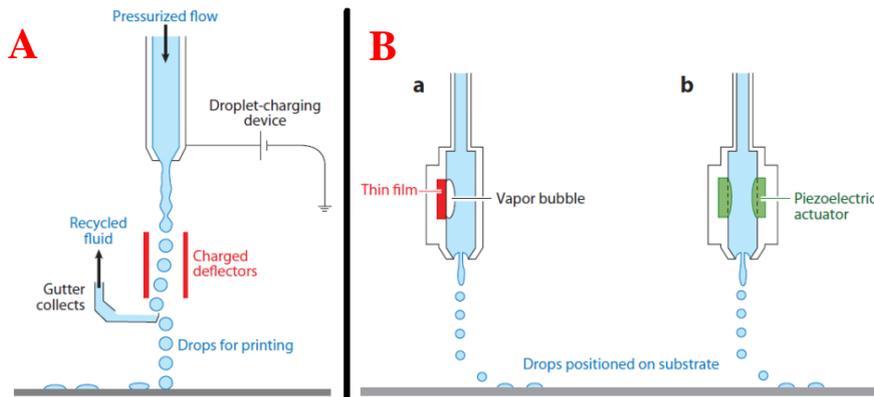
L'impression par jet de matière repose sur la formation de goutte par rupture d'un jet de fluide continu, sous l'effet d'une petite perturbation telle qu'une onde de pression.

Il existe deux technologies d'impression jet d'encre (figure 26) :

- Jet d'encre continue (CIJ) [160]: les gouttelettes sont éjectées à fréquence régulière par fractionnement d'un cylindre de liquide sous l'effet d'une perturbation. Cette technique est habituellement utilisée dans l'industrie de l'emballage et l'étiquetage en raison de sa vitesse de fonctionnement relativement élevée (figure 26-a).
- Goutte à la demande (DOD) [159], [161]: les gouttelettes sont générées lorsque nécessaire (figure 26-b). Dans les systèmes DOD, une impulsion de pression est générée par actionnement thermique, piézoélectrique ou électrostatique conduisant à l'éjection d'une gouttelette à partir d'une petite chambre située dans la tête d'impression contenant

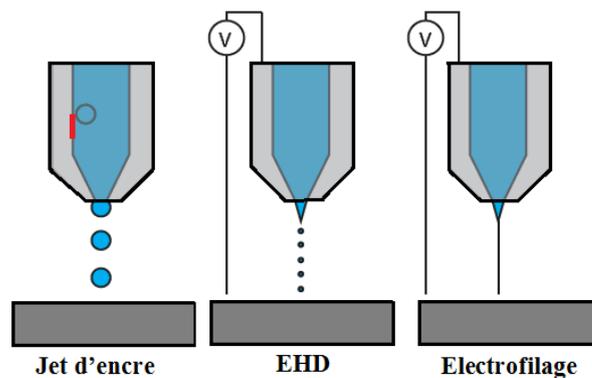
l'encre [162]. Le volume d'encre libéré est compensé par le réservoir d'encre à l'arrière de la tête d'impression.

Des motifs sont réalisés sur le substrat lorsque la buse est déplacée d'une manière contrôlée, les gouttelettes d'encre sont déposées de manière sélective et se solidifient par évaporation ou par une exposition aux UV pour former des éléments solidifiés. Le procédé dépend fortement de l'encre utilisée et des propriétés de surface du substrat. Cet appareil a un débit en général faible, sauf si une série de buses est utilisée.



**Figure 26** : Schéma montrant les principes de fonctionnement d'une imprimante jet d'encre (A) continu (CIJ) et (B) d'une goutte à la demande (DOD) [162].

Des adaptations peuvent être apportées permettant d'avoir une résolution plus fine (figure 27): Électrofilage et électrodynamique (en anglais : Electrospinning and Electrodynamic (EHD)). Il s'agit d'appliquer un potentiel électrique entre la buse et le substrat pour créer un jet continu à entraînement électrique (électrofilage) ou un courant de gouttelettes discrètes (EHD). Dans le procédé classique, le champ électrique appliqué génère des forces électrostatiques suffisantes pour déformer le ménisque de polymère dans une forme conique appelée Cône de Taylor. Un champ électrique critique est nécessaire pour vaincre la tension de surface (figure 27)[163].



**Figure 27** : Processus de formation de motifs par jet d'encre [163]

Des travaux antérieurs ont prouvé la pertinence du jet d'encre pour imprimer des couches actives de manière répétable pour dispositifs bioélectroniques [161]–[163].

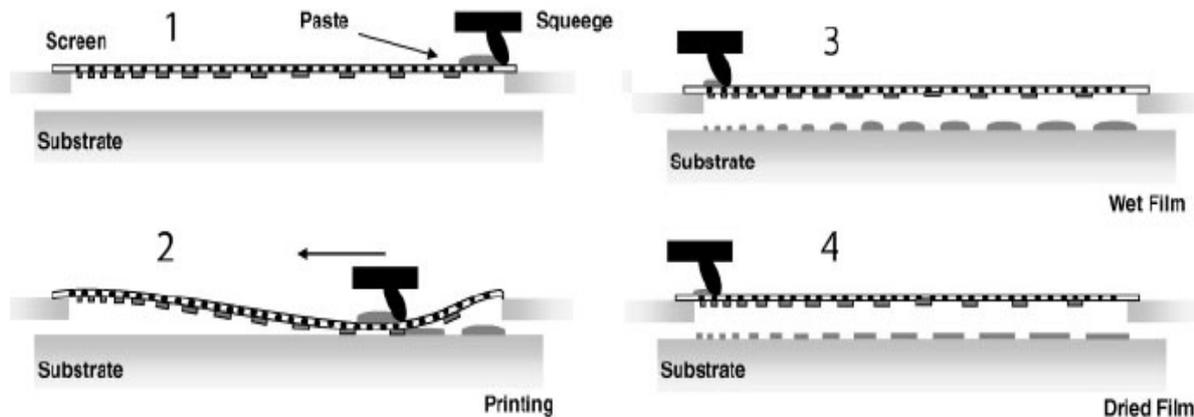
Elkington et al. [166] ont étudié l'effet de l'architecture de l'appareil à imprimer sur la réponse des capteurs enzymatiques à glucose en modifiant leur structure. En effet, ils ont optimisé l'architecture du capteur en déposant une couche d'enzymes (Gox) par jet d'encre sur une électrode en grille. Ceci a considérablement réduit la rugosité de surface du film déposé. Ils ont conclu que, grâce au jet d'encre, la réduction de l'épaisseur de la couche active (en passant de 390 nm à 100 nm) a été remarquable et le temps de réponse du dispositif a été considérablement réduit.

En revanche, le jet d'encre présente une limitation lorsque la surface imprimée est grande. Celle-ci nécessitera beaucoup de temps vu que le jet d'encre est une technique qui sert à imprimer des motifs.

#### **IV.2 Sérigraphie**

Il s'agit d'une technique classique d'impression qui a été améliorée avec le temps pour déposer des nanoparticules et des polymères. Elle est basée sur le transfert d'une encre sous forme de pâte à travers un écran. Une fois que l'encre est déposée sur l'écran, une racle en caoutchouc vient la transférer à travers les mailles pour former une image sur le support définissant le motif. L'écran est un négatif de l'image requise, et une grande variété de modèles peut être gérée à l'aide de différents masques disponibles dans le commerce. La Figure 28 illustre le principe de fonctionnement du procédé.

Généralement, les encres conductrices utilisées pour la sérigraphie sont composées de trois constituants de base : une poudre métallique (or, platine, argent) ou non métallique conductrice (graphite), un liant (poudre de verre, des résines ou d'acétate de cellulose) et un solvant. Des encres non-conductrices, isolantes ou adhésives peuvent également être imprimées à l'aide de cette technique.



**Figure 28** : Schéma du procédé de sérigraphie [167]

Avec la sérigraphie un certain nombre de dispositifs électroniques ont été élaborés, y compris transistors [168], capteurs de gaz, biocapteurs [151] et des dispositifs de récupération d'énergie [169]. La redistribution de l'encre sur la surface du substrat limite les tailles minimales des motifs [170].

En bref, la sérigraphie est encore largement utilisée en raison de sa robustesse, simplicité et son faible coût pour une production de masse. Ses caractéristiques en font une méthode unique, qui peut également être combinée avec d'autres techniques telles que l'impression à jet d'encre pour atteindre des résolutions très élevées (en  $\mu\text{m}$ ) [149] [165]. De plus, et contrairement à certaines autres techniques d'impression, la sérigraphie possède une très large gamme de supports d'impression : en plus du papier ou du carton, des supports tels que le verre, le textile ou encore le plastique sont couramment utilisés [167].

De nombreux paramètres permettant de jouer sur la qualité du transfert : l'écran (diamètre du fils du tissu, ouverture de maille, épaisseur d'émulsion, tension ...), la racle (nature et dureté, forme, pression ...), ou encore l'encre (viscosité, comportement rhéologique ...) [171].

La sérigraphie exige l'utilisation d'une encre à forte viscosité à faible gradient de vitesse et possédant un comportement d'un fluide rhéofluidifiant (0,1 à 10 Pa.s). Ainsi des films humides assez épais peuvent être obtenus (20 à 100  $\mu\text{m}$ ) [172][173].

Malgré tous ses avantages, la sérigraphie présente deux limitations :

- Un dépôt monocouche épais qui limite la flexibilité des films déposés et donc son utilisation pour la fabrication de dispositifs flexibles
- Une impression discontinue et à faible vitesse.

### **IV.3 Dépôts par spray**

Le spray est en train d'émerger comme un candidat potentiel pour la fabrication à l'échelle industrielle de dispositifs électroniques et optoélectroniques de grande surface active et à faible coût [174] [175]. Ce procédé ne présente pas de limitation de taille du substrat et une faible utilisation de polymères [176].

Dans la littérature, différents types de dépôt par spray ont été cités. En effet, le principe de base est le même avec quelques différences [177] :

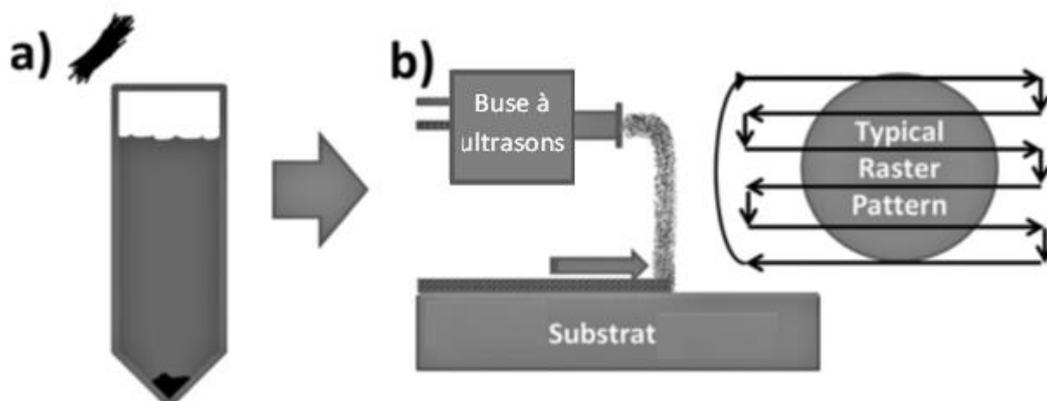
- Le dépôt de pulvérisation par évaporation des suspensions ultra diluées (ESDUS, en anglais : Evaporative Spray Deposition from Ultradilute Solution) a montré des résultats prometteurs [178], mais nécessite un chauffage de la suspension.
- Le spray manuel : une technique peu coûteuse qui permet de déposer de haut débit, mais le contrôle de la précision de dépôt est limité [179].
- Le spray ultrasonique : une variante relativement nouvelle des approches classiques de spray qui présente de nombreux atouts, notamment des tailles de gouttes de pico-litres, pulvérisation avec un gaz porteur inerte, la couverture de grande surface uniforme pour des films très minces et la possibilité de déposer simultanément différents composants en multicouches à partir de têtes couplées [174].

La méthode classique de pulvérisation repose sur l'utilisation d'air ou même d'un gaz inerte pour l'atomisation. Le jet d'air comprimé introduit dans le flux de fluide à la buse se brise en minuscules gouttelettes qui sont transportées à la surface par le courant d'air. Cette technique de dépôt à haut débit est principalement connue pour son grand nombre d'applications dans la peinture, l'agriculture, les revêtements industriels haut de gamme et dans l'industrie graphique [188].

L'amélioration apportée sur des techniques de pulvérisation simples vers des techniques ultrasoniques modérées permet de maintenir l'état de dispersion de la suspension une fois dans l'appareil et aussi la formation de gouttes avec précision contrôlée par ultrasons et ainsi la création d'une distribution étroite des tailles de gouttes. Le principe d'un dépôt par spray ultrasonique est simple : une suspension colloïdale très fluide est chargée dans une seringue et ensuite envoyée vers la tête. Un système d'ultrasons incorporé dans la buse de pulvérisation est utilisé en conjonction avec une pompe d'écoulement et un gaz porteur inerte pour déposer la suspension sur le substrat. Cette suspension est ensuite pulvérisée de façon uniforme sur un substrat posé sur un plateau aspirant (chauffant ou pas). Ainsi, le liquide de dispersion est

souvent évaporé par chauffage en laissant le dépôt colloïdal pour former le film. Le spray nécessite des encres de très faible viscosité de l'ordre de 50 mPa.s dans des solutions aqueuses ou organiques [177] [181], [188].

Un système de dépôt par spray à ultrasons classique est représenté schématiquement sur la figure 29.



**Figure 29 :** Principe de dépôt par spray : (a) Les CNTs sont dispersés dans une solution aqueuse de surfactant par sonication. (b) La suspension est pulvérisée par ultrasons sur un substrat, en laissant un film mince de nanotubes à orientation aléatoire [177].

Un logiciel permet de contrôler la reproductibilité des dépôts avec des taux de dépôt précis. L'optimisation de l'épaisseur du film se fait rapidement par dépôt couche par couche. Les gouttelettes individuelles produites par la buse ultrasonique/ou par la tête sont de taille similaire à ceux produites en utilisant une buse à jet d'encre [179]. La buse est conçue pour fonctionner sans obstructions sur une large plage de concentrations de la solution diluée. Des systèmes sans buses permettent aussi un dépôt sans risque de bouchage de la buse. Le dépôt par spray ultrasonique obstrue moins facilement que le jet d'encre, ce qui facilite l'utilisation de solvants de plus bas point d'ébullition et des suspensions de concentrations plus élevées [177].

Ely et al. [187] ont mené une étude comparative entre deux systèmes de pulvérisation ou spray à savoir, manuel et ultrasonique pour le dépôt d'un film conducteur PEDOT/PSS, en se focalisant sur l'impact des principaux paramètres de dépôt sur les propriétés du film. Compte tenu des caractéristiques propres à chaque système de pulvérisation, différents paramètres expérimentaux devraient être pris en compte lors du dépôt. Le dispositif manuel dépend surtout de l'opérateur et de la vitesse de l'aérographe. Alors que pour l'automatique, un logiciel assure le contrôle de tous les paramètres optimisés. En revanche, ce dernier élimine l'étape de chauffage utilisé dans le procédé manuel et les films obtenus par spray ultrasonique sont 2 à 4 fois plus lisses que ceux obtenus manuellement. Par ailleurs, le spray ultrasonique diminue la

taille des gouttelettes pulvérisées, ce qui augmente l'uniformité de dépôt [177]. En effet, la taille des gouttelettes produites dans une pulvérisation par ultrasons est principalement régie par la fréquence des vibrations [179]. Par exemple, des suspensions aqueuses pulvérisées en utilisant une buse de fréquence de 120 Hz produisent un diamètre moyen cumulatif de 30  $\mu\text{m}$  qui est au moins 30% plus petit que par pulvérisation manuelle [179].

Bien que les deux systèmes de pulvérisation soient tout à fait fiables et reproductibles, une différence énorme réside en deux points : le temps de séchage et la surface pulvérisée. En effet, le séchage est plus rapide avec le spray ultrasonique que le manuel, et ce dernier permet de déposer des surfaces uniformes et homogènes plus petites que le spray ultrasonique (50  $\text{mm}^2$  pour le spray manuel et jusqu'à 300  $\text{mm}^2$  pour le spray ultrasonique) [181].

Tait et al. [182] ont utilisé le spray ultrasonique pour le dépôt d'une électrode opaque et absorbante de MWCNTs sans utilisation de métaux et sans avoir recours à un traitement post-déposition. C'est un dépôt en multicouches d'une épaisseur de 4  $\mu\text{m}$  et d'une conductivité de l'ordre de  $7,4 \times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ . Ils ont comparé l'architecture et les performances de cette électrode à d'autres électrodes revêtues d'argent. La densité de courant est comparable et l'électrode est moins encombrante. En outre, ce travail fournit des recommandations de conception visant des matériaux photosensibles avec des coefficients d'absorption plus élevés, permettant d'avoir des films plus minces tout en diminuant la dépendance à l'égard des électrodes coûteuses et réfléchissantes. Dans l'ensemble, l'électrode MWCNTS opaque sans traitement par spray ultrasonique se présente comme une alternative rentable et évolutive aux électrodes à base de métal évaporé.

Bien que le spray permette le dépôt de films de bonne qualité, il peut être difficile de préparer des films avec une surface lisse [175]. Les gouttelettes pulvérisées se stabilisent une fois déposées sur le substrat et il peut en résulter des films avec des rugosités de surface intolérables [172]. Une importante rugosité de surface de films minces organiques déposés par spray pulvérisation a été observée par de nombreux groupes de recherche [174] [180]–[182]. Hoth et al. [185] ont constaté que la grande rugosité de surface des films ne semble pas affecter les performances de la cellule photovoltaïque. Ils ont déposé plusieurs couches de polymères sur une plaque de verre. Ils ont prouvé que l'obtention d'une surface dix fois plus rugueuse déposée par pulvérisation n'a pas d'influence négative sur les performances du dispositif. En outre, ils ont montré, à travers un gain de performances (+2,7 %), le potentiel exceptionnel de revêtement par spray comme nouveau procédé de fabrication de l'électronique organique. En revanche, Kempa et al. [186] ont montré que pour l'élaboration d'un transistor à effet de champ,

la couche de semi-conducteur organique a des exigences plus fortes en termes de finesse et de pureté. Par conséquent, le dépôt par spray qui fait augmenter la rugosité de surface affecte la qualité de ce dispositif.

Dans un procédé de dépôt par spray, certains défauts peuvent affecter les performances des dispositifs électroniques, tels que gouttelettes isolées ou un réseau discontinu, une surface non uniforme et de défauts de surfaces (exemple : des trous) [187].

La formation de films spray ultrasonique avec des caractéristiques structurales souhaitées (épaisseur, rugosité de surface...) peut être atteinte grâce à la compréhension du mécanisme de formation du film. En effet, c'est ce processus décide des caractéristiques structurales des couches minces. Il existe peu de paramètres du procédé spray qui ont été largement étudié, comme le débit de la suspension, le débit de gaz porteur, la hauteur de la tête de pulvérisation, la température de substrat c.à.d. du plateau chauffant ainsi que le nombre de couches pour les dépôts multicouches [177].

- La distance entre le substrat et la buse ou la tête de pulvérisation est un paramètre ayant un grand impact sur la morphologie de la couche déposée. Beaucoup de recherches ont été menées pour analyser et optimiser l'effet de la distance buse/substrat pour le dépôt de la couche active. Vak et al. [178] ont identifié trois régions différentes entre la buse aérographe et le substrat : humide, intermédiaire et sèche. Ils ont constaté que le meilleur contrôle linéaire sur épaisseur en fonction du temps de pulvérisation est dans la «zone-intermédiaire».

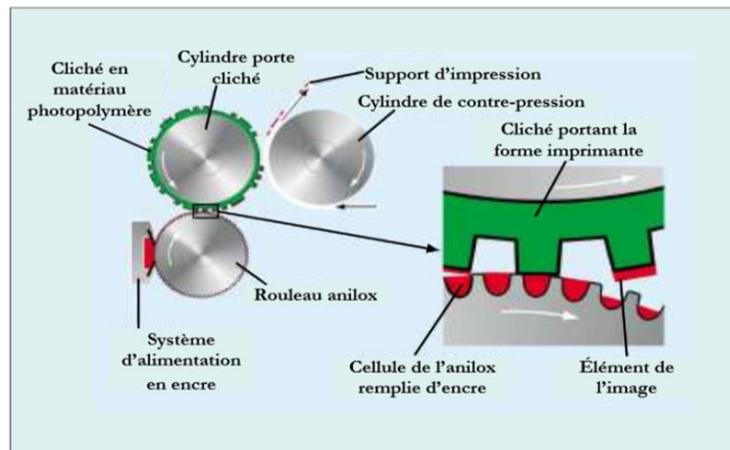
- Le solvant utilisé est un paramètre très important sur le choix de la distance buse-substrat pour l'optimisation de l'épaisseur et de la morphologie du film déposé [187]. Fondamentalement, le compromis derrière ce choix est le suivant : un solvant avec un séchage rapide pour empêcher la re-dissolution des gouttelettes des sous-couches mais pas aussi rapide de façon à permettre à la formation d'un film homogène sans trous (pin-hole) [188]. Ce genre de défauts de films minces est indésirable pour les dépôts par spray. En effet, un réseau discontinu de la couche active détériore les performances des dispositifs électroniques. Pour des films de couverture homogène, la quantité de liquide pulvérisé sur le substrat doit être supérieure à un seuil minimal, de sorte que les gouttelettes placées sur le substrat puissent fusionner en une pleine couche humide [189]. De plus, en contrôlant l'évaporation, par chauffage du substrat ou des solvants l'homogénéité des films minces est assurée.

- La température : Green et al. [190] ont effectué une étude approfondie sur l'effet de la température de recuit sur la performance de dispositifs élaborés par spray. L'efficacité de ces dispositifs change avec la température de recuit, ce qui est principalement dû à la variation de

la densité de courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ). En les comparant avec des dispositifs non recuits, une importante amélioration du facteur de remplissage (FF) et de l' $I_{sc}$  a été observée. Ceci est dû à une amélioration de l'ordre de la couche active, ce qui facilite le transport de charges pour les contacts. En revanche, Ely et al. [179] ont prouvé que la température de dépôt a un effet négligeable sur les propriétés morphologiques et électro-optiques de films PEDOT:PSS, en testant des températures allant de 70°C jusqu'à 150°C.

#### **IV.4 Dépôts par flexographie**

La flexographie est un procédé d'impression par contact, faisant intervenir une forme imprimante en relief. Ce terme a été introduit dans les années 1950, car cette technologie était auparavant nommée « procédé à l'aniline ». L'impression est réalisée par un transfert mécanique d'une encre de faible viscosité sur un support par l'intermédiaire d'une forme d'impression. Le principe général, similaire à celui du tampon encreur, est représenté sur la figure 30.



**Figure 30** : Schéma de principe de l'impression par flexographie [191]

Traditionnellement utilisée pour les imprimer les emballages, la flexographie est de plus en plus intéressante pour l'élaboration de dispositifs flexibles. Le transfert de l'encre sur le support est l'un des principaux facteurs influençant la qualité du motif final [192].

**Principe de la flexographie** : Un rouleau gravé (l'anilox) entraîne de l'encre sur un autre rouleau appelé cylindre porte cliché. Ce dernier est un rouleau en métal autour duquel est attaché le cliché. Un rouleau de contre-pression met le cliché en contact avec le substrat, permettant ainsi le transfert de l'encre et l'impression du motif.

La pression entre le rouleau de contre-pression et le cliché est un facteur déterminant pour la qualité de l'impression. Une pression trop importante ou une trop grande souplesse du

matériau composant le cliché favorise l'apparition d'un « halo » autour des caractères ou motifs imprimés. Ce halo est dû à l'écrasement relatif du cliché sur le substrat. L'encre est chassée sur les bords des motifs sur le cliché, entraînant une imprécision sur l'imprime. Il faut donc choisir la dureté du motif et la pression entre le cylindre de contre-pression et le porte-cliché avec précision afin de diminuer la magnitude de ce défaut inhérent à la technique [191].

- **L'anilox** : il est défini par son volume théorique en  $\text{cm}^3$  d'encre contenue pour  $1\text{m}^2$  d'alvéoles ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ ). La quantité d'encre transférée à la surface du cliché peut être modulée par le choix de la taille des alvéoles de l'anilox. Ainsi, il est possible de sélectionner des anilox de volumes théoriques allant de  $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  pour des impressions de motifs fins, jusqu'à des volumes supérieurs à  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  pour l'impression d'aplats (enduction). La flexographie autorise une linéature de 60 lignes par centimètre avec un cliché fin et de dureté élevée, ce qui est intéressant pour l'impression électronique.

- **Le cliché** est à la base un film de polymère qui a subi une gravure au LASER, afin de faire apparaître le motif à imprimer en relief sur le cliché. Il est, dans certains cas, fixé au rouleau porte cliché par une mousse adhésive double face, très compressible. L'encre apportée par l'anilox ne se dépose donc que sur les sommets des motifs laissés vierges, et non dans les trous creusés au laser. La quantité d'encre apportée doit être constante et précise : trop d'encre pourrait entraîner le remplissage des zones non-imprimantes, trop peu entraîne une pâleur de l'imprime par rapport au souhait initial. La taille des cellules gravées dans l'anilox, la pression entre l'anilox et le porte-cliché ainsi qu'un système de racle sur l'anilox permettent de contrôler cette quantité d'encre.

- **Les encres** utilisées en flexographie sont couramment à base d'eau, plus écologiques, avec de faibles viscosités (entre 10 et 100 mPa.s) [192]. Des encres à base de solvants ou à séchage UV peuvent être utilisées. En flexographie, l'épaisseur du film d'encre imprimée est généralement entre 6 et 8  $\mu\text{m}$  [173].

L'inconvénient de ce procédé réside dans le profil du film d'encre déposé qui crée un halo sur les bords conduisant à une irrégularité d'épaisseur qui peut perturber l'impression.

La flexographie peut être utilisée pour déposer de grande surfaces à une vitesse élevée ( $600 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ) et une pression d'impression faible [193]. Ces deux caractéristiques confèrent, à ce procédé, une polyvalence vis-à-vis des supports d'impression, comme la possibilité d'imprimer des surfaces non absorbantes et rugueuses. Il permet le transfert de l'encre sur des substrats fragiles (cartons ondulés, des étiquettes auto-adhésives) ou des supports lisses (plastiques ou verre) [193], [194].

L'une des principales difficultés de ces procédés d'impression est l'adaptation des propriétés de l'encre : la viscosité, la tension superficielle et la concentration de particules. De nombreux substrats souples peuvent être prévus avec différentes structures géométriques pour l'utilisation dans une large gamme d'applications possibles. La résolution peut être spécifiée comme d'environ 50  $\mu\text{m}$  pour l'impression par flexographie [195]. Pour fournir une telle résolution, trois paramètres doivent être optimisés : (a) les propriétés du substrat, (b) le processus d'impression et (c) le type d'encre conductrice.

La flexographie est une technique qui a été très utilisée pour l'élaboration de PACs, biocapteurs, [187], [191], [196] [193]. Elle permettrait d'assurer la viabilité commerciale de ces technologies à travers un faible coût et une fabrication en masse par rapport à l'utilisation de techniques de salles blanches par exemple pour les semi-conducteurs, qui impliquent plusieurs étapes de traitement utilisant des installations complexes et coûteuses.

Tsierkezos et al. [197] ont fabriqué des capteurs jetables de l'acétaminophène, de la dopamine et d'acide urique par flexographie. Une suspension de CNTs a été transférée sur un substrat de téréphtalate de polyéthylène en utilisant le procédé d'impression flexographique. Ces auteurs ont obtenu une bonne qualité des films imprimés en optimisant la formulation de l'encre (1% en masse, viscosité = 20 mPa.s à 100  $\text{s}^{-1}$ ) et les paramètres de dépôt (en multicouches + température de séchage). Ils ont rapporté que les films ont été utilisés avec succès et que les limites de détection obtenues pour l'acétaminophène (3,9 mM), de la dopamine (5,0 mM), et l'acide urique (4,1 mM) sont améliorées par rapport aux limites de détection rapportées dans la littérature pour d'autres nouveaux matériaux composites. Ainsi, ils ont confirmé que la flexographie est une méthode simple et efficace pouvant être utilisée pour la fabrication à usage unique jetables de films minces pour la détection électrochimique dans le domaine de la nanotechnologie [195].

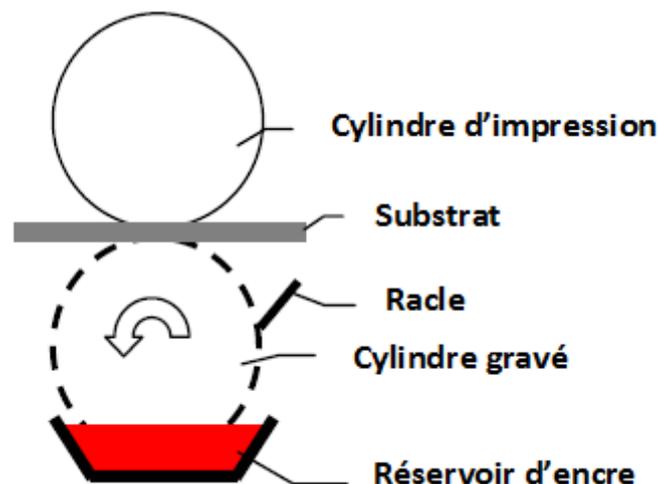
Benson et al. ont démontré que l'impression flexographique est idéale pour élaborer des biocapteurs à faible coût et avec de grands volume de production [194]. Des capteurs de glucose ont été fabriqués, en imprimant une suspension de carbone sur un substrat, selon les paramètres d'impression suivant : une force d'impression de 125 N, une force d'encrage de 125 N, et la vitesse de 0,6  $\text{m s}^{-1}$  et un séchage à 150°C pendant 10 minutes. Des couches imprimées uniformément distribuées sur l'électrode de carbone ont été obtenues en optimisant la formulation de l'encre et les paramètres d'impression. Ainsi, ils ont exploité les atouts de la flexographie qui permet par exemple d'incorporer de nombreux rouleaux d'impression

permettant ainsi la superposition de plusieurs couches. En outre, elle ne craint pas l'obstruction des têtes d'impression comme observé dans la technique d'impression à jet d'encre.

#### **IV.5 Dépôts par héliogravure**

L'héliogravure est une technique d'impression dite en creux ; le motif à imprimer est gravé sur un cylindre d'impression rotatif. Au cours du processus d'impression, les cellules gravées sont remplies d'encre et une racle est utilisée pour enlever l'excès d'encre, en ne laissant que le volume nécessaire au remplissage des alvéoles. Enfin, l'encre est transférée du cylindre gravé au support grâce à un cylindre de contre pression (figure 31).

Des matériaux tels que des polymères conducteurs [151], des dispersions de nanoparticules de carbone [198] ont déjà été déposés par héliogravure. Cette technique exige des encres avec des viscosités comprises entre 10 et 50 mPa.s [173]. Des vitesses d'impression typique d'environ 40-60 m/min ont été appliquées et des linéatures de 110 lignes/cm et 70 lignes / cm étaient obtenues pour le dépôt d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et de PEDOT, respectivement. En fonction de la teneur en matières solides dans les encres et de la géométrie des cellules de gravure, des épaisseurs allant de 0,2 à 1 mm sont obtenues dans une étape d'impression unique [151].



**Figure 31** : Principe de l'héliogravure [173]

L'héliogravure a été utilisée pour la fabrication de dispositifs flexibles miniaturisés et des performances comparables à celles des techniques conventionnelles ont été obtenues [146], [196]–[200]. En revanche, la forte pression requise pour ce processus et les basses résolutions (0,1 mm) obtenues sont des inconvénients à surmonter pour pouvoir utiliser cette technique

dans la fabrication de dispositifs de haute précision [151], [203]. Secor et al. [200] ont rapporté que la fabrication de cellules photovoltaïques, par impression par héliogravure d'une suspension de CNTs, présente une sensibilité élevée en raison de l'absence d'encapsulation, ce qui entraîne l'exposition directe de nanotubes à l'ambiante. Enfin, cette technique a démontré sa fiabilité entre-autre pour l'impression de grande surface active pour des applications de types PACs [198].

Lau et al. [198] ont fabriqué des microélectrodes hybrides interdigitales imprimées par gravure sur un substrat flexible (poly (téréphtalate d'éthylène)). Ils ont remarqué que la version mince est plus poreuse et qu'elle raccourcit le chemin de diffusion dans les longueurs des microélectrodes, ce qui conduit à une utilisation plus efficace de la surface électrochimique active des électrodes hybrides. Cette conception a permis l'augmentation de l'accessibilité des ions de l'électrolyte dans une plus grande surface active. Grâce à cela, le micro- super-condensateurs a atteint un record en capacité (capacité  $6,56 \text{ MF.cm}^{-2}$ ), en densité d'énergie ( $0,58 \text{ MWh.cm}^{-3}$ ), et en densité de puissance ( $13,4 \text{ mW.cm}^{-3}$ ), respectivement.

#### **IV.6 Dépôts par filtration**

La filtration sur membrane sous vide a été utilisée pour fabriquer des films de nanotubes de carbone. Cette technique permet d'élaborer des films d'une grande homogénéité dont l'épaisseur peut être finement ajustée en fonction de la quantité d'encre filtrée [204]. De plus, cette technique est indépendante des propriétés rhéologiques de la dispersion et donc ne nécessite pas l'ajout d'additifs. Le choix de la membrane utilisée est important, la porosité de celle-ci doit notamment permettre de retenir les nanotubes tout en laissant passer la solution.

Kymakis et al. [205] ont fabriqué des électrodes transparentes et conductrices pour des applications solaires, en filtrant une suspension de nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNTs). Des couches homogènes et avec de bonnes performances électriques ont été obtenues, un courant de court-circuit de  $6,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  sous  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Ces résultats indiquent que les films minces sont une alternative viable aux dispositifs photovoltaïques, ce qui élimine une étape de dépôt sous vide coûteuse dans la fabrication des cellules solaires organiques.

Shobin et al. [206] ont déposé par filtration sous vide une suspension de SWCNTs/ isopropanol sur un papier filtre hydrophile, en produisant ainsi un réseau de nanotubes sur un substrat en papier. L'élaboration du film de nanotubes par filtration sur du papier filtre offre un bon contact après séchage. La filtration sous vide produit une liaison efficace entre les SWCNTs et le substrat. En effet, les SWCNTs ont subi des forces capillaires à travers les pores

présents dans le papier filtre pendant la filtration sous vide, ceci a permis de lier les SWCNTs avec le papier filtre. Enfin, des capteurs d'ammoniaque ont été élaborés par une simple filtration : ils sont flexibles, légers, peu coûteux et jetables qui trouvent des applications potentielles dans les alcootests et surveillance de l'environnement [206].

Dans de nombreux cas, l'estampage et le retrait de la membrane filtre est essentiel pour former un film transparent de SWCNTs sur du verre ou sur du plastique à l'aide de la technique de filtration sous vide [204]. Ceci n'affecte pas pour autant la qualité de film formé.

La technique de dépôt par filtration a été utilisée pour la fabrication de dispositifs électroniques comme des super-condensateurs [204], des feuilles de carbones pour des assemblages hybrides [207], des électrodes pour des batteries lithium souples [208].

#### **IV.7 Récapitulatif sur les différentes techniques de dépôt**

Le tableau 6 présente un récapitulatif des paramètres de dépôt de chaque technique ainsi que les propriétés des films obtenus.

<b>Procédés</b>	<b>Jet d'encre</b>	<b>Sérigraphie</b>	<b>Spray</b>	<b>Flexographie</b>	<b>Héliogravure</b>
<b>Type de procédés</b>	sans contact	Par contact	sans contact	Par contact	Par contact
<b>Forme imprimante</b>		Ecran en maille	-	Cylindre gravé	Cylindre gravé
<b>Résolution (dpi) (mm)</b>	> 600 < 0,04	120 0,2	0,05	0,05	200 0,1
<b>Epaisseur du film humide</b>	1 à 2 $\mu\text{m}$	20 à 100 $\mu\text{m}$	0.5 $\mu\text{m}$	6 à 8 $\mu\text{m}$	8 à 12 $\mu\text{m}$
<b>Vitesse</b>	Procédés lent > 150 m $\text{min}^{-1}$ > 1600 feuille $\text{h}^{-1}$	Procédés lent > 150 m. $\text{min}^{-1}$ > 1600 feuilles $\text{h}^{-1}$		600 m. $\text{min}^{-1}$ .	Long Run> 1 000 000 feuilles
<b>Substrat dédié</b>	Tout type	Divers	Divers	Solvants Eau Durcissables par UV	Solvants Certains aqueux
<b>Véhicule d'encre</b>	Solvants Eau UV	Solvants	Eau Solvants		0.01 à 0.05
<b>Viscosité de l'encre (Pa.s)</b>	0,01	0,1 à 10	< 0,05	0,01 à 0,1	0,01 à 0,05
<b>Applications importantes</b>	Textiles Imprimante de bureau	Posters commerciaux Textiles		Emballages alimentaires	Publicités Emballage Décor

**Tableau 6** : Principales caractéristiques des processus d'impression pour applications classiques [173] [195]

Une impression de bonne qualité nécessite un transfert d'encre suffisant, un mouillage du substrat par l'encre et une adhérence de l'encre sur le substrat. Ces caractéristiques dépendent de la formulation de l'encre, des propriétés physico-chimiques et mécaniques du substrat et de l'affinité entre l'encre et le substrat.

Toutes les techniques mentionnées auparavant sont utilisées pour l'élaboration de dispositifs électroniques, tels que les biopiles enzymatiques. Cependant, chacune possède des avantages et des inconvénients qui la rendent adéquate pour une application précise. La pression nécessaire à la flexographie est inférieure à celle requise pour l'impression par héliogravure, et la résolution est également légèrement meilleure [151].

<b>Procédés d'impression</b>	<b>Avantages</b>	<b>Limitations</b>
<b>Jet d'encre</b>	Procédé versatile permettant de créer de grandes très facilement variétés de motifs. Mise en œuvre facile et polyvalent Aucune forme d'impression Aucune pression appliquée sur le substrat Divers substrats Technologie bon marché	Faible vitesse de production Petite surface Taille de Particules limitée Risque de colmatage Spécifications spéciales pour la formulation d'encre Faible quantité d'encre déposée
<b>Sérigraphie</b>	Simple, fiable et reproductible Production en masse Dépôt monocouche pour une économie de coûts et de temps Grande surface Faible pression appliquée pour le transfert d'encre Divers substrats Processus polyvalent Simple étape d'impression	L'évaporation des solvants limite de précision du dépôt d'encre et induit l'apparition de craquelures Dédié pour déposer haute quantité d'encre Séchage du film nécessaire Taille de particules limitée pour passer à travers l'écran
<b>Spray</b>	Reproductible, faible coût Rapide et efficace Permet de déposer de larges surfaces Dépôt de couches très fines	Volume mort dans le système Risque d'obsturation Exigence de multicouche pour atteindre la couverture souhaitée Augmente la rugosité du substrat

<b>Flexographie</b>	Procédé continu et fiable, faible coût Possibilité de travailler avec tout type de solvant Faible pression appliquée au substrat Vitesse élevée (600 m.min <sup>-1</sup> ) Le contrôle du transfert de volume d'encre sur les cellules de l'anilox par racle	Présence du halo, défaut créé par la pression du contre-rouleau Volume mort dans le système Les anilox sont coûteux, leurs cellules peuvent s'obstruer Le volume de l'anilox limite la quantité d'encre déposé par passage
<b>Héliogravure</b>	Technologie séduisante : possible de travailler sur une large gamme d'épaisseurs, de viscosité et avec tout type de solvants. Les vitesses de production élevées Procédé stable, offrant une grande homogénéité dans l'épaisseur déposée.	Les anilox sont coûteux, leurs cellules peuvent s'obstruer  Le volume de l'anilox limite la quantité d'encre déposé par passage

**Tableau 7** : Principaux avantages et inconvénients des processus d'impression pour des applications classiques

La flexographie est principalement utilisée pour les courts et moyens tirages, alors que l'impression héliogravure est utilisée pour la grande série en raison du coût des cylindres [151]. Le procédé jet d'encre par exemple, a des inconvénients majeurs comme la faible vitesse pour imprimer de grandes surfaces. En revanche, le spray ultrasonique permet le dépôt de couches actives fines, homogènes et avec de très grandes surfaces. Enfin, le choix de la technique convenable dépend du type de l'application et des performances exigées.

## V. Conclusion, enjeux et problématique

Malgré les efforts entrepris pour développer les biopiles enzymatiques implantables, il reste à ce jour certains verrous technologiques à résoudre afin que celles-ci répondent aux attentes industrielles. En effet, l'inconvénient majeur associé à ces dispositifs fournisseurs d'énergie, réside dans la faible puissance qu'ils fournissent. Les tentatives qui visent à améliorer leurs performances, conduisent inévitablement à l'augmentation de leur taille. De plus, ces dispositifs étaient souvent élaborés sous forme de pastilles épaisses et rigides (pile bouton).

Les challenges associés à la présente thèse sont :

- Trouver un compromis entre l'augmentation de la surface active de la pile et sa miniaturisation à travers l'élaboration de couches conductrices minces et homogènes sur des supports conducteurs et hydrophobes
- La fixation des enzymes ainsi que leur stabilité sur la bioélectrode à long terme

Le recours à des électrodes enroulables ainsi que l'utilisation des CNTs avec leurs grandes surfaces actives pourra résoudre ce problème. La présente étude propose d'explorer plusieurs procédés d'impression continue, la flexographie, l'héliogravure et le spray. Ces dernières sont capables de produire de grandes surfaces de couches actives avec une vitesse élevée et peu de déchets.

La mise en œuvre de ces composants de la biopile sera décrite en détail par la suite.

# Chapitre II : Matériels et Méthodes

## I. Introduction

Dans cette partie, nous allons détailler les matériels et les méthodes qui ont été nécessaires à la réalisation de ces travaux.

Dans un premier temps, les produits utilisés dans la formulation des encres et leur fonctionnalisation seront listés. Ensuite, ceux utilisés pour étudier la cinétique enzymatique de la laccase seront répertoriés en vue de choisir le surfactant adéquat pour l'application visée c.à.d. celui qui inhibe le moins son activité catalytique. Puis, les feuilles poreuses de carbone appelées aussi Gas Diffusion Layers (GDL) et qui ont servi comme substrat pour les dépôts seront caractérisées. Enfin, les protocoles expérimentaux mis en œuvre dans ce projet seront détaillés. La formulation des encres et la mesure de l'activité enzymatique des laccases seront également données.

Toutes les techniques utilisées pour réaliser ces expériences seront présentées par la suite, en commençant par les techniques ayant permis d'optimiser la formulation des encres et de caractériser leur stabilité dans le temps et vis-à-vis des conditions expérimentales de dépôt. On décrira après les différents appareils utilisés pour déposer les couches fines d'encre sur le substrat et toutes les caractérisations que ces derniers ont subies à l'état brut et imprimé.

La dernière partie sera consacrée aux phénomènes électrochimiques, depuis la fixation des enzymes sur les dépôts jusqu'aux tests électrochimiques des électrodes fabriquées.

## II. Matériaux

### II.1 Encres

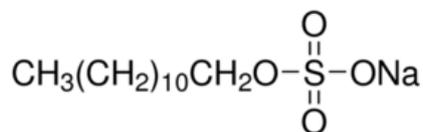
- **Nanotubes de carbone :**

- les nanotubes multi parois (Multi-Walled Carbon Nanotubes ou MWCNTs) : fournis par Nanocyl Belgique, NANOCYLTMNC3101. Ils ont été produits par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD). Les nanotubes qui sortent du réacteur sont ensuite purifiés à plus de 95% de carbone pour produire le grade 3100. Ils ont un diamètre spécifique extérieur moyen de 9,5 nm, une pureté de 95% et des longueurs de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$ .

- **Surfactants :**

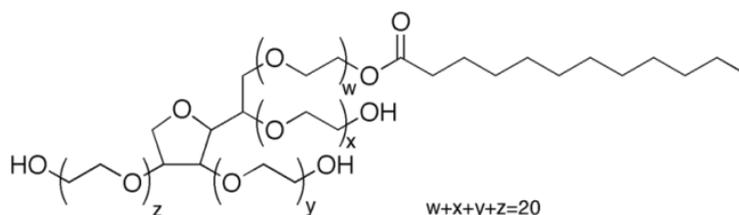
Lors de cette étude, deux types de surfactants ont été utilisés pour disperser les MWCNTs et obtenir une suspension homogène :

- **Le dodecyl sulfate de sodium** (Sodium Dodecyl Sulfate : SDS ; 90%) est un surfactant anionique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ) fourni par Merck chemical Co. Il s'agit d'un tensioactif (figure 32) utilisé dans de nombreux produits de nettoyage et d'hygiène ( $M_r$  : 288,38  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



**Figure 32** : Structure du SDS

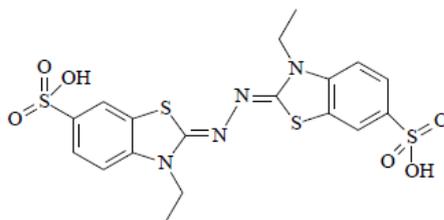
- **Tween 80** (ou Polysorbate 80,  $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$ ) est un surfactant non ionique (figure 33) fourni par Sigma-Aldrich ( $M_r$  : 1310  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



**Figure 33** : Structure du Tween 80

- **Réactifs et solvants**

- **Eau distillée**
- **Enzyme** : Laccase from *Trametes versicolor* (poudre brune,  $\geq 10 \text{ U}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) fournie par Sigma-Aldrich.
- **ABTS**: 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) fourni par Sigma-Aldrich ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4$ ,  $M_r$  : 514,62  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). C'est un composé chimique (Figure 34) utilisé pour observer la cinétique de la réaction enzymatique de la laccase.



**Figure 34** : Structure de l'ABTS

- **Solution étalon** : la solution aqueuse 0,2 M en tampon citrate-phosphate pH 4,5 a été préparée à partir d'un mélange d'acide citrique 0,2 M à laquelle a été ajoutée une solution d'hydrogénophosphate de sodium ( $\text{Na}_2 \text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) à 0,2 M jusqu'à l'obtention d'une solution ayant un pH de 4,5.

## II.2 Substrat : Gas Diffusion Layers

Trois types de feuilles de carbone poreuses (GDLs) ont été utilisés pour réaliser ce travail. Elles sont fournies par Paxitech et fabriquées par Freudenberg ; leurs caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 8.

Propriétés physiques	Références fabricant	H23C6	H23I6	
	Références distributeur	FI2C6	FIx6	F10
Traitement hydrophobe		Oui	Oui	Oui
Couche microporeuse		Oui	non	non
Epaisseur @ 0,025 MPa ( $\mu\text{m}$ )		250	210	210
Grammage ( $\text{g.m}^{-2}$ )		135	115	108
Résistivité ( $\text{m}\Omega.\text{cm}^{-2}$ )		8	7 /10	15
Résistivité dans le plan ( $\Omega$ ) (4.pointes)		1,7	0,8	1
Perméabilité à l'air ( $\text{l.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )		-	160	340
Résistance à la traction ( $\text{N.50mm}^{-1}$ )		70	80	60

Tableau 8 : Propriétés physiques des différentes GDLs utilisées (données fabricants)

## III. Protocoles expérimentaux

### III .1 Formulation des suspensions

Les dispersions sont préparées en mélangeant une certaine quantité de MWCNTs dans une solution aqueuse de surfactant. Les ultrasons sont appliqués aux dispersions de nanotubes et de tensioactifs en plongeant directement la sonde dans la dispersion. Le générateur d'ultrasons employé est un Branson « Digital Sonifier 250 », équipé d'une sonde en alliage à base de titane d'un diamètre de 1 cm (figure 35).

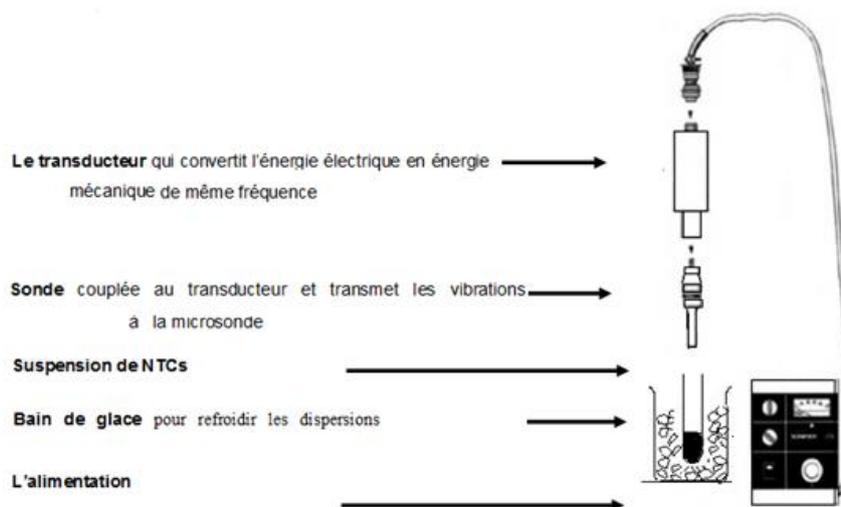
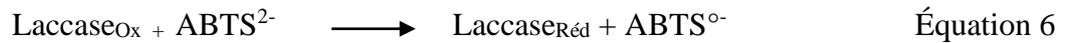


Figure 35 : Schéma du montage expérimental d'homogénéisation des dispersions par des ultrasons

L'amplitude de vibration a été fixée à 20 W (1200 J.min<sup>-1</sup>). Les ultrasons sont appliqués de manière continue pendant un certain temps selon le cas. Les dispersions ont été placées à chaque fois dans un bain de glace pour les refroidir pendant le traitement aux ultrasons et éviter ainsi toute évaporation de l'eau.

### III.2 Dosage de l'activité enzymatique

Le principe du dosage de la laccase met en jeu le médiateur ABTS en suivant sa cinétique d'oxydation en solution. La réaction est la suivante :



Une courbe de l'absorbance en fonction du temps est obtenue. La pente (dAbs/dt) de cette courbe linéaire croissante permet de calculer la vitesse de formation du radical et ainsi l'activité de la laccase en solution ou à la surface de l'électrode. L'absorbance est enregistrée à 420 nm. L'activité enzymatique de la solution est déterminée à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe, en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c = \frac{\varepsilon \cdot n \cdot l}{V} \quad \text{Équation 7}$$

Avec :

- $l = 1 \text{ cm}$  ; l'épaisseur de la cuvette
- $\varepsilon$  : le coefficient d'extinction molaire de l'ABTS<sup>+</sup> à 420 nm (36000 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)
- $n$  : la quantité de matière d'ABTS (en mol).
- $A$  : l'absorbance maximale enregistrée
- $V$  : le volume de la solution (mL)

Donc 
$$n = \frac{A \cdot V}{\varepsilon \cdot l} \quad \text{Équation 8}$$

L'équation de l'activité enzymatique s'écrit alors :

$$\text{Activité (U)} = \frac{dn \text{ (mol)}}{dt \text{ (min)}} = \frac{dA}{dt} \times \frac{V}{\varepsilon \cdot l} \quad \text{Équation 9}$$

Alors, 
$$\text{Activité (U)} = \frac{dn \text{ (\mu mol)}}{dt \text{ (min)}} = 10^6 \frac{dA}{dt} \times \frac{V}{\varepsilon \cdot l} \quad \text{Équation 10}$$

L'unité (U) de la laccase correspond à 1 micromole de substrat transformé par minute (μmol.min<sup>-1</sup>).

Le protocole suivi contient un mélange réactionnel de 1,5 ml réparti comme suit :

- 1980 μL de tampon citrate-phosphate pH 4,5
- 5 μL ABTS (5 mg.mL<sup>-1</sup>)

- 5  $\mu\text{L}$  de solution de laccase (4 mg/ml) à  $10 \geq \text{U} \cdot \text{ml}^{-1}$
- 10  $\mu\text{L}$  de solution de surfactant (SDS ou T80 avec une concentration de 20  $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )

La cuve est incubée pendant 5 minutes à température ambiante ( $23^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ). La cuve est agitée manuellement et la mesure est réalisée pendant 1 min.

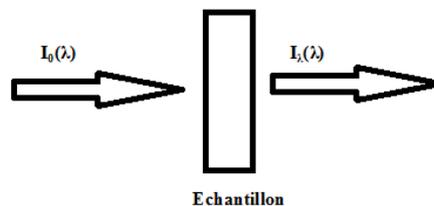
A partir des équations 4 et 5, avec un volume  $V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ , nous pouvons alors calculer l'activité de la laccase par millilitre d'enzyme (en U/ml) dans la solution :

$$\text{Activité (U)} = 5,5 \cdot \frac{dA}{dt} \quad \text{Équation 11}$$

## IV. Caractérisation des suspensions

### IV.1 Analyse par UV-Visible

L'absorbance mesure la capacité d'un matériau ou d'un liquide à absorber la lumière qui le traverse. Pour savoir quelle est l'absorbance à chaque valeur de la longueur d'onde, on utilise un système de type monochromateur (pour fixer la longueur d'onde) et un photomultiplicateur vient enregistrer l'absorbance correspondante. L'appareil permet de tracer un spectre d'absorption d'une solution en faisant varier la longueur d'onde et en mesurant l'absorbance associée à chaque longueur d'onde. Le principe de fonctionnement est présenté sur la Figure 36.



**Figure 36** : Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre à absorbance

On définit alors l'absorbance pour la longueur d'onde  $\lambda$  de la solution comme

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I_\lambda}\right) \quad \text{Équation 12}$$

Avec  $I_0$  : Intensité lumineuse émise avant traversée de l'échantillon

$I_\lambda$  : Intensité transmise pour chaque longueur d'onde

La loi de Beer-Lambert permet d'exploiter ce spectre en reliant la concentration en matière dans une solution et l'absorbance par l'intermédiaire de la longueur du chemin optique (voir L'amplitude de vibration a été fixée à 20 W ( $1200 \text{ J} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Les ultrasons sont appliqués de manière continue pendant un certain temps selon le cas. Les dispersions ont été placées à chaque

fois dans un bain de glace pour les refroidir pendant le traitement aux ultrasons et éviter ainsi toute évaporation de l'eau.

### **III.2 Dosage de l'activité enzymatique).**

Les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1800, Shimadzu. Les absorbances ont été mesurées dans des cuvettes en quartz entre 200 et 1100 nm. Le blanc utilisé a été à chaque fois la solution mère de surfactant (ou d'ABTS pour les mesures de l'activité enzymatique de la laccase) avec le même facteur de dilution et sous les mêmes conditions de préparation que celles utilisées pour les dispersions étudiées.

### **IV.2 Comportement rhéologique**

L'écoulement des différentes formulations à base de nanotubes de carbone a été étudié en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée Physica MCR 301 (Figure 37), d'Anton Paar. Il est connecté à un ordinateur qui, grâce à un logiciel, permet la programmation et le contrôle des paramètres d'essai et le traitement des données. L'avantage de ce type de rhéomètre est qu'il nécessite une petite quantité de liquide (0,5 à 1 mL environ). La température de mesure est régulée à 20 °C durant les essais.



**Figure 37 :** Rhéomètre à contrainte imposée Physica MCR 301 (Anton Paar)

Deux géométries ont été utilisées :

- **Une géométrie plan/plan** (Figure 38.a) pour les suspensions les plus concentrées (5 et 10 % en masse). Cette géométrie est composée de deux disques coaxiaux en rotation relative dont un est mobile : le disque supérieur alors que le disque inférieur est fixe. L'espace entre les deux disques (appelé aussi entrefer) est réglable selon l'épaisseur

souhaitée ce qui permet de tester des matériaux contenant des particules de tailles diverses.

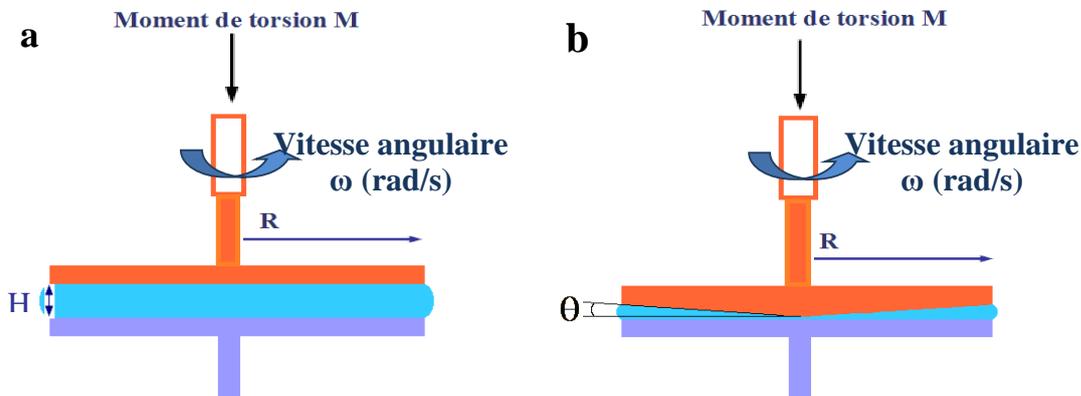
Comme pour la géométrie cône/plan, des équations permettent de relier la contrainte  $\sigma$  et le taux de cisaillement au moment de torsion  $M$  et à la vitesse angulaire  $\omega$  :

$$\sigma = \frac{2M}{\pi R^3} \quad \text{Équation 13}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R\omega}{D} \quad \text{Équation 14}$$

$D$  : diamètre du cône.

Avec cette géométrie, on suppose que l'écoulement est quasi-statique. Son inconvénient est que le gradient de vitesse est très hétérogène du centre de l'échantillon vers l'extérieur.



**Figure 38** : Deux géométries de mesures rhéologiques

- **Une géométrie cône/plan** (figure 38.b) : constituée d'un plan et d'un cône tronqué coaxiaux en rotation. Le plus souvent, le cône tronqué est mobile alors que le plan reste fixe. Cette géométrie a un diamètre de 5 cm et est couramment utilisée pour des suspensions de faible viscosité.

Les équations reliant le moment de torsion  $M$  à la contrainte  $\sigma$  et la vitesse angulaire  $\omega$  au gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour la géométrie cône/plan sont les suivantes [1] :

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad \text{Équation 15}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\tan\theta} \quad \text{Équation 16}$$

Un léger angle du cône ( $1,013^\circ$ ) et une troncature de  $30 \mu\text{m}$  ont été utilisés. Ceci permet d'obtenir un gradient de vitesse presque constant tant que l'angle du cône reste faible. De plus, dans la configuration cône-plan où l'angle est petit, les effets d'inertie peuvent être négligés.

Comme le gradient de vitesse, la contrainte est considérée comme homogène à l'intérieur du volume cisailé.

Les mesures ont été effectuées dans la plage de taux de cisaillement variant de 0,1 à 2500 s<sup>-1</sup> en montée et en descente. Une précontrainte de cisaillement de 10 s<sup>-1</sup> a été appliquée pendant 30 secondes pour « préparer » la suspension avant de mesurer sa viscosité.

Cette gamme de cisaillement permet de mesurer la viscosité des suspensions pour différentes valeurs de cisaillement pouvant être rencontrées durant les étapes de formulation et de dépôt ainsi que de vérifier leur stabilité rhéologique (sous des taux de cisaillement élevés). Pour vérifier leur reproductibilité, ces essais ont été répétés 3 fois sous les mêmes conditions.

### **IV.3 Microscopie à force atomique**

La microscopie à force atomique ou AFM (Atomic Force Microscope) est un instrument qui permet de faire des images en 3D de la structure des surfaces à l'échelle nanométrique. Elle est basée sur la mesure des forces d'interactions, attractives ou répulsives (Van der Waals, électrostatique, magnétique), existant entre une pointe en silicone (10 nm de rayon) et la surface à analyser. La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier (cantilever) flexible très sensible, et doit être la plus fine possible afin que l'interaction soit locale. Lorsque la pointe du microscope AFM se déplace sur la surface, elle fait balayer son support, le micro levier ou « cantilever » fait le plus souvent de silicium. Les déviations du levier sont enregistrées et traitées par ordinateur pour donner le relief.

On distingue deux principaux modes en imagerie AFM : le mode « contact » et le mode « tapping ».

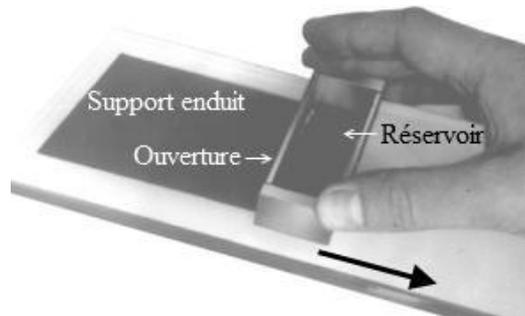
Les échantillons testés ici ont été visualisés selon le mode « tapping », aussi appelé mode oscillant ou mode de contact intermittent à l'aide d'un appareil Bruker Veeco, (Dimension icon with scan Asys). Le mode tapping est le plus utilisé et consiste à exciter le levier à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (entre 280 et 500 Hz suivant les ressorts). Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude de la vibration décroît parce que la fréquence s'éloigne de la résonance. Ces modifications d'amplitudes sont enregistrées par l'asservissement, ce qui permet d'obtenir une image de la surface. Le contact intermittent entre la pointe et la surface limite le risque de dégradation ou de destruction des objets étudiés.

## V. Procédés de dépôt

Tous les dépôts et les impressions ont été réalisés avec des appareils de laboratoire.

### V.1 Filmographe

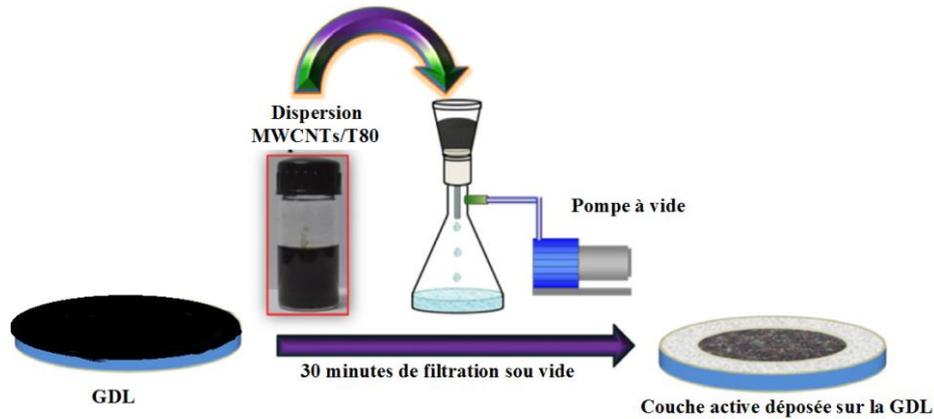
Le Filmographe (Erichsen) est un petit appareil qui permet de faire des enductions manuelles rapides et simples (figure 39). Il est en acier inoxydable et possède un réservoir central (6 cm de large par 2 cm de long et de haut) muni de quatre ouvertures latérales respectivement de 30, 60, 90 et 120  $\mu\text{m}$ , permettant de déposer une épaisseur donnée sur un substrat. On dépose l'encre dans le réservoir central et on déplace manuellement le filmographe le long du support d'impression. Pour avoir l'épaisseur souhaitée, on place l'ouverture de dépôt qui lui correspond à l'opposé du sens d'enduction. Ceci permet de déposer rapidement un film de 6 cm de large, avec différentes épaisseurs. Il permet l'application de films pouvant atteindre jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.



**Figure 39** : Filmographe

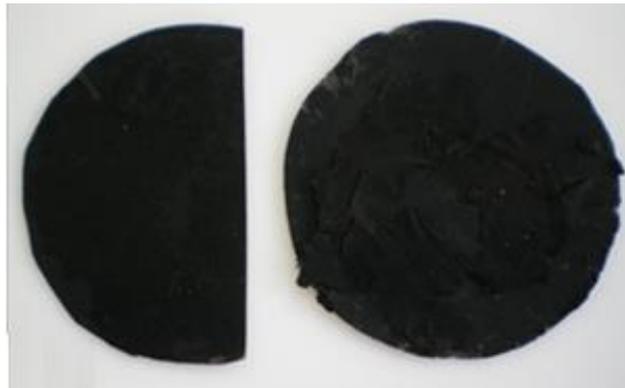
### V.2 Dépôt par filtration

Une des méthodes de dépôt envisageables dans ce travail est la filtration sur la GDL (figure 40). C'est une technique de filtration qui n'exige pas des propriétés rhéologiques spécifiques de la suspension. Ceci permet de s'affranchir de l'ajout excessif de surfactants. Les films obtenus par filtration sont relativement homogènes et plus épais que ceux obtenus par d'autres techniques. L'épaisseur peut être finement ajustée en fonction de la quantité de CNTs filtrée et de sa concentration. La GDL est découpée selon la surface du filtre et posée à l'intérieur. Le choix de la porosité du filtre utilisé est important, la porosité de celle-ci doit notamment permettre de retenir les nanotubes tout en laissant passer la solution.



**Figure 40 :** Montage expérimental mis en place pour effectuer un dépôt par filtration sous vide

La suspension aqueuse de nanotubes/surfactant est diluée dans de l'eau distillée afin de pouvoir la filtrer uniformément sur la GDL et éliminer une partie de tensioactif. L'aspiration sous vide du bain provoque la descente puis le dépôt du film de CNTs à la surface de la GDL. Ainsi, les CNTs se déposent de manière homogène pour former un film (figure41).



**Figure 41 :** Electrodes élaborées (gauche) concentration de l'encre 1 % (droite) concentration de 0,5 % en masse

### V.3 Héliogravure/ flexographie

Une machine fabriquée par la société hollandaise IGT, model IGT F1 a été principalement utilisée pour réaliser des impressions en héliogravure ou en flexographie. C'est un appareil, fonctionnant en feuille à feuille et qui permet l'impression de supports rigides et souples. Comme illustré sur la figure 42, il dispose d'un groupe d'impression avec un cylindre tramé (anilox) et une racle, d'un cylindre porte cliché et d'un cylindre de contre pression. La largeur d'impression est de 5 cm. Les vitesses d'impression peuvent varier de 0,2 à 1,5 m/s.



**Figure 42 :** Appareil IGT F1

### V.3.1 Impression en flexographie

En mode flexographie, la forme imprimante (polymère compressible appelé aussi cliché) est encrée par l'intermédiaire d'un cylindre alvéolé appelé aussi anilox. Selon ses caractéristiques (taille et nombre des alvéoles) ainsi que la force appliquée entre le cliché et le cylindre anilox (force d'encrage), il est possible de déposer plus ou moins d'encre à la surface du cliché. Ce dernier, une fois encré est mis en contact avec le support d'impression (GDL dans notre cas) pour réaliser son impression. Le transfert d'encre peut être optimisé en réglant la force d'impression (force exercée entre le cylindre porte cliché et le cylindre de contre pression).

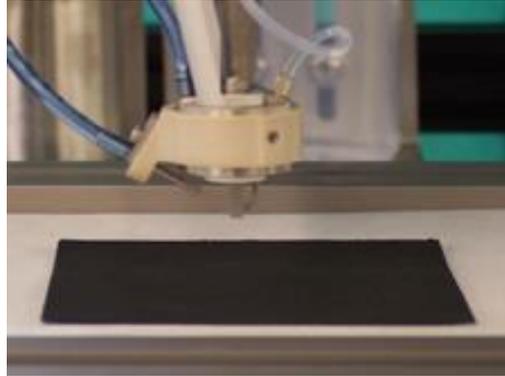
### V.3.2 Impression en héliogravure

Dans ce mode, il y a impression directe entre le support d'impression (GDL) et le cylindre alvéolé sans passer par l'intermédiaire d'un cliché (dans ce cas, la GDL est fixée sur le cylindre porte cliché) polymérique.

## V.4 Spray

Le spray ultrasonique est un appareil de dépôt sans buse et sans contact, fabriqué par USI, Ultrasonic Systems, Inc et de modèle Prism 500. La tête de pulvérisation est composée d'un transducteur ultrasonique relié à un générateur US ( $> 30$  kHz), d'un embout de pulvérisation, d'un applicateur externe de liquide, d'un système asservi de contrôle de débit, et de jets d'air pour former le profil attendu : rectilinéaire et uniforme.

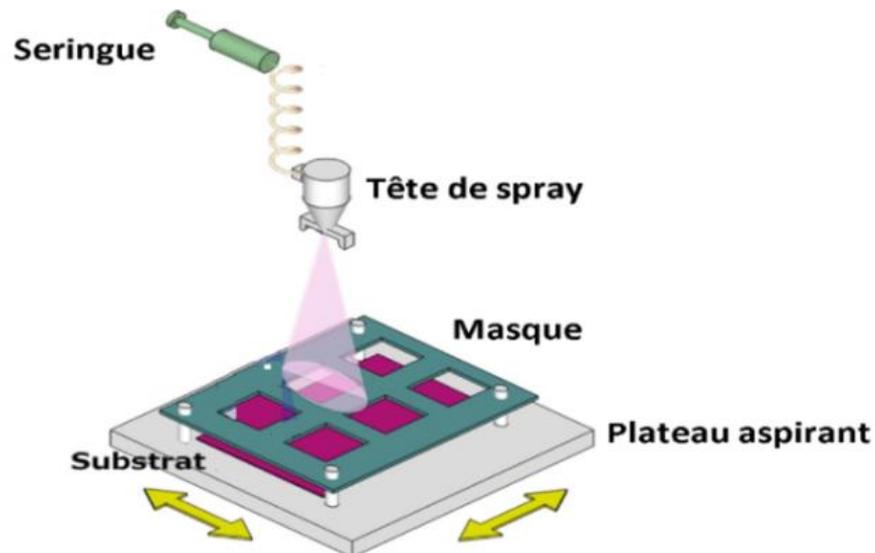
Les suspensions ont été chargées dans une pompe à seringue reliée à une tête de pulvérisation ultrasonique sans buse. Un applicateur externe au niveau de l'embout de pulvérisation (spray forming tip) atomise (pulvérise) la suspension sous pression et le flux d'air dirige les gouttelettes ainsi formées vers le substrat maintenu sur un plateau aspirant (figure 43).



**Figure 43:** Tête d'une machine spray sans buse

Le profil du spray est modelé grâce à des jets d'air basse pression, ajustables en fonction de la forme désirée. Le plateau aspirant a été maintenu à la température ambiante. Des flux d'air indépendants permettent d'élargir le jet de pulvérisation produit par ultrasons afin d'obtenir des bandes de 2 cm de largeur. La tête est programmée automatiquement pour se déplacer sur le substrat avec une certaine vitesse, un espacement de balayage de 0,1 cm, et une distance de travail de l'ordre de 5–8 cm.

Un masque a été posé sur le substrat pour maintenir les échantillons et éviter les débordements sur les bords du substrat (figure 44).



**Figure 44:** Schéma représentant la configuration d'un dépôt spray multicouche [209]

Des dépôts multicouches ont été réalisés allant de 1 à 150 couches. Le débit, la hauteur de la tête, le temps d'attente entre deux couches successives et la vitesse de balayage sont des paramètres qui ont été optimisés dès le début des expérimentations. Après le dépôt, les échantillons ont été séchés selon deux modes :

- A température ambiante pendant 24 heures (à l'air libre)
- Sous vide à une température allant de l'ambiante jusqu'à 100°C.

## **VI. Caractérisation des substrats bruts et imprimés**

### **VI.1 Observation en Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Un microscope électronique à balayage à effet de champ Quanta 200 FEI, Hillsboro, Oregon, USA équipé d'un détecteur Everhart-Thornley est utilisé pour l'observation des couches d'encre déposées.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Les images sont initialement réalisées sous une tension d'accélération de 10 kV. Aucune métallisation de surface n'est requise car les échantillons étudiés peuvent écouler les charges électriques du faisceau d'électron.

Des vues de surface ainsi que des vues de coupe des GDLs brutes et imprimées sont analysés. Les coupes réalisées pour les observations ont été effectuées à l'aide d'une lame sans avoir recours à la cryofracture (à l'aide l'azote liquide). Les échantillons sont ensuite déposés sur des stubs avec un scotch en carbone double face pour assurer leur adhésion sur les portes échantillons qui seront ensuite introduits dans la cellule de mesure.

Les images obtenues fournissent des informations sur l'état de dispersion des NTCs et la morphologie et l'épaisseur des couches déposées.

### **VI.2 Rugosité ou Topographie de surface 3D sans contact**

Un appareil de topographie optique 3D de surface Infinite Focus fabriqué par Alicona a été utilisé. Il permet de faire des mesures dimensionnelles sans contact de forme et de rugosité avec une résolution verticale pouvant atteindre 10 nm. Le principe de cet appareil optique est de construire une vue en trois dimensions de la surface d'un échantillon à partir d'une pile d'images. L'acquisition d'images, obtenues pour des hauteurs de focalisations différentes,

permet alors de créer une image de profondeur. La précision lors de la mesure de rugosité dépend de l'objectif choisi. Le tableau 9 présente les résolutions atteintes selon l'objectif utilisé :

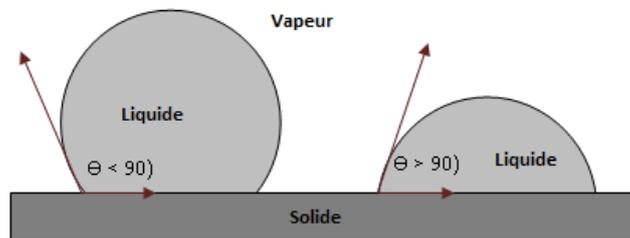
Objectif	2,5 X	5 X	10 X	20 X	50 X	100 X
Résolution en $\mu\text{m}$	3,5	0,6	0,15	0,075	0,030	0,015

**Tableau 9** : Résolution de l'Alicona pour les mesures de rugosité en fonction de l'objectif choisi

### VI.3 Mouillabilité de surface

Pour une surface et un liquide stables donnés, la mouillabilité est l'aptitude du liquide à s'étaler sur la surface. Il existe différentes méthodes d'étude de la mouillabilité des surfaces telle que la mesure de l'angle de contact. Elle permet d'évaluer l'affinité entre un liquide et un substrat. Lorsque l'on dépose une goutte de liquide à la surface d'un solide, l'angle entre la tangente à la goutte au point triple (contact entre les trois phases : vapeur, liquide et surface du solide) est appelé angle de contact ( $\Theta$ ). Cet angle renseigne sur l'affinité entre le liquide et le solide. Dans le cas de l'eau, si une goutte de ce dernier forme un angle de contact inférieur à  $90^\circ$ , elle est dite hydrophile et l'affinité est qualifiée de bonne (figure 45). Dans le cas contraire, le liquide a tendance à former des gouttelettes sur la surface avec un angle de contact qui dépasse  $90^\circ$ . Dans, ce cas l'affinité est considérée comme étant pauvre et la surface est dite hydrophobe.

D'autre part, l'énergie de surface des différents GDLs a été mesurée en utilisant différents liquides de contributions polaires et dispersives différentes. La théorie Owens-Wendt à deux composantes a été utilisée pour établir l'énergie de surface des solides étudiés.



**Figure 45** : Angles de contact de deux liquides présentant des affinités différentes avec une surface

Ce modèle permet de caractériser l'énergie de surface et la polarité d'une surface. Dans ce modèle, les énergies de surfaces des liquides et du solide ont été séparées en deux composantes, l'une dite dispersive  $\gamma^d$  et l'autre polaire  $\gamma^p$  (mN/m), avec respectivement pour la phase liquide et solide une énergie de surface totale :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad \text{Équation 17}$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Équation 18}$$

L'approche d'Owens-Wendt se fait par moyenne géométrique

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \quad \text{Équation 19}$$

Les inconnues sont les composantes polaire et dispersive de la phase solide. Elles sont calculées à partir de mesures d'angles de contact réalisées à l'aide des cinq liquides utilisés.

Pour accéder aux paramètres caractérisant la surface, on procède par la transformation de l'équation d'Owens-Wendt sous la forme de régression linéaire :

$$y = a x + b \quad \text{Équation 20}$$

Cette transformation donne accès aux composantes dispersives et polaires. Les points en abscisses et en ordonnées se calculent, pour chaque liquide respectif :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad \text{Équation 21}$$

$$y = \frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \quad \text{Équation 22}$$

La régression conduit directement aux composantes solides

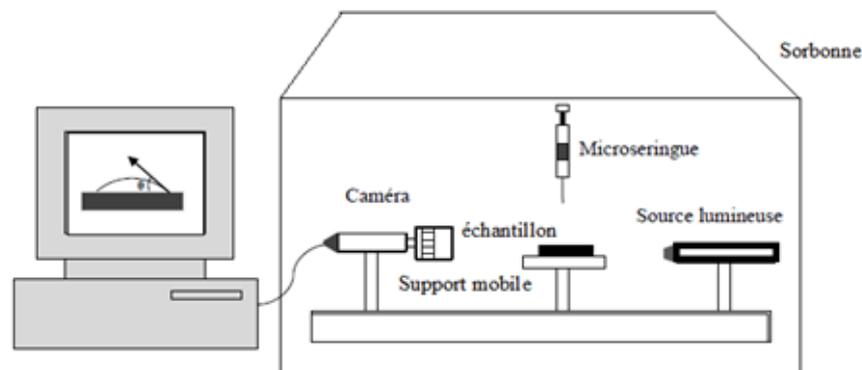
$$\gamma_s^p = a^2 \quad \text{Équation 23}$$

et

$$\gamma_s^d = b^2 \quad \text{Équation 24}$$

Cinq liquides ont été testés sur le substrat, leurs angles de contact ont été mesurés et leurs contributions polaires et dispersives sont connues. Par conséquent, il a été possible d'estimer les contributions polaires et dispersives de l'énergie de surface du substrat.

Dans ce travail, les mesures des angles de contact ont été réalisées en mode statique avec un appareil de capture vidéo. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 46.



**Figure 46** : Schéma de principe du dispositif de mesure de l'angle de contact

Il se compose de :

- Une source de lumière blanche
- Une micro-seringue permettant de déposer un volume précis (5 $\mu$ L) de liquide sur le porte-échantillon sur lequel est déposé le substrat
- Une caméra reliée à un ordinateur qui permet, grâce au logiciel SCA20 de traitement d'images, de visualiser la goutte déposée.

Les substrats ont été fixés à l'aide d'un ruban adhésif double face sur une surface plane et lisse. Ensuite, la surface de test (toutes les GDLs ont la même composition des deux côtés sauf la FI2C6 qui a été placée de telle sorte de garder la face microporeuse au-dessus) a été positionnée sous la pointe de l'aiguille de la seringue qui comporte le liquide et qui dépose à chaque fois des gouttelettes de 5  $\mu$ L de volume au centre de l'échantillon.

L'appareil permet de suivre l'évolution de l'angle que forme une goutte déposée sur le substrat dès qu'on la dépose. Ensuite, la progression de l'angle de contact de la goutte déposée en fonction du temps a été mesurée à l'aide d'un système de mesure optique de contact (OCA 5, Dataphysics Instruments GmbH, Filderstadt, Allemagne). Ce dispositif fournit des précisions de lecture à 0,2° près et les données sont acquises avec une vitesse de huit images par seconde. Enfin, des images de profil sont extraites de la vidéo de chute pour déterminer certains paramètres qui ont été préalablement choisis.

#### **VI.4 Epaisseur / masse**

Pour caractériser les électrodes, divers appareils ont été utilisés. La mesure d'épaisseur a été réalisée grâce à un micromètre Adamel Lhomargy (figure 47) sous une charge statique de 100 kPa [210]. Les valeurs d'épaisseurs données correspondent à la moyenne de 10 mesures avec une précision de  $\pm 5\%$ .



**Figure 47** : Micromètre Adamel Lhomargy MI.20

Les mesures de masse ont été réalisées à l'aide d'une balance de précision Mettler AJ150 (précision : 0,1 mg).

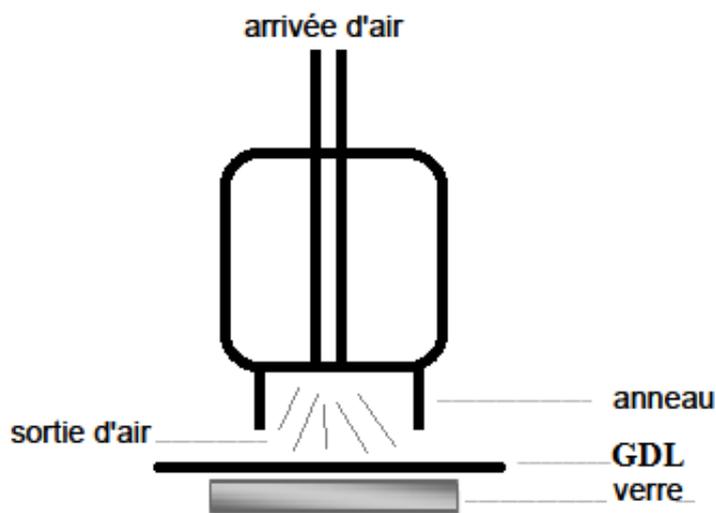
### VI.5 Mesures des caractéristiques physiques des GDLs

Différents paramètres physiques pourront être déterminés pour caractériser chaque GDL : la rugosité et la perméabilité. Ils nous renseignent, pour le premier, sur l'état de surface des supports et pour le dernier, sur la structure des GDLs. C'est une étape importante dans l'étude des supports vierges qui permet ainsi d'évaluer l'interaction encre/support et aussi d'émettre des hypothèses sur les GDLs les mieux adaptées pour l'application biopile.

#### VI.5.1 La rugosité Bendsten

C'est le débit d'air qui s'échappe, à une pression constante de 1,47 kPa, entre une couronne rectifiée et un substrat d'une surface de 10 cm<sup>2</sup> posé sur une plaque de verre polie [211]. Elle s'exprime en mL/min. L'ensemble substrat- verre est surmonté du palpeur de l'appareil dont la partie utile est un anneau calibré en contact avec la surface du substrat. L'air arrive au centre du palpeur et s'échappe entre l'anneau et le substrat ; son débit est mesuré en continu (figure 48).

L'air arrive sur la GDL après passage à travers un manostat. L'anneau de test applique une pression de 98,1 kPa (1 kg.cm<sup>-2</sup>) sur l'échantillon. L'épaisseur du ruban d'acier formant l'anneau est de 0,150 mm et sa longueur est de 100 mm (ce qui correspond à une surface de contact pour la fuite d'air de 15 mm<sup>2</sup>).



**Figure 48** : Principe de mesure de l'appareil Bendsten

### VI.5.2 La perméabilité

La perméabilité à l'air du papier est son aptitude à se laisser traverser par l'air. Elle se détermine, en mesurant le volume d'air traversant une surface donnée, sous l'influence d'une différence de pression donnée pendant un temps donné. La perméabilité à l'air est exprimée en  $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{Pa.s}$  [211]. La perméabilité Bendtsen s'exprime en  $\text{mL.min}^{-1}$ .

Grâce à la loi de Darcy, le coefficient de perméabilité  $K$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ) est calculé en utilisant l'épaisseur du substrat, comme suit :

$$V = \frac{Q}{S} = \frac{K}{\mu} \times \frac{\Delta P}{e} \quad \text{Équation 25}$$

Avec :

- $K$  : la perméabilité intrinsèque de l'échantillon ( $\text{m}^2$ )
- $Q$  : le débit volumique d'écoulement d'air ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ) qui traverse un échantillon d'une surface  $S$  ( $\text{m}^2$ ) et ayant une épaisseur  $e$  (m), sous  $\Delta P$  de pression appliquée (Pa)
- $\mu$  : la viscosité de l'air à  $20^\circ\text{C}$ , en  $\text{Pa.s}$ .

### VI.6 Mesure de la densité optique

Soit une lumière incidente d'intensité  $I_0$ , arrivant à la surface d'un substrat. Une certaine partie de cette lumière est absorbée par le papier, mais une partie absorbée et l'autre d'intensité  $I_R$ , est réfléchie. Cette lumière réfléchie correspond à la réflexion spéculaire de la lumière incidente mélangée à l'ensemble des rayons lumineux qui ressortent de la feuille après de multiples réflexions et réfractions dans son épaisseur.

La densité optique  $D$  de la surface à une certaine longueur d'onde  $\lambda$ , est définie alors selon l'équation suivante :

$$D(\lambda) = -\log\left(\frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) \quad \text{Équation 26}$$

Donc, plus la lumière réfléchie est faible, plus la densité optique est élevée et plus la surface est foncée.

Dans ce travail, la densité optique (DO) a été mesurée en utilisant un densitomètre GretagMac Beth (Xrite, Grand Rapids, USA). Les conditions géométriques du densitomètre C 19 sont décrites dans la norme ISO 5-4: 2009 (45/0 ou 0/45) [212] et les conditions spectrales dans ISO 5-3: 2009 [213]. Pour la densité de réflexion, un éclairage tungstène incandescent (illuminant standard A) a été utilisé pour éclairer le matériau et sélectionner la réponse spectrale. Dans cette

étude, les encres à base de nanotubes de carbone opaques sont déposées sur des substrats de carbone noir. Le dispositif a été étalonné en utilisant la GDL correspondante comme blanc.

## **VI.7 Caractérisation électrochimique**

### VI.7.1 Immobilisation non-covalente des laccases

Les électrodes ont été préparées en plusieurs étapes. Tout d'abord, une suspension de CNTs/Tween 80 a été déposée par différentes techniques sur une GDL dans des conditions opératoires différentes. Ensuite, après séchage de ces électrodes, l'étape de la fixation des enzymes se fait en utilisant le pyrène adamantane. Les bioélectrodes ont été formées par incubation d'une solution de pyrène adamantane (20 $\mu$ L à 10 mM dans du DMF) pendant 1h30. Les électrodes sont ensuite rincées au DMF puis au tampon phosphate (PBS) à pH5. Enfin, une solution de laccase est ensuite déposée (20 $\mu$ L à 5mg.mL<sup>-1</sup> PBS pH5) et l'incubation avec l'enzyme durera une nuit à 4°C.

### VI.7.2 Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante en utilisant un potentiostat/galvanostat BioLogic SP-150 en interface avec un ordinateur et piloté par le logiciel EC-Lab ®V10.40.

Une cellule à trois électrodes a été utilisée pour l'ensemble des expériences électrochimiques. Elle est composée d'une électrode de travail, d'une contre électrode de platine et d'une électrode de référence au calomel saturée en KCl (provenant de BIOLOGIC).

Les électrodes de travail étaient à chaque fois celles élaborées par les différentes techniques de dépôts testées dans cette thèse.

La cellule électrochimique était remplie par la même solution électrolyte soit à pH 4,5 ou 7.

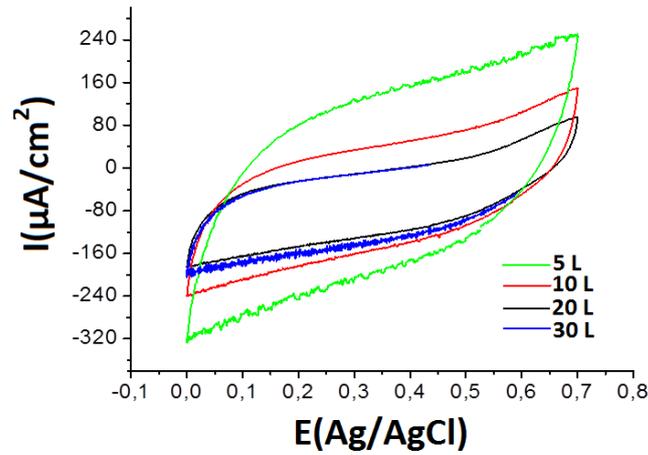
#### - Voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique de l'hexaammineruthenium (III) (1mM) a été étudié par voltampérométrie cyclique dans un tampon phosphate à pH 5 et sous argon, entre -0,5 V et 0,6 V à différentes vitesses de balayage (20 mV.s<sup>-1</sup>, 30 mV.s<sup>-1</sup>, 40 mV.s<sup>-1</sup>, 50 mV.s<sup>-1</sup> et 60 mV.s<sup>-1</sup>).

#### - Etude du courant cathodique de réduction de l'oxygène catalysé par la laccase immobilisé à la surface de l'électrode :

La réduction de l'oxygène par la laccase est mesurée en saturant une solution tampon phosphate (50 mM) en présence de NaClO<sub>4</sub> (0,1 M) à saturation d'air par bullage. Le potentiel est balayé entre 0,9 et -0,3 V (vs Ag/AgCl) avec une vitesse de 10 mV.s<sup>-1</sup> sans rotation de

l'électrode (figure 50). La même expérience est faite dans la solution dégazée par l'azote comme le contrôle avant bullage d'air.



**Figure 49** : Voltampérométrie cyclique sous  $O_2$  d'électrodes réalisées par un dépôt de CNTs sur une GDL-FI2C6 et fonctionnalisées par des laccases (nombre de couches : 5-30), à 0,2 V.

- Chronoampérométrie

Des mesures de chronoampérométrie ont également été effectuées dans le même milieu (tampon d'acétate 50 mM,  $NaClO_4$  0,1 M) avec un potentiel imposé de 0,2 V. La solution est d'abord désaérée pendant 600 s par bullage d'azote, puis de l'air est introduit par bullage. Le système est toujours sous agitation grâce aux bulles de gaz. Enfin, des mesures ont été faites sous barbotage d'oxygène.



# **Chapitre III : Formulation et caractérisation des dispersions à base de nanotubes de carbone**

## I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de formuler des encres conductrices à base de nanotubes de carbones multi-parois commerciaux. Ce travail doit répondre à trois critères très importants :

- ✓ Formuler des encres stables qui ne risquent pas de sédimenter en combinant l'effet physico-chimique des surfactants à l'effet mécanique des ultrasons,
- ✓ S'assurer de la compatibilité entre le surfactant choisi et les enzymes (surtout la laccase) pour éviter une éventuelle inhibition de leur activité catalytique,
- ✓ Garantir une viscosité et un comportement rhéologique compatibles avec les procédés de dépôt utilisés pour l'élaboration des couches actives.

Dans un premier temps, la formulation des encres sera décrite. Des nanotubes de carbone commerciaux à multi-parois et neutres (MWCNTs) ont été choisis. Etant insolubles dans l'eau et leur fonctionnalisation étant dommageable pour leurs propriétés intrinsèques (électriques), une dispersion dans une solution de surfactant sous l'action d'ultrasons a été adoptée. Pour cette raison, deux types de surfactant ont été testés parmi les plus cités dans la littérature [96], [102] : le tween 80 et le SDS.

L'UV-Vis est la technique utilisée pour suivre l'évolution de la dispersion des CNTs, ainsi que pour optimiser le ratio CNTs/surfactant dans un premier temps. Ensuite, la quantité d'énergie nécessaire pour disperser les CNTs a également été optimisée. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de l'influence des différentes conditions de mélange au niveau de la dispersion. Finalement, et afin de soutenir l'interprétation des résultats de l'analyse par spectroscopie UV-Vis, la morphologie des CNTs en dispersion a été étudié à travers des observations microscopiques, notamment l'AFM (Atomic Force Microscopy) et le FEG-SEM (Field Emission Gun-Scanning Electron Spectroscopy).

Une fois les paramètres de dispersion optimaux déterminés, les propriétés rhéologiques des suspensions ainsi préparées sont étudiées pour cerner la compatibilité des encres formulées avec les techniques de dépôt que l'on souhaite utiliser.

L'influence de la présence des surfactants sur l'activité catalytique des laccases et des nanotubes fonctionnalisés est discutée. Une étude de suivi de la catalyse enzymatique en présence de ces deux surfactants a permis d'analyser l'évolution de l'activité enzymatique de la laccase et de choisir le surfactant adéquat pour notre application, c.à.d. celui qui permet de préserver le meilleur rendement catalytique des laccases.

## II. Dispersion des nanotubes de carbone

Une des étapes critiques de la préparation des suspensions à base de CNTs est leur dispersion dans l'eau. En effet, la morphologie unique des CNTs fait de cette étape un défi. Non seulement les surfaces des tubes sont attirées les unes aux autres par des forces moléculaires, mais les facteurs de forme extrêmement élevés, en combinaison avec une flexibilité accrue augmentent considérablement les possibilités d'enchevêtrement [106][100].

Les CNTs sont hydrophobes par nature et ne peuvent donc pas être dispersés dans l'eau dans des conditions normales. Les agrégats enchevêtrés peuvent être difficiles à disperser sans endommager les nanotubes sous différentes façons. De plus, les CNTs sont extraits en faisceaux avec des dimensions très variés (diamètre et longueur), ce qui les rend très difficiles à individualiser [106]. Des forces de van der Waals attractives entre les surfaces des nanotubes augmentent la difficulté de leur dispersion. Ainsi, les surfaces de carbone ont tendance à être attiré à l'autre [106].

Afin de mieux exploiter le potentiel important des CNTs et profiter pleinement de leurs propriétés uniques (en termes de tenue mécanique et de conductivité), beaucoup d'efforts ont été fournis dans l'élaboration d'approches visant à produire des dispersions reproductibles de CNTs individuels et surmonter leur tendance à s'agréger. Par conséquent, pour des applications qui nécessitent des CNTs individualisés (bien dispersés), la dispersion est considérée comme une étape intégrale et doit être très soignée.

Il y a deux approches distinctes pour disperser les CNTs [106], [214] : mécanique et chimique. Les deux sont conçues pour modifier l'énergie des matières solides, soit physiquement (traitement non covalent) soit chimiquement (traitement covalent).

Le mode de dispersion mécanique qui consiste en l'utilisation des ultrasons (à l'aide d'une sonde ou d'un bain) permet d'individualiser les CNTs. En effet, l'excès d'ultrasons peut engendrer la fragmentation ou l'exfoliation des CNTs, ce qui diminue leur facteur de forme [70]. Une dispersion chimique consiste soit en l'ajout d'un tensioactif, soit en une fonctionnalisation des surfaces des CNTs. Cette technique renforce la compatibilité chimique avec le milieu cible (solvant, solution polymère ou polymère à l'état fondu). Ainsi, elle permet d'améliorer les caractéristiques de mouillage ou d'adhésion et de réduire la tendance des CNTs à s'agglomérer. Cependant, une fonctionnalisation chimique trop agressive, telle que l'utilisation d'acides forts à haute température, peut induire des défauts structurels et affecter les propriétés des CNTs en question [96] [106]. En revanche, l'approche non-covalente implique l'adsorption de fragments chimiques sur la surface des CNTs les rendant stables dans une phase aqueuse ou des solvants

organiques. Cette adsorption se fait soit par interaction  $\pi$ - $\pi$ -stacking comme dans le cas des tensioactifs ou par attraction Coulombienne dans le cas des groupements chimiques chargés. La stabilisation par l'ajout des tensio-actifs est achevée par l'adsorption de la tête hydrophobe de la molécule de surfactant sur la surface des CNTs, alors que, la partie hydrophile est orientée vers la phase aqueuse [214].

Dans notre cas, cette approche est préférable dans le sens où elle ne modifie pas le nuage  $\pi$  des électrons du graphène et conserve par la suite les propriétés électriques des CNTs [102].

Pour des applications de types dispositifs électroniques, la dispersion de nanotubes dans des matrices polymères est très répandue et dans certains cas ces derniers peuvent même contribuer à la fonctionnalité recherchée (avec des polymères conducteurs ou isolants par exemple) [120]. Cependant, dans cette étude le choix s'est fixé sur l'utilisation de tensio-actifs qui sont biocompatibles et qui vont permettre de contrôler plus facilement leur effet sur l'activité de la laccase.

A ce jour, une grande variété d'agents tensio-actifs a été utilisée pour disperser les CNTs pour des applications similaires : comme par exemple le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) [125], le dodécyltriméthylammonium bromure (DTAB) [215], le tween 80 [216], l'hexadécyltriméthylammonium bromure (CTAB) [217], l'octyl phénol éthoxylate (Triton X-100) [218] et le dodécylsulfate de sodium (SDS) [219].

Dans les paragraphes suivants nous présentons une étude comparative entre les deux surfactants choisis, le SDS et le tween 80. Elle repose sur différents paramètres tels que la nature du surfactant, la concentration, la stabilité, etc., afin de choisir le tensioactif adéquat.

### **II.1. Evaluation de la qualité de dispersion des CNTs par UV-VIS**

Dans la littérature, plusieurs études comparatives sur le pouvoir dispersant ont été menées sur différents tensioactifs. Moore et al. [130] se sont intéressés à ce sujet en se basant sur les propriétés spectrales des tensioactifs. De même, Hertel et al. [220] et Yurekli et al. [221] ont rapporté des changements de comportement de phase des CNTs. Ainsi, ils se sont basés sur différents paramètres tels que : la nature, la concentration et le type d'interaction des agents tensioactifs. Enfin, Rastogi et al. [102] ont mené une étude comparative en analysant les différents paramètres influençant la dispersion des CNTs, tels que la concentration du surfactant ainsi que sa composition chimique.

La présente étude confronte une analyse comparative de dispersion de CNTs à l'aide de deux tensioactifs le SDS et le Tween 80. En effet, une estimation de leur pouvoir dispersant

permettant de mieux comprendre l'effet de certains paramètres dans l'optimisation de la dispersion de MWNTs en utilisant des agents tensioactifs a été réalisée. La spectroscopie UV-vis, l'AFM et le FEG ont été utilisés pour analyser l'aptitude de dispersion de ces deux agents tensioactifs.

Enfin, l'objectif final de ce travail est l'élaboration de biocathodes enzymatiques. Par conséquent, une enzyme, la laccase, va être utilisée pour catalyser les réactions de réduction de l'oxygène à la surface de l'électrode. La laccase est très utilisée dans ce genre d'application; en effet, malgré le fait qu'elle ne soit pas très active à pH physiologique (pH=7), son bas prix fait d'elle le candidat idéal pour entreprendre les optimisations nécessaires à un pH plus bas (entre 4,5 et 5). Dans un deuxième temps, la bilirubine oxydase (BOD) une enzyme onéreuse, pourra être utilisée à pH physiologique. Par conséquent, une compatibilité entre la laccase et le surfactant est indispensable pour le bon fonctionnement de l'électrode. Afin de pouvoir établir les conditions optimales, un suivi de la cinétique enzymatique de la laccase en présence de ces deux surfactants permettra de choisir le plus convenable pour préparer les encres et élaborer les électrodes.

L'obtention d'un ratio optimal CNTs/surfactant est un paramètre très important dans cette étude pour une dispersion optimale, ainsi qu'une énergie délivrée optimale. En effet, la dispersion des CNTs se déroule en combinant l'effet chimique des surfactants à l'effet mécanique des ultrasons. L'excès en tensio-actifs et/ou des ultrasons ne sera guère bénéfique pour notre application. Cette combinaison vise donc à trouver le juste équilibre entre la quantité nécessaire de tensio-actif et la quantité d'énergie délivrée.

### **II.1. Spectre UV-vis des suspensions MWCNTs-SDS et MWCNTs/T80**

Les CNTs individuels sont actifs dans la région UV-vis et présentent des bandes caractéristiques correspondants à une absorption supplémentaire due à des singularités 1D van Hove [222] [223]. Les spectres obtenus sont caractérisés par une structure fine de bandes causée par des pics superposés pour CNTs de différents diamètres et vecteurs chiraux [224]. Contrairement aux CNTs individualisés, les agrégats de CNTs ne sont guère actifs dans la région de longueur d'onde comprise entre 200 et 1100 nm [225]. Ils n'absorbent pas et leur photoluminescence est éteinte, probablement à cause de l'effet tunnel qui se crée entre les nanotubes [219]. Par conséquent, la détection de CNTs individuels avec la spectroscopie UV-vis est possible et permet l'établissement d'une relation entre la quantité de CNTs individuellement dispersés dans la suspension et l'intensité du spectre d'absorption

correspondant [226]. En outre, la spectroscopie UV-vis peut être utilisée pour suivre la dynamique du processus de dispersion des CNTs, permettant ainsi d'optimiser la durée d'ultrasons [219]. Cette technique a aussi été utilisée pour quantifier la stabilité colloïdale des dispersions des CNTs, c.à.d. leurs taux de sédimentation. Jiang et al. ont en effet utilisé cet outil pour vérifier la stabilité colloïdale des SWNTs dispersées dans une solution aqueuse de SDS [226].

L'ajout des surfactants est un mode de dispersion qui consiste à adsorber des espèces amphiphiles à la surface des CNTs afin d'induire des interactions répulsives assez fortes pour les individualiser et les stabiliser. Nous avons choisi d'utiliser deux types de surfactants :

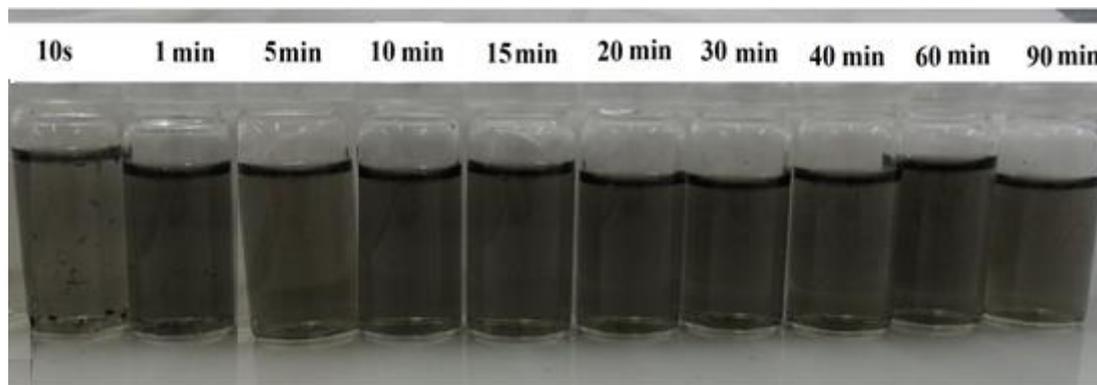
- ✓ Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) : c'est un tensioactif anionique qui a un excellent pouvoir dispersant des CNTs [227]. Il possède une tête ionique sulfate associée à un contre-ion sodium et sa queue hydrophobe aliphatique possède 12 carbones. Il a été étudié pour sa capacité de stabilisation des CNTs et d'individualisation de ces nano-éléments [228].
- ✓ Le Tween 80 ou polysorbate 80 : un tensioactif non ionique avec un fort pouvoir dispersant. C'est un dérivé de l'acide oléique et de sorbitan polyéthoxylé. Les groupes hydrophiles dans ce composé sont également appelés groupes polyéthers (polyoxyéthylène), qui sont des polymères d'oxyde d'éthylène. Il est très utilisé pour stabiliser des formulations aqueuses de médicaments.

Dans le but de comparer le pouvoir dispersant de ces deux surfactants, une même gamme de suspensions a été préparée : à température ambiante, sous les mêmes conditions de concentrations, de temps d'ultrasons et de facteur de dilution pour les mesures UV-vis.

Typiquement, pour ce genre d'étude et en s'appuyant sur de précédents travaux de Rastogi et al. [102], les concentrations massiques en CNTs et celles en surfactants sont faibles. Dans les deux cas, des suspensions d'une concentration massique en CNTs variant de 0,1 jusqu'à 0,5 % ont été préparées.

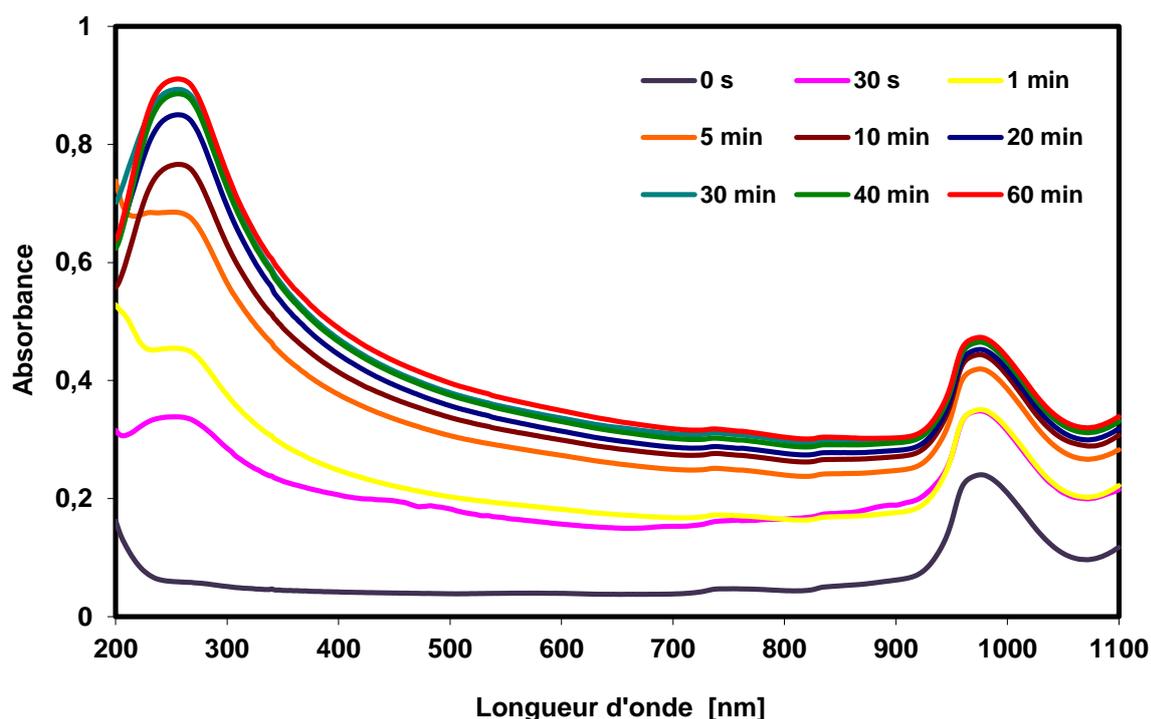
Tout d'abord, il a fallu vérifier si l'exfoliation des CNTs est efficace et se produit petit à petit lorsqu'ils sont ajoutés dans des solutions aqueuses d'agent tensioactif et qu'ils subissent un traitement aux ultrasons. La première observation se fait à l'œil nu : un temps de sonication plus important entraîne une dispersion de CNTs plus foncée et plus homogène (figure 50), ce qui prouve que de plus en plus de CNTs sont exfoliés et dispersés dans la solution aqueuse. En effet, au cours des cinq premières minutes d'ultrasons, les suspensions sont de plus en plus sombres et des agrégats de CNTs se voient encore à l'œil nu. Ensuite, elles deviennent plus homogènes et les agrégats dans la suspension disparaissent. Ceci prouve que les CNTs sont

plus individualisés et dispersés dans la suspension. Ensuite, aucun changement de couleur n'est observé.



**Figure 50** : Evolution de la couleur des suspensions MWCNT-SDS (0,1 % /0,1 %) en fonction du temps d'ultrasons

Les figures ci-dessous illustrent respectivement les spectres UV-vis de différentes suspensions SDS-CNTs et tween80-CNTs obtenues après différents temps d'ultrasons, variant de 0 à 90 minutes. Toutes les intensités d'absorbance sont utilisées après la soustraction de la référence. Les suspensions traitées aux ultrasons sont diluées d'un facteur 200.



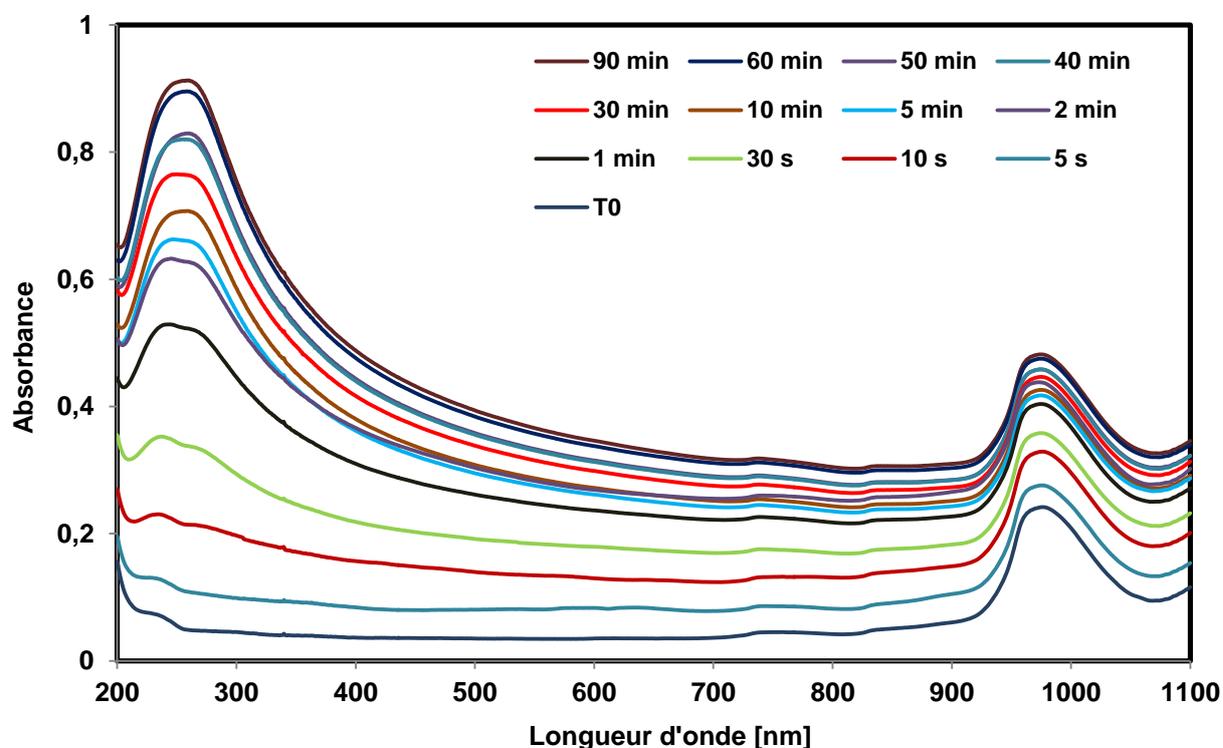
**Figure 51** : Evolution des spectres UV-vis des dispersions aqueuses en fonction du temps d'ultrasons d'une suspension 0,1 % CNTs-0,2 % SDS, sous 20 W de puissance continue.

Après le traitement aux ultrasons, les valeurs d'absorbance des suspensions CNTs présentent un maximum entre 200 et 300 nm et diminuent progressivement en allant de l'UV

au proche IR, comme déjà observé par Jiang et al. et Yu et al. [219], [226]. Ceci est dû en partie à la diffusion et en particulier dans la gamme inférieure des longueurs d'onde [219].

En début du traitement aux ultrasons, les CNTs existent sous forme de grands agrégats (bundles=faisceaux) dans la suspension et sont fortement enchevêtrés. Par conséquent, ces agrégats n'absorbent pas en UV-visible dans la région de longueur d'onde comprise entre 200 et 1100 nm [226], [229] et leur photoluminescence est éteinte probablement à cause de l'effet tunnel qui se crée entre les nanotubes [219]. Ensuite, l'énergie mécanique délivrée (au cours du traitement aux ultrasons) permet de surmonter les interactions de type Van der Waals dans les faisceaux de CNTs et conduit donc à leur démêlage et dispersion [230].

Au cours de l'opération d'ultrasons, la quantité croissante de CNTs exfoliés se traduit par des pics d'absorbance de plus en plus intenses. Au début du traitement, l'aire des spectres est limitée puisque les CNTs sont encore sous forme d'agrégats. Ensuite et au fur et à mesure que le nombre de CNTs individualisés augmente, ces spectres deviennent plus intenses. Par exemple, dans le cas du SDS, l'évolution du spectre d'absorbance entre 0 et 20 minutes est très visible. Cette tendance commence à cesser à un moment donné au cours du processus de traitement par ultrasons. La figure 52 montre que les spectres d'absorbance des CNTs individualisés après 30, 40 et 60 minutes sont presque superposés.



**Figure 52** : Evolution des spectres UV-vis des dispersions aqueuses en fonction du temps d'ultrasons d'une suspension de 0,1 % de MWCNTs – 0,2 % Tween 80, sous 20 W de puissance continue.

La même tendance est observée dans le cas du Tween 80 (figure 52). L'évolution du spectre d'absorbance entre 0 et 5 minutes est beaucoup plus importante que le reste traduisant ainsi l'évolution de la dispersion des CNTs. Ensuite, cette évolution commence à se stabiliser jusqu'à atteindre un maximum à 60 minutes.

## **II.2 Effet du surfactant sur le processus de dispersion des MWCNTs**

Au cours du traitement aux ultrasons, la quantité croissante de CNTs exfoliés se reflète par des spectres de plus en plus intenses. Ceci est suivi par une stabilisation. La détermination de l'aire des pics d'absorbance n'est pas évidente, les cuvettes en quartz ne permettant pas de faire des mesures d'absorbance à des longueurs d'onde inférieures à 190 nm. Par conséquent, la partie manquante du spectre aux longueurs d'onde les plus faibles devraient être estimées pour pouvoir construire une ligne de base et ensuite permettre le calcul d'une valeur approximative de cette zone. Étant donné que l'évolution relative de l'aire du pic au cours du processus de sonication est proportionnelle à l'évolution relative de la valeur de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique [230], il a été décidé de déterminer l'absorbance maximale à 260 nm et de tracer son évolution en fonction de l'énergie totale fournie aux suspensions. Cette étude permet de suivre la dynamique de dispersion. A noter que la valeur exacte de la longueur d'onde, à laquelle le maximum de la valeur de l'absorbance est enregistrée diminue légèrement à partir de 260 nm au début de l'exfoliation jusqu'à 250 nm lorsque l'exfoliation maximale est atteinte. Toutes les intensités d'absorption sont utilisées après soustraction de la ligne de base.

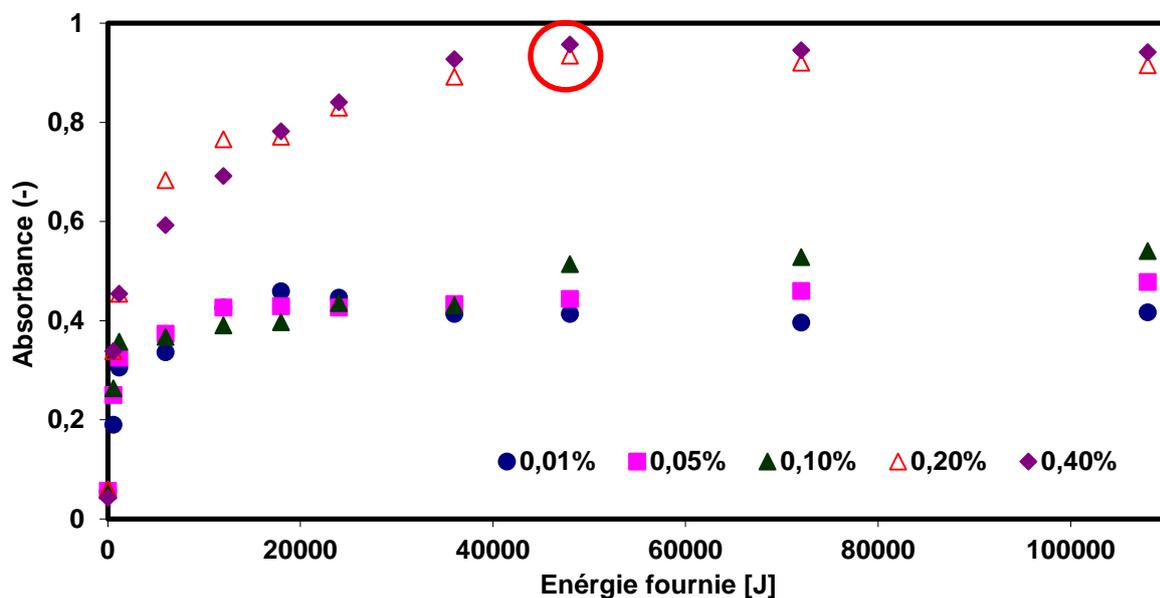
Dans la littérature, deux démarches sont présentées : Jiang et al. [226], et Shi et al. [231], ont adopté la même approche, c'est à dire, ils ont tracé l'absorbance maximale en fonction de l'énergie fournie. Tandis que Grossiord et al. [230], ont observé que l'évolution relative de la surface sous le spectre au cours du processus de sonication est proportionnelle à l'évolution relative de la valeur de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique, et ont décidé de déterminer l'absorbance à plusieurs longueurs d'onde. Ils ont ensuite tracé celles-ci en fonction de l'énergie totale fournie à la suspension. Ils justifient leurs choix par le fait que la valeur exacte et absolue de l'absorbance à une longueur d'onde correspond à la superposition des différentes transitions électroniques de plusieurs sortes de CNTs, et dès que la diffusion commence, il est impossible d'attribuer un pic du spectre à un type spécifique de CNTs dans la gamme de longueurs d'onde considérée [230]. Or, en analysant nos résultats et ceux de Grossiord, les valeurs d'absorbance maximales évoluent toujours dans le même sens [230].

Nous avons donc opté pour le suivi de la valeur de l'absorbance maximale qui est représentative de tous les CNTs individualisés dans la suspension.

Étant donné que la puissance du traitement aux ultrasons est maintenue constante tout au long de l'expérience malgré quelques fluctuations de tension, il y a une relation directe entre le temps de sonication et l'énergie fournie à l'échantillon au cours de ce même intervalle de temps. Par conséquent, il a été envisagé de tracer l'absorbance à une longueur d'onde spécifique par rapport à l'énergie fournie à la suspension (proportionnelle à la durée de sonication).

Les figures 53 et 54 montrent l'évolution de l'absorbance maximale en fonction de l'énergie totale fournie à la dispersion, et décrivant la dynamique de dispersion de 0,1% en masse de CNTs, respectivement dans une solution aqueuse de SDS et de Tween 80 à des concentrations différentes.

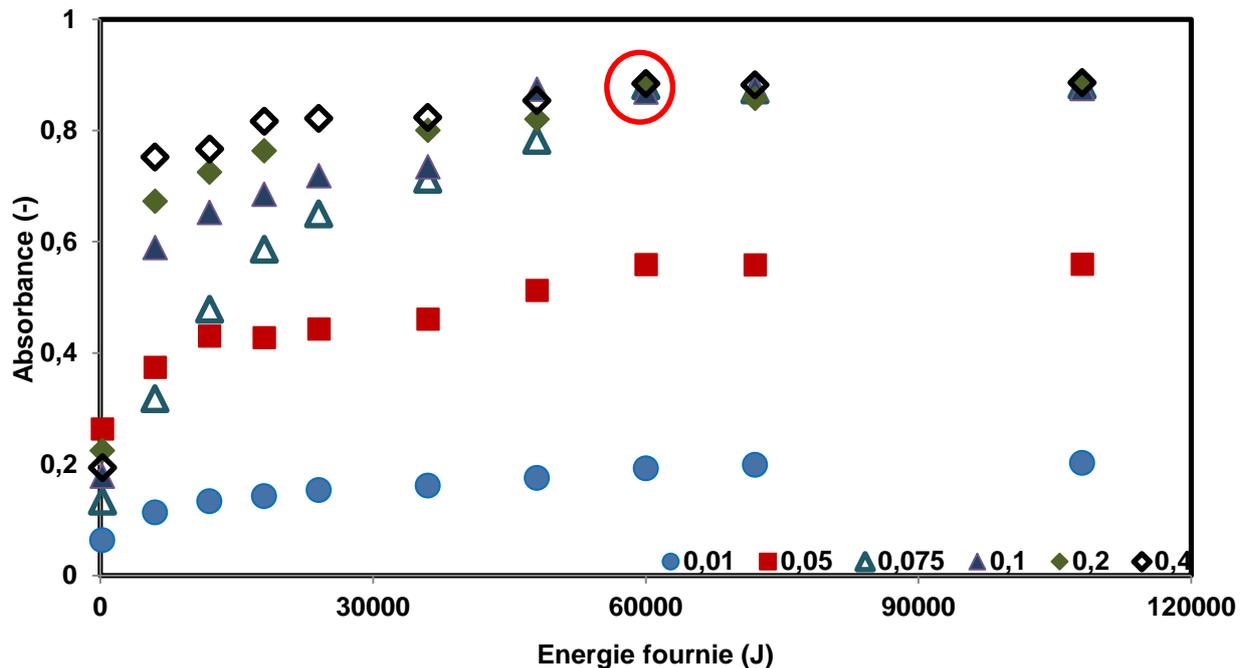
Il est important de préciser que les suspensions ont été diluées avec un facteur de 200 pour prendre des mesures en UV-vis, ce facteur de dilution a été choisi pour assurer que toutes les valeurs d'absorption UV soient inférieures à 1 de sorte que l'erreur impliquée par la mesure elle-même soit réduite. L'erreur induite par l'échantillonnage et la précision des mesures des spectres UV est d'environ 0,03 (valeur de l'écart-type).



**Figure 53 :** Evolution du maximum d'absorbance d'une suspension de 0,1% de MWCNTs dans une solution aqueuse du SDS à différentes concentrations et à 260 nm

Les figures 53 et 54 montrent que la tendance générale des courbes d'absorbance en UV en fonction de l'énergie totale produite pour toutes les suspensions MWCNTs/surfactant est très similaire. Pour les deux types de surfactant, après une augmentation au début du processus de traitement aux ultrasons, elle atteint une valeur maximale après une certaine quantité

d'énergie fournie, 48 kJ pour les MWCNTs/SDS et 60 kJ pour MWCNTs/Tween 80 pour une concentration de 0,1 % en MWCNTS. Cette valeur plateau correspond au degré maximum pouvant être atteint de dispersion ou d'individualisation des MWCNTs dans des solutions aqueuses de surfactant [219]. Plus la concentration en surfactant est élevée, plus cette valeur plateau augmente, jusqu'à atteindre un maximum d'absorbance où elle se stabilise. Ce qui indique la quantité optimale de surfactant nécessaire pour disperser les CNTs et qu'il ne sert à rien de rajouter encore plus de surfactant. Ainsi pour une suspension à 0,1 % en CNTs, on atteint un maximum d'absorbance à partir d'une concentration en Tween 80 de l'ordre de 0,075 %. Au-delà de cette concentration, les valeurs d'absorbance ont identiques (avec des concentrations en Tween 80 allant de 0,075 % jusqu'à 0,4 %). Cette tendance prouve qu'avec cette concentration on a atteint une dispersion optimale, et il ne sert à rien de rajouter plus de surfactant. Par conséquent, la quantité optimale de Tween 80 nécessaire pour une dispersion homogène est 0,075 % avec une énergie de l'ordre de 60 kJ. En revanche, pour cette même quantité en CNTs, 0,2% de SDS permettent une dispersion homogène avec une énergie fournie égale à 48 kJ.



**Figure 54** : Evolution du maximum d'absorbance d'une suspension de 0,1% de MWCNTs dans une solution aqueuse de Tween 80 à différentes concentrations et à 260 nm

Grossiord et al. [230] ont tracé la même courbe à différentes longueurs d'ondes, et ils ont obtenu la même valeur optimale d'énergie à fournir pour individualiser les CNTs

indépendamment de la longueur d'ondes. Ce résultat valide notre hypothèse que la valeur de l'absorbance maximale est représentative du comportement de la suspension.

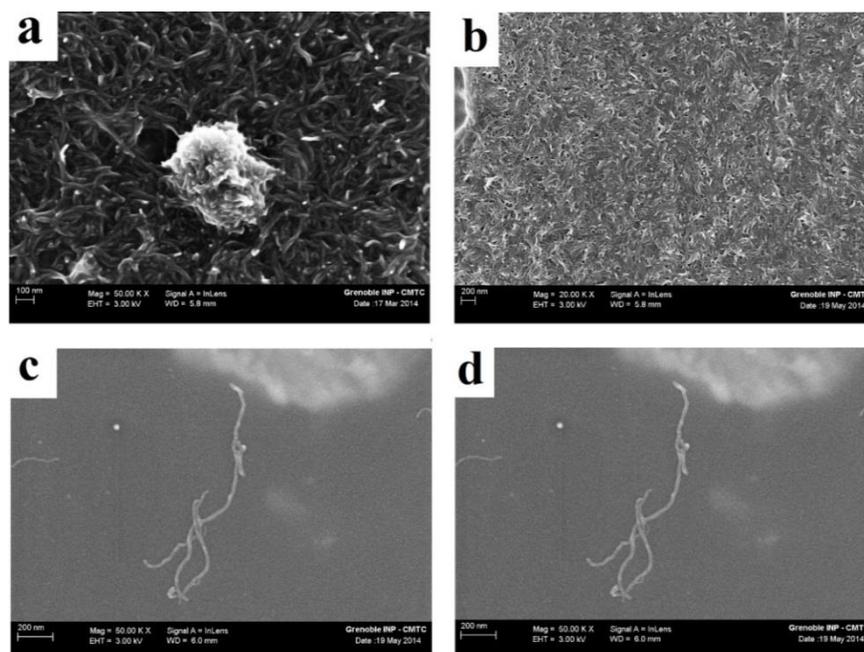
Yu et al. [219], expliquent ce phénomène par le pouvoir des molécules tensio-actives à exercer ce que l'on appelle une force de décompression (unzipping forces) pour disperser les MWCNTs dans la suspension, supportée éventuellement par le fort cisaillement local fournie par la sonication.

Strano et al. [101], ont aussi mis en évidence le rôle des surfactants dans la dispersion des SWCNTs au cours du traitement aux ultrasons. Sous l'effet du cisaillement local élevé, les terminaisons (les extrémités) des CNTs sont " effilochées " et adsorbent de plus en plus de surfactant, alors les molécules de SDS exfolient progressivement les terminaisons des CNTs dans un mécanisme de décompression ou " unzipping mechanism ".

Dans le cas des MWCNTs, un processus similaire se produit selon Yu et al [219]. Cependant, la quantification de l'état de dispersion des MWCNTs à travers l'UV-vis reste encore difficile. Paredes et Burghart [232] ont observé le même phénomène de " décompression " avec des SWCNTs, typique de l'état d'agrégation des CNTs, et qui explique la progression du processus d'exfoliation.

Afin de visualiser l'état de dispersion des suspensions de MWCNTs et de soutenir l'interprétation des résultats de l'UV-vis, des imageries FEG et AFM ont été effectuées. La figure 55 montre des images FEG-SEM de MWCNTs, préparées à partir d'une solution aqueuse de surfactant et ayant subi un traitement aux ultrasons de différentes durées (le rapport en poids de MWCNTs/SDS est de 1:2 et celui de MWCNTs/T80 est de 4:3).

Après 5 min de traitement aux ultrasons, ce qui correspond à une énergie totale fournie de 6 kJ, les CNTs sont encore sous forme de grands agrégats, seule une petite quantité de CNTs est exfoliée (figure 55-a). Cela se corrèle avec la faible absorption en UV-vis, comme représenté sur la figure 52. Ceci est valable pour les deux surfactants. Cependant, et après 40 min de traitement par ultrasons pour le SDS et 50 min pour le tween 80 (correspondant à une énergie totale de sonication de 48 kJ et 60 kJ), les agrégats de CNTs ne sont plus observés sur les images FEG (figure 55-c et d). Ceci tendant à conforter que la grande majorité des MWCNTs sont exfoliés et que la dispersion maximale est atteinte.



**Figure 55** : Images FEG d'une suspension de CNTs à 0,5 % ayant subi un traitement aux ultrasons de (a) 5 min en présence de SDS (b) 5 min en présence de T80 (c) 40 min en présence de SDS et (d) 50 min en présence de T80. Facteur de dilution=200

Dès que les molécules tensioactives s'adsorbent sur la surface des CNTs, elles peuvent bloquer le transport de charge au sein du réseau de CNTs. Ceci est considéré comme un inconvénient majeur pour des applications comme l'électronique imprimée par exemple. Alors, un minimum de surfactant est souhaitable dans ce cas et il convient d'optimiser le rapport CNTs/surfactant. Il peut garantir une dispersion maximale des CNTs en solution aqueuse sans pour autant trop affecter leurs propriétés de conductivité.

Cependant, pour disperser les nanotubes dans de l'eau, les molécules tensioactives s'adsorbent de telle façon que les queues hydrophobes s'orientent vers la surface des nanotubes, tandis que les groupes de têtes hydrophiles s'orientent vers la phase aqueuse, provoquant ainsi un abaissement de la tension interfaciale entre les nanotubes et l'eau. Par conséquent, le pouvoir dispersant du tensioactif dépend de la manière dont il s'adsorbe à la surface des nanotubes et produit à travers cette énergie d'adsorption des obstacles empêchant leur réaggrégation.

Les molécules ayant une structure avec des cycles benzéniques s'adsorbent plus fortement à la surface du graphite en raison des interactions  $\pi$  [233] [228]. Généralement, les groupes à queue hydrophobe ont tendance à être à plat sur la surface de graphite, car les cellules graphitiques unitaires correspondent bien avec les unités méthylène des chaînes hydrocarbonées [234].

En outre, le pouvoir dispersant d'un tensio-actif, qui se traduit par une efficacité d'adsorption à la surface des CNTs, est directement lié à la longueur de la queue de cet agent

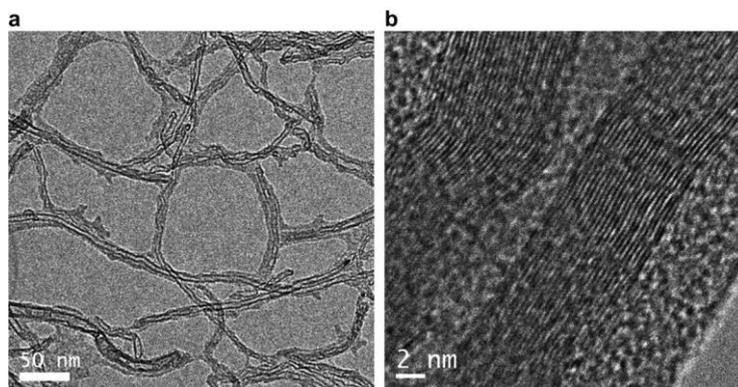
tensioactif. Autrement dit, une queue plus longue occupe un volume spatial plus élevé et génère plus d'encombrement stérique, fournissant ainsi des forces répulsives plus importantes entre les nanotubes de carbone individuels [235]. Par ailleurs, les agents de surface avec liaisons insaturées dans leur queue, générant ainsi plus d'encombrement stérique, contribuent de plus vers la dispersion de nanotubes [102].

En comparant maintenant le pouvoir dispersant des deux surfactants en se basant sur ces considérations structurelles : le Tween 80 présente une queue hydrocarbonée plus longue que le SDS en plus d'une liaison C-C insaturée dans sa queue. Ceci pourrait laisser présager un rôle de dispersant plus efficace que son concurrent, le SDS. Enfin, Moore et al. [130] ont prouvé que le pouvoir dispersant d'un agent tensioactif non ionique semble être dû principalement à la taille du groupe hydrophile. En effet, avoir des poids moléculaires plus élevés permet de disperser plus de nanotubes en raison de la stabilisation stérique renforcée avec des groupes plus longs.

Par conséquent, dans l'ensemble les considérations structurelles soutiennent également la tendance établie expérimentalement d'attribuer le meilleur pouvoir dispersant au Tween 80. Il faut cependant noter que, malgré cette différence, le SDS est considéré aussi comme un fort dispersant [102].

En effet, le rapport optimal CNTs/surfactant indiqué correspond au début du plateau, c'est à dire à l'intersection entre la valeur de l'absorbance la plus élevée et la valeur de l'énergie fournie la plus faible, pour une suspension bien dispersée. D'après nos résultats UV-vis (figure 54), l'évolution de la dispersion de 0,1 % de MWCNTs en présence des surfactants est similaire pour des concentrations de 0,2 % ou plus de SDS et de 0,075 % dans le cas du T80. Cela donne un rapport optimal MWCNTs/SDS de l'ordre de 2:1 en poids et un rapport de 4:3 dans le cas de MWCNTs/T80.

Cependant, ce rapport n'est valable que jusqu'à une certaine concentration massique en CNTs qui ne dépasse pas les 1,3 %, au-delà de cette valeur, il faut ajuster ce ratio et mettre plus de surfactant. En effet, un apport suffisant en surfactant est indispensable pour une dispersion efficace et pour couvrir toute la surface des CNTs, créant ainsi un revêtement qui empêchera leurs réaggrégation [228][219]. Yu et al. [219], ont appuyé ce raisonnement avec des imageries TEM champ clair, et ils ont trouvé des MWCNTs revêtus d'une couche adsorbée de SDS (figure 56). Les CNTs utilisés ont des diamètres extérieurs d'environ 10-20 nm, et l'épaisseur de la couche adsorbée de SDS est d'environ 5 à 10 nm.



**Figure 56** : Images TEM de (a) MWCNTs individuels et (b) Images TEM à très haute résolution de MWCNTs enduits par du SDS. Le rapport en poids de SDS à MWCNTs dans la suspension est de 1,5 : 1[219]

L'image TEM à haute résolution de la figure 56-b, montre que les MWCNTs sont revêtus d'une couche d'agent tensio-actif qui a une épaisseur de quelques nanomètres [219]. Ces auteurs ne sont pas certains que seule une monocouche de tensioactif est adsorbée. Pour avoir d'autres détails sur l'organisation interne de la couche de tensioactif et avoir plus d'informations internes sur les interactions CNTs/surfactant en suspension, des investigations de Cryo-TEM sont nécessaires.

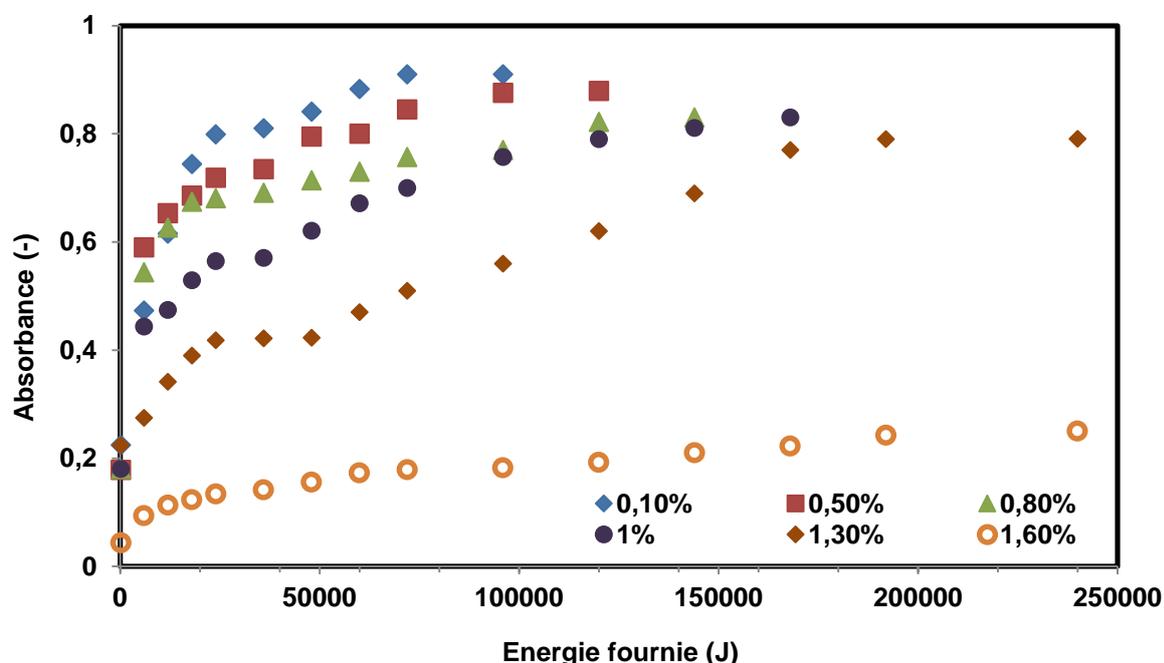
Bien que les tendances des courbes de l'absorbance UV en fonction de l'énergie totale fournie, ainsi que la valeur de plateau pour les suspensions CNTs/Tween 80 et CNTs/SDS, soient très similaires, il y a une seule différence : le Tween 80 demande plus d'énergie pour exfolier la même quantité en CNTs que le SDS. En effet, une énergie de 48 kJ est nécessaire pour atteindre le degré maximum de l'exfoliation avec le SDS, tandis qu'une énergie de presque 60 kJ est requise pour que le Tween 80 atteigne ce même degré.

En combinant le rapport CNTs/surfactant et la quantité d'énergie nécessaire pour disperser la même quantité, on peut cependant considérer que le Tween 80 a un pouvoir dispersant plus efficace pour notre application que celui du SDS.

Rastogi et al. ont eux aussi mené une étude comparative du pouvoir dispersant de quatre surfactants : le Tween 20, le Tween 80, le SDS et le triton X100. Dans leur travail, ils ont opté pour la mesure de l'absorbance des suspensions de CNTs en présence de ces surfactants à 500 nm. Cette longueur d'onde n'est pratiquement pas affectée par les conditions ambiantes de nanotubes selon eux [102]. Ils ont calculé la quantité de CNTs dissoute dans la suspension à l'aide du coefficient spécifique d'extinction à 500 nm en appliquant la loi de Beer Lambert. Même si la logique suivie pour faire la comparaison n'est pas la même, ils arrivent à la même conclusion, à savoir que le Tween 80 est plus efficace que le SDS pour disperser la même quantité en CNTs.

### II.3 Dispersion des MWCNTs à des concentrations élevées

Dans le cadre de cette étude, plusieurs techniques de dépôts sont susceptibles d'être utilisées pour l'élaboration de films minces flexibles pour les biopiles. Or, chaque technique exige plusieurs conditions spécifiques, telles que : la concentration de l'encre en CNTs, sa viscosité et son comportement rhéologique. Par conséquent, et pour avoir des dépôts homogènes, des dispersions stables à des concentrations élevées de MWCNTs sont nécessaires. La figure 57 représente la dynamique de dispersion de suspension de MWCNTs à différentes concentrations dans une solution aqueuse de T80, avec un rapport CNTs/T80 = 4/3. Pour chaque mesure UV-vis, la quantité absolue de MWCNTs a été rendue identique en appliquant le facteur de dilution approprié, ainsi l'absorbance observée représente l'état de dispersion.



**Figure 57 :** Evolution de la dispersion de suspensions de MWCNTs à différentes concentrations dans une solution aqueuse de T 80 en fonction de l'énergie fournie.  
Le rapport en masse (MWCNTs/T80) = (4/3)

Bien que les tendances ainsi que les valeurs de plateau des courbes d'absorbance par rapport à l'énergie de sonication totale soient très similaires pour les différentes concentrations de CNTs, la quantité d'énergie nécessaire pour atteindre le degré maximal de dispersion est sensiblement différente. En effet, seulement 60 kJ sont nécessaires pour disperser 0,1 % de MWCNTs en solution, alors que pour 1,3 % en MWCNTs il faut environ 192 kJ pour atteindre le même degré de dispersion. Le tableau 10 présente l'évolution de l'énergie fournie pour disperser 1 g de CNTs à différentes concentrations. Le volume préparé à chaque fois est égale à 25 mL.

[CNTs](%)	Energie délivrée (kJ)	Energie délivrée/g de CNTs (kJ/g)
0,1	60	2400
0,5	72	576
0,8	120	600
1	144	576
1,3	192	590

**Tableau 10** : Énergie délivrée nécessaire à la dispersion de 1g de CNTs à différentes concentrations, le rapport en masse (MWCNTs/T80) = (4/3)

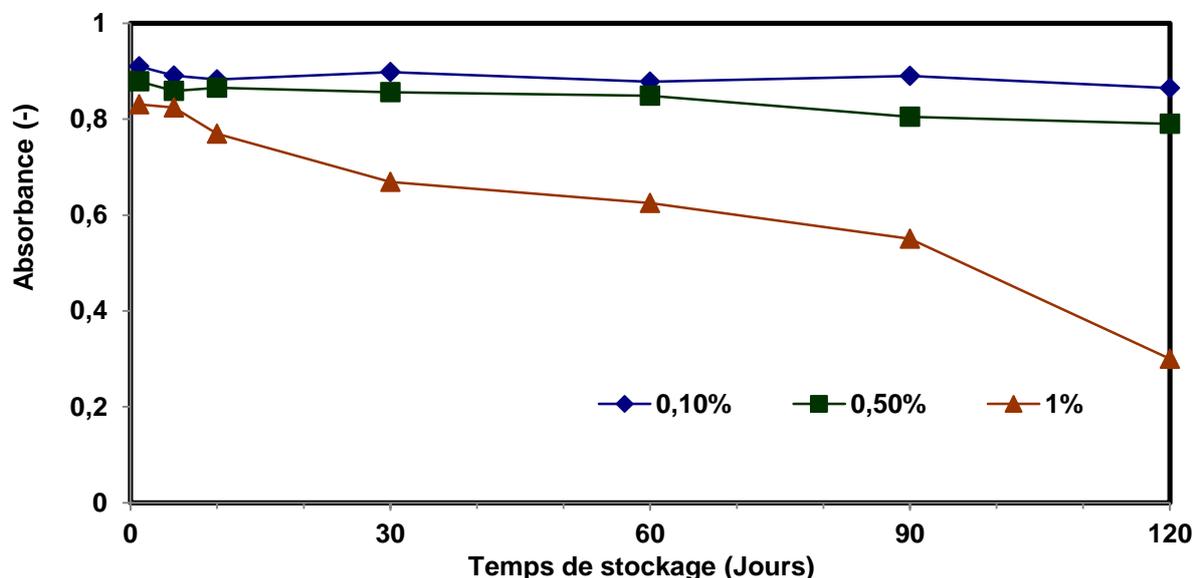
D'après le tableau ci-dessus, à faible concentration en CNTs, l'énergie nécessaire à la dispersion de 1g de CNTs est importante et elle est de l'ordre de 2400 kJ/g. En revanche, de 0,5% jusqu'à 1,3%, seule 600±30 kJ/g est nécessaire pour obtenir le même état de dispersion. Cette tendance peut être expliquée par la complémentarité d'action entre la dispersion chimique et mécanique. En effet, à faible concentration en CNTs, la quantité de surfactant présente dans la suspension est faible, donc une compensation par l'effet mécanique des ultrasons est nécessaire pour atteindre l'état de dispersion souhaité et donc plus d'énergie est fournie. Pour les fortes concentrations, la forte présence des molécules tensioactives dans la suspension favorise plus la création de forces de répulsion entre les CNTs et limite donc les besoins en énergie mécanique. Toutefois, au-delà d'une concentration en MWCNTs de l'ordre 1,3 % en poids, les dispersions obtenues sous l'effet du traitement aux ultrasons, ne sont plus homogènes. La dispersion n'est plus efficace après trois heures d'ultrasons et l'énergie délivrée est d'environ 270 kJ. La grande quantité de surfactant qui se trouve dans la suspension et qui dépasse largement la concentration micellaire critique (CMC) est à l'origine de ce comportement. Ce dernier peut être attribué probablement à la réduction des forces électrostatiques de répulsion entre les MWCNTs en raison de la formation d'une très grande quantité de micelles de SDS/tween 80 dans la solution aqueuse [219]. Par conséquent, la pression osmotique de micelles autour des faisceaux de MWCNTs crée une attraction efficace, ce qui entraîne une aggrégation induite par épuisement des MWCNTs [236].

Comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, l'objectif de cette étude d'optimisation est d'avoir une dispersion stable et efficace sans dégrader les CNTs et en combinant deux modes de dispersion : l'ajout d'un surfactant et le traitement aux ultrasons. Par conséquent, un minimum d'énergie mécanique est indispensable pour disperser efficacement une certaine quantité de CNTs en solution aqueuse de surfactant. Cette énergie optimale ainsi que le rapport optimal CNTs/surfactant ont été déterminés à l'aide de la spectroscopie UV-visible.

Un traitement prolongé aux ultrasons peut endommager et détruire les CNTs en plus de consommer beaucoup plus d'énergie [84], [237]. Cet excès d'ultrasons devrait être évité car il est souvent avantageux d'utiliser un facteur de forme élevé des CNTs dans différentes applications telles que l'électronique imprimée [238]. Par ailleurs, le processus de traitement aux ultrasons devrait être optimisé afin d'arrêter l'apport énergétique une fois la dispersion ultime des CNTs accomplie.

#### II.4 Stabilité colloïdale de MWCNTs en suspension

La stabilité des suspensions préparées pendant leurs stockages ou pendant le processus de dépôt est un paramètre extrêmement important. Certaines techniques de dépôt comme le spray ou le jet d'encre nécessitent des suspensions très fluides (de faible viscosité) et sans risque de sédimentation. Ainsi, pendant la phase de dispersion, les surfactants permettent d'exfolier et de disperser les CNTs. Ensuite, les molécules de surfactants sont adsorbées à la surface de CNTs et empêchent par conséquent la réaggrégation par répulsion électrostatique [228]. La stabilité des suspensions des CNTs à long terme a été démontrée, sur une période de quatre mois, en faisant des mesures mensuelles d'absorbance en UV-vis sur les mêmes suspensions (figure 58).



**Figure 58** : Evolution de l'absorbance d'une dispersion de CNTs/T80 à différentes concentrations en fonction du temps de stockage. Le rapport en poids de Tween 80 par rapport aux MWCNTs en suspension est de 4:3.

Au cours de la période d'observation, l'absorbance UV-vis maximale d'une suspension ayant une concentration en CNTs qui va jusqu'à 0,5 % reste presque stable pendant 120 jours. D'après

la figure 58, on remarque un faible changement de la valeur de l'absorbance. Ceci peut être expliqué par les conditions dans lesquelles ces suspensions ont été stockées : dans des flacons non hermétiques placés dans un laboratoire à température ambiante. Par conséquent, une évaporation partielle de l'eau s'est produite. Ceci a fait de sorte que des traces de sédimentation ont été observées. En revanche, ces suspensions ont été réutilisées après cette période sans aucun problème. Donc à faible concentration, on peut dire que la stabilité colloïdale des dispersions CNTs/T80 et CNTs/SDS (Annexe 1) est maintenue pendant plusieurs mois.

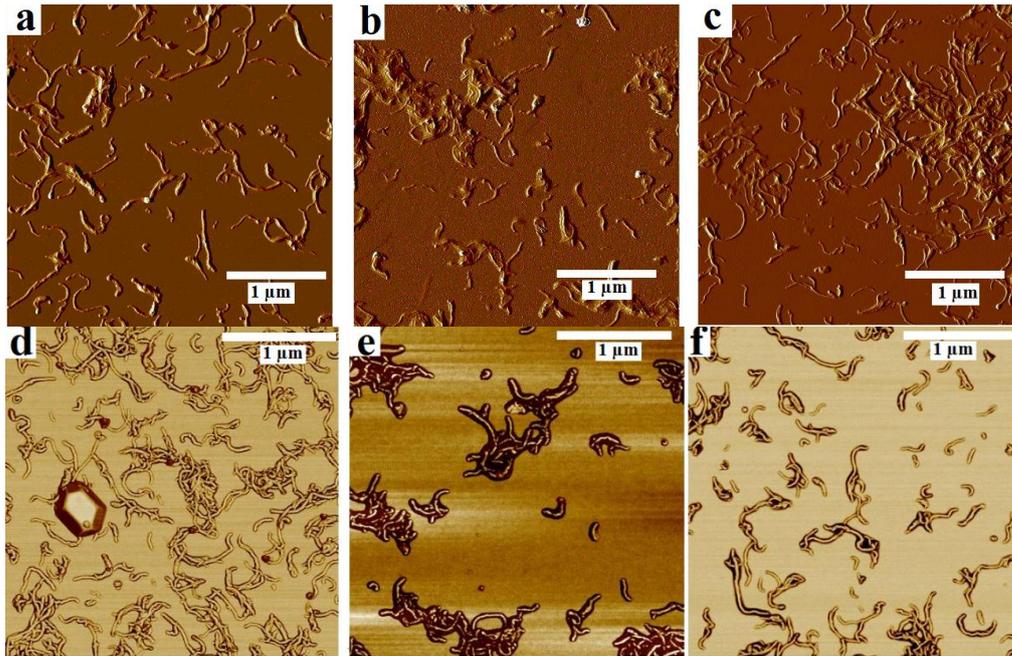
En revanche, au-delà de 0,5 % de concentration massique en CNTs, une sédimentation notable des suspensions est remarquée. Les CNTs se ré-agglomèrent et forment des agrégats qui vont sédimenter avec le temps.

D'après ces résultats, il sera nécessaire de préparer les suspensions concentrées le jour du dépôt et il ne faudra pas que la période de stockage excède deux semaines pour éviter tous risques de sédimentation.

### **II.5 Observations microscopiques de la dispersion des CNTs**

Afin de visualiser l'état de dispersion des MWCNTs dans des solutions de surfactant et de soutenir l'interprétation des résultats de l'UV-vis, des observations microscopiques par AFM ont été effectuées. La figure 59 montre des images AFM de suspensions CNTs/T80 déposées sur wafers de silicium. Les concentrations en CNTs sont de l'ordre de 0,5, 0,8 et 1 %, avec un rapport en CNTs/T80 de 4:3 et des temps de sonication différents. Dans les trois cas, les CNTs semblent être bien dispersés dans les solutions de surfactant, ils sont principalement sous forme de petits paquets individuels ou de tubes individualisés.

D'après les images en mode amplitude, il est clair que pour la suspension à 0,5 %, il y a plus de CNTs individualisés que de petits paquets de CNTs (figure 59-a). En effet, dans cette suspension il y a moins de matière sèche que dans les autres. L'augmentation croissante en concentration entraîne la présence d'une quantité de CNTs étalée sur la même surface quel que soit l'état de dispersion. En outre, malgré la présence d'une quantité supérieure de T80, les CNTs ont plus tendance à se regrouper. De même, plus il y a de T80 dans la suspension plus on a de grosses micelles qui entourent les CNTs, comme observé dans le cas des suspensions à 0,8 et à 1% (figure 59-b et c). Il semble y avoir association étroite d'un faisceau à un autre, formant des réseaux de CNTs. Ces réseaux peuvent être une conséquence de la stabilisation préférentielle des jonctions de nanotubes, où le tensioactif s'adsorbe à la surface adjacente hydrophobe [239].



**Figure 59** : Images AFM en mode amplitude d'une suspension de CNTs/T80 (a) 0,5 % (b) 0,8 % (c) 1 %, et des images en mode phases de (d) 0,5 % (e) 0,8 % et (f) 1 %. Le ratio CNTs/T80 = 4:3 pour toutes les suspensions.

Par ailleurs, on remarque aussi l'effet de la concentration en CNTs sur la forme et la taille des CNTs. Pour les suspensions de concentrations élevées (0,8 et 1 %), des fragments de CNTs courts apparaissent plus nombreux (figure 59-d, e et f). Cependant, pour la suspension à 0,5 % on remarque qu'il y a moins de fragments de CNTs et les dimensions des tubes sont plus importantes en longueur et en diamètre. En effet, plus la concentration en CNTs est élevée, plus le frottement entre ces derniers est élevé créant ainsi plus d'exfoliation (un nanotube occupe moins d'espace). Ainsi, le cisaillement local élevé entraîne une exfoliation progressive des terminaisons des nanotubes ce qui peut engendrer leur fragmentation et diminue leur facteur de forme [70].

Il faut noter que, mis à part l'effet des ultrasons et de la concentration, les nanotubes utilisés dans ce travail sont commerciaux avec une longueur théorique moyenne de l'ordre de 1,2  $\mu\text{m}$  et d'un diamètre de l'ordre de 9 nm. Or, toutes les investigations microscopiques faites en FEG et en AFM ont montré une dispersion des tailles de CNTs, quelles que soient la concentration et la durée du traitement aux ultrasons qu'a subie la suspension.

Les résultats de l'AFM confirment que les nanotubes de carbone sont bien dispersés même à une concentration de 1 %. Cependant, l'augmentation de la concentration en agent tensio-actif et en CNTs au-delà de 0,5 % entraîne un début de regroupement des CNTs qui provoquera par

la suite une floculation sous la forme de longues et épaisses «cordes» ou de faisceaux vaguement associés. Ces agrégats sont responsables des sédimentations de suspensions [121]. Théoriquement, l'augmentation de la concentration du tensio-actif peut inhiber cet effet de regroupement. En effet, il y aura plus de tensioactif pour la même quantité en CNTs. En revanche, une concentration encore plus élevée en tensioactif entraîne la formation de micelles multicouches et provoque l'apparition d'effets de déplétion à des concentrations plus élevées en tensioactif [240].

### **III. Etude du comportement rhéologique des suspensions**

Le comportement rhéologique des suspensions de CNTs et leur viscosité est un paramètre crucial dans la fabrication des films minces. En effet, pour les différents procédés de dépôt, les exigences de viscosité de la suspension sont différentes. L'utilisation de formulations avec une viscosité non adéquate peut provoquer des problèmes lors du dépôt du film (phénomène de colmatage dans le cas du spray par exemple) et aussi d'uniformité après dépôt. Le film mince en cours de dépôt, est exposé à diverses contraintes, qui peuvent causer un rétrécissement et un amincissement du film, et même sa rupture. Pour éviter ces problèmes, une viscosité optimale doit être utilisée. Dans la littérature, les propriétés rhéologiques des dispersions de CNTs ont été longuement étudiées et en particulier pour le cas des dispersions à l'aide de polymères à des concentrations différentes en CNTs [39][40]. En revanche, le comportement rhéologique des suspensions CNTs/surfactant n'a pas été vraiment abordé, à l'exception de quelques études qui seront énumérées dans ce qui suit.

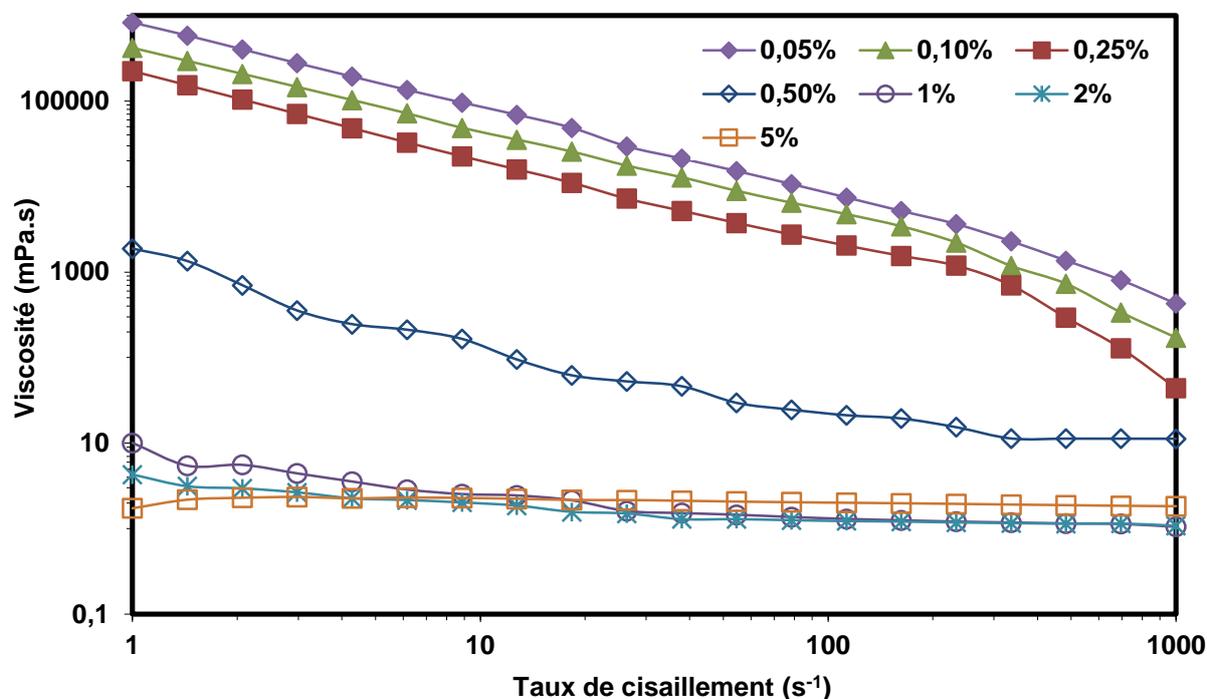
#### **III.1 Comportement rhéologique des suspensions à base de CNTs**

Un rhéomètre rotatif a été utilisé pour caractériser le comportement rhéologique des suspensions à 25°C (évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement) CNTs. Ces mesures ont été faites juste après la préparation des suspensions, donc leur homogénéité n'a pas été affectée par une sédimentation des particules de CNTs. Cependant, et comme évoqué en chapitre III- II.4, lors d'un stockage prolongé, les suspensions à forte concentration en MWCNTs ont montré des signes de sédimentation. Par conséquent, bien que la sédimentation à certaines concentrations puisse avoir lieu, le temps caractéristique de ce phénomène est beaucoup plus long que celui des expériences de cisaillement dans le présent travail.

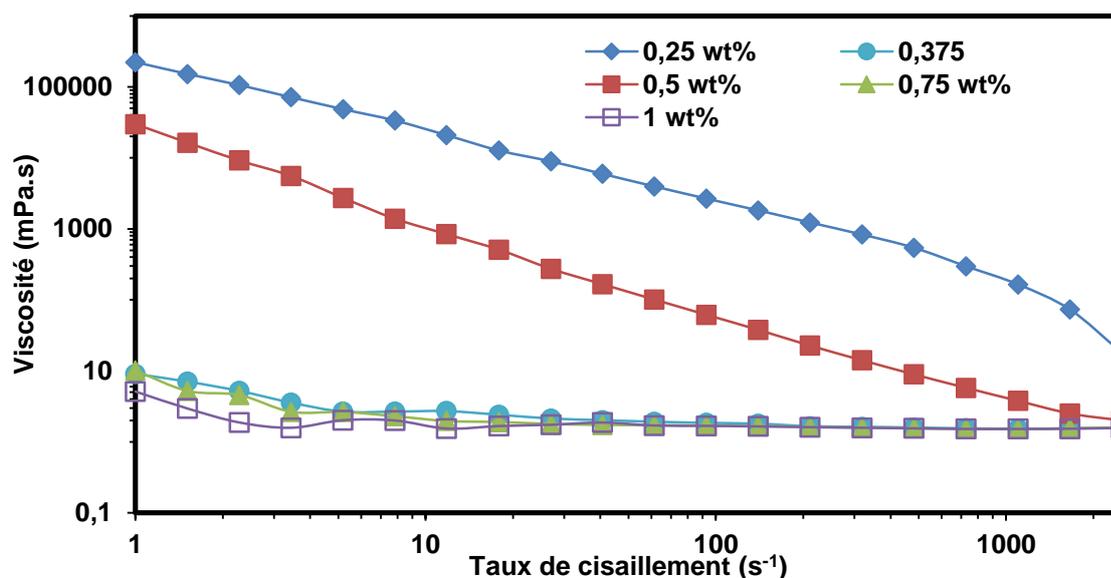
La plupart des encres de revêtement subissent un certain degré de «rhéo-fluidification» au cours des opérations d'homogénéisation par agitation ou en cours de dépôt ou d'enduction [243]. Ce phénomène est valable aussi dans le cas des encres à base de CNTs [49]. Dans le cas

de dépôts par spray par exemple, la viscosité de l'encre doit être faible et ne pas dépasser 30 mPa.s. De plus, elle pourrait subir des variations au cours du dépôt puisqu'un traitement ultrasonique est réalisé en continu par l'appareil.

L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement est présentée dans les figures ci-dessous pour deux types de suspensions de MWCNTs/SDS et MWCNTs/T80 respectivement.



**Figure 60** : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de 0,5 % de MWCNTs en présence de SDS, à différentes concentrations et à 25°C.



**Figure 61** : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de 0,5 % de MWCNTs en présence de Tween 80, à différentes concentrations et à 25°C.

Chaque catégorie correspond à une série de suspension à 0,5 % de MWCNTs avec du SDS pour la première et du T80 pour la seconde, et en faisant varier à chaque fois la concentration en surfactant. Des mesures de viscosités sur des suspensions à 0,1 % en CNTs et avec les mêmes ratios en CNTs/surfactant ont été réalisées et les mêmes tendances sont observées (Annexe 2).

Les deux catégories de suspension présentent la même tendance et leur comportement rhéologique semble remarquablement similaire : la viscosité change avec le taux de cisaillement, il s'agit donc d'un comportement non-newtonien. Une tendance de rhéofluidification des suspensions de CNTs a été également observée en raison d'une diminution de la viscosité dynamique avec un taux de cisaillement croissant.

Sadri al. [244], ont étudié le comportement rhéologique de suspensions de CNTs préparées avec une solution de gomme arabique (GA), dont, la concentration massique en CNTs est de l'ordre de 0,5 % et celle du GA est égale à 0,25 %. Le même comportement rhéofluidifiant de ces suspensions a été souligné, avec des valeurs de viscosités dynamiques égales à 1 mPa.s à 30 °C, après 40 minutes de traitement aux ultrasons.

Garg et al. Singh et al. et Ruan et Jacobi ont également souligné le même comportement des suspensions de CNTs [44] [246].

D'après Coussot et Ancey, c'est le cas de la grande majorité des suspensions en régime permanent, les particules ne se replacent pas immédiatement dans une position de minimum d'énergie potentielle [242]. En effet, elles conservent en moyenne un niveau d'énergie d'autant plus élevé que l'écoulement est rapide car le temps qui leur est laissé pour le cisaillement est plus court.

D'après Greg et al., le comportement rhéofluidifiant peut être expliqué par une dés-agglomération possible des nanotubes regroupés et/ou un réalignement dans la direction de la force de cisaillement, ce qui entraîne moins de traînée visqueuse [100]. Un résultat similaire a également été rapporté par Ding et al. [247] qui ont constaté un comportement rhéofluidifiant pour des MWCNTs dans une base fluide et dispersée à l'aide de gomme arabique.

En outre, la diminution de la viscosité en augmentant le taux de cisaillement est dû au fait que la suspension subit un cisaillement élevé entre deux plaques, ce qui rompt les amas et les agglomérats de CNTs. En plus, il est connu que les fibres allongées, se relient entre elles dans la direction de circulation des flux de cisaillement [248]. De même, d'après Sadri et al., les CNTs ont tendance à se rapprocher dans la direction de l'écoulement en cisaillement, ce qui diminue leur résistance à l'écoulement et pourrait réduire leur viscosité effective [244]. Les figure 60 et 61 montrent que la valeur de viscosité est d'autant plus élevée que la quantité de surfactant utilisée est faible dans la gamme de 0,05 à 1 % pour le SDS et la gamme de 0,01 à

0,2% pour le T80. En ce qui concerne le SDS (Figure 61-a), à partir de 1 %, ce phénomène disparaît et le comportement rhéologique se rapproche d'un comportement Newtonien dans la gamme de taux de cisaillement étudié. Pour une suspension d'une concentration de l'ordre de 0,5 % en MWCNTs, ceci correspond à un ratio de 1:2 en CNTs/SDS et de 4:3 pour le T80. Ces ratios sont en accord avec les rapports optimaux trouvés précédemment pour une dispersion optimale des CNTs en présence des deux surfactants (figures 53 et 54 respectivement pour le SDS et le T80). En effet, la suspension atteint un état de dispersion qui permet d'individualiser la majorité des CNTs et de les dés-agglomérer et donc de baisser la viscosité de la suspension.

En outre, la présence du surfactant dans la suspension permet aux molécules tensio-actives de s'empiler à la surface de ces derniers. Donc des micelles sphériques vont recouvrir les CNTs principalement pour la plupart de forme allongée. Par conséquent, les CNTs vont gagner en épaisseur et ils vont changer de forme en devenant plus ronds et de moins en moins allongés. En effet, la présence de surfactant peut provoquer une transition morphologique similaire (figure 57) et par conséquent la viscosité de la dispersion est modifiée. Et c'est la différence de dimension entre le diamètre d'un MWCNTs particulier et des micelles de surfactant allongées qui induit cette transition.

Quand les CNTs sont dispersés dans des milieux aqueux par l'intermédiaire d'un surfactant anionique, une monocouche dense de molécules tensio-actives se forme à la surface des nanotubes. Bien que les queues hydrocarbonées soient adsorbées sur la surface graphitique, les têtes polaires hydratées se prolongent dans la solution. Les structures hybrides de MWCNTs-tensioactif résultant peuvent être décrites comme des micelles cylindriques ou demi-cylindriques, formées autour d'un MWCNTs noyé dans le centre [249].

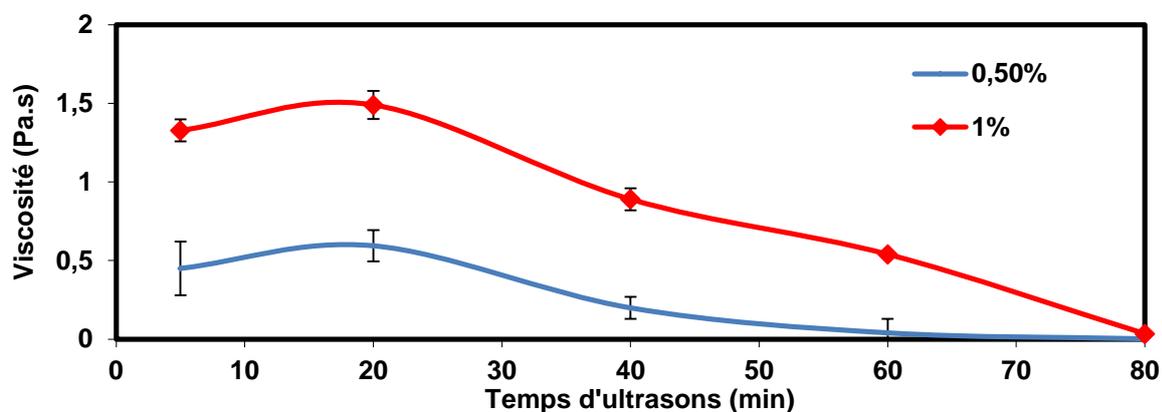
### **III.2 Effet de la durée du traitement aux d'ultrasons sur la viscosité**

L'évolution de la viscosité des suspensions en fonction de la durée du traitement aux ultrasons est représentée dans la figure 63 pour deux concentrations en MWCNTs et à un taux de cisaillement de  $112,9 \text{ s}^{-1}$ , (le rapport CNTs : surfactant = 2/1). Cette expérience commence à partir de 5 minutes de sonication. On voit d'après la figure que la valeur de la viscosité des suspensions de CNTs augmente au début jusqu'à atteindre une valeur plateau aux alentours de 20 min. Ensuite, elle diminue de nouveau avec l'augmentation de la durée de la sonication. Comme montré sur la figure ci-dessous, la viscosité des suspensions de MWCNTs est supérieure à faible taux de sonication et diminue avec l'augmentation de la durée du traitement

aux ultrasons. Ce comportement est attribué à l'éclatement des amas et des agglomérats de CNTs à forts taux de sonication.

En début du traitement aux ultrasons, la forme allongée des MWCNTs décide de leur comportement rhéologique. Ils sont sous forme de faisceaux enchevêtrés avec un facteur de forme très élevé [100], [106], il en résulte alors des dispersions avec une viscosité élevée.

L'excès des ultrasons entraîne à la fois une exfoliation des CNTs et même leur destruction, donc les MWCNTs perdent en diamètre (moins de couches qui s'empilent) et en longueur. Donc ceci mène à un changement de facteur de forme des CNTs ; ils sont moins larges et surtout beaucoup moins longs (figure 59).



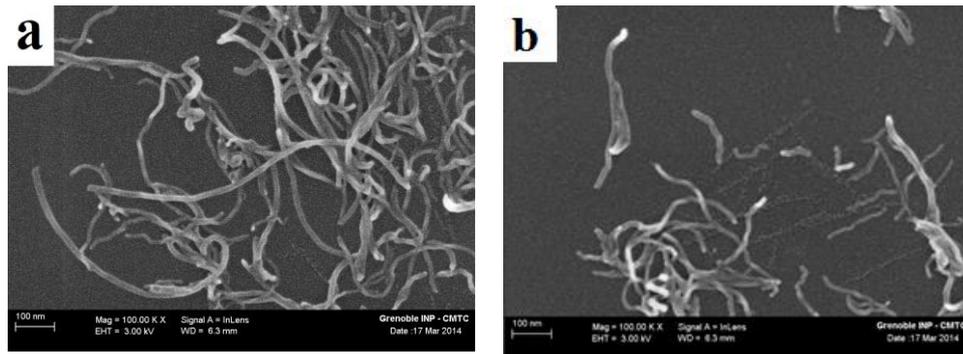
**Figure 62 :** Evolution de la viscosité en fonction de la durée de traitement aux ultrasons pour deux suspensions de MWCNTs/SDS à deux concentrations différentes, à un rapport 2 :1 (taux de cisaillement=112,9 s<sup>-1</sup>).

Starr et al. ont expliqué aussi la raison de ce comportement. En effet, une suspension de nanoparticules regroupées en cluster est connue pour avoir une viscosité inférieure à celle d'une suspension dispersée en partie. L'augmentation de viscosité dans un échantillon dispersé est due à une augmentation des interactions attractives de surface à la suite d'un ratio surface/volume plus important [242]. En effet, plus l'échantillon commence à être dispersé, plus on a une surface de CNTs exposée par rapport à un échantillon dont les nanoparticules sont en cluster. Dans ce cas, une plus grande viscosité a été observée.

Ce raisonnement peut aussi être appuyé en examinant les photographies FEG-SEM dans la figure 63 qui montre l'état de dispersion d'une suspension de CNTs après 20 et 60 minutes de traitement aux ultrasons.

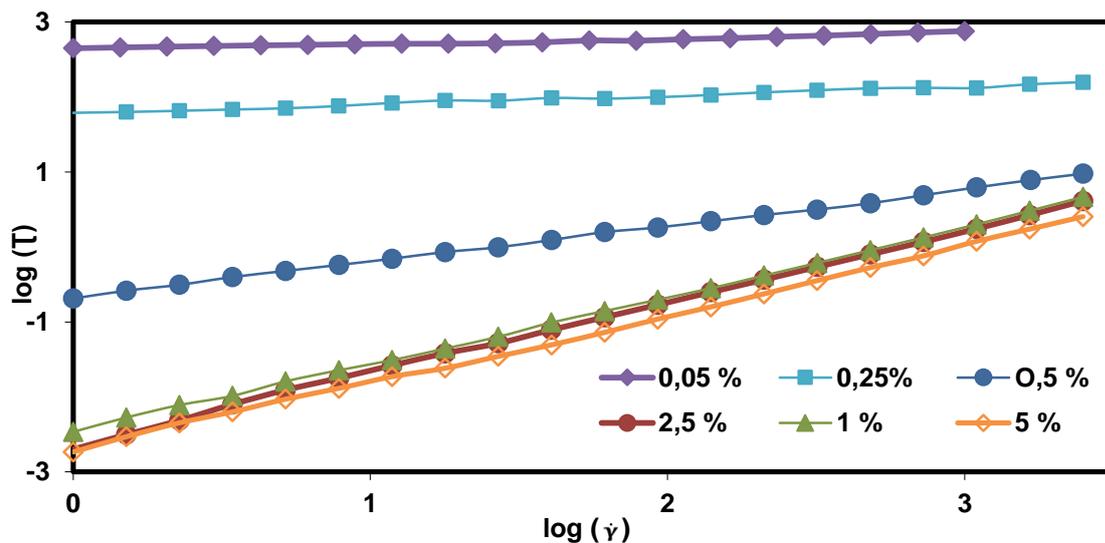
En début du traitement aux ultrasons, l'échantillon ne reçoit pas suffisamment d'énergie pour se disperser, et donc les CNTs ne peuvent pas surmonter leur état d'agglomération et restent toujours sous forme de cluster (Figure 63-a). D'autre part, vers les 20 minutes d'ultrasons, la suspension a été soumise à plus de cisaillement et a reçu assez d'énergie pour

commencer à se disperser. Les CNTs sont ainsi mieux individualisés ce qui donne lieu à une valeur de viscosité plus élevée que celle de la suspension en début de traitement. Ensuite et après 20 minutes d'ultrasons, la viscosité commence à diminuer de façon continue. En effet, le traitement aux ultrasons entraîne une rupture du réseau de CNTs, qui à termes peut réduire la longueur des nanotubes et aussi leur facteur de forme (figure 63-b). Grag et al. et Yang et al. ont expliqué ce phénomène par le fait que la diminution du ratio des CNTs provoque une perturbation de leurs réseau tridimensionnel.

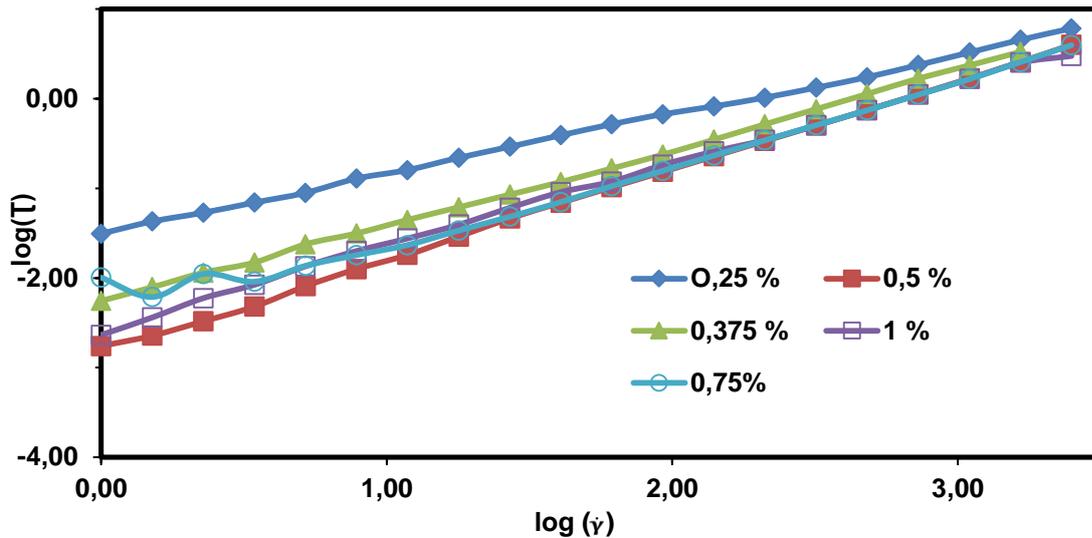


**Figure 63 :** FEG-SEM d'une suspension de (CNTs/T80)- (0,1% / 0,1 %), (a) 20 et (b) 60 minutes d'ultrasons

D'après les données présentées dans les figures 60 et 61, on constate une tendance de comportement non-newtonien des fluides étudiés. Toutefois, l'évaluation quantitative nécessite une corrélation entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse. Les figures 64 et 65 représentent le log de la contrainte de cisaillement en fonction du log du gradient de vitesse pour les mêmes séries de suspensions.



**Figure 64 :** Log de contrainte de cisaillement en fonction du log de taux de cisaillement pour une suspension de 0,5 % de MWCNTs en présence du SDS à différentes concentrations.



**Figure 65 :** Log de contrainte de cisaillement en fonction du log de gradient de vitesse pour une suspension de 0,5 % de MWCNTs en présence du 80 à différentes concentrations.

La relation mathématique obtenue pour chaque échantillon a été comparée avec les modèles de viscosité (Annexe 3), pour confirmer le comportement d'écoulement des échantillons. Les équations des courbes de références montrent que, dans les deux cas, les suspensions de CNTs/surfactant suivent la loi de puissance du modèle de viscosité d'Ostwald-de Waele caractéristique des fluides non-newtoniens sans seuil en reliant la contrainte de cisaillement  $\tau$  au gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$  [250]:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad \text{Équation 27}$$

Où : K est une constante appelée l'indice de consistance ; et n un nombre sans dimension représentant l'indice d'écoulement. Pour un fluide rhéofluidifiant, la valeur de n doit être comprise entre 0 et 1 (strictement).

Le tableau 11 présente les valeurs des deux paramètres k et n pour chaque concentration en surfactant.

La valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est supérieure ou égale à 0,95 pour chacune des courbes, ce qui traduit une bonne corrélation. De plus, la valeur d'indice d'écoulement n est comprise entre 0 et 1 pour tous les échantillons. Ce qui confirme le comportement rhéofluidifiant des suspensions.

Par ailleurs, d'après le tableau 11, l'augmentation du taux du surfactant tendant la valeur de l'indice d'écoulement n vers une valeur optimale (et plateau) et induisant ainsi une tendance de la suspension à avoir un comportement Newtonien. En effet, le comportement de la suspension à l'état de dispersion optimal est très proche du comportement de l'eau.

Surfactant	[surfactant] (%)	K	n
SDS	0,05	139,88	0,07
	0,25	59,25	0,12
	0,50	5,09	0,48
	1	0,85	0,97
	2,50	0,715	0,95
	5,00	0,66	0,91
Tween 80	0,25	2,25	0,66
	0,375	1,03	0,95
	0,50	0,61	0,91
	0,75	0,91	0,93
	1,00	0,78	0,95

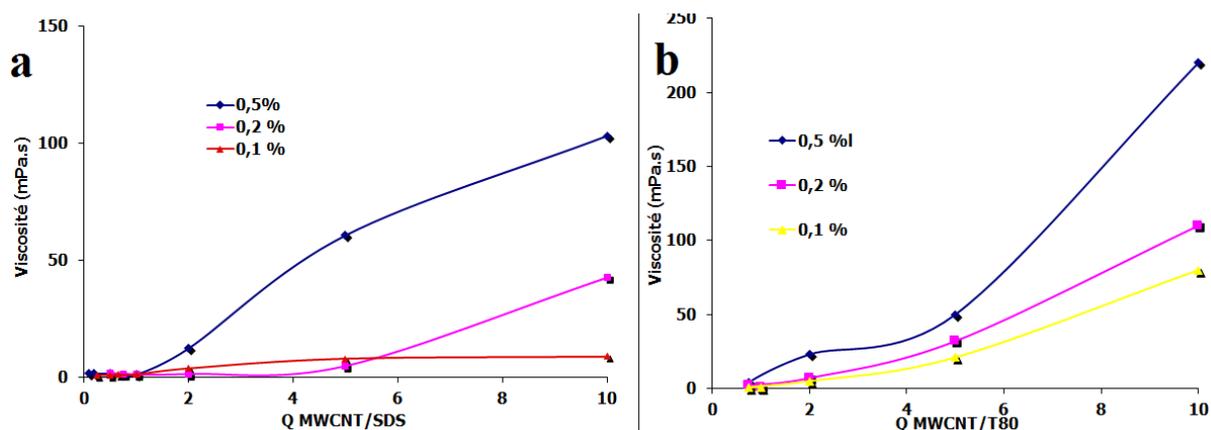
**Tableau 11** : Valeurs de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement correspondant à chaque concentration en surfactant.

Enfin, avec les deux surfactants, le même comportement rhéologique rhéofluidifiant est observé. En plus, une confirmation du ratio optimal CNTs/surfactant a été faite à travers les mesures de viscosité. Un rapport de 1:2 est nécessaire pour disperser les CNTs dans une solution de SDS. En revanche, un rapport de 4:3 est suffisant pour disperser la même quantité en CNTs avec du tween 80.

### III.3 Effet de la concentration en MWCNTs sur la viscosité

Afin d'évaluer le rôle de la concentration en surfactant, une série de suspensions a été préparée avec différentes concentrations de MWCNTs en poids : 0,1, 0,2 et 0,5 %, respectivement. Pour toutes les concentrations, une série de suspensions en MWCNTs a été préparée avec différentes concentrations de surfactant. L'évolution de la viscosité des suspensions en fonction de la concentration en surfactant est présentée ci-dessous.

Ces courbes montrent que quel que soit le rapport CNTs/surfactant, la viscosité est d'autant plus importante que la concentration en CNTs est élevée. On remarque de plus, que la figure 66, confirme les résultats trouvés par UV-visible, c'est-à-dire les ratios optimaux CNTs/surfactant. En effet, les valeurs de viscosités chutent vers un rapport de 2 pour le CNTs/SDS et 0,75 pour le CNTs/T80. Paritosh et al. expliquent cette baisse de viscosité par une possible dés-agglomération des nanotubes ou de réalignement dans la direction des forces de cisaillement groupés, induisant une traînée moins visqueuse [100]. La concentration en CNTs va fortement influencer les interactions entre les nanotubes.



**Figure 66** : Evolution de la viscosité à un taux de cisaillement de 112,9 s<sup>-1</sup> en fonction du rapport Q (MWCNTs / surfactant) (a) : SDS, (b) Tween 80

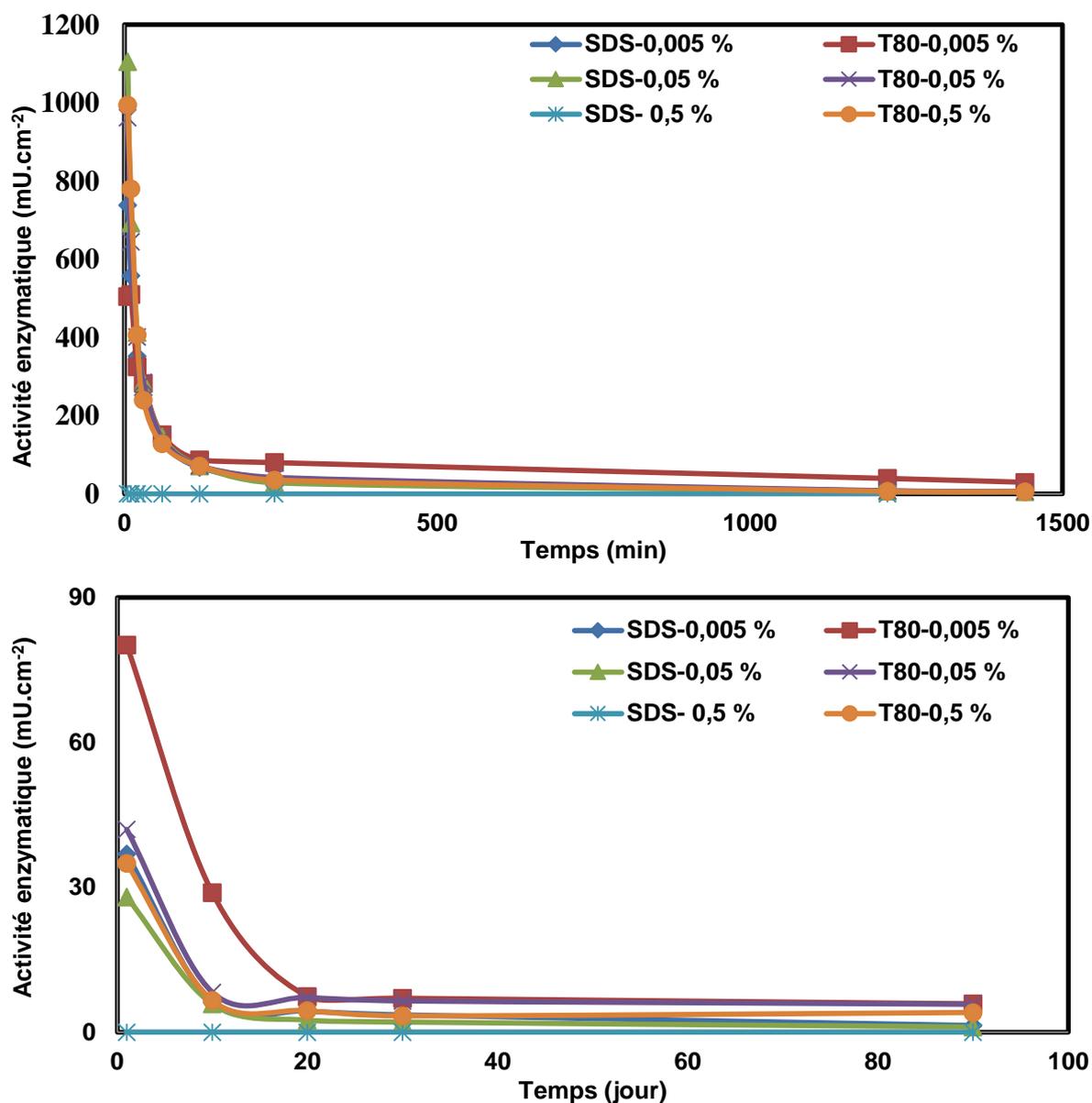
#### IV. Cinétiques enzymatiques

Pour des applications de type piles enzymatiques, le suivi de la cinétique enzymatique des laccases utilisées pour catalyser les réactions électrochimiques sur les électrodes est très important. Dans cette étude, deux surfactants ont été utilisés pour préparer des suspensions à base de CNTs, le Tween 80 (non ionique) et le SDS (anionique). Etant très sensibles, les enzymes risquent une dénaturation et une atténuation de leur activité catalytique une fois en contact avec d'autres espèces comme les surfactants. Donc, avant de passer à l'étape de dépôt et de préparation d'électrodes actives, un suivi de l'activité enzymatique en présence de ces deux surfactants est nécessaire pour choisir celui qui préserve le plus le pouvoir catalytique de la laccase.

L'activité de la laccase est mesurée en pratique en suivant par spectroscopie UV-Visible à 420 nm la cinétique d'oxydation d'un substrat de la laccase : l'ABTS qui est oxydé par l'enzyme en un radical stable coloré, ABTS<sup>•</sup> [251]. Ce dernier est un colorant non phénolique qui s'oxyde en présence de la laccase en la forme la plus stable du radical cationique. La concentration du radical cationique responsable de la couleur bleu-vert intense peut être corrélée à l'activité enzymatique et mesurée à 420 nm [252].

L'activité de la laccase, dans la solution et en présence du surfactant, est calculée à partir de la vitesse de formation du radical ABTS<sup>•</sup>. Elle est exprimée en unités (U), c'est-à-dire en nombre de micromoles d'ABTS transformées par minute.

Le rendement catalytique de la laccase a été suivi en présence du tween 80 et du SDS en mesurant leur activité en fonction du temps et en variant à chaque fois la concentration en surfactant.



**Figure 67 :** Evolution, en fonction du temps, de l'activité de la laccase en présence du Tween 80 et du SDS sur deux périodes différentes (a) en minutes et (b) en jour.

La figure 67 montre l'évolution, en fonction du temps, de l'activité catalytique de la laccase en présence du Tween 80 et du SDS. La diminution de l'activité de la laccase est plus importante le premier mois et particulièrement les 10 premiers jours en présence des deux surfactants. En revanche, après 90 jours, on a plus d'activité en présence du Tween 80 qu'en présence du SDS. Au bout de 20 jours, la laccase mise dans la solution possède une certaine activité en présence du Tween 80. En effet, le Tween 80 est un surfactant non ionique, et sauf exceptions, ces tensio-actifs neutres ont moins tendance à dénaturer l'enzyme [253][254]. Par conséquent, même à forte concentration en Tween 80, une certaine activité de la laccase est conservée correspondant à 4,1 mU au bout de 90 jours pour une concentration de 0,5 % en

Tween 80. Cependant, à forte concentration, le SDS dénature complètement la laccase et inhibe son activité catalytique. Deux paramètres interviennent dans ce phénomène. D'une part, en raison de sa forte affinité de liaison et son groupe anionique sulfate très chargé. En effet, ce dernier est considéré comme un agent fortement inhibiteur, ce qui entraîne une inactivation complète de l'enzyme. En outre, cette liaison est médiée par une charge négative très élevée de la tête sulfate en plus d'une longue chaîne alkyle non-ramifiée. De plus, la présence de cette liaison sur différents sites de la surface de la protéine dépend des possibilités de liaison électrostatique et hydrophobe [254]. D'autre part, selon Otzen, la concentration micellaire critique du SDS est un paramètre à prendre en considération quant aux interactions protéines-tensioactifs [254]. Tout d'abord, en tant que tensio-actif ionique, sa CMC est très sensible à la force ionique. En effet, l'augmentation de la force ionique électrostatique réduit la répulsion entre les groupes de tête ioniques, donc la CMC doit être déterminée pour les conditions de tampon données utilisées pour chaque expérience; le SDS dans l'eau a une CMC de l'ordre de 7-8 mM mais pour un tampon PBS par exemple, elle est autour de 0,8-1 mM [255]. En plus la formation de micelles libres se traduit par des concentrations plus élevées en présence de protéines, car ces dernières piègent les molécules de tensioactif et par conséquent réduisent la concentration du surfactant monomère libre. Ceci peut expliquer l'inhibition complète de la laccase au-delà de 0,05 % en SDS. Madsen et al. ont prouvé aussi que l'activité enzymatique en présence du SDS augmente à des faibles concentrations de ce dernier et diminue à 0,1-0,4 % en poids ce qui correspond à une teneur entre 1 et 2 mM de SDS [256].

En revanche, dans la première partie de ce chapitre, le rapport optimal CNTs/SDS et CNTs/T80 a été déterminé. Il a été conclu alors qu'il faudra le double en SDS pour disperser une certaine quantité en CNTs au contraire du T80 qui lui nécessite 4:3 de la même quantité. Les dispersions que nous allons préparer doivent avoir des fortes concentrations en CNTs et par conséquent en surfactant. Ce comportement inhibiteur du SDS a été décisif quant à notre choix d'utiliser le Tween 80.

## V. Conclusion du chapitre

Le fort pouvoir dispersant des deux surfactants testés a été démontré. En effet, des dispersions stables et efficaces ont été obtenues avec le SDS et le Tween 80. Le mécanisme de dispersion avec sonication et tous les facteurs qui permettent d'optimiser son efficacité ont systématiquement été étudiés en utilisant la spectroscopie UV visible, le FEG et l'AFM.

Au cours du traitement aux ultrasons, les CNTs sont progressivement exfoliés et/ou individualisés, différenciés des agrégats et stabilisés par le surfactant. Le degré de dispersion

des MWCNTs maximal est atteint après une certaine énergie fournie, qui est contrôlée simplement en suivant l'absorbance en UV-vis. Les molécules de surfactant sont adsorbées à la surface des nanotubes pour prévenir la réaggrégation et la stabilité colloïdale aqueuse des dispersions MWCNTs est ainsi maintenue pendant plusieurs mois (pas de sédimentation observée).

Les ratios optimaux en CNTs/surfactant ont été établis : le rapport MWCNTs/SDS est de 1:2 en masse et celui des MWCNTs/Tween 80 de 4:3 en masse.

Des dispersions à des concentrations élevées en MWCNTs ont été optimisées. Dans ce cas, une quantité d'énergie plus importante est nécessaire pour une dispersion efficace. La concentration maximale de MWCNTs dispersés de façon homogène est d'environ 1,3%. Pour des concentrations plus élevées de MWCNTs, et en raison de la présence d'un excès de surfactant, aucune dispersion ni stabilisation des MWCNTs en solution aqueuse n'est possible, probablement à cause de l'agrégation induite par la déplétion des MWCNTs. Les résultats présentés permettent un contrôle de la dispersion et du processus de stabilisation des MWCNTs en solution aqueuse de surfactant. En outre, pour éviter la rupture des MWCNTs et garantir une dispersion maximale, l'optimisation de la quantité d'énergie à fournir et la concentration en surfactant est indispensable. Ceci permet d'avoir des dispersions efficaces contrôlées par des mesures UV-vis simples.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude du comportement rhéologique des suspensions a été réalisée. Des suspensions de CNTs en présence des surfactants SDS et Tween 80 ont été étudiées. Elles ont toutes les deux montré un comportement non-newtonien avec une tendance de fluide rhéofluidifiant. De même, les mesures de viscosité pour des rapports différents CNTs/surfactant ont confirmé notre optimisation du rapport optimal lors de la première partie du chapitre. En effet, les plus basses valeurs de viscosité commencent à partir d'un rapport 1:2 et 4:3 pour des suspensions CNTs : SDS et CNTs : T80 respectivement. Enfin, l'influence de la durée du traitement aux ultrasons a été étudiée et appuyée par des investigations microscopiques qui ont montré l'effet néfaste d'un long traitement sur la forme des CNTs.

Ensuite, une étude de cinétique enzymatique de la laccase en présence de ces deux surfactants a permis de déduire que l'utilisation du tween 80 est plus adaptée à notre application. Ce dernier préserve mieux l'activité enzymatique de la laccase, alors que l'utilisation du SDS pour la pile enzymatique inhibe fortement la laccase en raison de la présence des groupements disulfures.

Le choix est fait sur l'utilisation du Tween 80 comme surfactant non-ionique pour la suite des travaux de thèse.

# **Chapitre IV : Caractérisation des matériaux**

## I. Introduction

Le dernier chapitre de ce manuscrit est dédié à l'élaboration de la biocathode par différentes techniques de dépôt - impression ou autre - sur des feuilles de carbone poreuses, utilisées à l'origine comme des GDLs (Gas Diffusion Layers) pour piles à combustible. Trois types de GDLs ont été considérés dans cette étude et sont fournis par la société Paxitech.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation du substrat ainsi qu'à l'évaluation de l'aptitude de différentes GDLs à l'impression.

Dans la deuxième partie, on s'attachera à fabriquer la biocathode flexible par plusieurs techniques : filtration, flexographie, héliogravure et spray ultrasonique. On commencera par une optimisation des paramètres de dépôts pour chacune de ces techniques. Ensuite, une caractérisation morphologique et optique permettra d'évaluer la qualité des différents dépôts, ainsi que l'aptitude de chacune de ces techniques à imprimer ou à déposer de larges surfaces fines, flexibles et homogènes.

Enfin, dans la dernière partie on présentera une étude électrochimique des différentes électrodes élaborées, commençant par l'immobilisation des enzymes sur les électrodes à travers la fonctionnalisation non covalente. Ensuite, une caractérisation électrochimique des électrodes élaborées sera détaillée pour quantifier les performances électrochimiques de ces bioélectrodes.

## II. Caractérisation du substrat brut : Gas Diffusion Layers

Outre les propriétés spécifiques requises pour les applications de biopiles à combustible, comme la diffusion d'eau et la flexibilité, la GDL doit avoir une aptitude à l'impression suffisante. En effet, une grande stabilité, avec de faibles variations dimensionnelles lors de l'impression et une affinité suffisante avec l'encre, sont des qualités essentielles pour pouvoir utiliser les GDLs comme substrat d'impression.

L'évaluation des propriétés des différentes GDLs brutes comme substrat d'impression a été effectuée, sachant que ces feuilles sont connues pour contenir le poly-tétra-fluoro-éthylène (téflon® : PTFE) qui joue le rôle de liant entre les fibres et qui leur confère un fort caractère hydrophobe [1]. Ceci laisse entrevoir une difficulté lors de l'impression du fait de la faible affinité entre le substrat et l'encre aqueuse. Les trois différentes GDLs utilisées dans cette étude sont présentées dans le Tableau 22. Elles sont fournies par Paxitech Grenoble et fabriquées par Freudenberg en Allemagne. Ces GDLs sont soit des films bicouches (FI2C6) soit monocouches (FIx6 et F10).

<b>GDL</b>	<b>Couche macroporeuse</b>	<b>Couche microporeuse</b>
<b>FI2C6</b>	Réseau de fibres de carbone à 5% p / p du polymère de PTFE	Nanoparticules de carbone avec 10 % p / p du polymère de PTFE
<b>FIx6</b>	Réseau de fibres de carbone à 5% p / p de polymère de PTFE	-
<b>F10</b>	Support en fibres non-tissé de carbone avec traitement 10% PTFE	-

**Tableau 12** : Caractéristiques des différents types de GDLs utilisées

### II.1. Caractérisation des différentes GDLs

Les différentes GDLs ont été caractérisées en termes de stabilité dimensionnelle. Le tableau 13 résume les principales propriétés de texture des différentes GDLs utilisées dans ce travail en tant que substrat d'impression classique.

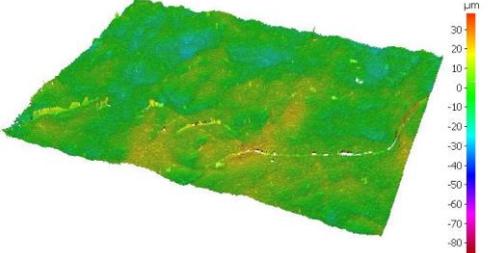
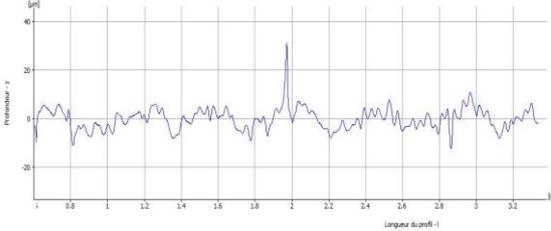
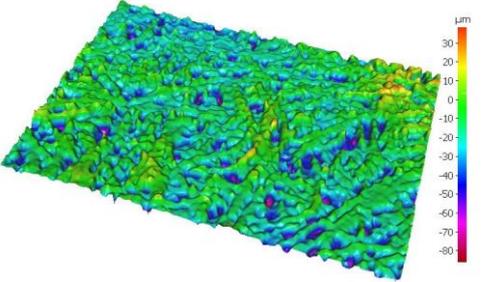
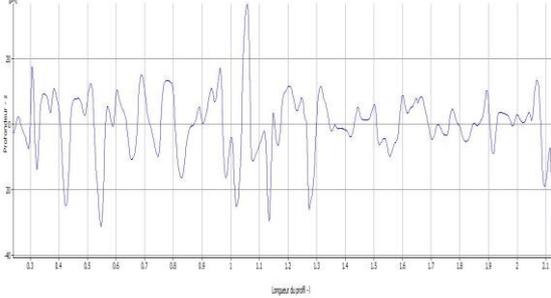
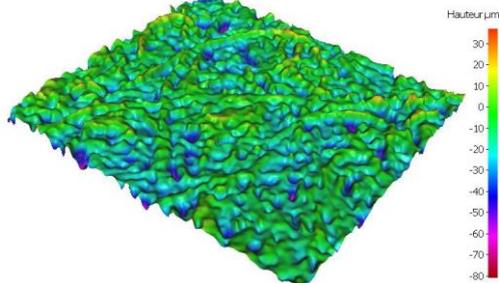
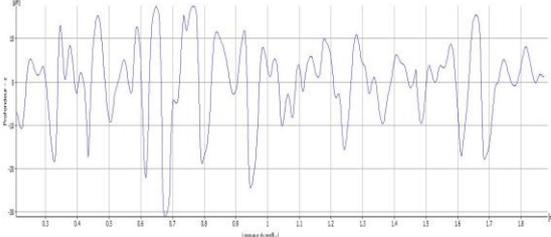
<b>GDL</b>	<b>FI2C6</b>	<b>FIx6</b>	<b>F10</b>
<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	250	210	210
<b>Masse spécifique (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-2}</math>)</b>	135	115	108
<b>Perméabilité à l'écoulement d'air Bendtsen (<math>\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}</math>)</b>	$154,0 \pm 1,2$	$>3577$	$>3577$
<b>Rugosité Bendtsen (<math>\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}</math>)</b>	$19,2 \pm 1$	$854,0 \pm 6$	$1078,0 \pm 9$

**Tableau 13** : Principales propriétés de texture des différentes GDLs

Les deux GDL FIx6 et F10 sont constituées d'une seule couche sous forme de matelas de fibres entrelacées qui laissent de larges espaces entre elles. Elles sont très perméables et très rugueuses. A l'inverse, la GDL FI2C6 est constituée de deux couches dont une microporeuse qui rend cette GDL moins perméable et plus lisse.

La rugosité de surface des GDLs a été observée, comme le montre le Tableau 14, et mesurée par extraction de profil de surface en utilisant le dispositif Alicona. D'après les images de surface observées (tableau 14), on constate que la surface de la GDL FI2C6 est moins rugueuse, certainement grâce à sa couche microporeuse. En revanche, les deux autres GDLs FIx6 et F10 apparaissent très rugueuses avec des agrégats en reliefs et des fissures profondes, en raison de leur composition en fibres.

Les paramètres de rugosité : Ra (la moyenne arithmétique des valeurs absolues de profil) et le Rmax (hauteur maximale du pic de la rugosité) ont été mesurés sur des parties de la surface exemptes de fissures ou d'agrégats et confirment l'analyse visuelle. En effet, les deux GDLs monocouches FIx6 et F10 ont des valeurs de Ra ( $\approx 7\mu\text{m}$ ) et Rmax ( $\approx 66$  et  $49\mu\text{m}$  respectivement) très proches et qui reflètent leur forte rugosité. En revanche, la GDL-FI2C6 a des valeurs de Ra pratiquement dix fois plus faibles que les deux autres.

GDL	Vue de surface	Profil
FI2C6		 <p data-bbox="847 495 1305 562">Longueur de l'échantillon : 2,2 mm Ra= 990 nm, Rmax= 7,2 µm</p>
FIx6		 <p data-bbox="847 898 1305 965">Longueur de l'échantillon : 2,2 mm Ra= 7,4 µm, Rmax= 66,4 µm</p>
F10		 <p data-bbox="847 1218 1305 1285">Longueur de l'échantillon : 2,2 mm Ra = 6,9 µm, Rmax= 48,6 µm</p>

**Tableau 14** : Caractérisation de la rugosité des différentes GDLs par Alicona

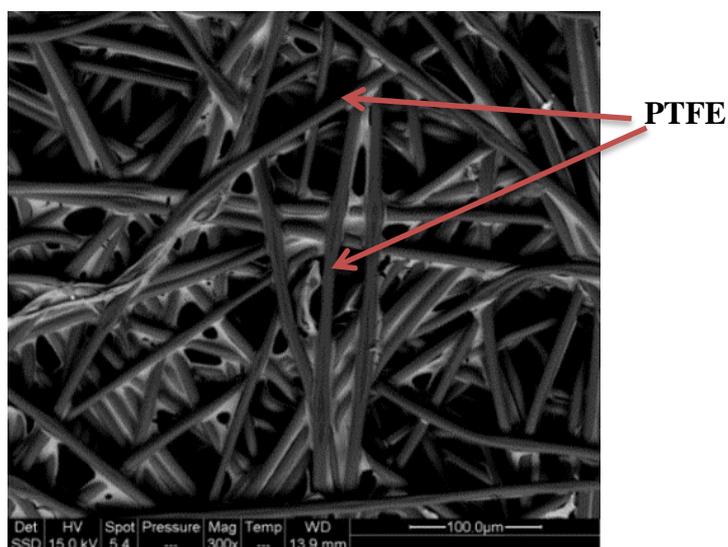
## II.2 Stabilité dimensionnelle des GDLs

Pendant le dépôt des suspensions aqueuses de CNTs, des variations dimensionnelles du substrat peuvent avoir lieu soit en raison des interactions chimiques entre les deux, soit en raison des contraintes mécaniques exercées sur la GDL.

### II.2.1 Variations dimensionnelles des GDLs imprimées

D'après Chuang et al., les fibres de carbones et les nanoparticules de carbone composants principaux des GDLs, ont une forte résistance chimique [257]. Cependant, un risque d'oxydation ou de corrosion peut se produire dans un environnement acide. Ceci est très peu probable pour les piles implantables fonctionnant dans un milieu physiologique aqueux et neutre. De plus, les formulations des couches déposées sont de base aqueuse.

Le dernier composant des GDLs est le téflon®, composé de polymères perfluorés, est reconnu pour être hautement inerte à presque tous les produits chimiques et les solvants [258]. Ce polymère téflon confère aux GDLs leur caractère hydrophobe et joue le rôle de liant entre les fibres de carbone dans la couche macroporeuse dans le cas de la GDL-FIx6 par exemple et les nanoparticules de carbone dans la couche microporeuse pour la GDL-FI2C6. En outre, le caractère hydrophobe de la GDL limite les phénomènes de diffusion et de sorption des liquides hydrophiles dans le substrat. La figure 68 montre une vue de surface d'une GDL FIx6, on distingue bien les fibres de carbone constituant la structure de base de cette GDL ainsi que probablement les traces de liant (du téflon).



**Figure 68** : Distribution du PTFE sur les fibres de carbone (GDL FxI6)

Dans la présente étude une suspension aqueuse de CNTs dans une solution de surfactant est utilisée pour imprimer les GDLs. Par conséquent, pendant les étapes d'impression, l'affinité entre la GDL et l'encre aqueuse risque d'être faible. En revanche, cette encre aqueuse a un faible impact sur la stabilité des composants GDL, et donc les variations dimensionnelles des GDLs ont été négligées pendant les tests d'impressions et ne seront pas évalués après le dépôt.

### II.2.2 Contraintes physiques appliquées par le système d'impression

Les GDLs sont soumises à des contraintes de compression lors de l'impression par flexographie ou par héliogravure, au niveau de la zone de contact, ce qui n'est pas le cas lorsqu'une technique de dépôt sans contact comme le spray est utilisée.

Afin d'évaluer cet effet sur la GDL, cette dernière a été soumise à six passages dans la presse flexographique sous les mêmes conditions, dans le but de simuler l'impact de l'étape d'impression sur l'épaisseur de la GDL.

Les épaisseurs, les longueurs et les largeurs de ces différentes GDLs ont été mesurées avant et après passage dans la presse flexographique (tableau 15).

Passage dans la presse flexographique		Initiale	3	6
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	FI2C6	$250,0 \pm 2$	$249,0 \pm 2$	$250,0 \pm 4,0$
	FIx6	$210,0 \pm 2$	$210,0 \pm 3$	$210,0 \pm 5,0$
	F10	$210,0 \pm 3$	$210,0 \pm 4$	$209,0 \pm 4,0$
Longueur (cm)	FI2C6	$6,0 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$
	FIx6	$6,0 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$
	F10	$6,0 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$
Largeur (cm)	FI2C6	$4,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$
	FIx6	$4,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$
	F10	$4,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$

**Tableau 15** : Epaisseur, longueur et largeur des différentes GDLs initiales et après 3 et 6 passages à travers la zone de pincement effectuée à une force d'impression de 400 N

D'après le tableau 15, ces trois paramètres n'ont pas eu de variation significative. En effet, la force d'impression appliquée dans la zone de contact en flexographie est de l'ordre de 400N. Dans les piles à combustibles (PACs) classiques plusieurs études ont traité l'influence des contraintes de compression appliquées sur la GDL et sur le cœur de la PAC [138], [259]. Ces études ont montré que les contraintes appliquées ont un effet négatif sur le rendement électrochimique de la pile au-delà de 10 MPa. Cette valeur est largement au-dessus de la pression appliquée pendant l'impression. Par conséquent, la compressibilité du substrat en cours d'impression peut être considéré comme négligeable.

### **II.3 Interactions liquide/solide**

Les GDLs ont une complexité structurelle importante qui influence leur comportement. Ainsi, définir un ensemble de paramètres facilement mesurables pour les décrire n'est pas trivial. Les GDLs sont généralement construites à partir d'un substrat macroporeux revêtus ou pas de couches microporeuses. La morphologie des GDL peut varier largement selon la nature et la proportion de leurs constituants.

Au sein d'une PAC, les GDLs permettent d'assurer un niveau d'humidification optimale ainsi que la répartition de l'eau liquide dans la couche de catalyseur, ce qui permettrait d'éviter l'apparition de points chauds locaux dans la membrane revêtu de catalyseur. En outre, à la cathode d'une PAC, des conditions de sursaturations sont parfois rencontrées. En effet, l'eau liquide produite à la couche de catalyseur de la cathode modifie la porosité efficace de la GDL et entrave la capacité à diffuser de l'oxygène vers le catalyseur, un phénomène dénommé

«inondations» de l'électrode. Ce phénomène est typiquement de l'origine de la limitation du courant dans les PACs. Par ailleurs, l'eau liquide dans une GDL est transportée par gradient capillaires et gradient de pression en phase gazeuse. Les propriétés de la GDL qui influent sur l'action capillaire sont son énergie de surface et l'angle de contact à l'eau. Par conséquent, il faut, au minimum, être en mesure de fournir des estimations quantitatives de la tension superficielle et l'angle de contact interne à l'eau de matériaux GDL. En outre, la présence du polymère téflon dans la composition de la GDL lui confère un caractère hydrophobe. Ainsi, la plupart des méthodes utilisées aujourd'hui pour mesurer les propriétés de mouillabilité de la GDL sont liés à l'angle de contact externe à l'eau. De plus, théoriquement, cette technique nécessite des surfaces parfaitement lisse et des matériaux pleins (non-poreux) et des matériaux homogènes en termes de composition chimique.

L'énergie de surface des différentes GDLs est un paramètre important en vue de leur imprimabilité avec des encres aqueuses. Ce paramètre a été mesuré en utilisant plusieurs liquides de tension superficielle différente et connue. Les valeurs de tension de surface de ces derniers sont détaillées dans le tableau 16.

Solvants	Tension de surface selon Owens-Wendt ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ) à 20°C		
	$\gamma_L$	$\gamma_L^d$	$Y_L^p$
Eau	72,8	21,8	51
Glycérol	63	33	30
Ethylèneglycol	48,3	29,3	19
Hexadécane	27,6	27,6	0
1- Bromonaphtalène	44,6	44,6	0
Iodure de Méthylène	50	47,4	2,6

**Tableau 16 :** Tension de surface et contributions polaires et dispersives des liquides utilisés lors de la mesure d'énergie de surface

Les valeurs moyennes d'au moins dix angles de contact apparents des liquides utilisés sont données dans le tableau 17.

D'après le tableau 17, tous les liquides présentent des valeurs d'angle de contact apparent supérieures à 90°, à l'exception de l'hexadécane. Ces valeurs élevées confirment que la surface des différentes GDLs est très hydrophobe.

Dans la littérature, des valeurs de l'angle de contact de l'eau et différents matériaux GDL variant entre 120° et 140° ou même plus ont été rapportés [3] [142]. Alors que la valeur de l'angle de contact entre l'eau et le PTFE pur est seulement de 120° [260]. Ces valeurs hautement élevées ne peuvent pas être expliquées uniquement par la présence de l'agent

hydrophobe à l'intérieur des pores et à la surface de la GDL, mais sont certainement accrues par la contribution de la rugosité de surface de la GDL [261].

	Angle de contact apparent (°)		
	F12C6	F1x6	F10
<b>Eau</b>	150,0 ± 2,3	143,0 ± 1,2	147,0 ± 1,3
<b>Glycérol</b>	122,0 ± 2,5	139,0 ± 2,2	146,0 ± 2,0
<b>Ethylèneglycol</b>	149,0 ± 1,4	143,0 ± 2,3	134,0 ± 3,0
<b>Hexadécane</b>	12,0 ± 3,2	8,0 ± 4,1	10,0 ± 2,0
<b>1-Bromonaphtalène</b>	120,0 ± 2,0	117,0 ± 1,8	116,0 ± 4,0
<b>Iodure de Méthylène</b>	129,0 ± 2,2	126,0 ± 3,3	126,0 ± 2,5

**Tableau 17** : Angles de contact apparent moyen de liquides sur des échantillons GDL

Pour une surface rugueuse, ces mesures ne constituent pas une véritable caractérisation des propriétés d'interface de la matière. En effet, les surfaces avec une rugosité dépassant 1µm génèrent des angles de contact avec l'eau plus importants que les surfaces lisses et avec un effet d'hystérésis [262]. Ainsi, on prépare des surfaces "autonettoyantes" où l'angle de contact avec l'eau peut atteindre 165°, en conjuguant la physico-chimie et la morphologie [263].

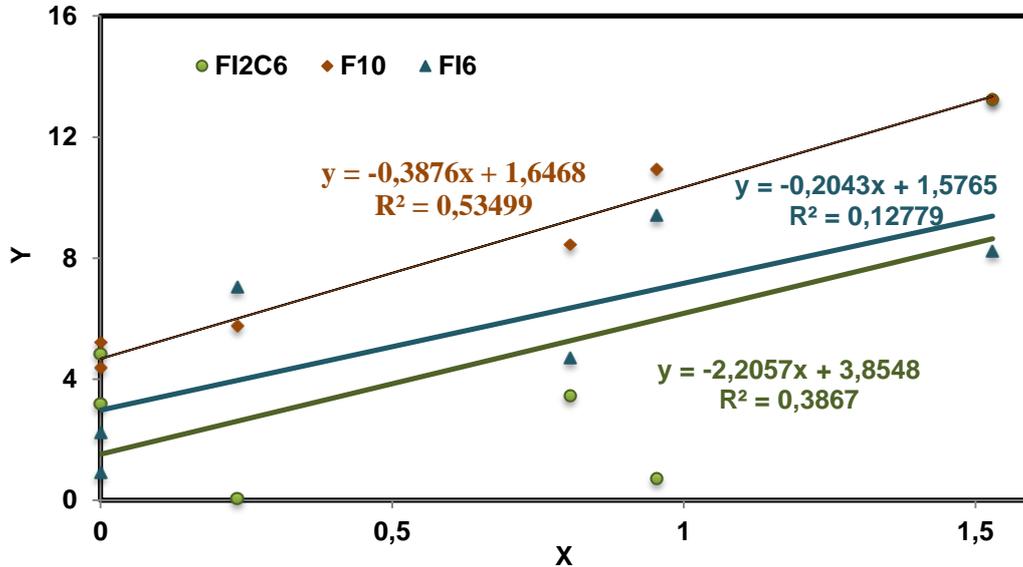
Le fort caractère hydrophobe des différentes GDLs peut se traduire par le fait que leur énergie de surface présente une faible contribution polaire. Ainsi l'affinité de la GDL avec un solvant non polaire devrait être améliorée [264]. Deux liquides purement dispersifs ont été testés (l'hexadécane et le 1-bromonaphtalène). Ils présentent néanmoins des angles de contact différents, faibles pour l'hexadécane (8 à 12 °) et élevées pour le 1-bromonaphtalène (116 à 120 °). Ceci est certainement dû au fait que la tension de surface du 1-bromonaphtalène (46 mJ.m<sup>-2</sup>, soit plus que deux fois et demie supérieure à l'énergie de surface du téflon) est supérieure à l'énergie de surface des GDLs. En effet, dans le cas du téflon pur, on peut considérer une énergie de surface totale d'environ 20 mJ.m<sup>-2</sup> avec respectivement des composantes dispersive et polaire de 18 et 2 mJ.m<sup>-2</sup>.

#### **II.4 Estimation de l'énergie de surface**

Bien que les GDLs étudiées ne s'y prêtent pas à la mesure de l'angle de contact, nous avons tout de même appliqué cette technique dans notre étude et utilisé le modèle d'Owens-Wendt (chapitre II- VI.3) pour l'exploitation des données obtenues, selon l'équation suivante :

$$\frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta))}{2 \cdot \sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \cdot \sqrt{\gamma_S^p} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad \text{Équation 28}$$

Les inconnues  $\gamma_S^p$  et  $\gamma_S^d$  sont les composantes polaire et dispersive de la phase solide. Elles sont calculées à partir de mesures d'angles de contact réalisées à l'aide des six solvants précédemment cités.



**Figure 69 :** Régression linéaire utilisée pour le calcul des contributions polaires et dispersives de l'énergie de surface des différentes GDLs

Les régressions conduisent aux composantes de tension de surface des solides sont présentées dans le tableau 18 :

GDL	$\gamma_S^p = a^2$	$\gamma_S^d = b^2$	$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d$
FI2C6	4,86	14,85	19,72
FIx6	0,04	2,48	2,52
F10	0,15	2,71	2,86

**Tableau 18 :** Composantes de tension de surface des différentes GDLs

D'après la figure 69 et le tableau 18, on remarque que les régressions linéaires présentent de très faibles coefficients de corrélation et les valeurs des composantes dispersives et polaires sont absurdes pour les GDLs FIx6 et F10. Ces valeurs sont certainement dues au fait que ces deux GDLs sont monocouches et très poreuses. En revanche, les valeurs obtenues pour la GDL-FI2C6 sont proches de celles connues pour des matériaux comme le téflon. Ceci est dû au fait que cette GDL a subi un traitement de surface consistant en un dépôt d'une couche de nanoparticules de carbone. Ainsi, compte tenu de la difficulté à exploiter proprement cette technique dans le contexte impliquant les GDLs testées (films, poreux, rugueux, multi-

constituants et multicouches), seules les valeurs d'angles de contact avec l'eau ont été prises en compte dans la suite de ce travail.

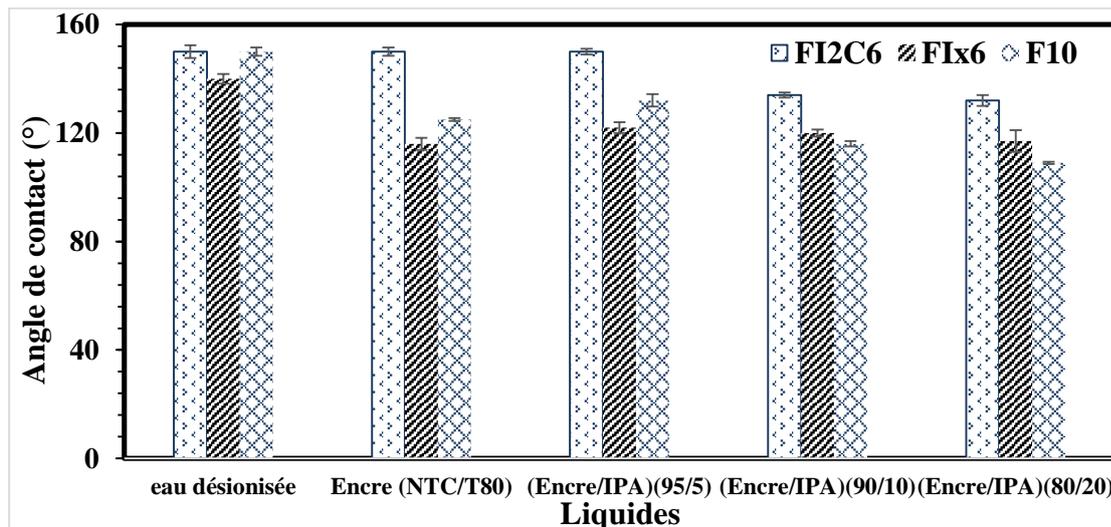
### II.5 Affinité des GDLs avec l'encre

L'évaluation de l'affinité entre la GDL et les encres utilisées est un paramètre crucial en impression. À cet effet, des mesures d'angle de contact apparent ont été effectuées par le dépôt des gouttelettes de l'encre à base de nanotubes de carbone/Tween 80 sur les différentes GDLs. Cette dernière forme des angles de contact ayant des valeurs qui dépassent les 120° pour les trois GDLs. En effet, malgré l'utilisation d'un agent tensio-actif pour disperser les CNTs, le caractère hydrophobe est dominant.

Ensuite, l'effet de l'ajout d'un agent mouillant, l'isopropanol, sur l'affinité des GDLs avec l'encre a été étudié. Ainsi, des gouttelettes de différents liquides ont été déposées sur la surface des différentes GDLs :

- o Eau désionisée
- o L'isopropanol (IPA) pur (très grande affinité avec la GDL)
- o Eau désionisée - Isopropanol (5,10 et 20% en IPA)
- o Suspension (NTC+ T80) (0,1 %, 0,075%)
- o Mélange Suspension + IPA (5,10 et 20% en IPA)

Les angles de contact de ces liquides déposés sur les différentes GDLs sont présentés dans Figure 70.



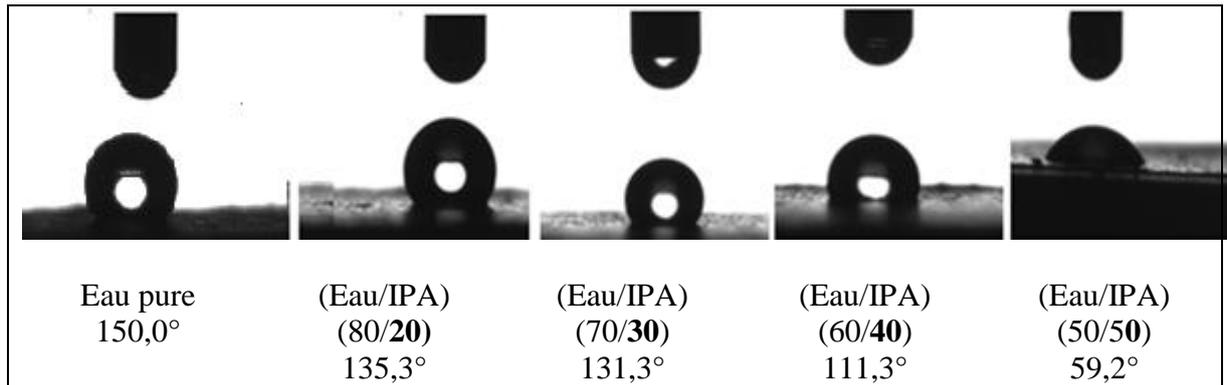
**Figure 70** : Angles de contact entre différents liquides et les surfaces des différentes GDLs.

Les autres liquides testés avaient des comportements différents sur la surface GDL :

- L'IPA pur : a complètement mouillé la surface des différentes GDLs et les gouttelettes déposées ont des angles de contact faibles ( $<15^\circ$ ).

- L'eau désionisée et les différents mélanges eau-IPA présentent les mêmes valeurs d'angles de contact avec les différentes GDLs (valeurs).

Afin d'étudier cette dominance de l'eau, une série de solutions a été préparée EAU/IPA. La figure 71 montre l'évolution de l'angle de contact apparent en fonction du ratio eau/IPA mesurés sur une GDL-FI2C6.



**Figure 71 :** Evolution de l'angle de contact en fonction du rapport Eau/IPA sur une GDL FI2C6

D'après la figure précédente, l'ajout de l'IPA améliore la mouillabilité à forte concentration, or les enzymes sont sensibles aux solvants organiques et limitent leur utilisation à 5 % maximum. Par conséquent, l'ajout d'un solvant organique pour améliorer la mouillabilité des GDLs est une piste à écarter dans cette étude.

En conséquence de la faible mouillabilité de la surface des GDLs, l'aptitude à leur impression devrait être un challenge.

## II.6 Conclusion

Les trois GDLs utilisées dans cette étude ont des propriétés très proches. Les paramètres qui peuvent influencer le dépôt de l'encre sur la GDLs ont été discutés :

✓ Les propriétés de surface : Ces GDLs sont rugueuses et très perméables. La GDL FI2C6 avec sa couche microporeuse a la surface la moins rugueuse. En revanche, les deux autres GDLs monocouches, avec des valeurs de rugosité 10 fois supérieures à celle de la GDL FI2C6 présenteront certainement une faible aptitude à être imprimées.

✓ Une bonne affinité avec les liquides non-polaires (l'hexadécane :  $CA < 15^\circ$ ). En revanche, avec l'eau, l'encre et les liquides polaires, des angles de contact qui dépassent les  $90^\circ$  ont été obtenus. Ceci prouve la faible affinité des différentes GDLs avec l'encre aqueuse.

- ✓ Une bonne stabilité chimique et dimensionnelle. En revanche, la présence du PTFE confère à ces GDLs un fort caractère hydrophobe.

Tous ces paramètres font de l'imprimabilité de ces GDLs un défi. Deux pistes sont à explorer dans ce qui suit pour améliorer l'affinité entre le substrat et l'encre et avoir des films minces et continus : l'optimisation de la composition de l'encre et des paramètres de dépôt de chaque technique.

### **III. Dépôt de couches actives par différentes techniques**

L'objectif de ce travail est de fabriquer des biocathodes pour des piles à combustibles implantables, sous forme de films minces, homogènes et flexibles. Trois étapes nous permettent d'atteindre cet objectif :

- La formulation d'encre conductrice et sa caractérisation : cette partie a été détaillée dans le chapitre III,
- Le choix d'un substrat convenable pour le dépôt et sa caractérisation : ceci a été l'objet du paragraphe II.1,
- Le choix de la technique adéquate pour déposer des couches homogènes et continues : le présent paragraphe y sera consacré.

Plusieurs techniques ont été testées pour l'élaboration de ces films. Dans ce qui suit, nous présentons une étude détaillée de :

- L'élaboration de films en utilisant ces techniques
- La caractérisation des paramètres de dépôt influençant la qualité de ces films
- L'évaluation des performances électrochimiques de chaque film.

#### **III.1 Dépôt de couches actives par filtration**

Une filtration sous vide de suspensions de CNTs/T80 sur une couche de GDL a été réalisée. Plusieurs concentrations en CNTs ont été testées et des électrodes rondes de 17 cm<sup>2</sup> de surface ont été élaborées.

Pour diminuer l'hydrophobicité de la GDL, améliorer sa mouillabilité et permettre à la suspension de CNTs de se répartir d'une façon homogène, plusieurs essais ont été menés :

- ✓ Plonger la GDL dans de l'eau distillée pendant 3h avant le dépôt pour améliorer sa mouillabilité. La prise d'eau a été trop faible (1-2%) et n'a pas amélioré la mouillabilité de la GDL.

- ✓ Faire passer une solution d'isopropanol à travers le système de filtration pour diminuer la tension de surface de la GDL est ainsi permettre aux CNTs de s'accrocher. Cette solution a donné satisfaction. En effet, la qualité de dépôt s'est avérée beaucoup plus homogène.

Le tableau 19 résume les conditions de chaque dépôt, ainsi que les résultats obtenus.

Plusieurs verrous s'imposaient dans ce type de dépôt :

- ✓ Une répartition homogène de la quantité déposée sur la surface de la GDL : les CNTs ont tendance à s'accumuler sur les bords de la GDL,
- ✓ Pour des petites quantités de suspension de CNTs, la couverture de la GDL n'est pas totale,
- ✓ En augmentant la quantité en CNTs filtrés, des couches qui couvrent toute la GDL sont obtenues. En revanche, ces couches n'adhèrent jamais à la GDL. Dès qu'on manipule cette dernière, le film déposé se décolle et se craquelle.

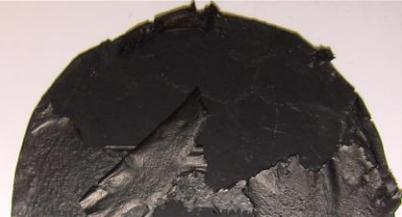
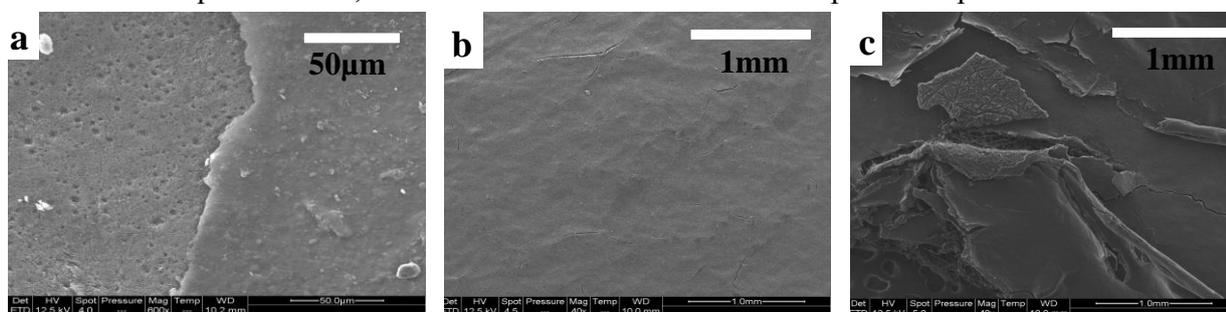
[CNTs] (% en masse)	Volume (mL)	Épaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	Observation
1	0,3	$9 \pm 1$	
1	0,4	$13 \pm 2$	
1	0,6	$22 \pm 3$	
0,5	0,4	$5 \pm 1$	
0,5	0,6	$11 \pm 2$	

Tableau 19 : Tests de dépôts par filtration : Film qui se décolle après séchage

Le mode de séchage de ces films a aussi été optimisé en modifiant deux paramètres : la température (ambiante, 65 et 105 °C) et la pression (séchages à l'air libre ou sous vide). Le résultat est le même : dès que le solvant s'évapore, on a une adhésion mécanique faible des films qui se détachent de la GDL (figure 72). Certains films ont adhéré jusqu'à l'étape du test électrochimique. En effet, les films ont tendance à se rétrécir après l'évaporation du solvant.



**Figure 72** : Images MEB des dépôts par filtration d'une suspension de CNTs sur une GDL-FI2C6 (a) bordure d'un film déposé par filtration (0,4 mL – 0,5%) (b) film de bonne qualité (0,3 ml – 1%) et (c) film qui se craquelle (0,6 mL – 1%)

Des films de CNTs élaborés par filtration ont été décrits dans la littérature. En revanche, les membranes utilisées sont en général à base de cellulose, ayant une taille de pore de 0,22 μm. Ces membranes sont lisses, paramètre important pour garantir que l'homogénéité de la surface de la membrane soit transférée au film de CNT, surtout dans le cas de film transparent où la qualité de dépôt est primordiale [265], [266]. En outre, les substrats utilisés pour des dépôts par filtration sont en général moins hydrophobes que les GDLs utilisées dans cette étude.

Mise à part la qualité du substrat, la technique de dépôt peut être un obstacle pour l'obtention de couches homogènes et qui adhèrent bien. En effet, lors d'un dépôt par filtration, la dépression appliquée au substrat n'est pas suffisante pour permettre d'améliorer l'adhésion entre l'encre et le substrat. Ainsi, pour vérifier cette hypothèse, des couches d'encre ont été déposées en utilisant un filmographe. Cette technique consiste à faire un dépôt en étalant l'encre sur la GDL. Une très faible pression est appliquée. Le même résultat est obtenu. Les films se détachent dès qu'ils sèchent et dès que le solvant s'évapore. Ceci, prouve que le mode de dépôt a un grand effet sur la qualité des films obtenus. Pour tous les dépôts, un problème d'adhésion persiste dans toutes les étapes de l'expérience (tableau 19). Toutefois, certains échantillons ont pu tenir avec une adhésion acceptable et ont permis de procéder à des tests électrochimiques sur ces électrodes, comme détaillé au paragraphe IV.

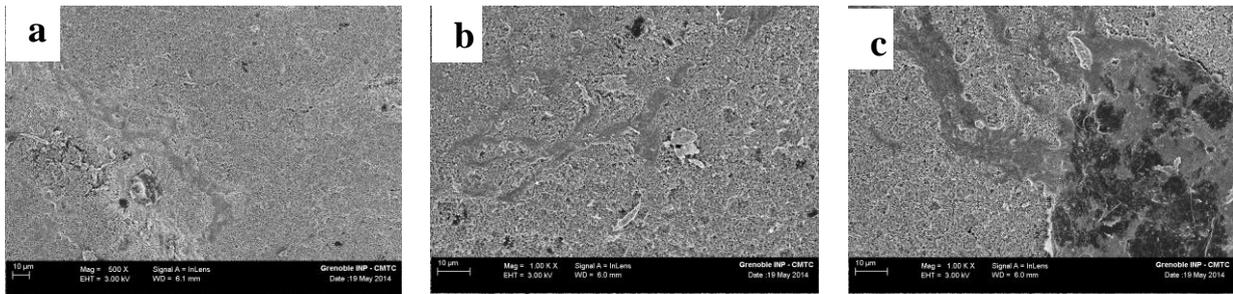
Par ailleurs, l'épaisseur est un paramètre principal dans la formation des fissures. En effet, plus la couche est épaisse, plus elle est couverte de fissures et donc présente des problèmes d'adhésion. L'épaisseur élevée induit une augmentation de la rigidité, ce qui conduit à amplifier

les contraintes de séchage appliquée sur la couche. Des contraintes d'énergie dissipées par la formation de fissures [267].

### III.2 Dépôt de couches actives par flexographie

La flexographie est la deuxième technique testée lors de ce travail. Afin d'optimiser les paramètres de dépôt et de pouvoir imprimer des films minces sur des GDLs, plusieurs paramètres ont été variés :

- Le volume spécifique de l'anilox : 6, 14 et 20 mL.m<sup>-2</sup>
- La force d'encre de l'anilox sur le cliché : 200, 400 et 500 N
- La force d'impression du cliché sur la GDL : 200 et 250 N
- Le nombre de passages : 1, 3 et 6
- La concentration massique de l'encre en CNTs : 0,5, 0,8 et 1 %



**Figure 73** : Images SEM-FEG d'impression par flexographie d'une suspension de CNTs à 1 % en masse réalisées sur une GDL-FI2C6 (a) 1 passage (b) 2 et (c) 6 passages.

L'impression par flexographie a été réalisée sur trois types de GDL et le séchage à l'air ambiant. Quels que soient les paramètres d'impression, un faible transfert d'encre de l'anilox vers le cliché a été constaté. Quelle que soit la GDL considérée l'impression d'une suspension de CNTs ne permet pas une couverture totale de ces dernières. Une impression en multicouches a été réalisée (jusqu'à 6 couches). Dans tous les cas la qualité du dépôt est hétérogène quel que soit le nombre de couches considéré. En revanche, la surface couverte par l'encre augmente avec le nombre de couches. Ce résultat est obtenu pour la quasi-totalité des dépôts réalisés par flexographie, comme le montre la figure 73 pour la GDL-FI2C6. Par conséquent, dans notre cas, la flexographie, en raison de la mauvaise affinité entre l'encre et le substrat et du faible transfert d'encre, ne peut pas être utilisée pour imprimer des encres à base de CNTs sur des substrats comme la GDL.

### III.3 Dépôt de couches actives par spray ultrasonique

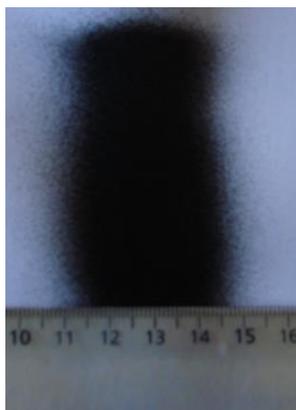
Le spray ultrasonique a été utilisé pour déposer des films minces de CNTs. Plusieurs paramètres du procédé permettent de contrôler la qualité de dépôt : le débit, la hauteur et la vitesse de la tête de spray ainsi que la pression du jet. En outre, la composition de l'encre, sa concentration et le nombre de couches sont aussi des paramètres importants pour la qualité de dépôt, l'épaisseur de la couche et ainsi les performances électrochimiques de la bioélectrode.

#### III.3.1 Optimisation des paramètres de dépôt par spray

Chacun des paramètres de pulvérisation influence la qualité du dépôt. Afin d'obtenir un film uniforme sur la surface d'un substrat, plusieurs couches sont nécessaires. Le jet envoyé sur la GDL se dépose sous forme de bande plus concentrée dans le centre.

Pour garantir une épaisseur du revêtement homogène, il est important de calculer le retrait nécessaire entre les couches successives afin d'assurer l'uniformité globale de l'épaisseur.

La distribution de pulvérisation a été mesurée en envoyant un jet sur une feuille blanche dans les conditions optimales (figure 74).



**Figure 74** : Exemple de distribution de la largeur de la bande déposée

En effet l'évaluation à l'œil nu de la qualité des dépôts est très difficile puisqu'on dépose une encre noire sur des substrats noirs.

✓ **La pression du jet** : le spray envoie un jet sur le substrat et c'est la pression qui contrôle la façon dont les gouttelettes d'encre vont se répartir sur la GDL. Si la pression du jet est faible, les gouttelettes restent presque intactes sur la GDL et ne s'étalent pas. En revanche, à une forte pression, le jet envoie un nuage de microgouttelettes fragmentées sur le substrat. Par conséquent elles recouvrent une plus grande surface d'une façon plus homogène, coalescent pour former un film continu et mince et sèchent plus rapidement. La pression optimale est de l'ordre de 34,5 kPa

✓ **Débit** :  $0,7 \text{ mL.s}^{-1}$  : il s'agit d'un compromis entre la quantité de matière déposée par couche et le temps de séchage. En effet, pour un débit élevé ( $1 - 2,5 \text{ mL.s}^{-1}$ ), le temps de séchage est plus long et on dépose plus de matière. Alors que pour des débits faibles ( $0,2 - 0,5 \text{ mL.s}^{-1}$ ), moins de matière est déposée et donc le séchage est plus rapide. Par conséquent le dépôt de plus de couches est nécessaire pour atteindre l'épaisseur souhaitée

✓ **Temps d'attente entre les couches** : c'est le temps nécessaire pour permettre à une couche d'encre déposée de s'étaler d'une manière homogène sur la GDL

✓ **Vitesse de déplacement de la tête du spray** : une vitesse qui permet de balayer toute la GDL pour déposer la quantité désirée :  $2,5 \text{ cm.s}^{-1}$

✓ **Hauteur de la tête** : elle va définir la largeur de la bande du jet envoyé par le spray et donc son épaisseur, elle est fixée à 70 mm.

Le dépôt par spray permet de surmonter le problème d'hydrophobicité de la GDL. Tous ces paramètres de dépôts dépendent les uns des autres et doivent être optimisés en même temps.

### III.3.2 Caractérisation morphologique des films

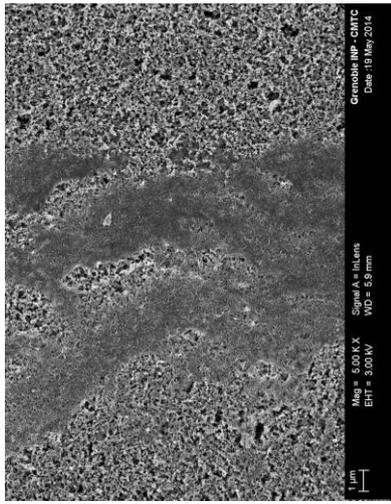
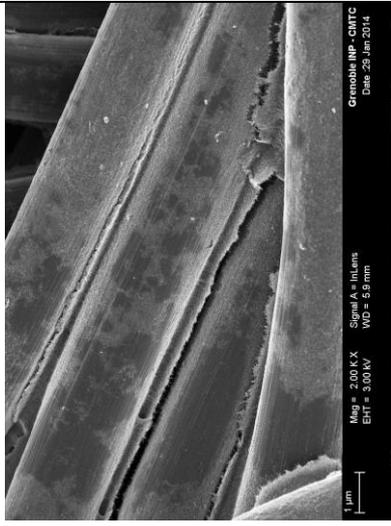
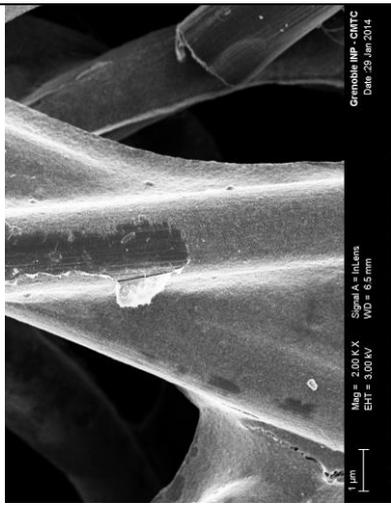
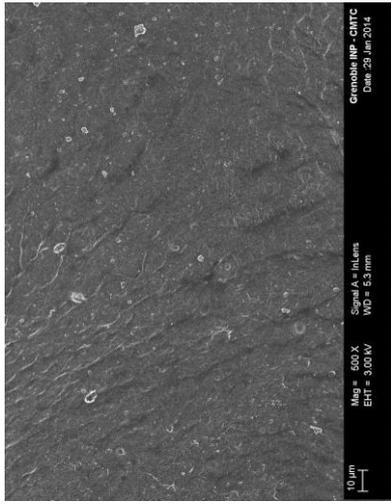
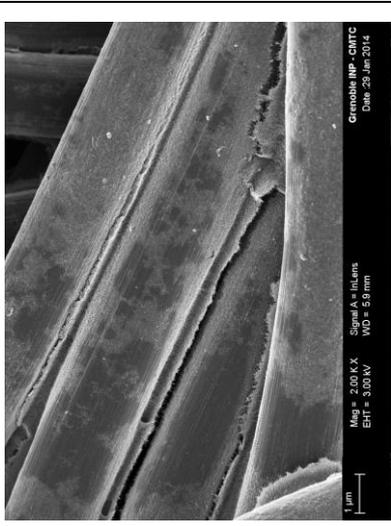
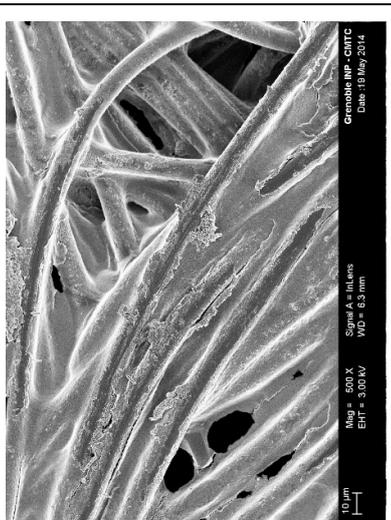
Afin d'étudier l'efficacité du revêtement par spray, des images FEGs ont été prises pour étudier les profils de surface des électrodes préparées, ainsi que des images en coupes par MEBs pour estimer l'épaisseur des couches déposées.

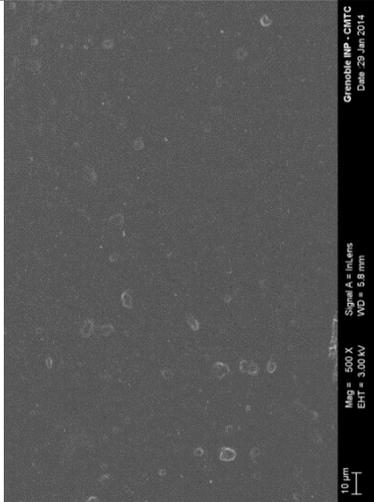
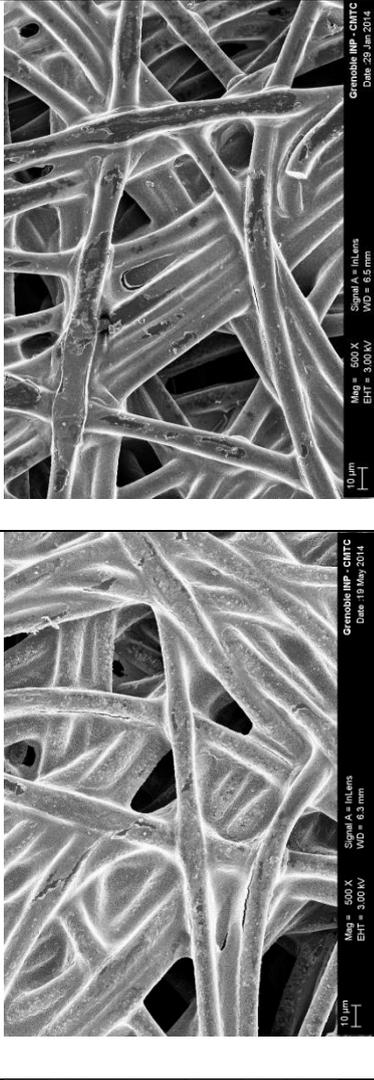
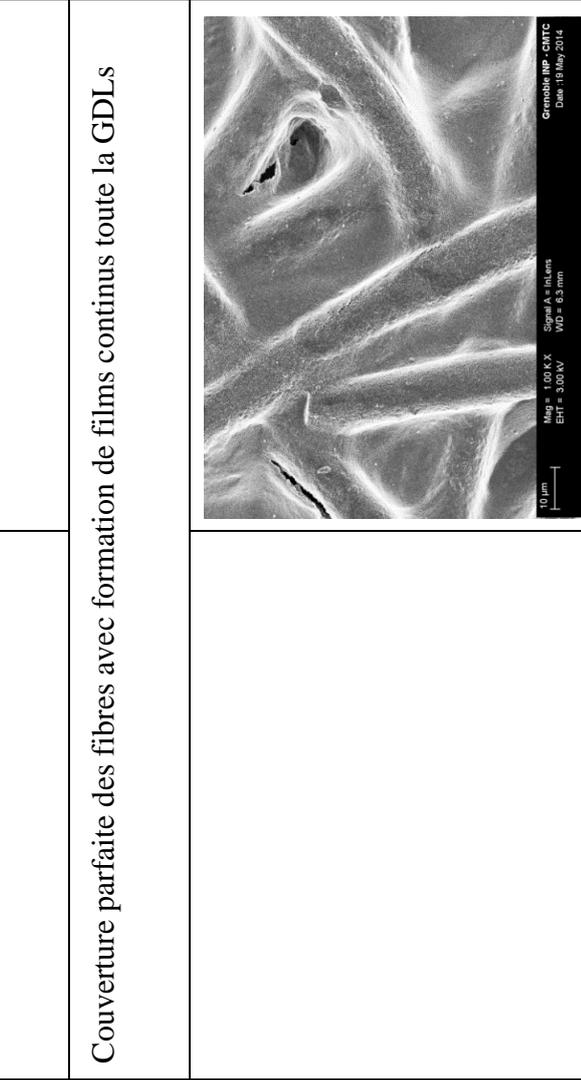
Les dépôts ont été réalisés en modifiant la concentration de l'encre en CNTs (0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,8 et 1 % en masse), le nombre de couches (de 2 à 150) et le temps de séchage entre les couches (0, 30, 60 et 180 secondes). Ensuite, des investigations optiques nous ont permis d'évaluer la qualité des couches déposées ainsi que leurs épaisseurs (tableau 20).

- Pour la GDL-FI2C6, l'effet du nombre de couches et de la concentration a été moins visible que sur les autres GDLs. Pour le nombre de couches, à partir de 5 couches déposées un film homogène très mince se forme sur la surface de la GDL.

- Pour les deux GDLs FIx6 et F10, la même tendance a été observée quasiment. Au début entre 2 et 5 couches, le jet envoyé se dépose sous forme de tâche sur les fibres de carbone. Ensuite on commence à enrober petit à petit les fibres et à rétrécir les pores entre elles (5-50 couches). Il est nécessaire d'atteindre 60 couches déposées pour couvrir totalement les fibres de carbones d'encre et 100 couches pour former un film continu qui est distinct de la GDL.

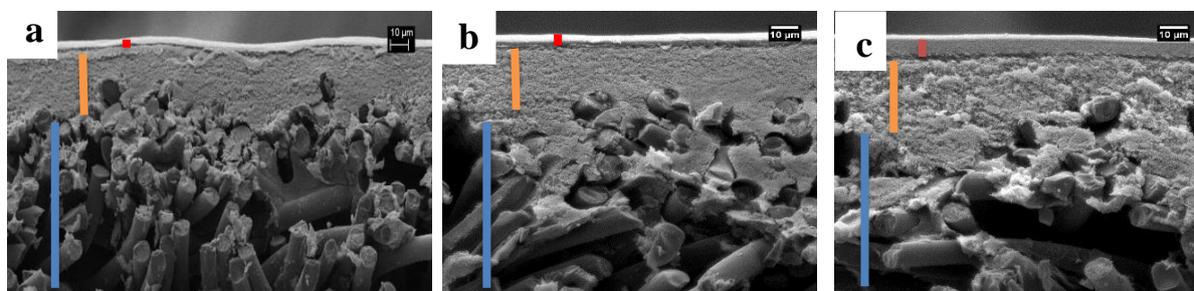
De ce fait, pour ces deux GDLs monocouches, il est très difficile d'estimer l'épaisseur du dépôt à partir des images réalisées sur des coupes de la GDL. En effet, l'épaisseur des couches est de même grandeur que l'écart type de l'épaisseur totale de la GDL.

GDL	FI2C6	FIx6	F10
	<p>Couverture partielle de la GDL. Pas de film continue qui se forme</p> 	<p>Le dépôt est sous forme de tâches sur les fibres.</p> 	
2-5	<p>Formation d'un film continu de très faible épaisseur</p> 	<p>Le dépôt commence à enrober les fibres, sans les couvrir totalement. Ce dépôt ne remplit pas les pores entre les fibres.</p> 	
5-50			
<b>Nombre de couches</b>			

<p>Un film continu et une couverture totale de la GDL. Une bonne adhésion mécanique et des couches</p>		<p>En augmentant le nombre de couches, les fibres sont complètement enrobées d'encre et les pores se remplissent. Pas de couche distincte de CNTs.</p>		<p>Couverture parfaite des fibres avec formation de films continus toute la GDLs</p>	<p>Même aspect que la GDL avec des couches plus épaisses. En revanche, un temps de séchage beaucoup plus long.</p>	
<p>50-100</p>	<p>100-150</p>	<p>Nombre de couches</p>				

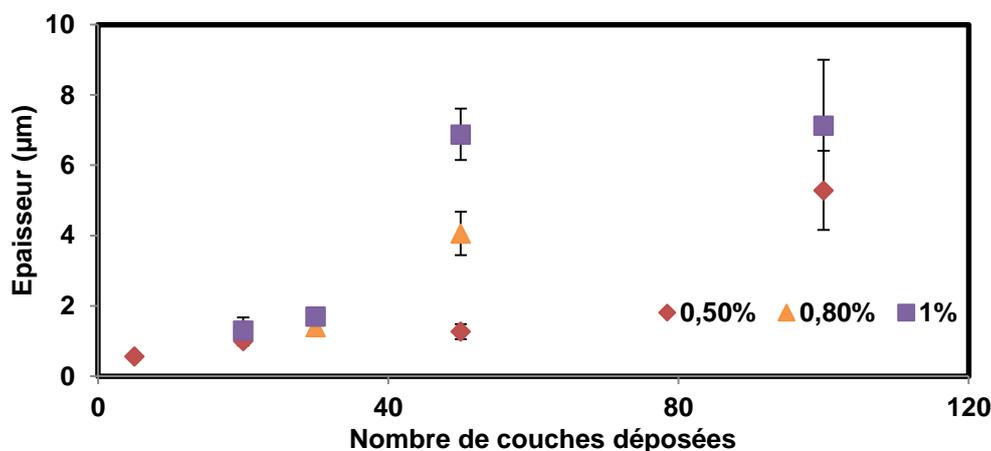
**Tableau 20** : Récapitulatif des dépôts par spray avec une suspension à 0,5 % en CNTs(a) 5 (b) 40 (c) 60 et (d) 150 couches déposées

La figure 75 présente des vues de coupe transversales de la GDL FI2C6 avec différents dépôts. Ces images montrent que le film d'encre recouvre en continu la GDL et que la couche est d'autant plus épaisse que le nombre de couches augmente. En outre, avec la bonne adhésion entre la couche microporeuse et la couche déposée aucun défaut ou ni de fissure n'a été observé.



**Figure 75 :** Images en coupe de la GDL FI2C6 après dépôt par spray (0,5 % en masse de CNTs) de (a) 50, (b) 100 et (c) 150 couches d'encre. (Bleu : couche macroporeuse, orange : couche microporeuse et rouge : couche déposée)

Les épaisseurs des couches déposées ont été estimées grâce aux images MEB en coupe. La figure 76 présente l'évolution de l'épaisseur des films obtenus en fonction du nombre de couches déposées et pour différentes concentrations en CNTs.

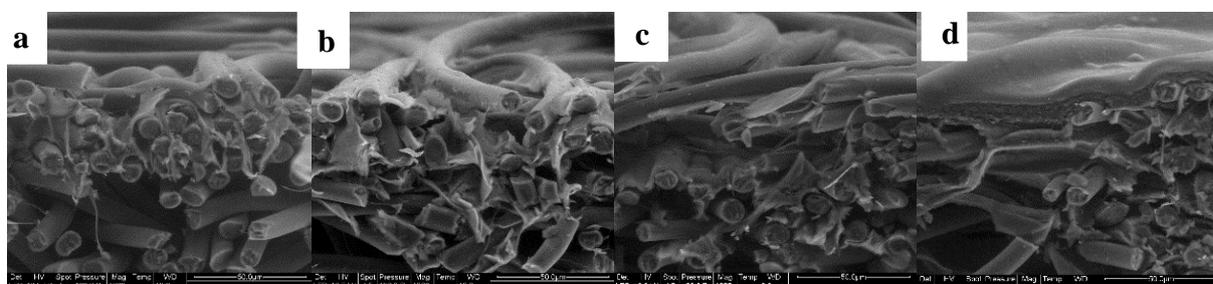


**Figure 76 :** Evolution de l'épaisseur des dépôts par spray en fonction des nombres de couches et de la concentration en nanotubes (GDL-FI2C6).

Pour chaque échantillon, 100 estimations sur des images réalisées à différents endroits de la GDL ont été réalisées afin d'évaluer une épaisseur moyenne représentative. Ces mesures montrent une augmentation progressive de l'épaisseur du film en fonction du nombre de couches déposées et de la concentration en nanotubes de l'encre. À titre d'exemple, à 0,5 % en concentration massique, nous passons progressivement de 0,5  $\mu\text{m}$  après le dépôt de 5 couches à 5,2  $\mu\text{m}$  pour 100 couches déposées. En revanche, cette évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de couches déposées n'est pas linéaire pour les concentrations testées. Ceci peut être expliqué par la rugosité du substrat qui présente quelques hétérogénéités d'épaisseurs. En outre,

lors d'un dépôt de plusieurs couches successives par spray, le séchage n'est pas homogène. L'encre a tendance parfois à migrer vers certaines zones de la GDL avant de sécher, notamment sur les bords. Ce phénomène a été remarqué en particulier quand on pose un masque pour tenir le substrat et identifier la zone de dépôt.

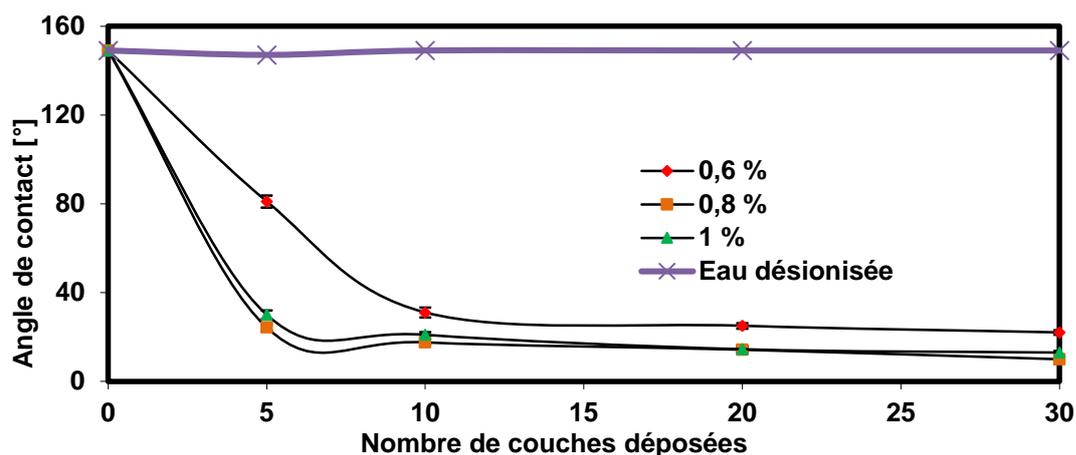
Pour les deux autres types de GDLs monocouches, il n'est possible d'estimer l'épaisseur du film déposé qu'à partir d'un certain nombre de couches (au-delà de 150 couches). Au fur et à mesure que le nombre de couches déposées augmente, les fibres de carbone commencent par être enrober (figure 77-a et b), ensuite les pores se remplissent d'encre. Enfin, au-delà d'une centaine de couches déposées, un film continu de CNTs se forme en épousant la forme initiale de la structure fibreuse, ce qui rend difficile l'estimation de son épaisseur qui reste dans le même ordre de grandeur que l'écart type des mesures effectuées (figure 77-d).



**Figure 77** : Images MEB en coupes de l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée d'une suspension à % en CNTs sur une GDL- F10 (a) 5 (b) 20 (c) 50 et (d) 100 couches

Ces images prouvent que le fort caractère hydrophobe des différentes GDLs n'est pas un paramètre limitant à l'imprimabilité de ces dernières par spray ultrasonique. Une fois que l'on a déposé quelques couches, c.à.d. une quantité suffisante d'encre qui couvre d'une façon homogène la totalité du substrat, celle-ci devient hydrophile et sa mouillabilité s'améliore. En effet, des mesures d'angles de contact sur des GDLs, après un dépôt d'un certain nombre de couches par spray, ont été effectuées (figure 78). De l'eau désionisée ainsi que des encres à différentes concentrations en CNTs ont été testées.

La figure 78 montre que pour toutes les concentrations en CNTs, les GDLs se comportent de la même manière, l'angle de contact initial (environ  $150^\circ$ ) diminue avec le nombre de couches déposées pour atteindre des valeurs d'environ  $30^\circ$  au-delà de 10 couches déposées. Ceci prouve que la surface de la GDL devient hydrophile avec le nombre de couches déposées, vraisemblablement à cause de la présence du surfactant dans les encres déposées. En effet, le T80 joue le rôle d'un agent mouillant et fait diminuer la tension superficielle GDL-encre, ce qui permet un plus grand étalement du liquide.

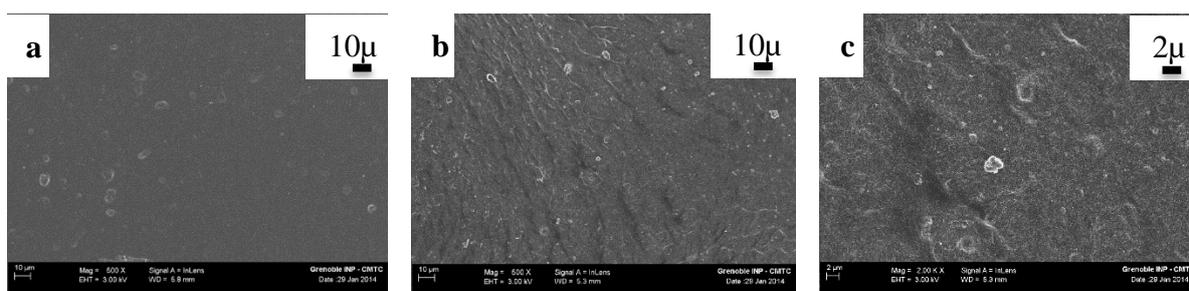


**Figure 78** : Evolution de l'angle de contact en fonction du nombre de couches déposées par spray à différentes concentration en CNTs sur une GDL FI2C6

La technique de dépôt par spray a permis de déposer sur de grandes surfaces un film continu, homogène et de faible épaisseur, paramètre important pour élaborer des dispositifs enroulables, tout en utilisant de faibles quantités de CNTs. Par ailleurs, ces films élaborés ont une bonne tenue mécanique et s'adhèrent bien au substrat. Il faut noter que même en manipulant ces GDLs, aucun problème de décollement ou de craquelure n'apparaît.

### III.3.3 Investigations optiques

Afin d'évaluer l'état de la surface de la GDL et la qualité du dépôt par spray et les éventuels défauts, des images FEGs de surface ont été réalisées. La figure 79 illustre une comparaison de l'état de surface entre une GDL-FI2C6 brute et déposée par spray.

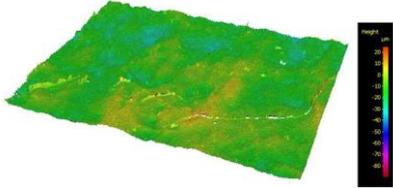
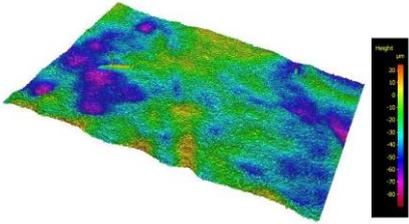
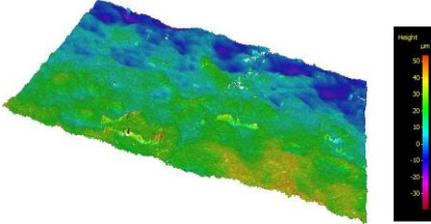
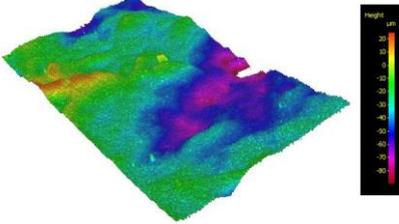
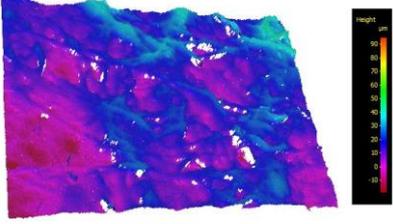


**Figure 79** : Images FEG d'une GDL-FI2C6 (a) brute, (b) et (c) dépôt de 5 couches par spray avec une suspension à 0,5 % en CNTs

D'après la figure précédente, l'encre couvre toute la surface de la GDL-FI2C6 et aucune craquelure apparente à la surface n'est visible. En revanche, quand une couche d'encre est déposée sur la GDL, un motif se produit avec un aspect rugueux. Ce motif a une direction principale parallèle à la direction de déplacement de la tête du spray (de droite à gauche dans la figure 12-b). En effet, il s'agit d'un défaut lié au spray qui envoie des jets d'encre en direction

de la GDL sous forte pression. Ceci crée des îlots d'encre qui en séchant laissent des traces sur la longueur de la GDL.

La caractérisation de la morphologie de surface a été effectuée aussi par des mesures de topographie en trois dimensions. Le tableau 21 montre l'évolution de l'état de surface en fonction du nombre de couches de la GDL-FI2C6 avec une suspension à 1% en CNTs.

<b>GDL brute</b>		Ra = 989 nm Rmax = 7,21 $\mu\text{m}$
<b>5 couches</b>		Ra = 2,12 $\mu\text{m}$ Rmax = 7,21 $\mu\text{m}$
<b>10 couches</b>		Ra = 1,04 $\mu\text{m}$ Rmax = 7,58 $\mu\text{m}$
<b>20 couches</b>		Ra = 1,17 $\mu\text{m}$ Rmax = 7,76 $\mu\text{m}$
<b>30 couches</b>		Ra = 1,28 $\mu\text{m}$ Rmax = 8,74 $\mu\text{m}$

**Tableau 21** : Topographie en 3D en fonction du nombre de couche d'une GDL FI2C6/ encre à 1 %

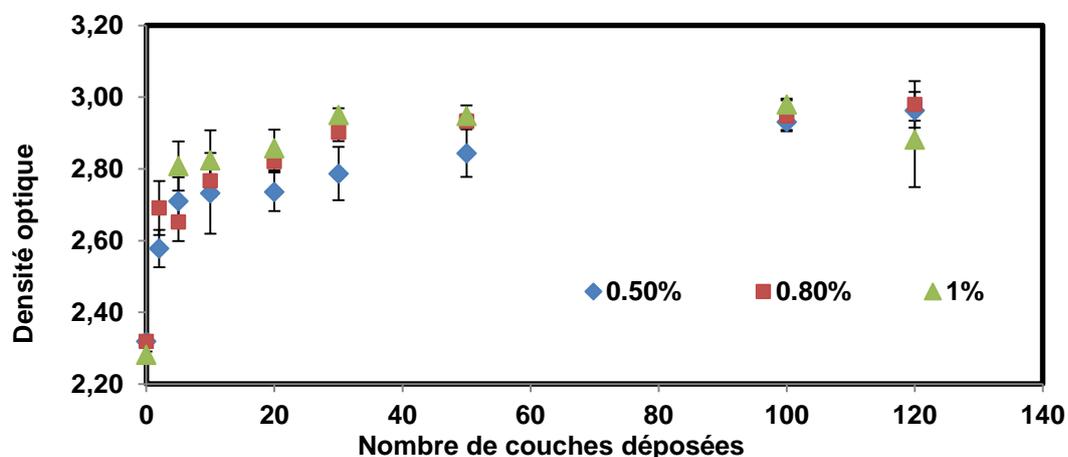
Les mesures ont été axées sur les zones où des imperfections n'ont pas été repérées. La topographie de la couche d'encre déposée montre qu'une meilleure couverture de la GDL est atteinte en augmentant le nombre de couches. Une couverture totale est observée à 30 couches déposées. Par ailleurs, les valeurs de Ra et Rmax tirées sont proches, Ra est d'environ  $1\mu\text{m}$  et

$R_{max}$  est d'environ  $8 \mu\text{m}$ . Par conséquent, aucune tendance sur l'évolution de la rugosité des GDLs après le dépôt ne peut être dégagée.

### III.3.3.2 Effet du nombre de couches déposées sur la valeur de densité optique

Des mesures de densité optique (DO) ont été effectuées sur l'ensemble des GDLs imprimées et sont destinées à évaluer l'effet du nombre de couches déposées ainsi que de la concentration de l'encre en CNTs.

Les figures ci-après représentent l'évolution de la D.O. en fonction du nombre de couches déposées à différentes concentrations en CNTs et pour les GDL FI2C6, FIx6 et F10 respectivement. Dix mesures ont été réalisées à différents endroits pour chaque échantillon pour calculer une valeur moyenne de la densité optique.

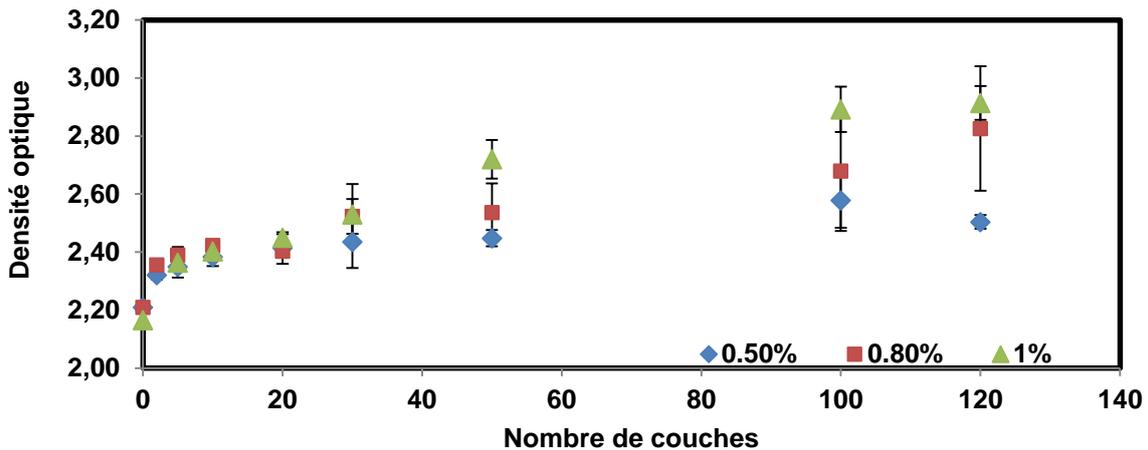


**Figure 80** : Evolution de la densité optique en fonction du nombre de couches déposées par spray pour la GDL FI2C6 et à différentes concentrations de CNTs

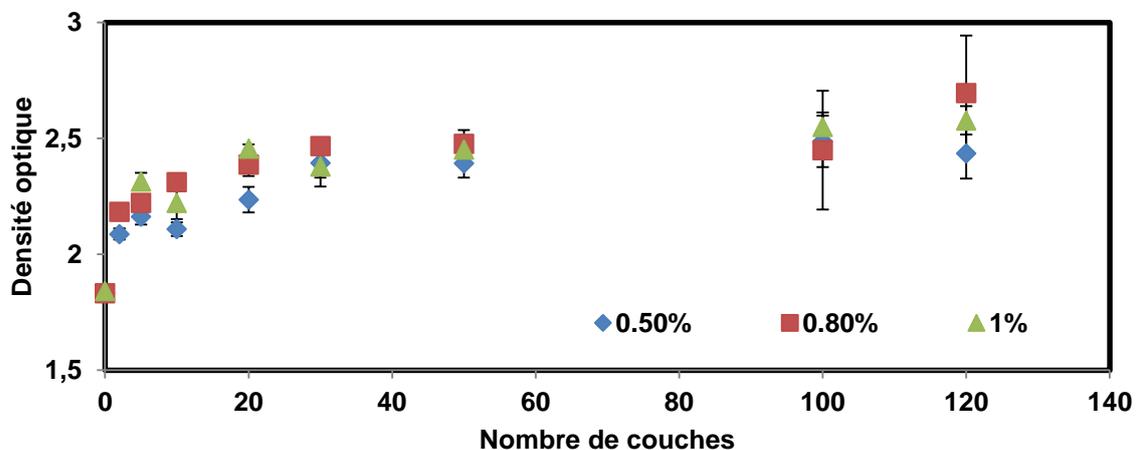
Pour les trois types de GDLs, la même tendance est observée. La D.O. augmente en fonction du nombre de couches déposées indépendamment de la concentration en nanotubes. Ensuite, cette valeur atteint une asymptote, surtout pour la GDL FI2C6 et F10. La valeur de cette asymptote semble égale à la densité optique intrinsèque de l'encre. La mesure de la D.O. intrinsèque de l'encre (après plusieurs dépôts d'encre sur un support transparent, épaisseur totale égale à  $100 \mu\text{m}$ ) présente en effet une valeur moyenne égale à 2,9 cohérente avec les figures présentées. Par conséquent, au-delà de ce nombre de couches, les variations en DO sont négligeables.

Pour la GDL FI2C6, cette asymptote est atteinte à partir de 50 couches environ. Ceci indique qu'une bonne couverture de la surface de la GDL est obtenue puisque la D.O. n'évolue que faiblement à partir cette valeur.

Les figures 81 et 82 présentent l'évolution de la DO en fonction du nombre de couches déposées sur des GDLs F1x6 et F10 respectivement. Pour ces dernières, une croissance progressive de la D.O en augmentant le nombre de couches avec des valeurs d'écart types plus importantes est observée. Ceci est dû à l'hétérogénéité du recouvrement par les encres considérées de la surface rugueuse de ces GDLs qui ne comportent pas de couche microporeuse. En outre, le palier en D.O est atteint partiellement pour un nombre de couches plus important et seulement à une concentration de 1% en masse de CNTs.



**Figure 81** : Evolution de la D.O. en fonction du nombre de couches pour la GDL F1x6 et à différentes concentrations de CNTs



**Figure 82** : Evolution de la D.O. en fonction du nombre de couches pour la GDL F10 et à différentes concentrations de CNTs

Ces résultats sont en adéquation avec les observations optiques réalisées sur ces échantillons (figure 77 et 79) ; En effet, des observations microscopiques par MEB et FEG ont montré la qualité et l'épaisseur du film déposé sur chaque GDL. En effet, pour la GDL F12C6, bien que la couverture soit totale à partir de 10 couches déposées, le film d'encre reste mince et fragile avec un nombre de couche inférieur à 50. Au-delà, la couverture totale de la GDL et l'épaisseur

du film expliquent le palier en DO qu'on atteint et qui devient insensible au nombre de couches déposées. En revanche, dans le cas des GDLs monocouches, c'est au-delà de 100 couches déposées qu'un film homogène et continu, distinct de la GDL, se forme. Ce qui explique les valeurs de DO obtenues et le palier qu'on atteint à partir de 120 couches avec des concentrations de 0,8 et de 1 %.

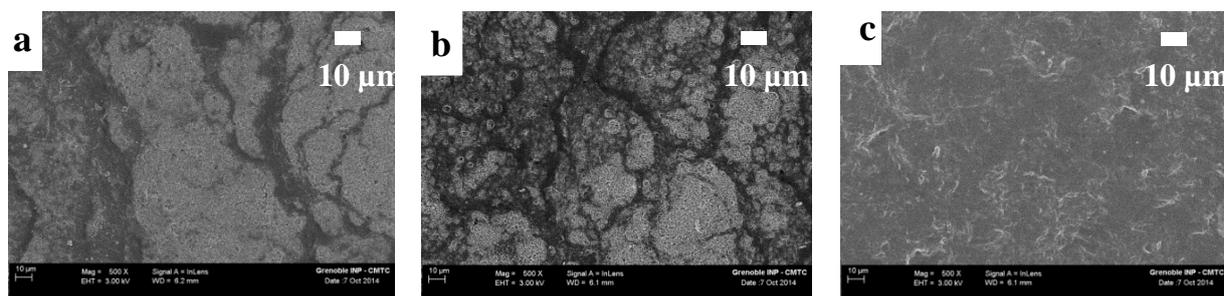
#### III.4 Impression des couches actives par héliogravure

L'héliogravure a également été mise en œuvre pour la fabrication de bio électrodes en transférant une quantité précise d'encre sur les différentes GDLs. La quantité de matière active déposée peut être contrôlée par plusieurs paramètres : nombre de couches, volume de l'anilox, la force d'impression et la concentration des encres en CNTs.

##### III.4.1 Optimisation des paramètres d'impression

Plusieurs cylindres gravés ont été testés et notre choix s'est fixé sur l'utilisation d'un anilox d'un volume de  $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ . En effet, après avoir vérifié la faisabilité de transfert d'encre sur la GDL par héliogravure, un anilox avec de petites alvéoles a été choisi pour une faible consommation d'encre. Un petit volume permet d'optimiser le transfert d'encre et par conséquent l'épaisseur des couches imprimées.

Pour produire les films, des dépôts monocouches ont été réalisés au début et nous avons constaté qu'un seul passage ne permet pas une couverture totale de la GDL, comme attendu. Avec ce même anilox, des dépôts en multicouches allant de 2 jusqu'au 8 ont été réalisés, pour différentes concentrations en CNTs. La figure 83 présente des images FEGs des dépôts réalisés. L'effet de la valeur de la force appliquée par le cylindre gravé sur la surface des GDLs au cours de l'impression a été étudié.

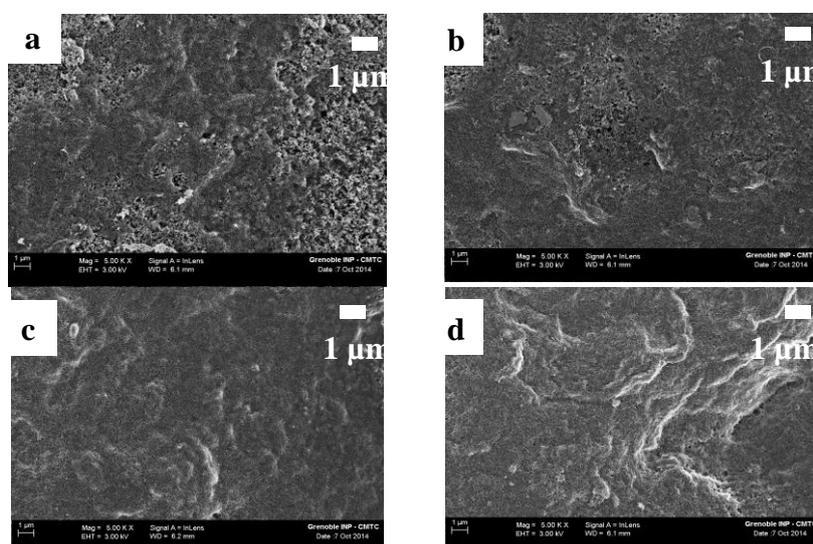


**Figure 83** : Effet de la force d'impression : images FEG de dépôts par héliogravure d'une suspension de CNTs (1% en masse) sur une GDL FI2C6 (a) 6 couches à 350 N (b) 6 couches à 400 N et (c) 6 couches à 500 N, séchage à température ambiante

Ces images montrent l'effet de la force d'impression sur la couverture de la GDL FI2C6. Il est clair que la couverture est médiocre à 300N, hétérogène à 400 N et totale à 500N. Ensuite, et afin d'optimiser le nombre de couches par héliogravure, des impressions à 500 N et avec

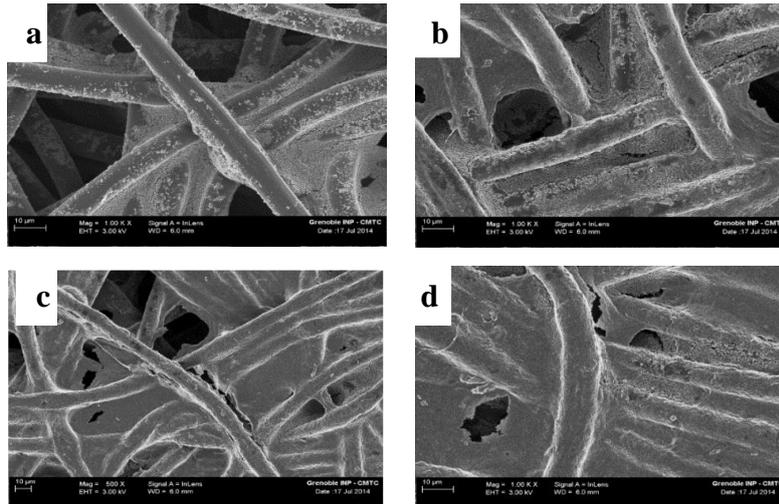
différents nombre de passages ont été réalisées. D'après la figure 84, à deux passages (figure 84-a), la couverture est médiocre et la couche imprimée ne forme pas un réseau continu de CNTs. Ensuite, à quatre passages (figure 84-b), et même si on remarque une certaine amélioration de la couverture, celle-ci reste hétérogène. En revanche, à six et à huit passages (figure 84-c et d), des films homogènes ont été formés couvrant entièrement la GDL. Par conséquent, il a été décidé de s'arrêter à six passages pour la suite de l'étude.

Néanmoins, des défauts d'impression sont apparus sur les différents échantillons. Sur tous ces dépôts, un aspect marbré apparaît sur la surface. Ce défaut est un problème d'impression typique qui confirme le manque d'affinité entre une encre aqueuse et un substrat à fort caractère hydrophobe. Les figures 84-a et d semblent montrer que l'épaisseur n'est pas homogène sur toute la GDL.



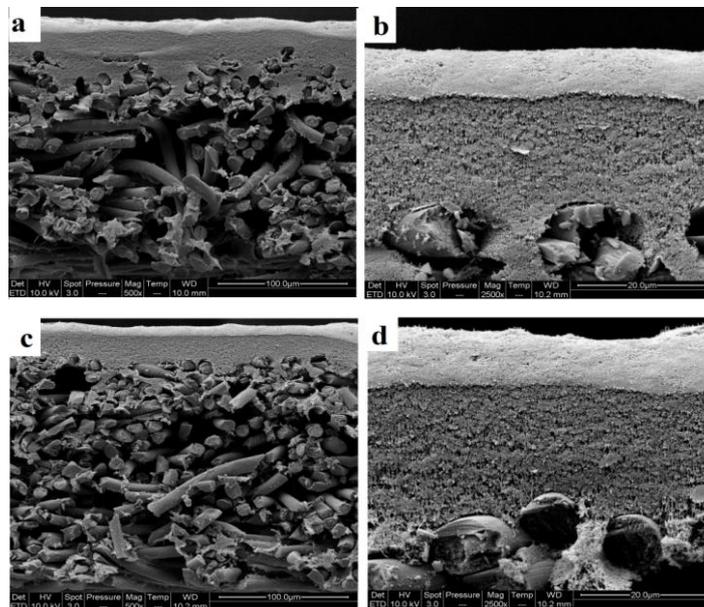
**Figure 84** : Effet du nombre de couches : images FEG d'impression par héliogravure d'une suspension de CNTs (1%) sur une GDL-FI2C6 à une force d'impression de 500N (a) 2 couches (b) 4 couches (c) 6 couches et (d) 8 couches, séchage à température ambiante

Des impressions par héliogravure ont été réalisées aussi sur les deux GDLs monocouches : F10 et Fix6. La figure 85 confirme l'effet de la force d'impression sur la qualité de film imprimée et montre que quelle que soit la force d'impression, le dépôt ne couvre pas entièrement les fibres de carbone. En effet, à la différence du spray, l'héliogravure est une technique par contact qui nécessite un support d'impression présentant une surface de faible rugosité pour favoriser le transfert d'encre à partir du cylindre tramé incompressible ainsi qu'une bonne affinité entre l'encre et le substrat. A 200 N par exemple, les fibres de carbone ne sont pas couvertes d'encre et le dépôt est sous forme d'ilots éparpillés sur la GDL. Au fur et à mesure la force d'impression augmente, les fibres de carbone commencent à être enrobées de CNTs et les pores à se boucher.



**Figure 85** : Effet de la force d'impression : images FEG de dépôts par héliogravure d'une suspension de CNTs (1%) sur une GDL F10 (a) 6 couches à 200N (b) 6 couches à 350 N (c) 6 couches à 400N et (d) 6 couches à 500N, séchage à température ambiante

Compte tenu de ces images et des défauts d'impression, il a été décidé de mesurer l'épaisseur des couches déposées et d'étudier sa répartition sur toute la surface. La figure 86 montre des vues de coupe d'échantillons élaborés par héliogravure à une force d'impression égale à 500 N avec 3 et 6 passages. Ces images montrent que les couches imprimées ont des épaisseurs relativement homogènes et continues.



**Figure 86** : Images MEB de dépôts par héliogravure à 500N, d'une suspension de CNTs à 1% sur une GDL FI2C6 (a) et (b) 3 couches et (c) et (d) 6 couches, séchage à température ambiante

A partir de ces images, des estimations d'épaisseur ont été déduites comme le résume le Tableau 22.

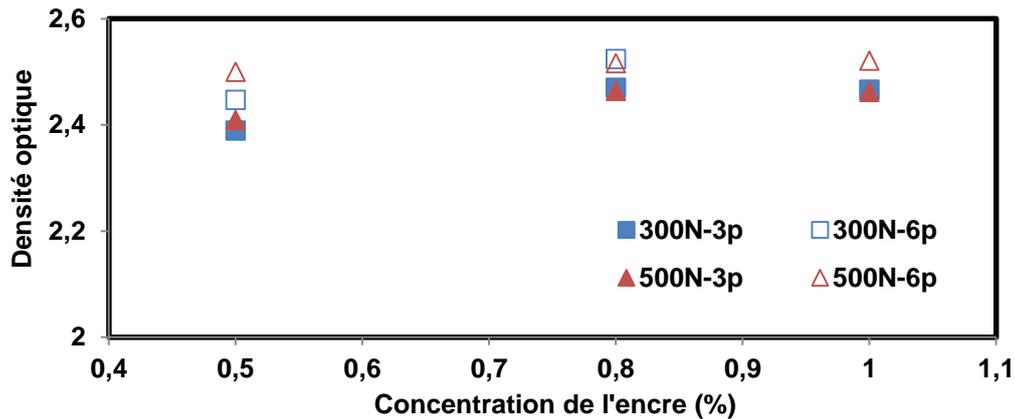
Force d'impression	400 N		500 N	
Nombre de passages	3 passages	6 passages	3 passages	6 passages
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$6,0 \pm 2$	$9,0 \pm 2,5$	$7,0 \pm 3,5$	$12,0 \pm 3,2$

**Tableau 22** : Epaisseur des films imprimés par héliogravure en fonction de la force d'impression et de nombre de passages (GDL-GI2C6)

En héliogravure, le transfert d'encre est plus important qu'en spray. Par conséquent, des épaisseurs plus importantes ont été obtenues. En outre, le fort caractère hydrophobe de la GDL n'est pas un paramètre limitant pour l'impression de la GDL par héliogravure, dès lors que l'on travaille en multicouches et en appliquant une force d'impression suffisante.

#### *III.4.2 Investigations optiques : effet du nombre de couches sur la valeur de DO*

Des impressions sur les trois GDLs à 3 et 6 passages ont été faites sous deux forces d'impression (300 et 500 N). Pour chaque échantillon, les variations de la DO en fonction du nombre de couches et de la concentration de l'encre en CNTs ont été mesurées (Figure 87). La GDL brute a été considérée comme référence (blanc d'impression).



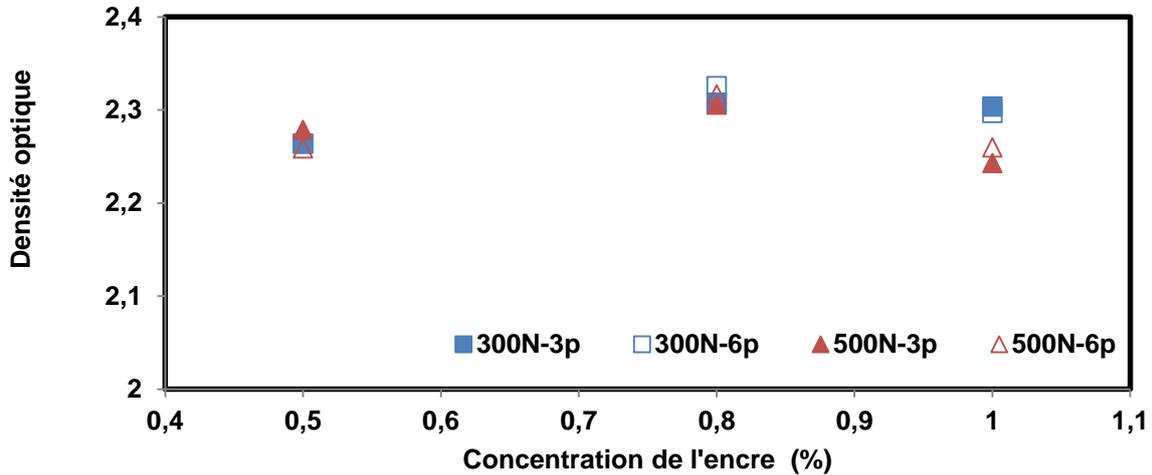
**Figure 87** : DO d'échantillons de la GDL-FI2C6 imprimées par héliogravure (multicouches à différentes concentration en CNTs).

Pour la GDL-FI2C6 et à une concentration d'encre donnée, nous nous intéressons à trois effets :

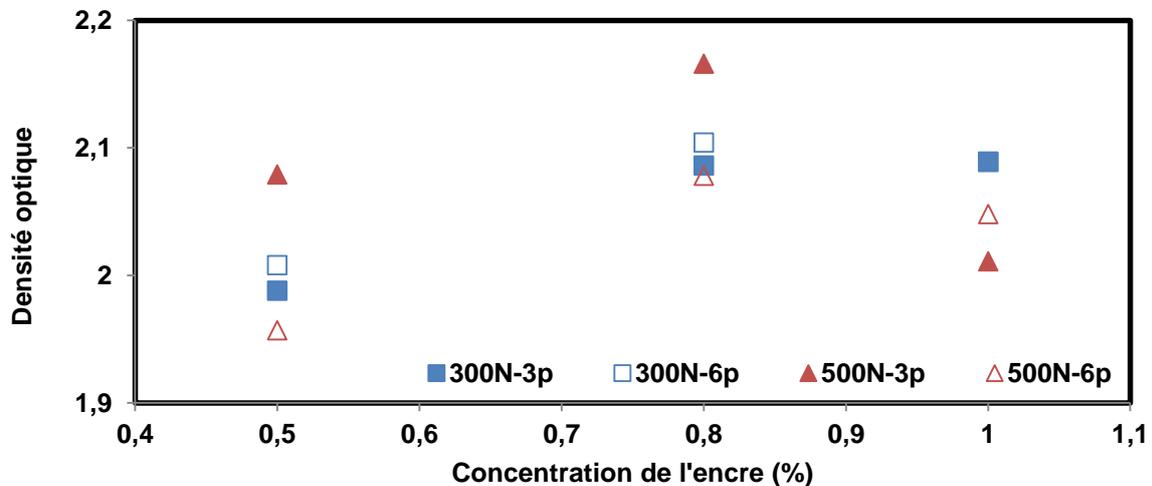
- La force d'impression entre cylindre tramé et le substrat a un effet faible sur les valeurs de la DO. En effet, aucune différence notable entre les valeurs de la DO obtenues sous 300 et sous 500 N n'a été observée,
- Le nombre de passages est le paramètre le plus sensible par rapport à l'évolution de la DO. Il permet d'augmenter cette dernière lorsque l'on passe de 3 à 6 passages. En effet, plus d'encre la quantité d'encre déposée est élevée, plus la valeur de DO augmente. Par conséquent, l'effet du substrat affecte moins la mesure de la DO.

- L'augmentation de la concentration de l'encre entre 0,5 et 0,8% fait augmenter la DO dans une moindre mesure, ensuite, les valeurs de la DO atteignent une asymptote (environ 2,5) dont la valeur est différente de celle de l'encre (DO= 2,9).

Pour les deux autres types de GDLs, F1x6 et F10, la variation de DO en fonction de la concentration de l'encre est présentée dans les Figures 89 et 90 respectivement.



**Figure 88 :** Variation de la D.O en fonction des conditions d'impression pour la GDL-F1x6.



**Figure 89:** Variation de la D.O en fonction des conditions d'impression pour la GDL-F10

Dans ces deux cas, il n'est pas possible de mettre en évidence l'impact du nombre de couches déposées sur la valeur de la DO et encore moins l'effet de la concentration de l'encre en CNTs. Ceci est probablement dû à l'hétérogénéité des substrats exempts de couches microporeuses.

La mesure de la DO est une méthode qui semble intéressante pour évaluer rapidement la qualité de recouvrement de la surface de la GDL par l'encre.

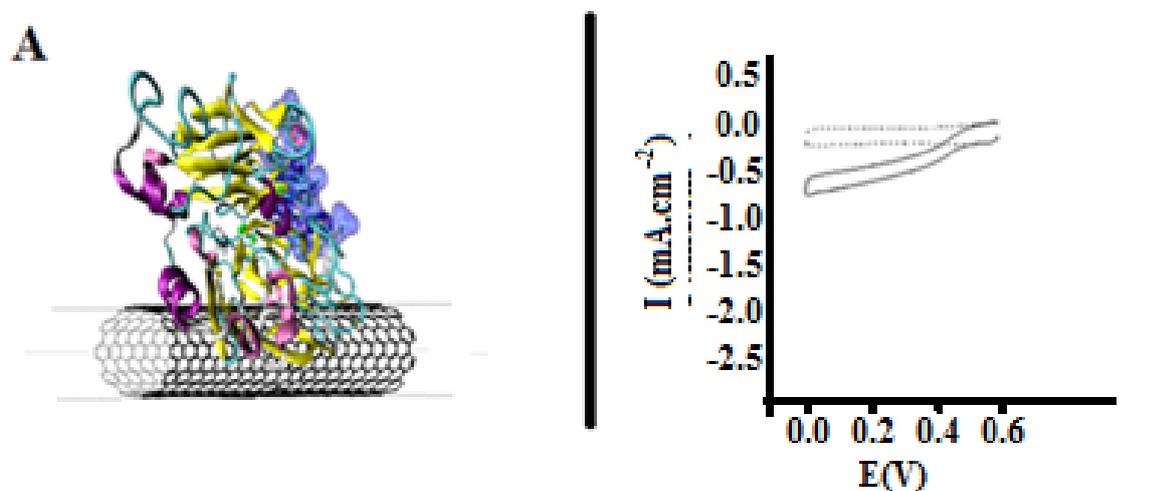
#### IV. Caractérisation électrochimique de la biocathode enzymatique

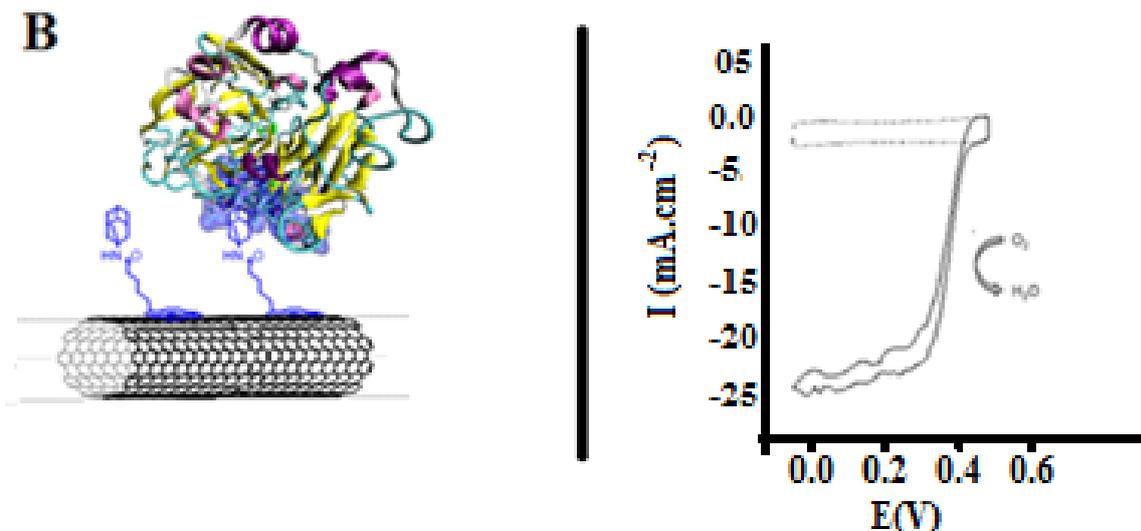
La dernière étape de ce chapitre est la caractérisation électrochimique qui est un moyen pour évaluer la propriété d'usage des électrodes élaborées.

Dans cette étude, une technique d'immobilisation de la laccase a été développée par un autre partenaire du projet : l'équipe de DCM (Département de chimie moléculaire). Il s'agit d'une fonctionnalisation non-covalente des CNTs par un groupement hydrophobe : le pyrène-adamantane [268]. Ces groupes interagissent par des interactions supramoléculaires avec la poche hydrophobe de la laccase, ce qui conduit à l'orientation et l'immobilisation de cette dernière sur la surface de l'électrode. La laccase fonctionne comme étant un électrocatalyseur sur des électrodes de carbone et s'adsorbent en s'orientant dans une configuration qui permet le transfert direct d'électrons (DET) à partir de l'électrode sur un site de type T1 de Cu. Le transfert d'électrons interne ultérieur transporte l'électron à un type mixte 2/3 de type cluster de tri-cuivre où l'oxygène est activé et réduit. La partie pyrène interagit avec les MWCNTs par interaction  $\pi$ , tandis que la partie adamantane interagit avec la poche hydrophobe du centre T1 de la laccase, conduisant à leur orientation et leur immobilisation sur la surface de l'électrode. Ainsi, les électrodes ont été préparées en plusieurs étapes, comme décrit dans le chapitre II.

Le mécanisme d'adsorption de la laccase sur les CNTs fonctionnalisés ainsi que la réponse électrochimique sont présentés dans la figure 90.

Des essais préliminaires ont été démontrés que les CNTs fonctionnalisés donnaient des meilleurs courants catalytiques que ceux atteints par leurs homologues non fonctionnalisés, comme l'illustre la figure 90. Par conséquent, dans la suite de ce travail nous allons nous intéresser qu'à des CNTs fonctionnalisés.



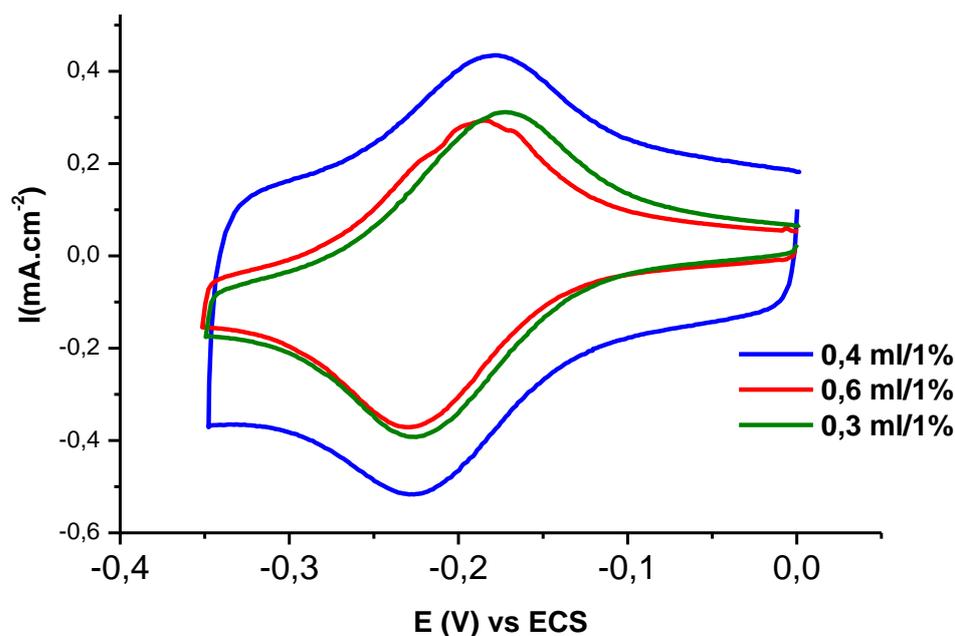


**Figure 90 :** (A) Voltampérogrammes cycliques sous balayage d'oxygène (trait continu) et sous argon (trait discontinue) des électrodes de MWCNTs fonctionnalisées par la laccase pour (A) MWCNT/Lac et (B) MWCNT/pyrène-adamantane/Lac ; effectués par 10 balayages entre 0 et 0,7 V ( $v = 100\text{mV s}^{-1}$ , sous  $\text{O}_2$  et sous argon,  $\text{pH} = 5$ , tampon PBS,  $25^\circ\text{C}$ )

Dans ce qui suit, une étude électrochimique d'électrodes élaborées par les différentes techniques d'impression sera détaillée, dans le but d'évaluer leurs aptitudes à produire des électrodes pour des biopiles enzymatiques.

#### IV.1 Caractérisation électrochimiques des électrodes élaborées par filtration

Parmi les électrodes élaborées par filtrations, certaines avaient une adhésion suffisante pour pouvoir être caractérisées électrochimiquement, comme présenté dans la figure 91.

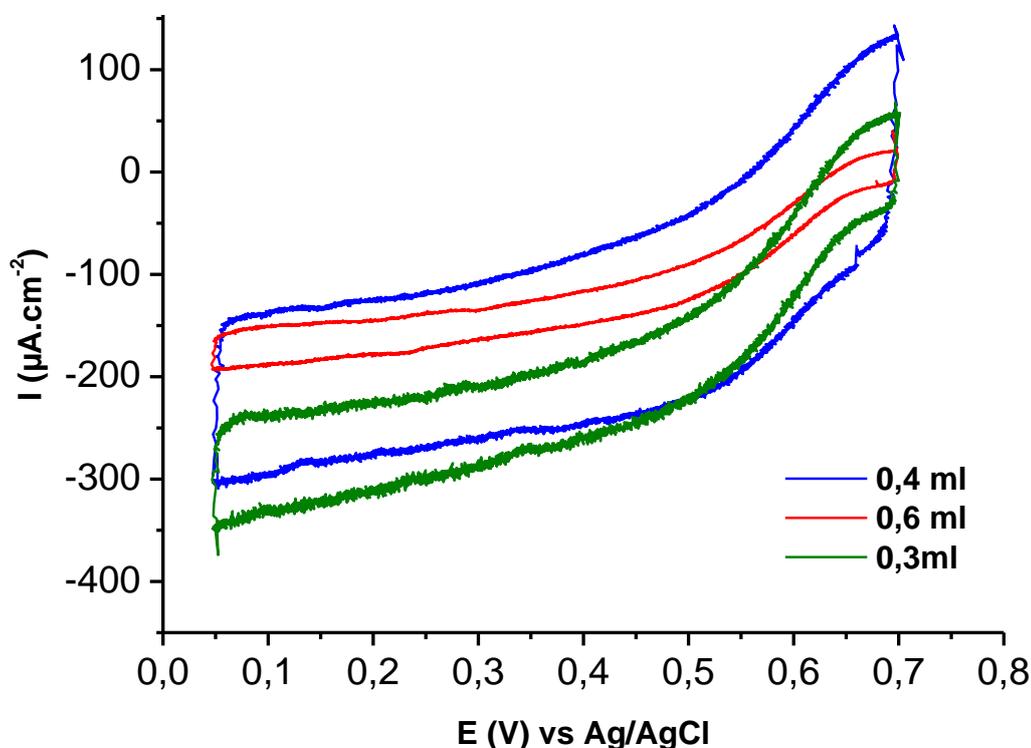


**Figure 91 :** Voltammétrie cyclique d'électrodes élaborées par filtration dans  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{CL}_3]$   $c = 1\text{mM}$  sous argon à  $\text{pH} = 5$

Un test de référence a été réalisé sur une GDL brute et a montré la présence d'un pic réversible mais l'absence totale d'un courant capacitif. Les voltampérogrammes des électrodes élaborées par dépôt de CNTs par filtration présentent des pics réversibles relatifs à l'oxydation nanoélectronique du ruthénium (Ru(II) en Ru (III)). Ce système redox est accompagné par l'apparition d'un courant capacitif plus important à 0,4 mL, indiquant que dans ce cas plus de nanotubes sont présents, et par conséquent plus de surface active est disponible.

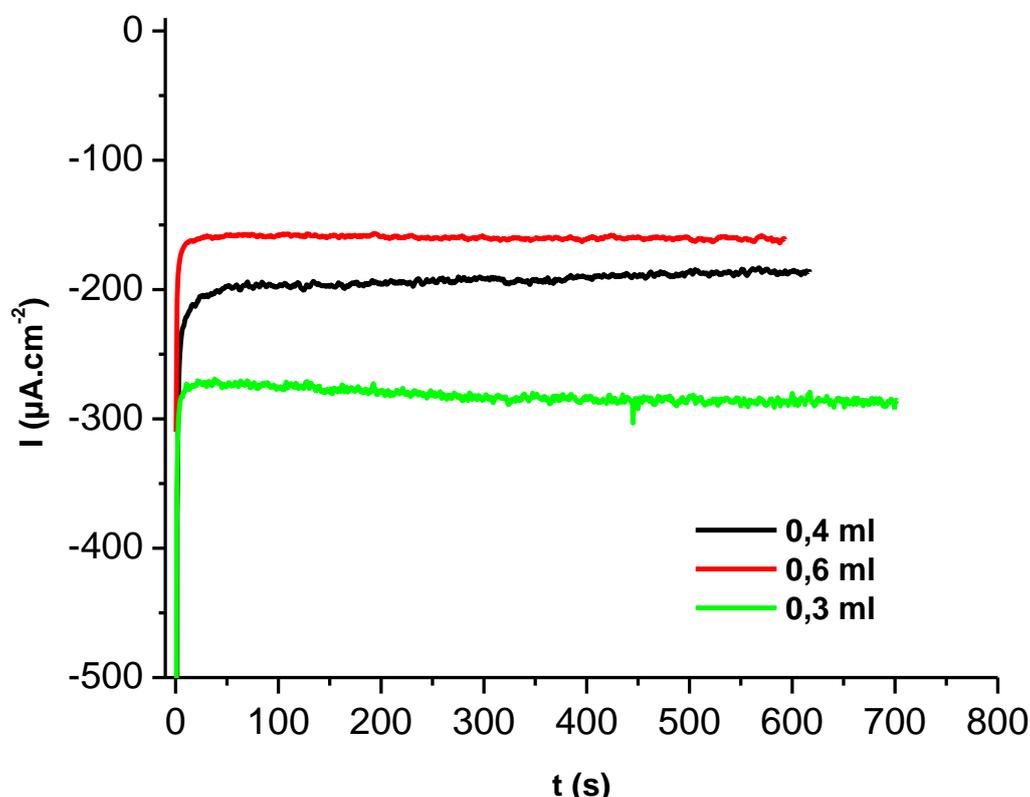
Après l'étape d'incubation en présence de l'enzyme, les biocathodes obtenues après immobilisation de cette dernière ont été étudiées par voltampérométrie cyclique sous oxygène. La figure 92 montre la réponse bioélectrocatalytique des différentes bioélectrodes à la réduction de l'oxygène. Ces trois électrodes présentent une vague de réduction bioélectrocatalytique irréversible qui démarre à un potentiel très proche de celui du centre T1 de la laccase (0,6 V). Cette catalyse est due à la présence de la laccase (catalyseur) immobilisée sur les différentes électrodes.

Ces bioélectrodes présentent des densités de courant différentes. L'électrode élaborée avec 0,3 mL d'une suspension de 1% présente une densité maximale de  $0,35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , supérieure à celles des autres électrodes préparées par filtration de 0,6 et 0,4 mL de la même suspension, qui présentent que des valeurs de l'ordre de 0,3 et  $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivement.



**Figure 92 :** Voltammétrie cyclique (CV) d'électrodes MWCNTs/pyrène-adamantane/laccase élaborées par filtration sous  $\text{O}_2$ . (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2mM  $\text{NaClO}_4$ .  $V = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Enfin, l'étude de la réponse chrono-ampérométrique de l'électrode enzymatique à l'oxygène a été réalisée dans une solution de PBS à pH 5. Les bioélectrodes sont maintenues au potentiel de 0,247 V vs Ag/AgCl. Des courants de réduction sont alors enregistrés (figure 93).



**Figure 93** : Chronoampérométrie (CA) sous  $\text{O}_2$  de différentes électrodes élaborées par filtration modifiée avec la laccase de façon non-covalente. (La mesure est effectuée dans une solution tampon phosphate à 0,247 V vs Ag/AgCl)

La chronoampérométrie confirme les résultats trouvés par voltampérométrie cyclique et l'intensité de courant la plus élevée est obtenue avec l'électrode élaborée avec 0,3 mL d'une encre à 1%. Plusieurs paramètres peuvent expliquer les phénomènes observés :

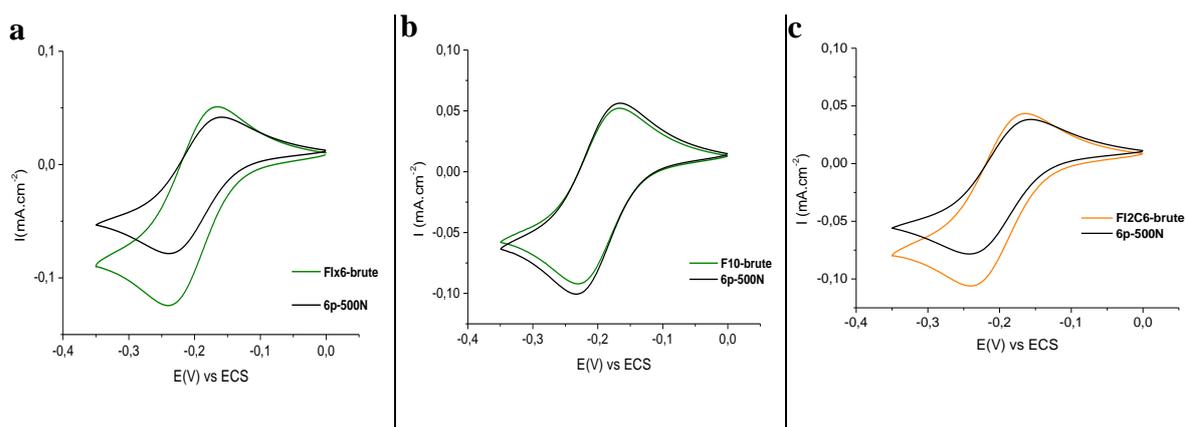
- L'impossibilité d'évaluer la quantité de laccase immobilisée sur la cathode et par conséquent l'incertitude d'avoir la même quantité présente sur toutes les électrodes.
- La qualité de couches déposées par filtration au cours des tests électrochimiques, notamment, la faible tenue mécanique des électrodes élaborées par filtration ainsi que l'adhésion entre la couche déposée et le substrat. En effet, ces électrodes se craquent dès qu'elles sont plongées dans la solution d'électrolyte.
- L'épaisseur des couches et leur porosité influencent la diffusion à travers l'électrode. En effet, pour optimiser le courant catalytique il faut trouver un compromis entre l'épaisseur de la couche et la diffusion de l'oxygène. La couche déposée doit être

suffisamment épaisse pour avoir une surface active plus importante et immobiliser le plus possible de laccases sur les CNTs tout en restant mince pour ne pas obstruer les macrospores de la GDL. Dans ce contexte, l'électrode élaborée par la filtration de 0,3 mL d'une suspension à 1% semble donner le courant catalytique le plus élevé.

La tenue mécanique sensible de ces électrodes limite l'utilisation de la technique de dépôt par filtration pour préparer des électrodes. En effet la faible affinité entre l'encre et le substrat induit des problèmes d'adhésion des couches et semble être un obstacle à leurs utilisations pour des électrodes enroulables qui exigent une flexibilité et une tenue mécanique adaptée.

### IV.2 Caractérisation électrochimiques des électrodes élaborées par flexographie

Lors de l'impression des GDLs par flexographie, un faible transfert d'encre et une couverture hétérogène a été mis en évidence (III.2 Dépôt de couches actives par flexographie). Néanmoins, des tests électrochimiques ont été réalisés sur ces GDLs avant d'immobiliser les enzymes. D'après la figure 94, pour les trois types de GDLs aucun courant capacitif n'est constaté, indiquant ainsi que la surface électroactive ne change pas par rapport à la GDL brute. Ceci témoigne de l'absence d'un réseau continu de CNTs sur la surface des GDLs, dû à une quantité suffisante des éléments conducteurs. Ce comportement confirme que la technique d'impression par flexographie ne semble pas adaptée pour être utilisée avec cette combinaison d'encre et de substrat en vue d'élaborer des biocathodes enzymatique.

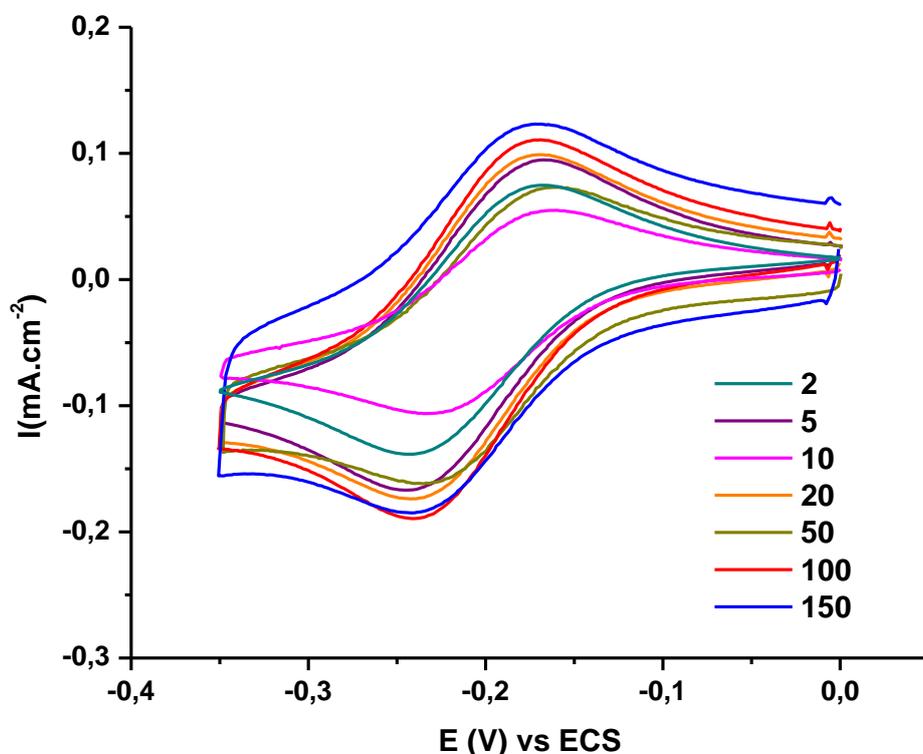


**Figure 94 :** Voltampérométrie cyclique d'électrodes élaborées par flexographie dans  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{CL}_3]$  sous argon à pH= 5, 6 passages à 500N (a) GDL-FI2C6 (b) GDL-FIx6 et (c) GDL-FI10

### IV.3 Caractérisation électrochimiques des électrodes élaborées par spray

Des électrodes élaborées par spray ont été également soumis à des tests électrochimiques. Les voltampérogrammes de ces électrodes présentent des pics réversibles

relatifs à l'oxydation du ruthénium (Ru(II) en Ru (III)) (figure 95). Ce système redox à un électron est accompagné par des courants capacitifs de plus en plus élevés qui témoignent de la haute surface spécifique des CNTs.

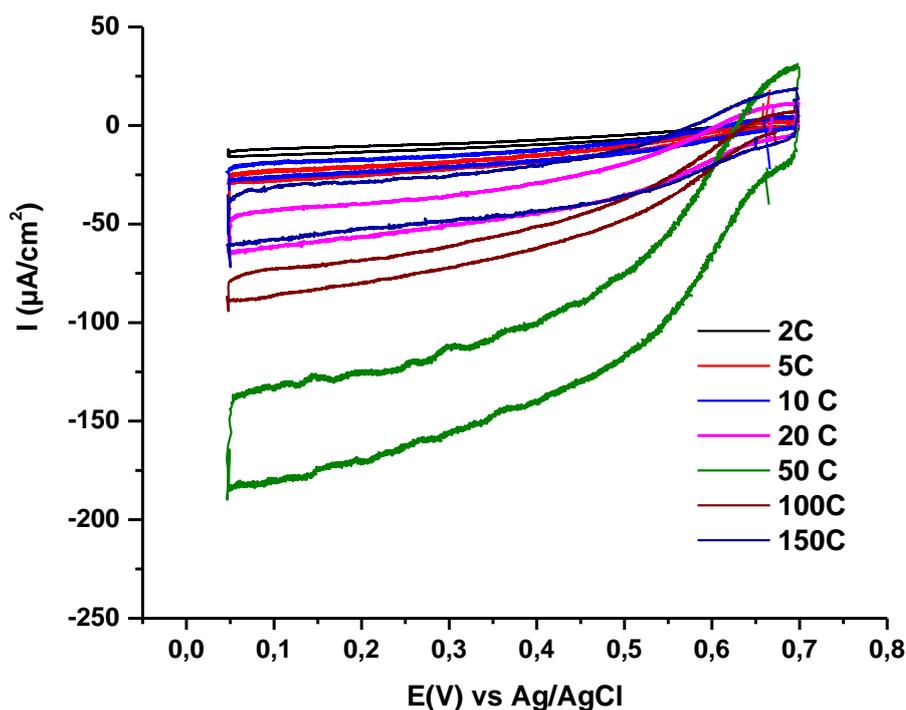


**Figure 95 :** Voltampérométries cycliques d'électrodes élaborées par spray avec une suspension à 0,6 % en CNTs, en fonction du nombre de couches dans  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{CL}_3]$   $c= 1$  mM, sous argon à  $\text{pH}= 5$

Plusieurs dépôts par spray ont été réalisés et deux paramètres ont été pris en compte lors de l'étude électrochimique : la concentration de l'encre en CNTs (0,5, 0,6, 0,8 et 1 % en masse) et le nombre de couches.

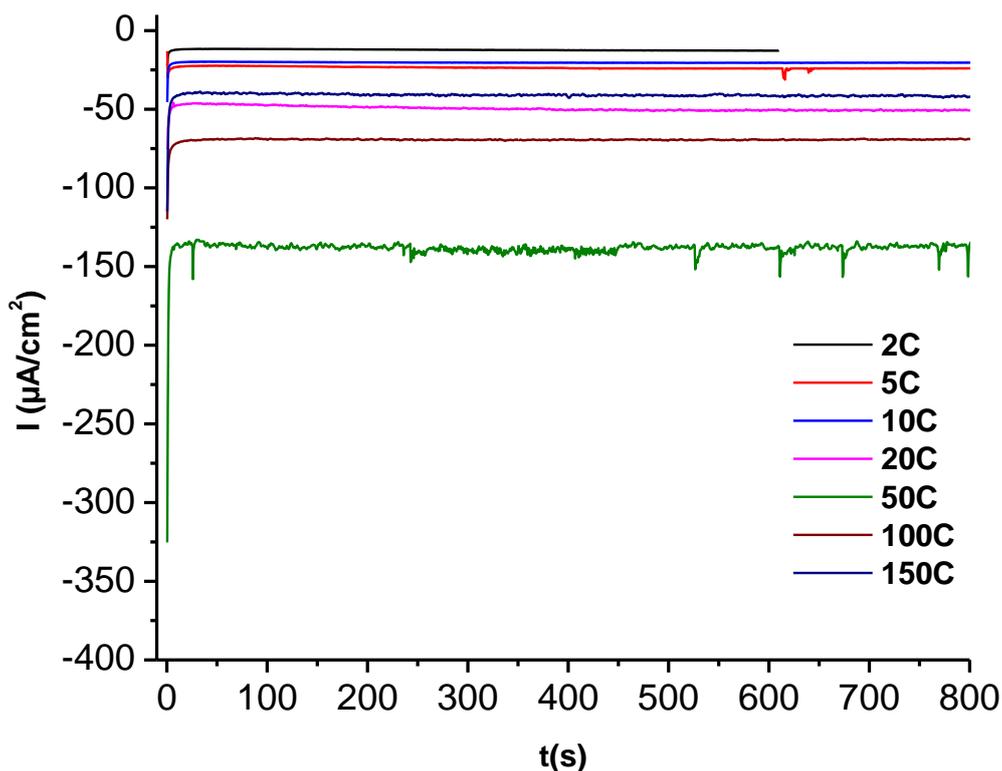
L'étude a commencé par une suspension de 0,6%, et le nombre de couches déposées a été varié de 2 à 150. Une fois la laccase immobilisée, ces biocathodes ont été étudiées par voltampérométrie cyclique sous oxygène.

La figure 96 montre la réponse des différentes bioélectrodes en vue de la réduction de l'oxygène bioélectrocatalytique. Elles présentent toutes une vague de réduction avec un potentiel d'apparition moyen de 0,6 V, ce qui est proche du potentiel d'oxydo-réduction de la laccase de centre T1 du cuivre. Le recours à l'immobilisation de la laccase permet d'avoir des densités de courant maximales, atteignant  $180 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour un dépôt de 50 couches. En outre, cette électrode présente le courant capacitif le plus important par rapport à celles produites avec 100 et 150 couches.



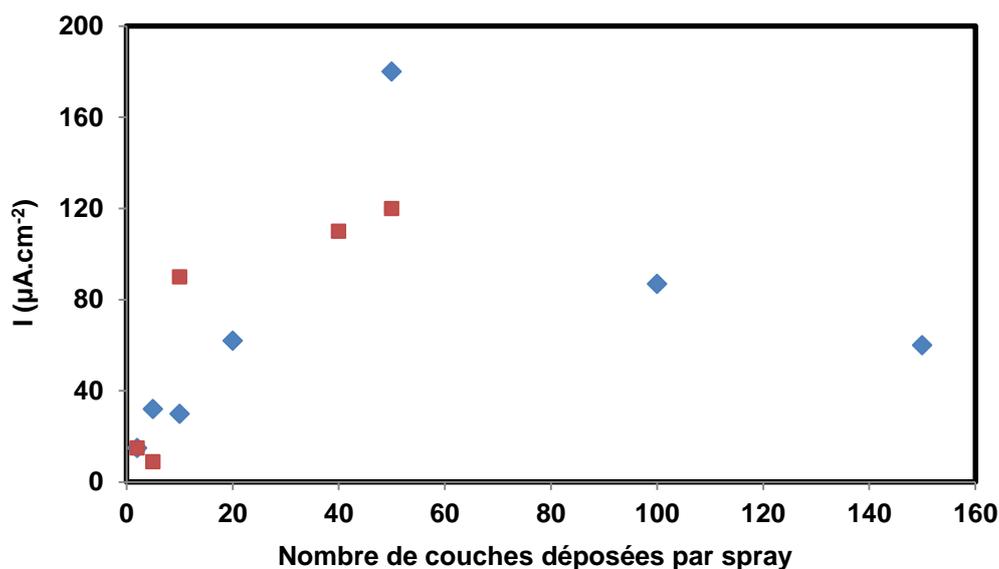
**Figure 96** : Voltampérométrie cyclique (CV) de la laccase immobilisée de façon non-covalente sur différentes électrodes élaborées par spray ([CNTs]=0,6 %) sous  $O_2$ . (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2 mM  $NaClO_4$ .  $V = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Pour mieux comprendre l'effet du nombre de couches déposées sur l'action biocatalytique de l'enzyme, des mesures de chronoampérométrie ont été faites pour les différentes électrodes. D'après la figure 97, l'évolution de l'intensité de courant en fonction du nombre de couches déposées n'est pas linéaire. A 50 couches de CNTs à 0,6 %, on obtient le courant le plus élevé,  $130 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Au-delà de cette valeur, le courant délivré baisse. Au début, et avec des dépôts allant jusqu'à dix couches, l'évolution de la densité de courant n'est pas linéaire. Ceci peut être expliqué par la faible épaisseur des couches et leur sensibilité aux contraintes de mise en œuvre pour les mesures. Les courants obtenus sont proches et ne dépassent pas les  $25 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ensuite, entre 20 et 50 couches, des couches plus épaisses sont obtenues et par conséquent plus de surface active est disponible pour immobiliser plus d'enzymes. Ainsi, des courants plus importants sont obtenus. Au-delà de 50 couches, le courant obtenu bien qu'important, il est plus faible pour un dépôt de 100 et de 150 couches.



**Figure 97** : Chronoampérométrie (CA) sous O<sub>2</sub> de différentes électrodes élaborées par spray modifiée avec la laccase de façon non-covalente. (La mesure est effectuée dans une solution tampon phosphate à 0,2 V *vs* ECS)

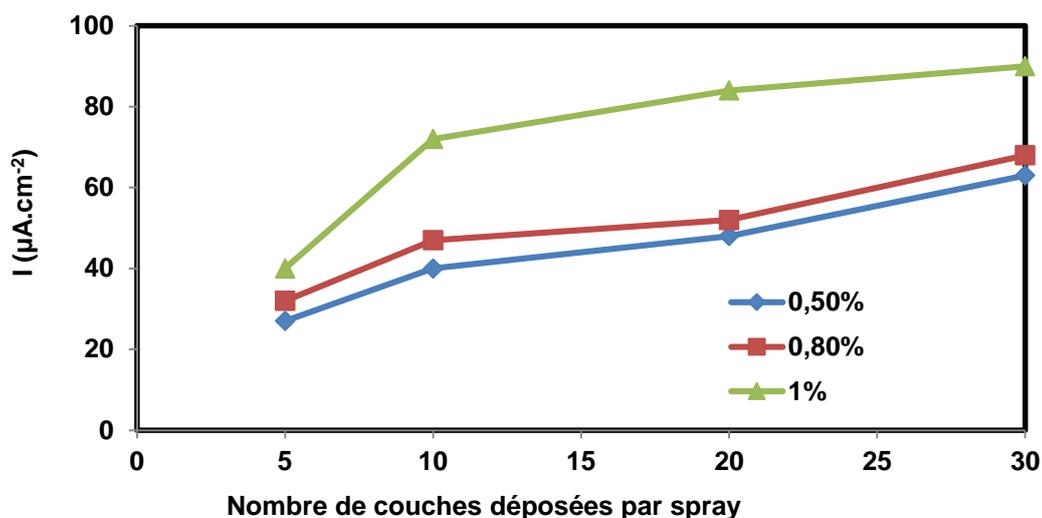
La figure 98 présente le nombre de couches déposées, par spray d'une encre à 0,6% en CNTs, en fonction des densités de courant obtenues. On constate que la même tendance est observée et que la valeur de courant obtenue plafonne vers les 50 couches.



**Figure 98** : Réponse chronoampérométrique de MWCNT / pyrène-adamantane / laccase des électrodes (spray) en fonction du nombre de couches déposées. 15 min de décharge chronoampérométrique effectué à  $E_p = 0,247$  V (*vs* Ag/AgCl) dans 0,1 M de PBS (pH 5,0) sous balayage d'oxygène.

Cette tendance peut être expliquée par le fait qu'au-delà de 50 couches, et malgré une surface active plus importante la diffusion avec des couches plus épaisses est partiellement inhibée. En plus, la présence d'une plus grande quantité de surfactant peut limiter l'activité catalytique de la laccase en se larguant dans la solution d'électrolyte.

Pour vérifier cette hypothèse, il a été décidé de déposer la même quantité de CNTs équivalente à 50 couches à 0,6 % de concentration. Deux autres concentrations ont été testées 0,8 et 1%. La figure 99 montre l'évolution du courant catalytique en fonction du nombre de couches déposées et de la concentration en encre (Annexe 4).



**Figure 99** : Réponse chronoampérométrique de MWCNT / pyrène-adamantane / laccase des électrodes en fonction du nombre de couches déposées pour différentes concentrations

D'après la figure 99, une tendance générale est remarquée : l'évolution du courant catalytique en fonction du nombre de couches déposées et en fonction de la concentration en encre. Une évolution qui n'est pas linéaire en fonction de la concentration. En effet, les courants obtenus avec des concentrations de l'ordre de 0,5 % et 0,8 % sont proches quel que soit le nombre de couches déposées. En revanche, l'évolution entre les deux concentrations 0,5 et 1 % est beaucoup plus claire. A 10 et à 20 couches, les courants obtenus avec 1 % (respectivement 72 et 84 µA), sont presque les doubles de ceux trouvés avec une suspension à 0,5 % (respectivement 40 et 48 µA). Ce comportement est dû à la présence d'une plus grande quantité en CNTs (le double) et donc plus de surface active est disponible. Un courant catalytique maximal de l'ordre de 91 µA.cm<sup>-2</sup> est obtenu avec 30 couches à 1%. Ces tendances peuvent être expliquées par :

- La qualité de la couche déposée : après un dépôt de cinq couches, le film de CNTs est tellement sensible qu'il peut se détacher ou se craqueler entre le moment du dépôt et les tests électrochimiques.
- L'étape de dépôt de la laccase : la connexion de la quantité souhaitée de la laccase est primordiale afin d'éviter son relargage dans le milieu réactionnel et limiter son activité enzymatique.

Egalement, la différence des courants de réduction obtenus entre ces différentes électrodes nous pousse à évoquer les problèmes de reproductibilité pour un même type d'électrode. C'est pourquoi la comparaison des courants obtenus doit se faire avec les moyennes de ces derniers et après avoir réalisés plusieurs tests dans les mêmes conditions.

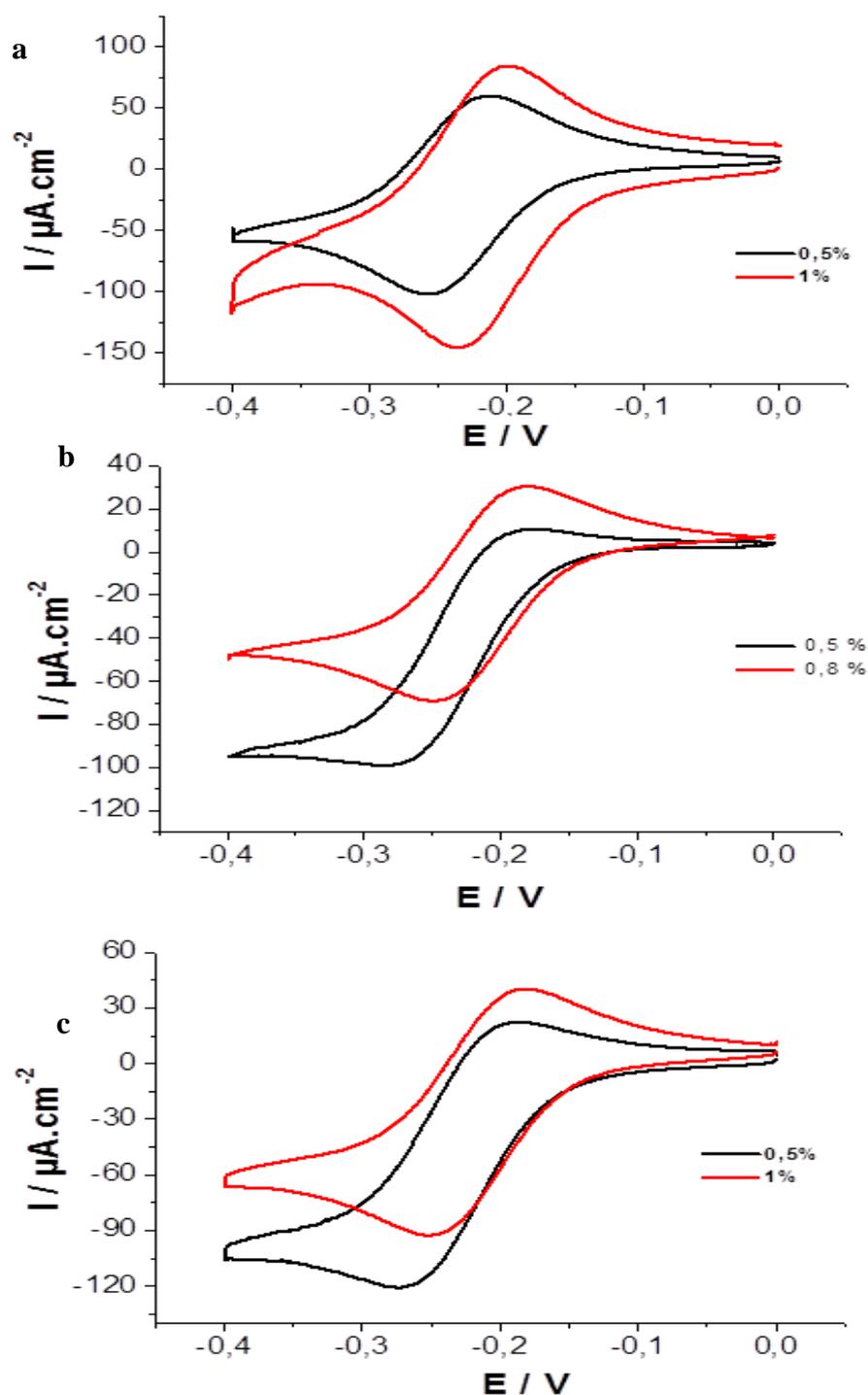
Le dépôt ultrasonique par spray semble être une technique qui permet d'avoir des couches minces, homogènes avec de grandes surfaces actives. L'immobilisation de la laccase est réussie et permet d'avoir des valeurs de courant catalytique prometteuses. L'amélioration de la catalyse ou de la durée de vie de ces biocathodes est envisageable.

#### **VI.4 Caractérisation électrochimiques des électrodes élaborées par héliogravure**

Enfin, les électrodes préparées par héliogravure ont subi aussi une caractérisation électrochimique. Il est nécessaire de souligner ici que la qualité des laccases utilisées dans cette partie n'est pas identique à celle utilisée dans le reste de l'étude (qui n'est plus commercialisées). En effet, ces laccase sont à la fois et ont été purifiées. La figure 100, présente les voltammogrammes de quelques électrodes élaborées par héliogravure.

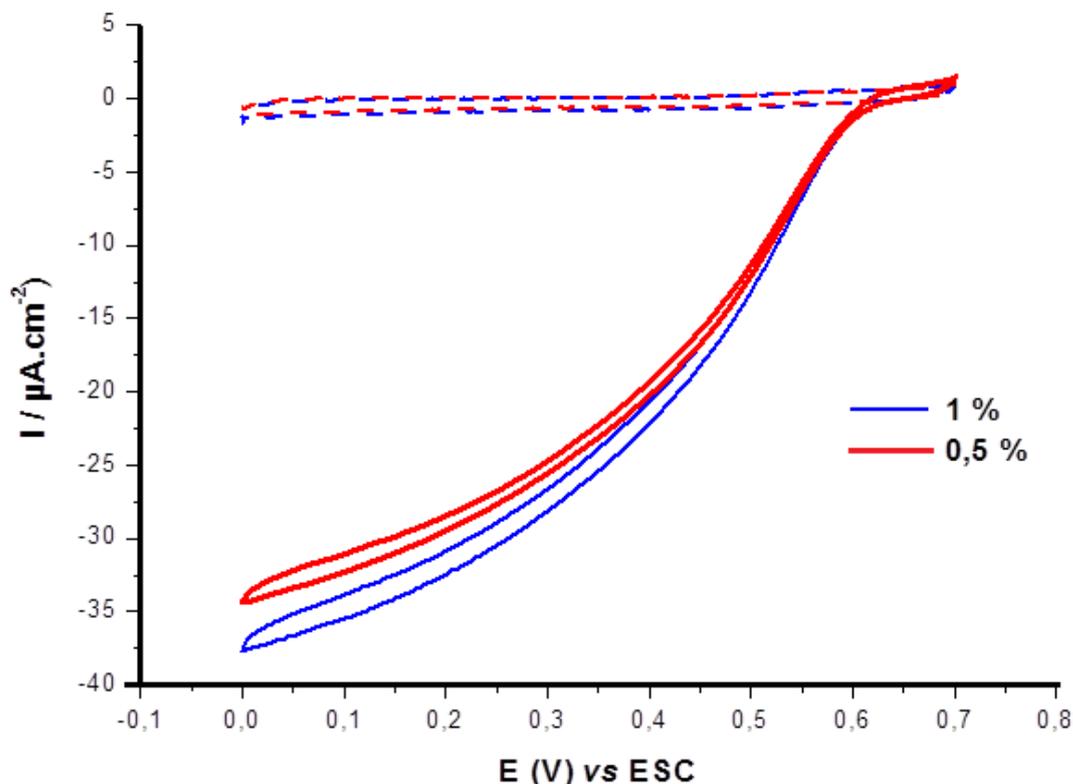
Un système redox réversible à un électron est apparu, mais ce dernier n'est pas accompagné par des courants capacitifs élevés.

Les biocathodes résultantes ont ensuite été étudiées par voltampérométrie cyclique sous oxygène. La figure 101 montre la réponse des différentes bioélectrodes en vue de la réduction de l'oxygène bioélectrocatalytique pour la GDL-FI2C6. Elles présentent toutes une vague de réduction avec un potentiel d'apparition moyen de 0,6 V, proche du potentiel d'oxydo-réduction de la laccase de centre T1 du cuivre. Le recours à l'immobilisation de la laccase permet d'obtenir des densités de courant maximales, atteignant  $37 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Figure 100** : Courbes de Voltaampérométrie cyclique d'électrodes élaborées par héliogravure à six passages (a) GDL-F10 (b) GDL-FI2C6 et (C) GDL-FI $\times$ 6 (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2 mM NaClO<sub>4</sub>)

Les résultats présentés correspondent à des conditions d'impression de 6 couches pour deux concentrations massiques d'encre en CNTs (0,5 et 1 %). Dans les deux cas étudiés, des valeurs de courant catalytiques très proches sont obtenues (entre 2 et 5  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

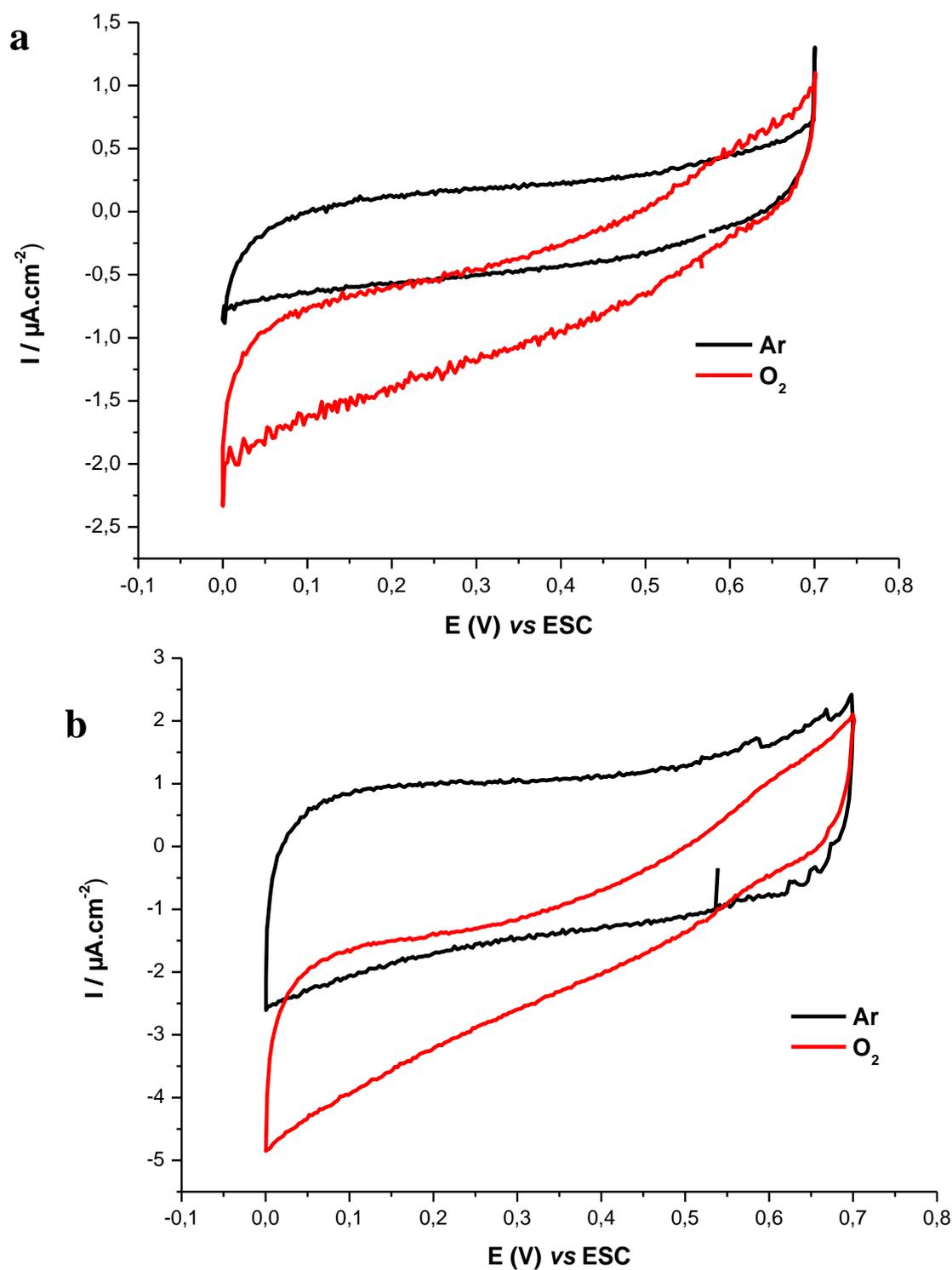


**Figure 101** : Voltampérométrie cyclique (CV) de la laccase immobilisée de façon non-covalente sur différentes électrodes élaborées par impression par héliogravure sur une GDL-FI2C6 (trait continu : sous  $\text{O}_2$ , trait discontinu : sous argon). (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2 mM  $\text{NaClO}_4$ ,  $V = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Des tests électrochimiques ont été réalisés également sur des films imprimés sur des GDLs monocouches. Des mesures de voltammétrie cyclique montrent que des courants catalytiques très faibles sont obtenus (figure 102).

Les courants catalytiques obtenus par héliogravure sont plus faibles que ceux obtenus par spray. Cette différence peut être expliquée par :

- Les défauts de surface observés sur les électrodes élaborées par héliogravure ainsi que l'hétérogénéité d'épaisseur qui pourra créer des réseaux en CNTs discontinus (figure 86).
- La qualité des laccases utilisées et qui ont subi une purification.



**Figure 102 :** Voltampérométrie cyclique (CV) de la laccase immobilisée sur des électrodes élaborées par héliogravure (a) 1%- GDL- FIX6 et (b) 1%- GDL- F10 (La mesure est effectuée dans 50 mM tampon phosphate 0,2 mM  $\text{NaClO}_4$ .  $V = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Néanmoins, cette étude a montré qu'il est possible de concevoir des électrodes avec des grandes surfaces actives par spray et par héliogravure et de pouvoir connecter directement les enzymes.

## V. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'aptitude à imprimer les différentes GDLs été évaluée à travers des mesures de propriétés de texture, physicochimiques de la surface et du volume de la GDL. L'impact de chacune de ces caractéristiques sur l'imprimabilité des GDLs a été détaillé. Le paramètre principal qui limite potentiellement leur imprimabilité est leur fort caractère hydrophobe. L'affinité entre l'encre aqueuse à base de CNTs/Tween 80 et les différents substrats a été évaluée à travers des mesures d'angle de contact apparent ( $> 90^\circ$ ) ; ces résultats ont montré la mauvaise mouillabilité de ces différentes GDLs.

Différentes techniques ont été testées pour fabriquer des couches actives (filtration, flexographie, spray ultrasonique et héliogravure). Les paramètres de dépôt de chacune d'elles ont été optimisés dans le but d'avoir de grandes surfaces actives homogènes et continues. Elles s'agissent toutes de techniques multicouches et qui exigent des encres fluides. Des dépôts spécifiques ont été testés et des observations optiques ont été faites pour évaluer la qualité des couches obtenues. En effet, le spray ultrasonique s'est avéré le procédé le plus adapté au dépôt de couches minces, continues et homogènes.

La fixation des enzymes était la dernière étape de ce travail. Une fonctionnalisation non covalente de nanotubes avec un groupement hydrophobe (pyrène-adamantane) a été réalisée. Le tableau suivant résume les résultats des tests de dépôts réalisés avec les différentes techniques

Technique	Avantages	Inconvénients	Epaisseur déposées ( $\mu\text{m}$ )	Courant catalytique $\mu\text{A.cm}^{-2}$
Filtration	- Forts courants catalytiques	- Tenues mécaniques des films	5 - 22	300
Flexographie	-	- Transfert d'encre faible - Couches non homogènes	-	-
Héliogravure	- Couches homogènes, fines et flexibles	Hétérogénéité d'épaisseurs Défauts de surface	< 20	35
Spray ultrasonique	Couches homogènes, fines et flexibles - Faible quantité d'encre utilisée	-	1,2 - 8	140

**Tableau 23** : Résultats des tests de dépôts avec les différentes techniques

Les couches élaborées par filtration ont donné les meilleures performances ( $350 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) par rapport aux celles par spray ( $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et l'héliogravure ( $37 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). En revanche, le spray reste la technique qui délivre un fort courant catalytique avec bonne tenue mécanique et une excellente flexibilité.



## Conclusion générale

Cette étude a porté sur la conception de biocathodes flexibles pour biopile enzymatique dans le cadre du projet IBFC. L'approche adoptée a consisté en l'impression de suspensions à base de NTCs sur un substrat flexible à l'aide de différentes techniques de dépôt.

Le premier chapitre des résultats (Ch. III) était consacré à l'étude de la dispersion des nanotubes de carbone et de leur comportement rhéologique. Les deux surfactants testés, le Tween 80 et le SDS, ont montré un fort pouvoir dispersant. Les ratios en NTCs/surfactants ont été optimisés : le rapport MWCNTs/SDS optimal était de 1:2 en masse et celui des MWCNTs/Tween 80 était de 4:3 en masse. Ces résultats prouvent que le Tween 80 a le pouvoir dispersant le plus important. L'étude de la dispersion à des concentrations élevées en MWCNTs a montré qu'il est nécessaire de fournir une quantité d'énergie de l'ordre de  $147 \pm 3$  kJ est par gramme de nanotubes. La concentration maximale de MWCNTs pour que ceux-ci soient dispersés de façon homogène est d'environ 1,3% en masse.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude rhéologique a été réalisée avec les deux surfactants. Toutes les suspensions de NTCs ont montré un comportement non-newtonien avec une tendance de fluide rhéofluidifiant. Les mesures de viscosité pour des rapports NTCs/surfactant différents ont confirmé les rapports optimaux obtenus au cours de l'étude de la dispersion. En effet, les valeurs de viscosité les plus faibles commencent à partir d'un rapport 1:2 et 4:3 pour des suspensions NTCs : SDS et NTCs : T80 respectivement. Enfin, l'influence de la durée du traitement aux ultrasons a été étudiée et appuyée par des investigations microscopiques qui ont montré l'effet néfaste d'un long traitement sur la forme des NTCs.

Dans la dernière partie de ce chapitre, une étude de la cinétique enzymatique de la laccase en présence des deux surfactants a été réalisée. Des mesures par UV-vis ont montré que Le Tween 80 préserve mieux l'activité enzymatique de la laccase, alors que le SDS l'inhibe fortement en raison de la présence des groupements disulfures. Par conséquent, le Tween 80 avec son fort pouvoir dispersant et étant plus adapté de point de vue enzymatique que le SDS, c'est le surfactant qui a été utilisé pour la suite des travaux de thèse.

Dans le dernier chapitre de ce travail, la première partie était dédiée à la caractérisation du substrat, les feuilles de carbone. Une étude approfondie a été réalisée pour finalement confirmer que le caractère hydrophobe de ces GDLs limite leur imprimabilité.

Ensuite, différentes techniques d'impression et d'enduction ont été testées pour déposer des couches d'encre fines, homogènes et conductrices. La formulation adéquate ainsi que les paramètres de dépôt de chacune d'entre elles ont été optimisés. Les films élaborés par filtration

ont montré un problème de tenue mécanique et d'adhésion au substrat. Une couverture de surface hétérogène des feuilles de carbone a été obtenue par flexographie, due à un manque de transfert d'encre malgré une impression en multicouches. Enfin, le spray et l'héliogravure ont montré qu'il est possible de concevoir des couches homogènes, fines et continues. Ces deux techniques exigent un dépôt en multicouches pour une couverture totale de la surface. Des investigations par microscopie MEBs et FEGs nous ont permis de vérifier la qualité des films réalisés et d'estimer leurs épaisseurs. Pour le spray, l'épaisseur varie entre  $1,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$  pour 20 couches à 0,5 % et  $7,2 \pm 1,5 \mu\text{m}$  pour 100 couches à 1% en masse. En revanche, les couches imprimées par héliogravure sont plus épaisses et hétérogènes. Avec une suspension à 1% par exemple, les épaisseurs pour 6 couches sont comprises entre 6 et 12  $\mu\text{m}$ .

Enfin, les performances électrochimiques de ces couches ont été évaluées après une immobilisation non-covalente de la laccase sur les NTCs avec des groupes hydrophobes de pyrène-adamantane. Grâce à cette stratégie, des propriétés bio-électrocatalytiques efficaces et une bonne stabilité de la biocathode ont été atteintes. Pour les films élaborés par filtration et malgré leur tenue mécanique médiocre, des densités de courant intéressantes ont été obtenues. Par exemple, l'électrode élaborée avec la filtration de 0,4 mL d'une suspension de 1% présente une densité de courant maximale de  $350 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Les électrodes conçues par spray délivrent une densité de courant élevée et avec une activité catalytique stable ( $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Ceci prouve que le dépôt par spray est une alternative prometteuse pour concevoir des couches actives à grande surface pour toutes applications en électronique imprimée. Ces réponses catalytiques peuvent être améliorées en travaillant avec des enzymes fonctionnelles à pH physiologiques qui soient moins sensibles à la dénaturation, comme par exemple la bilirubine oxydase.

Grâce à l'approche développée, nous avons prouvé qu'il est possible de concevoir des électrodes flexibles pour des biopiles enzymatiques à l'aide de techniques d'impression. Les protocoles mis en place sont rapides et peu coûteux. Des pistes restent néanmoins à explorer pour améliorer la performance des électrodes, telles que la modification chimique des NTCs qu'on peut disperser sans avoir recours aux surfactants (qui tendent à inhiber l'activité catalytique) et qui permettent une immobilisation directe des enzymes.

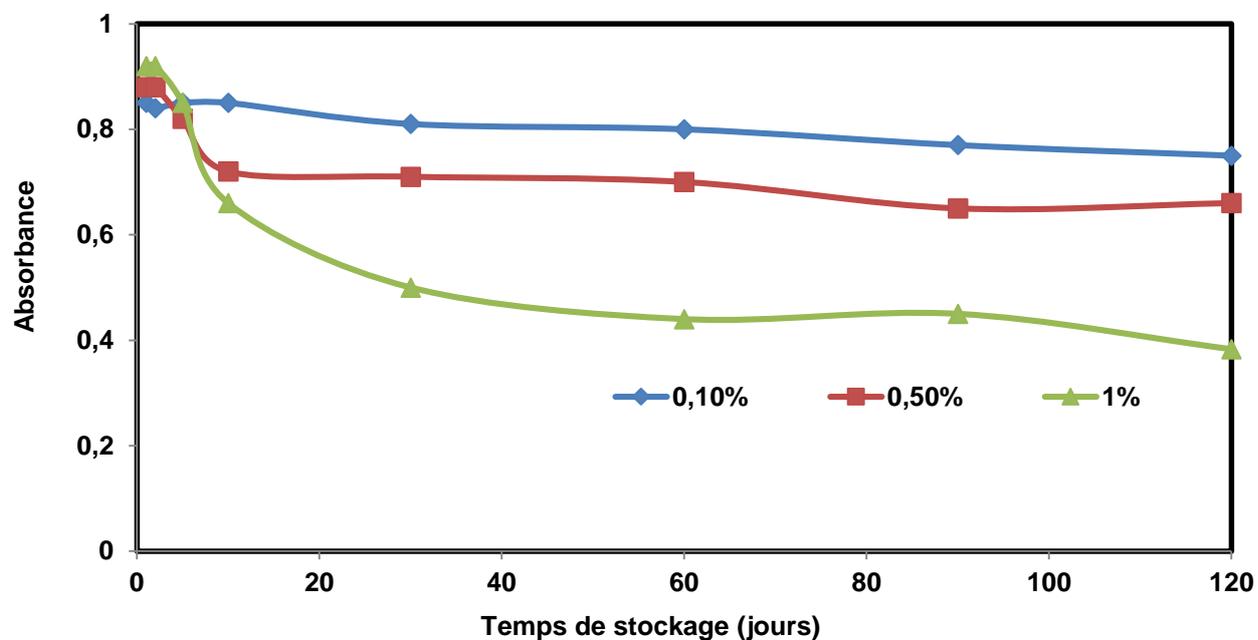
La fixation de glucose-oxydase sur un substrat fin pour la partie anode reste encore un défi à relever par les électrochimistes, vue la complexité de l'immobilisation directe de cette enzyme. Dès lors que cet obstacle sera surmonté, il sera aisé de transposer l'approche développée pour la cathode à la conception d'anodes flexibles.

Enfin, les réponses catalytiques obtenues avec cette nouvelle électrode sont prometteuses, et l'assemblage de la pile complète et la réalisation des tests in vivo seront les prochaines étapes à accomplir.



## Annexes

### Annexe 1 : Mesures spectroscopiques par UV-vis



**Figure 103 :** Evolution de l'absorbance d'une dispersion de CNTs/SDS à différentes concentrations en fonction du temps de stockage. Le rapport en poids de SDS par rapport aux MWCNTs en suspension est de 1:2

## Annexe 2 : Mesures de viscosité

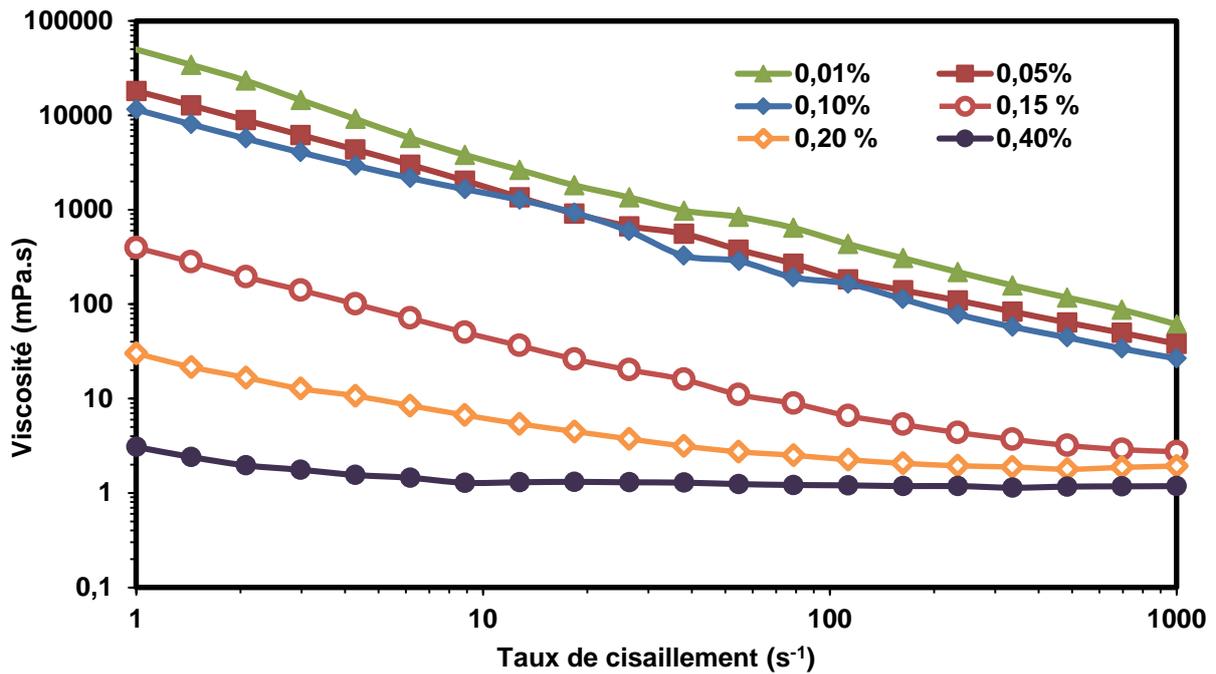


Figure 104 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de 0,1 % de MWCNTs en présence de SDS, à différentes concentrations et à 25°C.

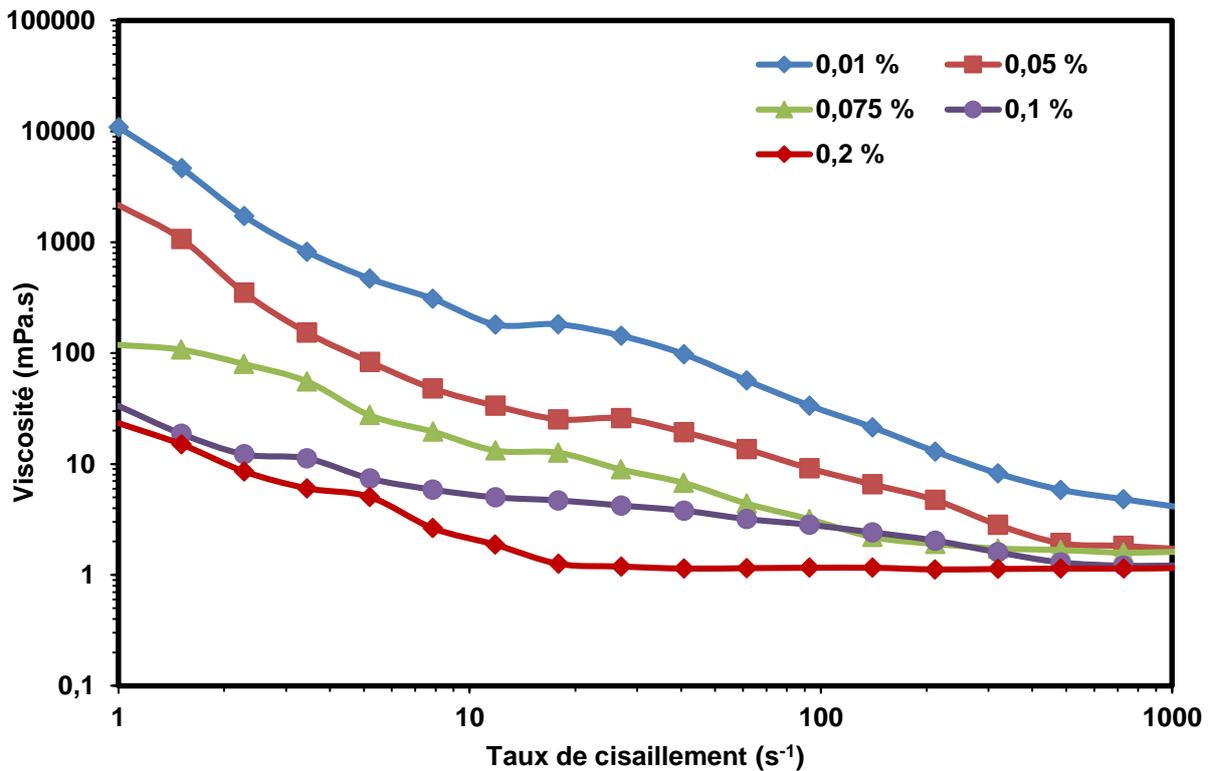


Figure 105 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de 0,1 % de MWCNTs en présence de T80, à différentes concentrations et à 25°C.

### Annexe 3 : Modèles rhéologiques pour des fluides non-newtoniens

Le comportement rhéologique des solutions et suspensions dépend largement de leur concentration et de la nature de la matière qui les constitue. Il peut varier d'un comportement Newtonien à un comportement plus complexe.

Une solution ou une suspension est dite diluée si les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'on puisse négliger les interactions entre elles. Ces particules suivent un mouvement indépendant décrit théoriquement par Einstein [269].

La viscosité est la grandeur la plus couramment utilisée pour décrire le comportement d'un fluide. C'est une propriété intrinsèque du matériau [243]. Le fluide est placé entre deux plans parallèles d'aire  $S$ . Une force  $\vec{F}$  est exercée sur le plan supérieur.

- La contrainte tangentielle de cisaillement est  $\tau = \frac{F}{S}$
- Le gradient de vitesse est donné par  $\dot{\gamma} = \frac{v}{e}$

Ces deux paramètres sont liés par:  $\tau = \eta\dot{\gamma}$ , avec  $\eta(\text{Pa}\cdot\text{s})$  est la viscosité de cisaillement.

- Fluide newtonien : la viscosité dynamique « $\eta$ » est indépendante de la contrainte appliquée et de la durée de cisaillement
- Fluide non-newtonien : la viscosité n'est plus indépendante du taux de cisaillement.

Un fluide complexe peut avoir un comportement dit rhéofluidifiant (la viscosité diminue quand le cisaillement auquel est soumis le fluide croît) ou un comportement opposé, le rhéoépaississement (viscosité augmente lorsque la contrainte de cisaillement augmente).

**Seuil d'écoulement :** La contrainte appliquée doit dépasser une valeur critique  $\tau_0$ , appelée contrainte seuil pour que l'écoulement commence à se produire.

**Modèles rhéologiques :** Différents modèles décrivent les comportements rhéologiques des fluides complexes à l'aide des fonctions  $\tau(\dot{\gamma})$  ou  $\dot{\gamma}(\tau)$  permettant de définir la viscosité non Newtonienne sous la forme:

$$\eta(\tau) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}(\tau)} \quad \text{ou} \quad \eta(\dot{\gamma}) = \frac{\dot{\gamma}}{\tau(\dot{\gamma})}$$

Les modèles les plus couramment utilisés sont :

#### ✦ Modèles sans contrainte seuil

Oswald-de-Waele (1925) [251]: c'est une loi de puissance, décrite par les

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

$K$  est une constante appelée l'indice de consistance ; et  $n$  représente l'indice d'écoulement

Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Lorsque :

$n < 1$  ; fluide rhéofluidifiant,  $\eta$  décroît quand  $\dot{\gamma}$  croît.

$n > 1$  ; fluide rhéoépaississant,  $\eta$  croît  $\dot{\gamma}$ .

Pour  $n=1$ , on retrouve le fluide Newtonien.

Modèle de Cross (1965) [270] : Ce modèle tient compte des limites du comportement rhéologique :

- Faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par «  $\eta_0$  » (Pa.s).
- Cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelée viscosité à cisaillement infini désignée par «  $\eta_\infty$  » (Pa.s).

Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n}$$

Où  $\lambda$  et  $n$  sont des constantes ;  $\lambda$  est un temps caractéristique de relaxation.  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

#### ★ Modèles avec contrainte seuil

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil ( $\tau_0$ ). Au-delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

Modèle de Herschel-Bulkley (1926): il est décrit par la loi:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$$

Où  $k$  est la consistance du fluide et  $n$  l'indice d'écoulement. Avec :

$n < 1$  le fluide est rhéofluidifiant

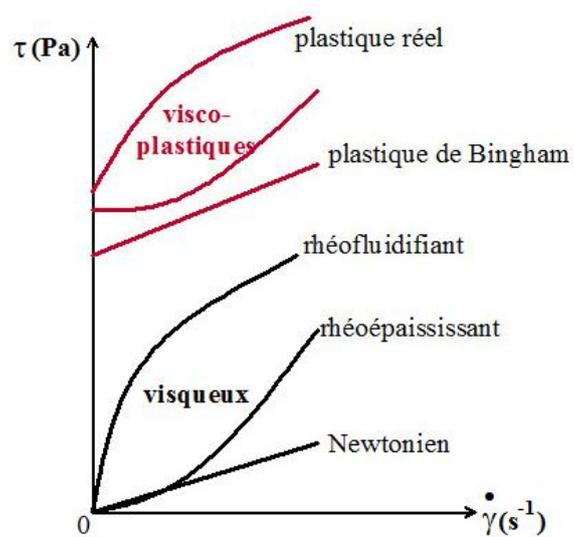
$n > 1$  le fluide est rhéoépaississant

Modèle de Bingham (1922): La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le « modèle de Bingham ».

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma}$$

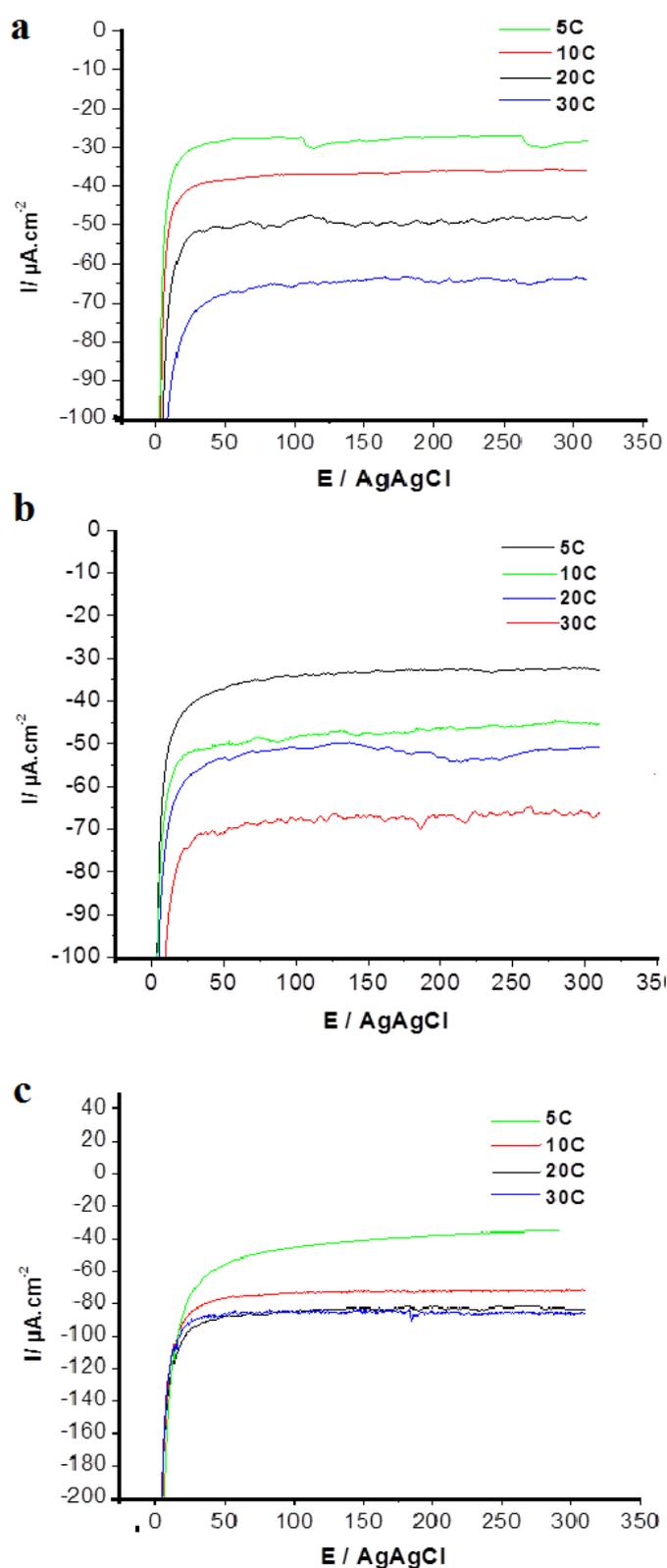
Où  $\eta_{pl}$  est la viscosité plastique.

La figure 4 représente les rhéogrammes (courbes  $\tau$  en fonction  $\dot{\gamma}$ ) pour les différents comportements usuels décrits ci-dessus.



**Figure 106** : Lois de comportement rhéologique usuelles [271]

## Annexe 3 : Tests électrochimiques



**Figure 107** : Chronoampérométrie (CA) sous  $O_2$  de différentes électrodes élaborées par spray modifiée avec la laccase de façon non-covalente à différentes concentrations en CNTs (a) 0,5 % (b) 0,8 % et (c) 1% (La mesure est effectuée dans une solution tampon phosphate à 0,2 V vs ECS)

## Références Bibliographiques

- [1] P. Cinquin, C. Gondran, F. Giroud, S. Mazabrard, A. Pellissier, F. Boucher, J.-P. Alcaraz, K. Gorgy, F. Lenouvel, S. Mathé, P. Porcu, et S. Cosnier, « A Glucose BioFuel Cell Implanted in Rats », *PLoS ONE*, vol. 5, n° 5, p. e10476, mai 2010.
- [2] A. Zebda, C. Gondran, A. Le Goff, M. Holzinger, P. Cinquin, et S. Cosnier, « Mediatorless high-power glucose biofuel cells based on compressed carbon nanotube-enzyme electrodes », *Nat. Commun.*, vol. 2, p. 370, juin 2011.
- [3] E. Katz, A. N. Shipway, et I. Willner, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger., vol. 4. London, UK, 2003.
- [4] M. Rasmussen, S. Abdellaoui, et S. D. Minter, « Enzymatic biofuel cells: 30 years of critical advancements », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 76, p. 91–102, févr. 2016.
- [5] M. C. Potter, « Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B Contain. Pap. Biol. Character*, vol. 84, n° 571, p. 260–276, 1911.
- [6] S. D. Minter, B. Y. Liaw, et M. J. Cooney, « Enzyme-based biofuel cells », *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 18, n° 3, p. 228-234, juin 2007.
- [7] J. N. Roy, H. R. Luckarift, S. R. Sizemore, K. E. Farrington, C. Lau, G. R. Johnson, et P. Atanassov, « Microbial-enzymatic-hybrid biological fuel cell with optimized growth conditions for *Shewanella oneidensis* DSP-10 », *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 53, n° 2, p. 123-127, juill. 2013.
- [8] J. W. Lee, « Microbial biofuel cell with air-breathing cathode for in vivo glucose sensing application », *Anal Methods*, vol. 7, n° 8, 2015.
- [9] T. Brányik, G. Kuncová, J. Páca, et K. Demnerová, « Encapsulation of Microbial Cells into Silica Gel », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, n° 1-3, p. 283-287, janv. 1998.
- [10] B. Min, J. Kim, S. Oh, J. M. Regan, et B. E. Logan, « Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells », *Water Res.*, vol. 39, n° 20, p. 4961-4968, déc. 2005.
- [11] R. L. Arechederra, K. Boehm, et S. D. Minter, « Mitochondrial bioelectrocatalysis for biofuel cell applications », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 28, p. 7268-7273, déc. 2009.
- [12] J. M. Graham et D. Rickwood, *Subcellular Fractionation: A Practical Approach: A Practical Approach*. Oxford University Press, USA, 1997.
- [13] R. Arechederra et S. D. Minter, « Organelle-based biofuel cells: Immobilized mitochondria on carbon paper electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 23, p. 6698-6703, oct. 2008.
- [14] Y. Hubenova et M. Mitov, « Mitochondrial origin of extracellular transferred electrons in yeast-based biofuel cells », *Bioelectrochemistry*, juin 2014.
- [15] A. T. Yahiro, S. M. Lee, et D. O. Kimble, « Bioelectrochemistry: I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies », *Biochim. Biophys. Acta BBA - Spec. Sect. Biophys. Subj.*, vol. 88, n° 2, p. 375-383, sept. 1964.
- [16] G. T. R. Palmore et G. M. Whitesides, « Microbial and enzymatic biofuel cells », *Enzym. Convers. Biomass Fuels Prod.*, vol. 566, p. 271–290, 1994.
- [17] G. Davis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. John Higgins, et A. P. F. Turner, « Bioelectrochemical fuel cell and sensor based on a quinoprotein, alcohol dehydrogenase », *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 5, n° 5, p. 383-388, sept. 1983.
- [18] A. Pizzariello, M. Stred'ansky, et S. Miertuš, « A glucose/hydrogen peroxide biofuel cell that uses oxidase and peroxidase as catalysts by composite bulk-modified bioelectrodes

- based on a solid binding matrix », *Bioelectrochemistry*, vol. 56, n° 1-2, p. 99-105, mai 2002.
- [19] C. M. Halliwell, E. Simon, C.-S. Toh, A. E. G. Cass, et P. N. Bartlett, « The design of dehydrogenase enzymes for use in a biofuel cell: the role of genetically introduced peptide tags in enzyme immobilization on electrodes », *Bioelectrochemistry*, vol. 55, n° 1-2, p. 21-23, janv. 2002.
- [20] F. Davis et S. P. J. Higson, « Structured thin films as functional components within biosensors », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 21, n° 1, p. 1-20, juill. 2005.
- [21] M. Holzinger, A. Le Goff, et S. Cosnier, « Carbon nanotube/enzyme biofuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 82, p. 179-190, nov. 2012.
- [22] J. Kim, H. Jia, et P. Wang, « Challenges in biocatalysis for enzyme-based biofuel cells », *Biotechnol. Adv.*, vol. 24, n° 3, p. 296-308, juin 2006.
- [23] V. Coman, R. Ludwig, W. Harreither, D. Haltrich, L. Gorton, T. Ruzgas, et S. Shleev, « A Direct Electron Transfer-Based Glucose/Oxygen Biofuel Cell Operating in Human Serum », *Fuel Cells*, vol. 10, n° 1, p. 9-16, févr. 2010.
- [24] F. Kazenwadel, M. Franzreb, et B. E. Rapp, « Synthetic enzyme supercomplexes: co-immobilization of enzyme cascades », *Anal. Methods*, vol. 7, n° 10, p. 4030-4037, mai 2015.
- [25] K. MacVittie, J. Halánek, V. Privman, et E. Katz, « A bioinspired associative memory system based on enzymatic cascades », *Chem. Commun.*, vol. 49, n° 62, p. 6962, 2013.
- [26] P. K. Addo, R. L. Arechederra, et S. D. Minter, « Evaluating Enzyme Cascades for Methanol/Air Biofuel Cells Based on NAD<sup>+</sup>-Dependent Enzymes », *Electroanalysis*, vol. 22, n° 7-8, p. 807-812, avr. 2010.
- [27] I. Ivanov, T. Vidaković-Koch, et K. Sundmacher, « Recent Advances in Enzymatic Fuel Cells: Experiments and Modeling », *Energies*, vol. 3, n° 4, p. 803-846, avr. 2010.
- [28] D. Gervasio et J. Thomson, « Self Assembled Monolayer (SAM) of Metallomacrocycle as a Synthetic Cathode Catalyst for a Hybrid Biofuel-Cell », *Meet. Abstr.*, vol. MA2008-01, n° 7, p. 251-251, mai 2008.
- [29] M. Marcu, A. Banu, et T. Spataru, « Electrochemical Performance of Pt/TiO<sub>2</sub>/C Electrocatalyst for Bioethanol Oxidation », *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, p. 107-113, 2014.
- [30] J. Martinez-Ortiz, R. Flores, et R. Vazquez-Duhalt, « Molecular design of laccase cathode for direct electron transfer in a biofuel cell », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, n° 5, p. 2626-2631, janv. 2011.
- [31] G. Strack, H. R. Luckarift, S. R. Sizemore, R. K. Nichols, K. E. Farrington, P. K. Wu, P. Atanassov, J. C. Biffinger, et G. R. Johnson, « Power generation from a hybrid biological fuel cell in seawater », *Bioresour. Technol.*, vol. 128, p. 222-228, janv. 2013.
- [32] C. Barrera, I. Zhukov, E. Villagra, F. Bedioui, M. A. Pérez, J. Costamagna, et J. H. Zagal, « Trends in reactivity of unsubstituted and substituted cobalt-phthalocyanines for the electrocatalysis of glucose oxidation », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 589, n° 2, p. 212-218, avr. 2006.
- [33] P. Girard, J. Pécréaux, G. Lenoir, P. Falson, J.-L. Rigaud, et P. Bassereau, « A New Method for the Reconstitution of Membrane Proteins into Giant Unilamellar Vesicles », *Biophys. J.*, vol. 87, n° 1, p. 419-429, juill. 2004.
- [34] P. Cinquin et D. Martin, « Biomimetic Artificial Membrane Device », WO/2009/003936, 09-janv-2009.

- [35] S. E. Ichi, A. Zebda, A. Laaroussi, N. Reverdy-Bruas, D. Chaussy, M. N. Belgacem, P. Cinquin, et D. K. Martin, « Chitosan improves stability of carbon nanotube biocathodes for glucose biofuel cells », *Chem. Commun.*, vol. 50, n° 93, p. 14535-14538, oct. 2014.
- [36] C. Y. Yu, G. Y. Ang, K. G. Chan, K. K. Banga Singh, et Y. Y. Chan, « Enzymatic electrochemical detection of epidemic-causing *Vibrio cholerae* with a disposable oligonucleotide-modified screen-printed bisensor coupled to a dry-reagent-based nucleic acid amplification assay », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 70, p. 282-288, août 2015.
- [37] A. Zebda, L. Renaud, S. Tingry, M. Cretin, F. Pichot, R. Ferrigno, et C. Innocent, « Microfluidic Biofuel Cell for Energy Production », *Sens. Lett.*, vol. 7, n° 5, p. 824-828, oct. 2009.
- [38] S. E. Ichi, A. Zebda, J.-P. Alcaraz, A. Laaroussi, F. Boucher, J. Boutonnat, N. Reverdy-Bruas, D. Chaussy, M. N. Belgacem, P. Cinquin, et D. K. Martin, « Bioelectrodes modified with chitosan for long-term energy supply from the body », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 3, p. 1017-1026, mars 2015.
- [39] R. A. Bullen, T. C. Arnot, J. B. Lakeman, et F. C. Walsh, « Biofuel cells and their development », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 21, n° 11, p. 2015-2045, mai 2006.
- [40] I. Kelly et C. Melhuish, « SlugBot: A Robot Predator », présenté à 6th European Conference on Artificial Life (ECAL) ., Prague, Czech Republic, 2001.
- [41] W. Gellett, M. Kesmez, J. Schumacher, N. Akers, et S. D. Minter, « Biofuel Cells for Portable Power », *Electroanalysis*, vol. 22, n° 7-8, p. 727-731, avr. 2010.
- [42] « Sony Global - News Release - Sony Develops "Bio Battery" ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200708/07-074E/>. [Consulté le: 31-juill-2015].
- [43] H. Sakai, T. Nakagawa, Y. Tokita, T. Hatazawa, T. Ikeda, S. Tsujimura, et K. Kano, « A high-power glucose/oxygen biofuel cell operating under quiescent conditions », *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 133-138, déc. 2008.
- [44] F. Davis et S. P. J. Higson, « Biofuel cells—Recent advances and applications », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 22, n° 7, p. 1224-1235, févr. 2007.
- [45] A. G. K. X D Hoa, « Enhanced SPR response from patterned immobilization of surface bioreceptors on nano-gratings », *Biosens. Amp Bioelectron.*, vol. 24, n° 10, p. 3043-8, 2009.
- [46] I. V. Pavlidis, M. Patila, A. C. Polydera, D. Gournis, et H. Stamatis, « Immobilization of Enzymes and other Biomolecules on Graphene », in *Functionalization of Graphene*, V. Georgakilas, Éd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, p. 139-172.
- [47] D. Samanta et A. Sarkar, « Immobilization of bio-macromolecules on self-assembled monolayers: methods and sensor applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n° 5, p. 2567-2592, avr. 2011.
- [48] A. A. Mohamed, Z. Salmi, S. A. Dahoumane, A. Mekki, B. Carbonnier, et M. M. Chehimi, « Functionalization of nanomaterials with aryldiazonium salts », *Adv. Colloid Interface Sci.*
- [49] Y. Meng, X.-B. Xu, H. Li, Y. Wang, E.-X. Ding, Z.-C. Zhang, et H.-Z. Geng, « Optimisation of carbon nanotube ink for large-area transparent conducting films fabricated by controllable rod-coating method », *Carbon*, vol. 70, p. 103-110, avr. 2014.
- [50] G. Pagona, N. Karousis, et N. Tagmatarchis, « Aryl diazonium functionalization of carbon nanohorns », *Carbon*, vol. 46, n° 4, p. 604-610, avr. 2008.
- [51] A. M. Nowicka, M. Fau, A. Kowalczyk, M. Strawski, et Z. Stojek, « Electrografting of carboxyphenyl thin layer onto gold for DNA and enzyme immobilization », *Electrochimica Acta*, vol. 126, p. 11-18, avr. 2014.

- [52] I. Migneault, C. Dartiguenave, K. C. Waldron, et M. J. Bertrand, « Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking », *BioTechniques*, vol. 37, p. 790-802, 2004.
- [53] S. Romo-Sánchez, M. Arévalo-Villena, E. G. Romero, H. L. Ramirez, et A. B. Pérez, « Immobilization of  $\beta$ -Glucosidase and Its Application for Enhancement of Aroma Precursors in Muscat Wine », *Food Bioprocess Technol.*, vol. 7, n° 5, p. 1381-1392, juill. 2013.
- [54] M. Mohammadi, M. Ashjari, S. Dezvarei, M. Yousefi, M. Babaki, et J. Mohammadi, « Rapid and high-density covalent immobilization of *Rhizomucor miehei* lipase using a multi component reaction: application in biodiesel production », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 41, p. 32698-32705, avr. 2015.
- [55] S. Aquino Neto, D. P. Hickey, R. D. Milton, A. R. De Andrade, et S. D. Minter, « High current density PQQ-dependent alcohol and aldehyde dehydrogenase bioanodes », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 72, p. 247-254, oct. 2015.
- [56] L. B. Crepaldi, S. A. Neto, F. P. Cardoso, P. Ciancaglini, et A. R. De Andrade, « Ferrocene Entrapped In Polypyrrole Film and PAMAM Dendrimers as Matrix for Mediated Glucose/O<sub>2</sub> Biofuel Cell », *Electrochimica Acta*, vol. 136, p. 52-58, août 2014.
- [57] J. H. C. Sung Deuk Choi, « Enzyme immobilization on microelectrode arrays of CNT/Nafion nanocomposites fabricated using hydrogel microstencils », *Microelectron. Eng.*, 2015.
- [58] E. H. Yu et K. Scott, « Enzymatic Biofuel Cells—Fabrication of Enzyme Electrodes », *Energies*, p. 23-42, 2010.
- [59] A. Heller, « Electrical connection of enzyme redox centers to electrodes », *J. Phys. Chem.*, vol. 96, n° 9, p. 3579-3587, avr. 1992.
- [60] S. Calabrese Barton, J. Gallaway, et P. Atanassov, « Enzymatic Biofuel Cells for Implantable and Microscale Devices », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4867-4886, oct. 2004.
- [61] S. Shleev, A. Jarosz-Wilkolazka, A. Khalunina, O. Morozova, A. Yaropolov, T. Ruzgas, et L. Gorton, « Direct electron transfer reactions of laccases from different origins on carbon electrodes », *Bioelectrochemistry Amst. Neth.*, vol. 67, n° 1, p. 115-124, sept. 2005.
- [62] S. P. Urszula Salaj-Kosla, « Direct electron transfer of bilirubin oxidase (*Myrothecium verrucaria*) at an unmodified nanoporous gold biocathode », *Electrochem. Commun.*, vol. 16, n° 1, p. 92-95, 2011.
- [63] W. Putzbach et N. J. Ronkainen, « Immobilization Techniques in the Fabrication of Nanomaterial-Based Electrochemical Biosensors: A Review », *Sensors*, vol. 13, n° 4, p. 4811-4840, avr. 2013.
- [64] P. Asuri, S. S. Karajanagi, H. Yang, T.-J. Yim, R. S. Kane, et J. S. Dordick, « Increasing Protein Stability through Control of the Nanoscale Environment », *Langmuir*, vol. 22, n° 13, p. 5833-5836, juin 2006.
- [65] W. Feng et P. Ji, « Enzymes immobilized on carbon nanotubes », *Biotechnol. Adv.*, vol. 29, n° 6, p. 889-895, nov. 2011.
- [66] « Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials », *Vol. 40 • Dec. 2015*, vol. 40, déc. 2015.
- [67] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, p. 162-163, nov. 1985.

- [68] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56-58, nov. 1991.
- [69] S. Iijima, « Carbon nanotubes: past, present, and future », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 323, n° 1-4, p. 1-5, oct. 2002.
- [70] T. J. Simmons, D. Hashim, R. Vajtai, et P. M. Ajayan, « Large Area-Aligned Arrays from Direct Deposition of Single-Wall Carbon Nanotube Inks », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 33, p. 10088-10089, août 2007.
- [71] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, et J. E. Fischer, « Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique », *Nature*, vol. 388, n° 6644, p. 756-758, août 1997.
- [72] K. P. D. JONG et J. W. GEUS, « Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications », *Catal. Rev.*, vol. 42, n° 4, p. 481-510, nov. 2000.
- [73] R. Saito, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1998.
- [74] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, et S. S. Wong, « Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Adv. Mater.*, vol. 17, n° 1, p. 17-29, janv. 2005.
- [75] C. Journet et P. Bernier, « Production of carbon nanotubes », *Appl. Phys. A*, vol. 67, n° 1, p. 1-9, juill. 1998.
- [76] M. José-Yacamán, H. Terrones, L. Rendon, et J. M. Dominguez, « Carbon structures grown from decomposition of a phenylacetylene and thiophene mixture on Ni nanoparticles », *Carbon*, vol. 33, n° 5, p. 669-678, 1995.
- [77] E. T. Thostenson, Z. Ren, et T.-W. Chou, « Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, n° 13, p. 1899-1912, oct. 2001.
- [78] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, et R. E. Smalley, « Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 273, n° 5274, p. 483-487, juill. 1996.
- [79] J. Liu, H. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans, et C. Dekker, « Fullerene “crop circles” », *Nature*, vol. 385, n° 6619, p. 780-781, févr. 1997.
- [80] T. W. Ebbesen et P. M. Ajayan, « Large-scale synthesis of carbon nanotubes », *Nature*, vol. 358, n° 6383, p. 220-222, juill. 1992.
- [81] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, et L. Forró, « Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 5, p. 944-947, févr. 1999.
- [82] E. W. Wong, P. E. Sheehan, et C. M. Lieber, « Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes », *Science*, vol. 277, n° 5334, p. 1971-1975, sept. 1997.
- [83] H. D. W. O. Lourie, « Evaluation of Young Modulus of Carbon Nanotubes by Micro-Raman Spectroscopy », *J. Mater. Res.*, vol. 13, n° 09, p. 2418 - 2422, 1998.
- [84] R. S. Ruoff et D. C. Lorents, « Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes », *Carbon Nanotub.*, n° 1-2, p. 143, 1996.
- [85] null Yu, null Lourie, null Dyer, null Moloni, null Kelly, et null Ruoff, « Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load », *Science*, vol. 287, n° 5453, p. 637-640, janv. 2000.

- [86] M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, et R. S. Ruoff, « Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 24, p. 5552-5555, juin 2000.
- [87] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, et J. Bernholc, « Structural flexibility of carbon nanotubes », *J. Chem. Phys.*, vol. 104, n° 5, p. 2089-2092, févr. 1996.
- [88] T. W. Ebbesen et T. Takada, « Topological and SP3 defect structures in nanotubes », *Carbon*, vol. 33, n° 7, p. 973-978, 1995.
- [89] N. Hamada, « Electronic band structure of carbon nanotubes: toward the three-dimensional system », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 19, n° 1-2, p. 181-184, avr. 1993.
- [90] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, et R. Saito, « Physics of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 33, n° 7, p. 883-891, 1995.
- [91] C. T. White et T. N. Todorov, « Carbon nanotubes as long ballistic conductors », *Nature*, vol. 393, n° 6682, p. 240-242, mai 1998.
- [92] Z. Yao, C. L. Kane, et C. Dekker, « High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 13, p. 2941-2944, mars 2000.
- [93] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, et M. S. Fuhrer, « Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 1, p. 35-39, janv. 2004.
- [94] H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Five-Volume Set*. Academic Press, 1999.
- [95] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, et X.-P. Zhou, « Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 49, n° 4, p. 89-112, mai 2005.
- [96] L. Vaisman, H. D. Wagner, et G. Marom, « The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128-130, p. 37-46, déc. 2006.
- [97] O. Lourie, D. M. Cox, et H. D. Wagner, « Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 8, p. 1638-1641, août 1998.
- [98] null Thess, null Lee, null Nikolaev, null Dai, null Petit, null Robert, null Xu, null Lee, null Kim, null Rinzler, null Colbert, null Scuseria, null Tomanek, null Fischer, et null Smalley, « Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 273, n° 5274, p. 483-487, juill. 1996.
- [99] L. A. Girifalco, M. Hodak, et R. S. Lee, « Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 19, p. 13104-13110, nov. 2000.
- [100] P. Garg, J. L. Alvarado, C. Marsh, T. A. Carlson, D. A. Kessler, et K. Annamalai, « An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, n° 21-22, p. 5090-5101, oct. 2009.
- [101] MS Strano, V. Moore, et M. Miller, « The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes », 2003.
- [102] R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, et L. M. Bharadwaj, « Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, n° 2, p. 421-428, déc. 2008.
- [103] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, et S. C. Tsang, « Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound », *Carbon*, vol. 34, n° 6, p. 814-816, 1996.
- [104] K. G. Dassios, P. Alafogianni, S. K. Antiohos, C. Leptokaridis, N.-M. Barkoula, et T. E. Matikas, « Optimization of Sonication Parameters for Homogeneous Surfactant-Assisted Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 13, p. 7506-7516, avr. 2015.

- [105] W. H. Duan, Q. Wang, et F. Collins, « Dispersion of carbon nanotubes with SDS surfactants: a study from a binding energy perspective », *Chem. Sci.*, vol. 2, n° 7, p. 1407-1413, juin 2011.
- [106] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. George Zhang, et F. Lockwood, « Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 1, p. 1-41, janv. 2003.
- [107] B. Kim, Y.-H. Lee, Ryu Jee-Hyun, et K.-D. Suh, « Enhanced colloidal properties of single-wall carbon nanotubes in  $\alpha$ -terpineol and Texanol », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. Volume 273, n° 1-3, p. 161-164, févr. 2006.
- [108] A. Di Crescenzo, Ettore Valeria, et Antonella Fontana, « Non-covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes », *Beilstein J. Nanotechnol.*, p. 1675-1690, 2014.
- [109] M. Monthieux, D. E. Luzzi, B. W. Smith, B. Bouteaux, A. Claye, et J. E. Fischer, « Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation », *Carbon*, vol. 39, n° 8, p. 1251-1272, juill. 2001.
- [110] S. Gotovac, H. Honda, Y. Hattori, K. Takahashi, H. Kanoh, et K. Kaneko, « Effect of Nanoscale Curvature of Single-Walled Carbon Nanotubes on Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons », *Nano Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 583-587, mars 2007.
- [111] M. N. Bougot, T. M. Dung Dang, N. N. Le, et M. C. Dang, « Realization of stable and homogenous carbon nanotubes dispersion as ink for radio frequency identification applications », *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, 2013.
- [112] A. A. Dyshin, O. V. Eliseeva, G. V. Bondarenko, et M. G. Kiselev, « Dissolution of single-walled carbon nanotubes in alkanol-cholic acid mixtures », *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 89, n° 9, p. 1628-1632, août 2015.
- [113] A. Poorsolhjoui et M. H. Naei, « Effects of carbon nanotubes' dispersion on effective mechanical properties of nanocomposites: A finite element study », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 34, n° 16, p. 1315-1328, août 2015.
- [114] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, et R. E. Smalley, « Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 342, n° 3-4, p. 265-271, juill. 2001.
- [115] Y. Kang et T. A. Taton, « Micelle-Encapsulated Carbon Nanotubes: A Route to Nanotube Composites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 19, p. 5650-5651, mai 2003.
- [116] M. Yudasaka, M. Zhang, C. Jabs, et S. Iijima, « Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes », *Appl. Phys. A*, vol. 71, n° 4, p. 449-451, oct. 2000.
- [117] M. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio, C. Jabs, T. Ichihashi, et S. Iijima, « Structure of single-wall carbon nanotubes purified and cut using polymer », *Appl. Phys. A*, vol. 74, n° 1, p. 7-10, janv. 2002.
- [118] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, et K. Schulte, « Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, n° 11, p. 1525-1535, nov. 2005.
- [119] E. N.-R. Rina Shvartzman-Cohen, « Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes in the presence of polymers: the role of molecular and colloidal length scales. *J Am Chem Soc* 126:14850-14857 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 45, p. 14850-7, 2004.
- [120] T. Blythe et D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*. London, 2005.
- [121] A. J. Blanch, C. E. Lenehan, et J. S. Quinton, « Optimizing Surfactant Concentrations for Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n° 30, p. 9805-9811, août 2010.

- [122] A. H. Korayem, M. R. Barati, S. J. Chen, G. P. Simon, X. L. Zhao, et W. H. Duan, « Optimizing the degree of carbon nanotube dispersion in a solvent for producing reinforced epoxy matrices », *Powder Technol.*, vol. 284, p. 541-550, nov. 2015.
- [123] J. Park, H. Yang, et M.-J. Seong, « Comparative study on raman and photoluminescence spectra of carbon nanotubes dispersed in different surfactant solutions », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 60, n° 8, p. 1301-1304, avr. 2012.
- [124] L. Vaisman, G. Marom, et H. D. Wagner, « Dispersions of Surface-Modified Carbon Nanotubes in Water-Soluble and Water-Insoluble Polymers », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, n° 3, p. 357-363, févr. 2006.
- [125] M. D. Clark, S. Subramanian, et R. Krishnamoorti, « Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, n° 1, p. 144-151, févr. 2011.
- [126] « Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes ». [En ligne]. Disponible sur: <http://about.reader?url=http%3A%2F%2Fwww.sciencemag.org.gaelnomade.ujf-grenoble.fr%2Fcontent%2F300%2F5620%2F775.full>. [Consulté le: 01-juill-2015].
- [127] F. B. Cyrille Richard, « Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes. Science », *Science*, vol. 300, n° 5620, p. 775-8, 2003.
- [128] M. J. O'Connell, S. H. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, et R. E. Smalley, « Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes », *Science*, vol. 297, n° 5581, p. 593-596, 2002.
- [129] K. Yurekli, C. A. Mitchell, et R. Krishnamoorti, « Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 32, p. 9902-9903, août 2004.
- [130] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, et Y. Talmon, « Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 10, p. 1379-1382, oct. 2003.
- [131] E. Seibert et T. S. Tracy, « Different enzyme kinetic models », *Methods Mol. Biol. Clifton NJ*, vol. 1113, p. 23-35, 2014.
- [132] T. Bertrand, C. Jolival, P. Briozzo, E. Caminade, N. Joly, C. Madzak, et C. Mougin, « Crystal structure of a four-copper laccase complexed with an arylamine: insights into substrate recognition and correlation with kinetics », *Biochemistry (Mosc.)*, vol. 41, n° 23, p. 7325-7333, juin 2002.
- [133] J. A. Cracknell, T. P. McNamara, E. D. Lowe, et C. F. Blanford, « Bilirubin oxidase from *Myrothecium verrucaria*: X-ray determination of the complete crystal structure and a rational surface modification for enhanced electrocatalytic O<sub>2</sub> reduction », *Dalton Trans. Camb. Engl. 2003*, vol. 40, n° 25, p. 6668-6675, juill. 2011.
- [134] K. Piontek, M. Antorini, et T. Choinowski, « Crystal structure of a laccase from the fungus *Trametes versicolor* at 1.90-Å resolution containing a full complement of coppers », *J. Biol. Chem.*, vol. 277, n° 40, p. 37663-37669, oct. 2002.
- [135] D. Ivnitski et P. Atanassov, « Electrochemical Studies of Intramolecular Electron Transfer in Laccase from *Trametes versicolor* », *Electroanalysis*, vol. 19, n° 22, p. 2307-2313, nov. 2007.
- [136] M. T. Meredith et S. D. Minter, « Biofuel Cells: Enhanced Enzymatic Bioelectrocatalysis », *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 5, n° 1, p. 157-179, 2012.

- [137] P. m. Wilde, M. Mändle, M. Murata, et N. Berg, « Structural and Physical Properties of GDL and GDL/BPP Combinations and their Influence on PEMFC Performance », *Fuel Cells*, vol. 4, n° 3, p. 180-184, août 2004.
- [138] S. Escribano, J.-F. Blachot, J. Ethève, A. Morin, et R. Mosdale, « Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties », *J. Power Sources*, vol. 156, n° 1, p. 8-13, mai 2006.
- [139] S. Park, J.-W. Lee, et B. N. Popov, « Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 177, n° 2, p. 457-463, mars 2008.
- [140] L. Cindrella, A. M. Kannan, J. F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. W. Lin, et J. Wertz, « Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—A review », *J. Power Sources*, vol. 194, n° 1, p. 146-160, oct. 2009.
- [141] K. Jiao et X. Li, « Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, n° 3, p. 221-291, juin 2011.
- [142] C. Lim et C. Y. Wang, « Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 24, p. 4149-4156, sept. 2004.
- [143] C. S. Kong, D.-Y. Kim, H.-K. Lee, Y.-G. Shul, et T.-H. Lee, « Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 108, n° 1-2, p. 185-191, juin 2002.
- [144] M. Eikerling et A. A. Kornyshev, « Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 453, n° 1-2, p. 89-106, août 1998.
- [145] H.-K. Lee, J.-H. Park, D.-Y. Kim, et T.-H. Lee, « A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC », *J. Power Sources*, vol. 131, n° 1-2, p. 200-206, mai 2004.
- [146] J. Park, H. Oh, T. Ha, Y. I. Lee, et K. Min, « A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation », *Appl. Energy*, vol. 155, p. 866-880, oct. 2015.
- [147] E. S. De Castro, « “High Speed, Low Cost Fabrication of Gas Diffusion Electrodes for Membrane Electrode Assemblies” », - BASF Fuel Cell, Inc. 2011 [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/vi\\_7\\_decastro\\_2011.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/vi_7_decastro_2011.pdf), 2011.
- [148] L. K. Bagal, J. Y. Patil, M. V. Vaishampayan, I. S. Mulla, et S. S. Suryavanshi, « Effect of Pd and Ce on the enhancement of ethanol vapor response of SnO<sub>2</sub> thick films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 207, Part A, p. 383-390, févr. 2015.
- [149] T. Wang, C. C. Cook, S. Serban, T. Ali, G. Drago, et B. Derby, « Fabrication of glucose biosensors by inkjet printing », *ArXiv12071190 Cond-Mat Physicsphysics*, juill. 2012.
- [150] E. Crouch, D. C. Cowell, S. Hoskins, R. W. Pittson, et J. P. Hart, « Amperometric, screen-printed, glucose biosensor for analysis of human plasma samples using a biocomposite water-based carbon ink incorporating glucose oxidase », *Anal. Biochem.*, vol. 347, n° 1, p. 17-23, déc. 2005.
- [151] L. Gonzalez-Macia, A. Morrin, M. R. Smyth, et A. J. Killard, « Advanced printing and deposition methodologies for the fabrication of biosensors and biodevices », *Analyst*, vol. 135, n° 5, p. 845-867, avr. 2010.
- [152] S. Mukherjee, A. Bates, S. C. Lee, D.-H. Lee, et S. Park, « A Review of the Application of CNTs in PEM Fuel Cells », *Int. J. Green Energy*, vol. 12, n° 8, p. 787-809, août 2015.

- [153] Y. H. Yun, J. D. Kim, B. K. Lee, Y. W. Cho, et H. Y. Lee, « Polymer inkjet printing: Construction of three-dimensional structures at micro-scale by repeated lamination », *Macromol. Res.*, vol. 17, n° 3, p. 197-202, mars 2009.
- [154] A. Kamyshny et S. Magdassi, « Conductive Nanomaterials for Printed Electronics », *Small*, vol. 10, n° 17, p. 3515-3535, sept. 2014.
- [155] P. Calvert, « Inkjet Printing for Materials and Devices », *Chem. Mater.*, vol. 13, n° 10, p. 3299-3305, oct. 2001.
- [156] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, et G. E. Jabbour, « Inkjet Printing—Process and Its Applications », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 6, p. 673-685, févr. 2010.
- [157] Y. Xu, I. Hennig, D. Freyberg, A. J. Strudwick, M. G. Schwab, T. Weitz, et K. C.-P. Cha, « Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks », *J. Power Sources*, vol. 248, p. 483-488, 2014.
- [158] T. Boland, T. Xu, B. Damon, et X. Cui, « Application of inkjet printing to tissue engineering », *Biotechnol. J.*, vol. 1, n° 9, p. 910-917, sept. 2006.
- [159] A. A. Khalate, X. Bombois, R. Babuška, H. Wijshoff, et R. Waarsing, « Performance improvement of a drop-on-demand inkjet printhead using an optimization-based feedforward control method », *Control Eng. Pract.*, vol. 19, n° 8, p. 771-781, août 2011.
- [160] P. R. Chiarot et T. B. Jones, « Dielectrophoretic deflection of ink jets », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, n° 12, p. 125018, déc. 2009.
- [161] G. D. Martin, S. D. Hoath, et I. M. Hutchings, « Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 105, n° 1, p. 012001, mars 2008.
- [162] B. Derby, « Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, n° 1, p. 395-414, 2010.
- [163] C. Chang, K. Limkraisiri, et L. Lin, « Continuous near-field electrospinning for large area deposition of orderly nanofiber patterns », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 12, p. 123111, sept. 2008.
- [164] L. Setti, A. Fraleoni-Morgera, B. Ballarin, A. Filippini, D. Frascaro, et C. Piana, « An amperometric glucose biosensor prototype fabricated by thermal inkjet printing », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 20, n° 10, p. 2019-2026, avr. 2005.
- [165] J. R. McKenzie, A. C. Cognata, A. N. Davis, J. P. Wikswo, et D. E. Cliffler, « Real-Time Monitoring of Cellular Bioenergetics with a Multianalyte Screen-Printed Electrode », *Anal. Chem.*, vol. 87, n° 15, p. 7857-7864, août 2015.
- [166] D. Elkington, M. Wasson, W. Belcher, P. C. Dastoor, et X. Zhou, « Printable organic thin film transistors for glucose detection incorporating inkjet-printing of the enzyme recognition element », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 26, p. 263301, juin 2015.
- [167] D.-H. Lee, J. S. Choi, H. Chae, C.-H. Chung, et S. M. Cho, « Screen-printed white OLED based on polystyrene as a host polymer », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 1, p. 161-164, janv. 2009.
- [168] M. Härting, J. Zhang, D. R. Gamota, et D. T. Britton, « Fully printed silicon field effect transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 19, p. 193509, mai 2009.
- [169] R. Xu, A. Lei, C. Dahl-Petersen, K. Hansen, M. Guizzetti, K. Birkelund, E. V. Thomsen, et O. Hansen, « Screen printed PZT/PZT thick film bimorph MEMS cantilever device for vibration energy harvesting », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 188, p. 383-388, déc. 2012.
- [170] V. F. M. Galiazzo, « Double printing of front contact Ag in c-Si solar cells », *25th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*

- [171] J. A. Owczarek et F. Howland, « A study of the off-contact screen printing process. I. Model of the printing process and some results derived from experiments », *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, vol. 13, n° 2, p. 358-367, juin 1990.
- [172] F. C. Krebs, « Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 4, p. 394-412, 2009.
- [173] B. P. Anne Blayo, « Printing processes and their potential for RFID printing », 2005.
- [174] K. X. Steirer, M. O. Reese, B. L. Rupert, N. Kopidakis, D. C. Olson, R. T. Collins, et D. S. Ginley, « Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 4, p. 447-453, avr. 2009.
- [175] G. S. Lonakar, M. S. Mahajan, S. S. Ghosh, et J. V. Sali, « Modeling thin film formation by Ultrasonic Spray method: A case of PEDOT:PSS thin films », *Org. Electron.*, vol. 13, n° 11, p. 2575-2581, nov. 2012.
- [176] J.-W. Kang, Y.-J. Kang, S. Jung, M. Song, D.-G. Kim, C. Su Kim, et S. H. Kim, « Fully spray-coated inverted organic solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 103, p. 76-79, août 2012.
- [177] K. X. Steirer, J. J. Berry, M. O. Reese, M. F. A. M. van Hest, A. Miedaner, M. W. Liberatore, R. T. Collins, et D. S. Ginley, « Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 8, p. 2781-2786, févr. 2009.
- [178] M. Shakutsui, T. Iwamoto, R. Maeda, T. Tsutsui, et K. Fujita, « Fabrication of bulk heterojunction photovoltaic cells with controlled distribution of p-n components by evaporative spray deposition using ultradilute solution », 2008, vol. 7052, p. 705215-705215-6.
- [179] F. Ely, A. Matsumoto, B. Zoetebier, V. S. Peressinotto, M. K. Hirata, D. A. de Sousa, et R. Maciel, « Handheld and automated ultrasonic spray deposition of conductive PEDOT:PSS films and their application in AC EL devices », *Org. Electron.*, vol. 15, n° 5, p. 1062-1070, mai 2014.
- [180] A. D. Willey, J. M. Holt, B. A. Larsen, J. L. Blackburn, S. Liddiard, J. Abbott, M. Coffin, R. R. Vanfleet, et R. C. Davis, « Thin films of carbon nanotubes via ultrasonic spraying of suspensions in N-methyl-2-pyrrolidone and N-cyclohexyl-2-pyrrolidone », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 32, n° 1, p. 011218, janv. 2014.
- [181] C. Giroto, B. P. Rand, J. Genoe, et P. Heremans, « Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 4, p. 454-458, avr. 2009.
- [182] J. G. Tait, M. F. L. D. Volder, D. Cheyns, P. Heremans, et B. P. Rand, « Absorptive carbon nanotube electrodes: Consequences of optical interference loss in thin film solar cells », *Nanoscale*, vol. 7, n° 16, p. 7259-7266, avr. 2015.
- [183] A. Abdallah, B. Fabel, P. Lugli, et G. Scarpa, « Spray deposition of organic semiconducting thin-films: Towards the fabrication of arbitrary shaped organic electronic devices », *Org. Electron.*, vol. 11, n° 6, p. 1031-1038, juin 2010.
- [184] K.-J. Kim, Y.-S. Kim, W.-S. Kang, B.-H. Kang, S.-H. Yeom, D.-E. Kim, J.-H. Kim, et S.-W. Kang, « Inspection of substrate-heated modified PEDOT:PSS morphology for all spray deposited organic photovoltaics », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, n° 7, p. 1303-1306, juill. 2010.
- [185] C. N. Hoth, R. Steim, P. Schilinsky, S. A. Choulis, S. F. Tedde, O. Hayden, et C. J. Brabec, « Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics », *Org. Electron.*, vol. 10, n° 4, p. 587-593, juill. 2009.

- [186] H. Kempa, U. Fügmann, U. Hahn, G. Schmidt, et B. Meier, « On the applicability of different mass printing methods for the deposition of organic functional materials. », présenté à Organic Electronics Conference., Frankfurt am Main, Germany., 2006.
- [187] F. Aziz et A. F. Ismail, « Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, p. 416-425, nov. 2015.
- [188] W. Nie, R. C. Coffin, J. Liu, Y. Li, E. D. Peterson, C. M. MacNeill, R. E. Nofle, et D. L. Carroll, « High efficiency organic solar cells with spray coated active layers comprised of a low band gap conjugated polymer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 8, p. 083301, 2012.
- [189] C. Giroto, D. Moia, B. P. Rand, et P. Heremans, « High-Performance Organic Solar Cells with Spray-Coated Hole-Transport and Active Layers », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n° 1, p. 64-72, janv. 2011.
- [190] R. Green, A. Morfa, A. J. Ferguson, N. Kopidakis, G. Rumbles, et S. E. Shaheen, « Performance of bulk heterojunction photovoltaic devices prepared by airbrush spray deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 3, p. 033301, janv. 2008.
- [191] H. Kipphan, *Handbook of Print Media - Technologies and Production Methods / Helmut Kipphan / Springer. .*
- [192] C. Bois, A. Blayo, D. Chaussy, R. Vincent, A.-G. Mercier, et C. Nayoze, « Catalyst Layers for PEMFC Manufactured by Flexography Printing Process: Performances and Structure », *Fuel Cells*, vol. 12, n° 2, p. 199-211, avr. 2012.
- [193] C. Bois, P. J. J. Dumont, A. Blayo, R. Vincent, C. Nayoze, et D. Chaussy, « Evaluating the Effectiveness of Using Flexography Printing for Manufacturing Catalyst-Coated Membranes for Fuel Cells », *Fuel Cells*, vol. 14, n° 4, p. 614-625, août 2014.
- [194] J. Benson, C. M. Fung, J. S. Lloyd, D. Deganello, N. A. Smith, et K. S. Teng, « Direct patterning of gold nanoparticles using flexographic printing for biosensing applications », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, n° 1, p. 127, mars 2015.
- [195] T. Fischer, N. Wetzold, H. Elsner, L. Kroll, et A. C. Hübler, « Carbon nanotube areas-printed on textile and paper substrates », *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 1, n° 1, p. 18-23, 2011.
- [196] J. Olkkonen, K. Lehtinen, et T. Erho, « Flexographically Printed Fluidic Structures in Paper », *Anal. Chem.*, vol. 82, n° 24, p. 10246-10250, déc. 2010.
- [197] N. G. Tsierkezos, U. Ritter, N. Wetzold, et A. C. Hübler, « Disposable Multiwalled Carbon Nanotube Printed Film Electrochemical Determination of Acetaminophen, Dopamine, and Uric Acid », *Anal. Lett.*, vol. 47, n° 17, p. 2829-2843, nov. 2014.
- [198] P. H. Lau, K. Takei, C. Wang, Y. Ju, J. Kim, Z. Yu, T. Takahashi, G. Cho, et A. Javey, « Fully Printed, High Performance Carbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Substrates », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 8, p. 3864-3869, août 2013.
- [199] Y. Xiao, L. Huang, Q. Zhang, S. Xu, Q. Chen, et W. Shi, « Gravure printing of hybrid MoS<sub>2</sub>@S-rGO interdigitated electrodes for flexible microsupercapacitors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 1, p. 013906, juill. 2015.
- [200] E. B. Secor et M. C. Hersam, « Emerging Carbon and Post-Carbon Nanomaterial Inks for Printed Electronics », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 4, p. 620-626, févr. 2015.
- [201] A. L. Goff, M. Holzinger, et S. Cosnier, « Recent progress in oxygen-reducing laccase biocathodes for enzymatic biofuel cells », *Cell. Mol. Life Sci.*, vol. 72, n° 5, p. 941-952, janv. 2015.
- [202] A. S. G. Reddy, B. B. Narakathu, M. Z. Atashbar, M. Rebros, E. Rebrosova, et M. K. Joyce, « Gravure Printed Electrochemical Biosensor », *Procedia Eng.*, vol. 25, p. 956-959, 2011.
- [203] D. Yu, Y.-Q. Yang, Z. Chen, Y. Tao, et Y.-F. Liu, « Recent

- progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices », *Opt. Commun.*
- [204] R. Yuksel, Z. Sarioba, A. Cirpan, P. Hiralal, et H. E. Unalan, « Transparent and Flexible Supercapacitors with Single Walled Carbon Nanotube Thin Film Electrodes », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 17, p. 15434-15439, sept. 2014.
- [205] A. D. Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, et M. Chhowalla, « Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 20, p. 203511, nov. 2005.
- [206] L. R. Shobin et S. Manivannan, « Carbon nanotubes on paper: Flexible and disposable chemiresistors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 220, p. 1178-1185, déc. 2015.
- [207] K. S. Kim, M. B. Jakubinek, Y. Martinez-Rubi, B. Ashrafi, J. Guan, K. O'Neill, M. Plunkett, A. Hrdina, S. Lin, S. Dénommée, C. Kingston, et B. Simard, « Polymer nanocomposites from free-standing, macroscopic boron nitride nanotube assemblies », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 51, p. 41186-41192, mai 2015.
- [208] L. Jabbour, M. Destro, D. Chaussy, C. Gerbaldi, N. Penazzi, S. Bodoardo, et D. Beneventi, « Flexible cellulose/LiFePO<sub>4</sub> paper-cathodes: toward eco-friendly all-paper Li-ion batteries », *Cellulose*, vol. 20, n° 1, p. 571-582, déc. 2012.
- [209] P. S. G. Chun Huang, « One-step spray processing of high power all-solid-state supercapacitors », *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2393, 2013.
- [210] ISO standard, *Papier et carton -- Détermination de l'épaisseur, de la masse volumique et du volume spécifique.* .
- [211] ISO standard, *ISO 5636-3:2013 - Papier et carton -- Détermination de la perméabilité à l'air (plage de valeurs moyennes) -- Partie 3: Méthode Bendtsen.* 1992.
- [212] ISO standard, *Photographie et technologie graphique -- Mesurages de la densité -- Partie 4: Conditions géométriques pour la densité de réflexion. ISO 5-4:2009.* 2009.
- [213] ISO standard, *Photographie et technologie graphique -- Mesurages de la densité -- Partie 3: Conditions spectrales. ISO 5-3:2009.* 2009.
- [214] S. Azoubel et S. Magdassi, « The formation of carbon nanotube dispersions by high pressure homogenization and their rapid characterization by analytical centrifuge », *Carbon*, p. 3346-3352, 2010.
- [215] B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, et U. O. Méndez, « Methods for Dispersion of Carbon Nanotubes in Water and Common Solvents », *MRS Proc.*, vol. 1700, p. 109-114, 2014.
- [216] H. Kato, A. Nakamura, et M. Horie, « Behavior of surfactants in aqueous dispersions of single-walled carbon nanotubes », *RSC Adv*, vol. 4, n° 5, p. 2129-2136, 2014.
- [217] Y. Cheng, K. N. Sun, et A. M. Li, « Different Carbon Nanotube Content and Dispersant on the Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / CNTs », *Adv. Mater. Res.*, vol. 1052, p. 79-85, oct. 2014.
- [218] S. W. Lu, C. X. Zhang, X. J. Zeng, J. J. Wang, P. Nie, et Y. Gao, « Properties of Freestanding Buckypapers with Monodispersion of Multi-Walled Carbon Nanotube Aqueous Solution », *Adv. Mater. Res.*, vol. 765-767, p. 3162-3165, sept. 2013.
- [219] J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, et J. Loos, « Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution », *Carbon*, vol. 45, n° 3, p. 618-623, mars 2007.
- [220] T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht, et E. Flahaut, « Spectroscopy of Single- and Double-Wall Carbon Nanotubes in Different Environments », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 3, p. 511-514, mars 2005.
- [221] V. Datsyuk, P. Landois, J. Fitremann, A. Peigney, A. M. Galibert, B. Soula, et E. Flahaut, « Double-walled carbon nanotube dispersion via surfactant substitution », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 18, p. 2729, 2009.

- [222] Kataura H, Kumazawa, Maniwa Y, Umezue I, Suzuki S, et Ohtsuka Y, « Optical properties of single-wall carbon nanotubes », *Synthetic metals*, p. 2555-2558, 1999.
- [223] N. HAMADA, S. SAWADA, et A. Oshiyama, « New one-dimensional conductors: graphitic microtubules », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, n° 10, p. 1579-1581, mars 1992.
- [224] A. G. Ryabenko, T. V. Dorofeeva, et G. I. Zvereva, « UV-VIS-NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der-Waals SWNT/SWNT interaction. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy », *Carbon*, vol. 42, n° 8-9, p. 1523-1535, janv. 2004.
- [225] J.-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, et Roussignol, « Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes », *Physical Review Letters*, p. 057404, 2003.
- [226] L. Jiang, L. Gao, et J. Sun, « Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 260, n° 1, p. 89-94, avr. 2003.
- [227] R. Haggemueller, S. S. Rahatekar, J. A. Fagan, J. Chun, M. L. Becker, R. R. Naik, T. Krauss, L. Carlson, J. F. Kadla, P. C. Trulove, D. F. Fox, H. C. DeLong, Z. Fang, S. O. Kelley, et J. W. Gilman, « Comparison of the Quality of Aqueous Dispersions of Single Wall Carbon Nanotubes Using Surfactants and Biomolecules », *Langmuir*, vol. 24, n° 9, p. 5070-5078, mai 2008.
- [228] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, et A. G. Yodh, « High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 2, p. 269-273, févr. 2003.
- [229] N. Grossiord, J. Loos, J. Meuldijk, O. Regev, H. E. Miltner, B. Van Mele, et C. E. Koning, « Conductive carbon-nanotube/polymer composites: Spectroscopic monitoring of the exfoliation process in water », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 5, p. 778-782, avr. 2007.
- [230] N. Grossiord, O. Regev, J. Loos, J. Meuldijk, et C. E. Koning, « Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV-Visible Spectroscopy », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 16, p. 5135-5139, août 2005.
- [231] Y. Shi, L. Ren, D. Li, H. Gao, et B. Yang, « Optimization Conditions for Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersion », *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 03, n° 01, p. 6-12, 2013.
- [232] J. I. Paredes et M. Burghard, « Dispersions of individual single-walled carbon nanotubes of high length », *Langmuir*, vol. 20, n° 12, p. 5149-5152, 2004.
- [233] J.-F. Liu et W. A. Ducker, « Self-Assembled Supramolecular Structures of Charged Polymers at the Graphite/Liquid Interface », *Langmuir*, vol. 16, n° 7, p. 3467-3473, avr. 2000.
- [234] S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, et K. Müllen, « Scanning Tunneling Microscopy: A Unique Tool in the Study of Chirality, Dynamics, and Reactivity in Physisorbed Organic Monolayers », *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, n° 8, p. 520-531, août 2000.
- [235] D. H. Napper, « Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 4, p. 497, 1985.
- [236] B. Vigolo, A. Pénicaud, P. Poulin, Coulon, et C. Sauder, « Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes », *SCIENCE*, vol. 290, p. 1331-1334, nov. 2000.
- [237] J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rimberg, K. A. Smith, D. T. Colbert, et R. E. Smalley, « Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 303, n° 1, p. 125-129, 1999.

- [238] T.-W. Lee et H.-H. Park, « The effect of MWCNTs on the electrical properties of a stretchable carbon composite electrode », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 114, p. 11-16, juin 2015.
- [239] P. Angelikopoulos et H. Bock, « Directed Self-Assembly of Surfactants in Carbon Nanotube Materials », *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, n° 44, p. 13793-13801, nov. 2008.
- [240] X. Xin, G. Xu, T. Zhao, Y. Zhu, X. Shi, H. Gong, et Z. Zhang, « Dispersing Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions by a Starlike Block Copolymer », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 42, p. 16377-16384, oct. 2008.
- [241] F. W. Starr, J. F. Douglas, et S. C. Glotzer, « Origin of particle clustering in a simulated polymer nanocomposite and its impact on rheology », *J. Chem. Phys.*, vol. 119, n° 3, p. 1777-1788, juill. 2003.
- [242] P. Coussot et C. Ancey, « Rhéologie des pâtes et des suspensions », in *Rhéologie des suspensions de l'environnement et de l'industrie L'INDUSTRIE*, CHERBOURG, 2006.
- [243] M. M. Cross, « Relation between viscoelasticity and shear-thinning behaviour in liquids », *Rheol. Acta*, vol. 18, n° 5, p. 609-614, 1979.
- [244] R. Sadri, G. Ahmadi, H. Togun, M. Dahari, S. N. Kazi, E. Sadeghinezhad, et N. Zubir, « An experimental study on thermal conductivity and viscosity of nanofluids containing carbon nanotubes », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, n° 1, p. 151, mars 2014.
- [245] N. Singh, G. Chand, et S. Kanagaraj, « Investigation of Thermal Conductivity and Viscosity of Carbon Nanotubes–Ethylene Glycol Nanofluids », *Heat Transf. Eng.*, vol. 33, n° 9, p. 821-827, juill. 2012.
- [246] B. Ruan et A. M. Jacobi, « Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, p. 127, 2012.
- [247] Y. Ding, H. Alias, D. Wen, et R. A. Williams, « Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids) », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, n° 1-2, p. 240-250, janv. 2006.
- [248] L. Tian, G. Ahmadi, Z. Wang, et P. K. Hopke, « Transport and deposition of ellipsoidal fibers in low Reynolds number flows », *J. Aerosol Sci.*, vol. 45, p. 1-18, mars 2012.
- [249] C. Cyrille, F. Balavoine, T. W. Ebbesen, 3 Charles Mioskowski, et P. Schultz, « Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes », *SCIENCE*, vol. 300, p. 775-778, 2003.
- [250] B. Ildefonso, C. Allain, et P. Coussot, *Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable*. Cemagref, 1999.
- [251] R. Bourbonnais, D. Leech, et M. G. Paice, « Electrochemical analysis of the interactions of laccase mediators with lignin model compounds », *Biochim. Biophys. Acta BBA - Gen. Subj.*, vol. 1379, n° 3, p. 381-390, mars 1998.
- [252] A. Majcherczyk, C. Johannes, et A. Hüttermann, « Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) by Laccase of *Trametes Versicolor* », *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 22, n° 5, p. 335-341, avr. 1998.
- [253] P.-P. Champagne, M. E. Nesheim, et J. A. Ramsay, « Effect of a non-ionic surfactant, Mergol, on dye decolorization of Reactive blue 19 by laccase », *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 46, n° 2, p. 147-152, févr. 2010.
- [254] D. Otzen, « Protein-surfactant interactions: a tale of many states », *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 1814, n° 5, p. 562-591, mai 2011.
- [255] L. Giehm, C. L. P. Oliveira, G. Christiansen, J. S. Pedersen, et D. E. Otzen, « SDS-induced fibrillation of alpha-synuclein: an alternative fibrillation pathway », *J. Mol. Biol.*, vol. 401, n° 1, p. 115-133, août 2010.

- [256] J. K. Madsen, R. Pihl, A. H. Møller, A. T. Madsen, D. E. Otzen, et K. K. Andersen, « The anionic biosurfactant rhamnolipid does not denature industrial enzymes », *Front. Microbiol.*, vol. 6, avr. 2015.
- [257] C.-M. Chuang, S. P. Sharma, J.-M. Ting, H.-P. Lin, H. Teng, et C.-W. Huang, « Preparation of sea urchin-like carbons by growing one-dimensional nanocarbon on mesoporous carbons », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, n° 4-5, p. 606-610, avr. 2008.
- [258] K. Ren, W. Dai, J. Zhou, J. Su, et H. Wu, « Whole-Teflon microfluidic chips », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 108, n° 20, p. 8162-8166, mai 2011.
- [259] R. John Felix Kumar, V. Radhakrishnan, et P. Haridoss, « Effect of electrochemical aging on the interaction between gas diffusion layers and the flow field in a proton exchange membrane fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 12, p. 7207-7211, juin 2011.
- [260] D. K. Owens et R. C. Wendt, « Estimation of the surface free energy of polymers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, n° 8, p. 1741-1747, août 1969.
- [261] V. Gurau, M. J. Bluemle, E. S. De Castro, Y.-M. Tsou, J. A. Mann Jr., et T. A. Zawodzinski Jr., « Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells: 1. Wettability (internal contact angle to water and surface energy of GDL fibers) », *J. Power Sources*, vol. 160, n° 2, p. 1156-1162, oct. 2006.
- [262] A. W. Adamson, et A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Edition. 1997.
- [263] H. Teisala, M. Tuominen, et J. Kuusipalo, « Superhydrophobic Coatings on Cellulose-Based Materials: Fabrication, Properties, and Applications », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, n° 1, p. n/a-n/a, févr. 2014.
- [264] C. Bois, « Fabrication de piles à combustible par procédés d'impression », Grenoble, Grenoble, 2012.
- [265] W.-Y. Ko, J.-W. Su, C.-H. Guo, S.-J. Fu, C.-Y. Hsu, et K.-J. Lin, « Highly conductive, transparent flexible films based on open rings of multi-walled carbon nanotubes », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 22, p. 7717-7722, sept. 2011.
- [266] W. Aloui, A. Ltaief, et A. Bouazizi, « Transparent and conductive multi walled carbon nanotubes flexible electrodes for optoelectronic applications », *Superlattices Microstruct.*, vol. 64, p. 581-589, déc. 2013.
- [267] Y. Cohen, J. Mathiesen, et I. Procaccia, « Drying patterns: Sensitivity to residual stresses », *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, vol. 79, n° 4 Pt 2, p. 046109, avr. 2009.
- [268] R. Haddad, M. Holzinger, R. Villalonga, A. Neumann, J. Roots, A. Maaref, et S. Cosnier, « Pyrene-adamantane- $\beta$ -cyclodextrin: An efficient host-guest system for the biofunctionalization of SWCNT electrodes », *Carbon*, vol. 49, n° 7, p. 2571-2578, juin 2011.
- [269] A. Einstein, « *Investigation on Theory of Brownian movement* ». Methuen, london, 1926.
- [270] M. M. Cross, « Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems », *J. Colloid Sci.*, vol. 20, n° 5, p. 417-437, juin 1965.
- [271] K. Ben Azouz, « Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères », iversité de Haute Alsace - Mulhouse, 2010.