



**HAL**  
open science

# Réseaux d'électrodes en diamant fonctionnalisées par des nanoparticules à base de métaux de transition pour applications analytiques

Dounia Kamouni Belghiti

► **To cite this version:**

Dounia Kamouni Belghiti. Réseaux d'électrodes en diamant fonctionnalisées par des nanoparticules à base de métaux de transition pour applications analytiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066055 . tel-01593353

**HAL Id: tel-01593353**

**<https://theses.hal.science/tel-01593353>**

Submitted on 26 Sep 2017

**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.

Université Pierre et Marie Curie  
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies  
alternatives (CEA)

Physique et chimie des matériaux 397

*DRT/ DM2I / Laboratoire Capteurs Diamant*

**Réseaux d'électrodes en diamant fonctionnalisées par des  
nanoparticules à base de métaux de transition pour  
applications analytiques**

Par Dounia Kamouni Belghiti

Thèse de doctorat de Physique et chimie des matériaux

Dirigée par Dr Philippe Bergonzo et Dr Emmanuel Scorsone

Présentée et soutenue publiquement le 19 janvier 2017

Devant un jury composé de :

Dr Anne-Marie Haghiri-Gosnet, Directrice de recherche au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures CNRS, Rapporteur

Dr Jean-Paul Viricelle, Directeur de recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, Rapporteur

Dr Farzaneh Arefi, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Examineur

Dr Nathalie Simon, Professeur à Université de Versailles, Examineur

Dr Philippe Bergonzo, Directeur de Thèse, Membre du Jury

Dr Emmanuel Scorsone, Encadrant de Thèse, Membre du Jury



*Dédicace*

*Aux deux inséparables,*

*Souad DADI épouse BELGHITI (1949-2016)*

*et Sofya BELGHITI(1980-2017)*

*A mon père*

*A mes frères et sœurs*

*A ma moitié*

# Sommaire :

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Le diamant pour la conception de capteurs électrochimiques</b>	<b>5</b>
I. Synthèse du diamant poly-cristallin	6
1. Le procédé HPHT	7
2. Les procédés CVD	8
3. L'ensemencement de nanoparticules de diamant (« nano-seeding »)	9
4. Le mécanisme de croissance du diamant par MPCVD	9
5. Dopage du diamant	11
6. Le réacteur de croissance du diamant	13
II. Le dépôt de couches minces métalliques par PVD	15
III. Eléments théoriques sur l'électrochimie	17
1. Le potentiel d'une électrode	17
2. Polarisation et surtension	18
3. Processus faradique et non faradique	18
4. Techniques électrochimiques	24
IV. Propriétés électrochimiques du diamant dopé au bore obtenu par croissance CVD	29
1. Faible courant résiduel	29
2. Large fenêtre de potentiel	29
3. Faible encrassement et possibilité de réactivation in situ	31
V. Les capteurs électrochimiques	34
1. Les capteurs potentiométriques	34
2. Les capteurs ampérométriques	34
VI. L'état de l'art des électrodes en diamant dopé au bore	36
1. Les électrodes en diamant dopé au bore non modifié	36

2.	Les électrodes en diamant dopé au bore modifié _____	36
VII.	Les multicateurs électrochimiques _____	38
1.	Multicateur constitué de n électrodes non modifiées. _____	39
2.	Multicateur constitué de n électrodes modifiées _____	39
VIII.	Le greffage par des nanoparticules à base de métaux de transition _____	41
1.	De la taille macroscopique vers la taille nanométrique _____	41
2.	Une fenêtre de potentiel et un courant capacitif modifiés _____	43
3.	Les méthodes de dépôt des nanoparticules sur le diamant _____	45
IX.	Conclusion _____	49
X.	Références _____	51

**Chapitre 2 : Electrodes en diamant dopé au bore, modifiées par nanoparticules de métaux de transition \_\_\_\_\_ 59**

I.	Elaboration des électrodes en diamant polycristallin dopée au bore _____	60
1.	1. Croissance du diamant _____	60
2.	2. Caractérisation physique et chimique du diamant dopé au bore _____	61
II.	Modification de l'électrode en diamant dopé au bore _____	63
1.	Description du procédé d'immobilisation des NPs à la surface des électrodes BDD _____	63
2.	Dépôt de films minces métalliques _____	65
3.	Démouillage des films métalliques pour l'obtention de nanoparticules _____	70
III.	Caractérisation physicochimique des nanoparticules _____	79
1.	Caractérisation de la taille et de la dispersion surfacique des nanoparticules par MEB après optimisation des dépôts _____	79
2.	Caractérisation des nanoparticules par SAXS sur la ligne SWING du synchrotron de Soleil _____	86
3.	Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) _____	92
IV.	Conclusion _____	97

V. Références	98
---------------	----

**Chapitre 3 : Performances électrochimiques des électrodes en diamant dopé au bore modifiées.** \_\_\_\_\_ **101**

I. Protocole d'activation des électrodes BDD modifiées	102
1. Activation par balayage de potentiel en courants cathodiques et anodiques	103
2. Activation par application d'impulsions de courant en anodique et cathodique	107
3. Conclusion	119
II. Caractérisation électrochimique des électrodes BDD modifiées	120
1. Fenêtre de potentiel et courant capacitif	120
2. Le régime de diffusion dans le cas d'un couple rapide	124
III. Stabilité des électrodes BDD modifiées	127
1. Adhérence des nanoparticules à la surface des électrodes BDD modifiées	127
2. Comportement électrochimique face au changement de pH	128
3. Stabilité électrochimique des électrodes BDD modifiées	129
IV. Conclusion	131
V. References	132

**Chapitre 4 : Détection électrochimique de produits d'intérêts par électrodes uniques et réseaux d'électrodes** \_\_\_\_\_ **135**

I. Détection de l'indole et du 3-méthylindole (scatole)	136
1. Intérêt	136
2. Détection de l'indole et du 3-méthylindole (scatole) par électrode BDD dans un milieu non complexe	137
3. Détection de l'indole et du 3-méthylindole dans le gras de porc contaminé (milieu complexe)	153
4. Détection de l'indole et du 3-méthylindole par les électrodes BDD modifiées	159
5. Conclusion	163

II. Conception de la cellule électrochimique _____	164
III. Détection du peroxyde d'hydrogène _____	165
1. Intérêt _____	165
2. Conditions opératoires _____	165
3. Résultats et discussions _____	167
4. Conclusion _____	172
IV. Détection de pesticides dans l'eau potable _____	173
1. Intérêts _____	173
2. Conditions opératoires _____	174
3. Résultats et discussions _____	174
4. Conclusion _____	177
V. Conclusion _____	178
<b>Chapitre 5 : Électrode en diamant poreux modifiée par des NPs _____</b>	<b>183</b>
I. Le diamant poreux _____	184
II. Synthèse des électrodes BDD de type SPDia <sup>TM</sup> et caractérisations _____	184
1. Synthèse des électrodes BDD type SPDia <sup>TM</sup> _____	185
2. Caractérisation du film poreux SPDia <sup>TM</sup> _____	187
III. Caractérisations électrochimiques des électrodes BDD SPDia <sup>TM</sup> _____	193
1. Conditions opératoires _____	193
2. Effet de l'ozonation sur la réponse électrochimique _____	193
3. Caractérisation du régime de diffusion _____	194
4. Comparaison entre une électrode BDD plane et une électrode poreuse SPDia <sup>TM</sup> _____	196
IV. Modification des électrodes BDD SPDia <sup>TM</sup> _____	199
1. Modification par NPs _____	199
3. Caractérisation par imagerie MEB _____	199
V. Caractérisations électrochimiques de l'électrode BDD type SPDia <sup>TM</sup> modifiée _____	201
1. Régime de diffusion _____	201
4. Fenêtre de potentiel et courant capacitif _____	202



VI. Application	205
1. Détection du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par Pt NPs/BDD poreux	205
VII. Conclusion	208
VIII. Références	209
<b>Conclusion</b>	<b>210</b>
<b>Annexes</b>	<b>215</b>
I. Liste des publications, brevet et conférences	216
1. Brevet	216
2. Publications	216
3. Conférences	216
II. Prix et distinctions :	218
III. Liste des figures	219
IV. Liste des tableaux	226



## Introduction

Être en mesure d'utiliser des outils donnant accès à une analyse rapide d'un large spectre de molécules répond à un besoin mondialement reconnu : celui de pouvoir disposer d'un capteur pouvant détecter la présence d'espèces chimiques d'intérêts, dans différents milieux, de manière spécifique et avec une grande sensibilité. L'urgence est d'autant plus pressante que dans les domaines de la sécurité, la santé, l'environnement et l'agroalimentaire, les besoins sont immenses. Par exemple, grâce à un tel capteur, nous pouvons imaginer que demain, nous serons capables de suivre en temps réel toute variation de la composition de l'eau du robinet, ou encore, la contamination de produits alimentaires. En l'espèce, il est bien question d'un seul et même capteur innovant, multitâche et dont le spectre d'utilisation est très large. Il existe plusieurs technologies disponibles pour la détection d'espèces chimiques en milieu liquide faisant appel à différents modes de transduction, mais aucune ne permet pour le moment une démocratisation de son utilisation à cette échelle.

Pour répondre à cette problématique, je me suis intéressée au diamant. Plus connu pour son utilisation en joaillerie, le diamant se trouve également au cœur de l'innovation scientifique. Constitué exclusivement d'un arrangement particulier de carbone, ce matériau est un élément quasiment inaltérable et ses propriétés semi-conductrices en font un matériau de choix pour des applications innovantes. Le CEA de Saclay, au sein duquel j'ai effectué ces travaux de recherches, a développé au cours du temps une expertise dans la synthèse et l'application scientifique du diamant. L'équipe du Laboratoire Capteurs Diamant du CEA-LIST travaille à améliorer le processus de synthèse du diamant et à développer des applications dans plusieurs disciplines comme la dosimétrie médicale, la détection de rayonnements ionisants, les transducteurs ou encore les matériaux pour bio-interfaces. La maîtrise du procédé de synthèse du diamant a notamment permis la fabrication d'électrodes ayant des qualités exceptionnelles et constitue l'élément central des capteurs que j'ai développés. Le diamant possède, de par ses propriétés physiques, une très bonne résistance aux dégradations physico-chimiques, même dans des milieux agressifs et complexes. Bien que ce matériau réponde à l'une des problématiques les plus récurrentes dans la conception des capteurs électrochimiques - le vieillissement - il reste à trouver une solution pour accéder à une détection dite sélective et à une mesure instantanée permettant de reconnaître spécifiquement une multitude d'espèces chimiques.

Mon travail a consisté à concevoir des électrodes performantes qui plus tard pourront être intégrées pour constituer une « langue électronique » répondant à ce besoin. Ainsi, le dispositif

développé comprendra un ensemble de plusieurs électrodes de mesures ; chacune comprenant une couche en diamant électriquement conductrice, sur laquelle, un métal de transition sous forme de nanoparticules est immobilisé. Ces nanoparticules sont capables de catalyser des réactions électrochimiques et d'apporter des propriétés différentes à chaque électrode. Ainsi, chacune d'elle possède potentiellement une sélectivité différente de ses voisines envers une espèce chimique donnée. Lorsque toutes ces électrodes en diamant recouvertes de nanoparticules sont mises en réseau, l'analyse multiparamétrique de l'ensemble des réponses données par chaque électrode apporte une information plus précise sur l'identification chimique du milieu à analyser. Une signature spécifique et sélective aux espèces détectées est obtenue.

Ainsi l'objectif principal de ces travaux consistera à développer et étudier de telles électrodes modifiées par des nanoparticules métalliques et qui à terme sont intégrées dans un tel réseau multicapteurs, et à en démontrer l'intérêt. Comme preuve de concept, les tests ont visé la détection spécifique de différentes espèces comme des malodorants dans des aliments, des intermédiaires de réaction enzymatique impliqués dans plusieurs maladies, ou encore des pesticides dans l'eau potable dans le cadre d'un projet européen du 7<sup>ème</sup> PCRD qui a partiellement financé mon contrat de thèse.

Afin d'initier cette étude, nous débuterons par un chapitre qui aura pour but de restituer l'état de l'art nécessaire à la compréhension de notre démarche. Il comprendra tout d'abord une partie rappelant les propriétés du diamant de manière générale puis plus spécifiquement ses caractéristiques en relation avec les capteurs électrochimiques. Cela permettra de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser le diamant et les avantages qu'il présente en le comparant à d'autres matériaux conventionnels pour la conception de transducteurs électrochimiques. Ensuite nous exposerons les différentes méthodes disponibles pour la synthèse du diamant, et notamment celles permettant la fabrication des électrodes en diamant développées pour ces travaux. Par ailleurs, certains éléments théoriques sur l'électrochimie et ses méthodes de mesures seront exposés. Enfin, j'évoquerai les différents capteurs électrochimiques en diamant développés antérieurement à cette étude et les possibilités de modification proposées pour l'amélioration de la sélectivité des électrodes en diamant de synthèse.

Le deuxième volet de cette thèse, le chapitre 2, sera consacré au développement et à l'optimisation des électrodes en diamant modifiées par des nanoparticules métalliques. Il sera question de définir les conditions optimales de dépôt des nanoparticules. En outre, je procéderai

à une analyse très fine des électrodes développées. Plusieurs méthodes seront utilisées, et en particulier l'imagerie par microscopie électronique, la spectroscopie à rayons X ou encore la diffusion des rayons X aux petits angles dans le cadre de travaux menés sur synchrotron de Soleil.

Les performances des électrodes développées seront présentées dans le chapitre 3. Nous procéderons tout d'abord à l'activation des propriétés électrochimiques des métaux de transitions à la surface des électrodes BDD. Ensuite, des caractérisations électrochimiques seront effectuées et donnerons accès à des informations sur les caractéristiques des électrodes telles leur régime de diffusion, leur fenêtre de potentiel, etc. Je conclurai cette partie par des tests permettant de rendre compte de la stabilité de ces électrodes et notamment de la robustesse de l'adhérence des nanoparticules sur le diamant, et de la reproductibilité du signal au cours du temps et sous l'effet de l'encrassement électrochimique (en anglais « fouling »).

L'application de ces électrodes à la détection de produits d'intérêt sera traitée dans le chapitre 4. Il sera question dans un premier temps de répondre à une problématique rencontrée dans le secteur de l'industrie agroalimentaire. En effet, certains produits pouvant être présents dans les aliments requièrent une détection rapide et spécifique, c'est le cas du 3-méthylindole par exemple, un malodorant alimentaire classique dans certaines viandes de porc. Nous proposons d'y répondre d'abord par l'utilisation d'une électrode unique en BDD puis nous utiliserons ce modèle pour démontrer la validité de notre approche tirant avantage du système multi-électrodes développé dans cette étude. Cette approche sera alors utilisée pour la détection du peroxyde d'hydrogène, une molécule d'intérêt dans plusieurs domaines d'application comme l'industrie du textile, l'environnement ou encore la santé. Enfin, l'approche sera aussi étendue à la détection de produits toxiques et notamment de pesticides dans l'eau potable. L'utilisation de notre assemblage multi-électrodes permettra une reconnaissance spécifique des produits contaminants.

Enfin pour clôturer mon étude, je tenterai d'améliorer plus encore les performances de mes électrodes modifiées en augmentant leur surface active. Au sein du Laboratoire Capteurs Diamant, un matériau innovant constitué de diamant poreux a été développé. Il a été principalement utilisé pour des applications nécessitant une grande capacitance. En effet, il présente une capacitance 500 fois supérieure à celle d'électrodes en diamant planaire. Mon but à travers ce chapitre sera tout d'abord de modifier son état de surface pour s'affranchir de son

caractère très hydrophobe afin de pouvoir l'utiliser pour des applications analytiques. Puis dans un deuxième temps, je mettrai en application les acquis obtenus dans mes travaux de recherche sur les électrodes en diamant planaires (Chapitres 2 et 3) pour modifier ce diamant poreux par le dépôt de nanoparticules, en se focalisant sur le cas de NPs de platine. Les performances de ces électrodes poreuses modifiées seront alors évaluées notamment en comparaison avec leurs analogues planaires afin de valider la pertinence de l'approche.

## **Chapitre 1 : Le diamant pour la conception de capteurs électrochimiques**

Le diamant présente des propriétés physico-chimiques remarquables. C'est un matériau quasiment inaltérable et ses propriétés semi-conductrices en font un matériau de choix pour ses applications en électronique. Il fait également preuve d'une grande résistance à la température et aux rayonnements ionisants. Cependant, ce dernier reste rarement satisfaisant lorsqu'il est d'origine naturelle et ses cristaux synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur présentent une taille relativement réduite qui ne permet pas toujours leur utilisation pour la fabrication de capteurs électrochimiques. Depuis le début des années 80, des études sur les techniques de synthèse de diamant sont menées rendant possible l'exploitation de ce matériau pour des applications semi-industrielles. Actuellement, le domaine d'application du diamant est très vaste. Il est utilisé pour l'électronique de puissance, la détection de rayonnements, l'optique, la transduction et l'électrochimie. L'objectif de ce chapitre est de présenter les propriétés physicochimiques du diamant le plaçant comme matériau de choix pour la conception de capteurs électrochimiques. Nous exposerons tout d'abord les procédés de synthèse de films de diamant qui seront nécessaires pour entrer dans les étapes permettant la conception d'électrodes. Ensuite, nous exposerons brièvement quelques éléments théoriques sur les capteurs électrochimiques ainsi que certaines méthodes de mesures ampérométriques. Enfin nous établirons un état de l'art des capteurs électrochimiques et spécifiquement des systèmes ampérométriques en diamant qui ont été développés ces dernières années afin de justifier l'axe de développement proposé dans cette étude.

## I. Synthèse du diamant poly-cristallin

Le diamant naturel est composé de carbone et se forme dans la croûte terrestre à des pressions et températures très élevées. Afin de permettre la cristallisation du carbone en structure cubique face centrée (Figure I. 1), la température et la pression dans les profondeurs la croûte terrestre doivent atteindre des valeurs comprises respectivement entre 1100 et 1400°et 4 à 6 GPa. Cette structure comporte huit atomes de carbone par maille élémentaire. Chaque atome de carbone est lié de façon covalente aux quatre autres (hybridation  $sp^3$ ). L'hybridation  $sp^3$  est une forme métastable du carbone<sup>1</sup>.

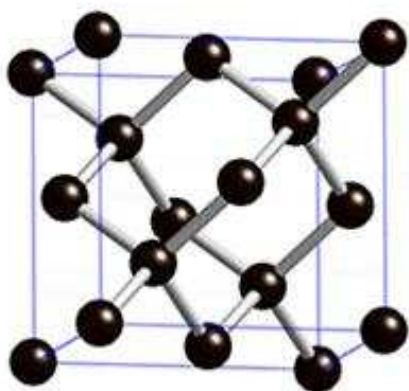


Figure I. 1 : Maille élémentaire du diamant

Lors de la formation du diamant naturel l'incorporation d'impuretés dans son réseau cristallin lui confère des couleurs. Ces impuretés permettent par exemple de le doper. Cependant, le diamant naturel est rare, cher, et il est impossible de profiter de l'usage de deux diamants naturels présentant des propriétés identiques. De fait, il est peu compatible avec des développements industriels et notamment pour la fabrication de dispositifs mécaniques, électroniques ou électrochimiques.

Afin de permettre son utilisation dans divers domaines, le diamant doit être fabriqué de manière synthétique. Pour cela, deux méthodes ont été progressivement développées : la synthèse à haute pression et haute température (HPHT) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).



## 1. Le procédé HPHT

En 1955, le diagramme de phase du carbone a été établi par l'équipe de Bundy<sup>1</sup>, ce qui a permis de développer des techniques de synthèse du diamant dites par méthode HPHT. Le procédé HPHT permet l'obtention de diamant de synthèse monocristallin dans des conditions de croissance proches de celles du diamant naturel.

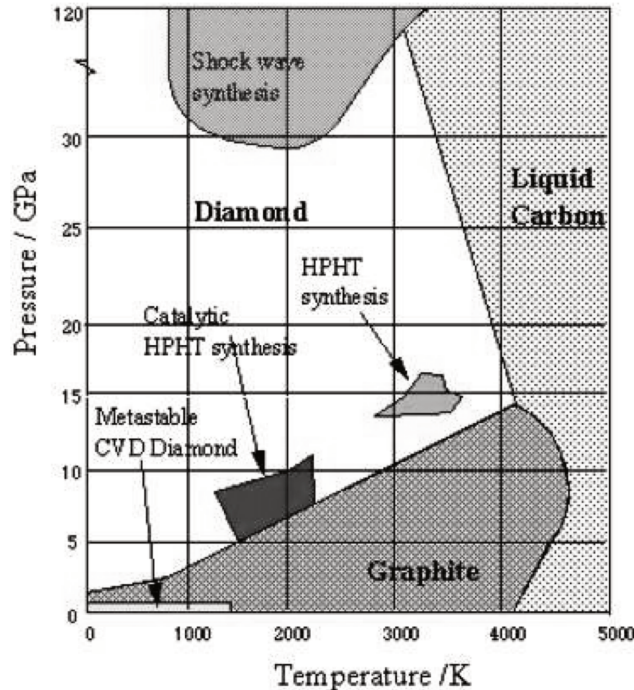


Figure I. 2 : Diagramme de phase du carbone<sup>2</sup>

D'une manière générale, 6 grandes zones se distinguent dans le diagramme de phase du carbone (Figure I.2). La zone « *HPHT synthesis* » définit le seuil de température et pression de transformation « solide-solide » du graphite en diamant. Cette transformation allotropique s'effectue en appliquant une pression d'une dizaine de GPa à une température de 3200 K obtenue par chauffage ou par excitation laser<sup>3</sup>. La zone « *catalytic HPHT synthesis* » quant à elle définit une gamme de pression et température où la fabrication de diamant est initiée à partir du graphite « solide ». Cette transition n'est pas à proprement parler de type « solide-solide », car elle nécessite l'utilisation d'un solvant de type métallique (Fe, Ni, Co) dans lequel du graphite est immergé. Ce mélange est soumis à de hautes températures. Dans ces conditions le diamant est obtenu à partir d'un germe monocristallin. Cette technique de synthèse est employée par diverses sociétés pour fournir des souches de diamant monocristallin commercial. Le diamant de synthèse obtenu par

méthode HPHT est largement utilisé dans plusieurs domaines comme la joaillerie, l'optique, ou l'électronique de puissance<sup>4-7</sup>.

## 2. Les procédés CVD

Les procédés CVD permettent d'obtenir des films en diamant monocristallin ou polycristallin selon les paramètres imposés lors de leur synthèse. Ces méthodes ont su s'adapter au développement de prototypes pour applications en microélectronique<sup>8</sup>. La synthèse du diamant par CVD s'effectue dans des conditions dites métastables. Elle est basée sur le dépôt en phase vapeur de radicaux carbonés très réactifs sur une surface carbonée  $sp^3$ . Ces radicaux sont obtenus à partir d'un mélange gazeux dont la composition conditionne les propriétés physico-chimiques du matériau synthétisé. Diverses techniques de CVD ont été développées, elles peuvent être classées en fonction de leurs sources d'ionisation et des gammes de pressions<sup>8,9</sup> (Tableau I.1).

Tableau I. 1 : Classement des différentes catégories de synthèse CVD du diamant en fonction de leurs sources d'ionisation et des gammes de pression<sup>6,10</sup>.

Hautes pressions	Torche oxyacétylénique	Grande vitesse de croissance (50-200 $\mu$ m/h) Homogénéité spatiale à l'échelle du nm Germination secondaire Contrainte thermique
	Torche microonde	
	Plasma arc	
	RF thermique	
Moyennes pressions	Filament chaud (HFCVD)	Vitesse de croissance moyenne (0,2-100 $\mu$ m/h) Homogénéité spatiale à l'échelle du cm Germination secondaire maitrisable
	Plasma RF (RFCVD)	
	Plasma microonde (MPCVD)	
	Décharge courant continu (DC-CVD)	
Basses pressions	Plasma ECR	Faible vitesse de croissance (Inf. à 0,2 $\mu$ m/h) Homogénéité spatiale à l'échelle du dm Germination secondaire maitrisable

Au cours de mon étude, la méthode de croissance choisie pour la conception d'électrodes en diamant sera exclusivement basée sur le procédé MPCVD. En effet, cette technique permet un bon contrôle de la composition chimique, de l'homogénéité spatiale du matériau synthétisé avec une vitesse de croissance du film comprise entre 0.2 et 100  $\mu\text{m/h}$  (Tableau I.1).

### 3. L'ensemencement de nanoparticules de diamant (« nano-seeding »)

Cette approche relativement récente<sup>11</sup> a été très étudiée au sein du Laboratoire Capteurs Diamant. Son principe repose sur la répartition homogène de nanoparticules de diamant sur toute la surface du substrat. Un certain nombre d'autres méthodes ont été développées, et par exemple l'une d'entre elles consiste à mouiller la surface d'un substrat par une suspension de nanoparticules de diamant dans de l'eau ou de l'éthanol afin d'obtenir une couche très fine de ce mélange à sa surface via l'usage d'une tournette. Cette technique<sup>12</sup> permet d'obtenir une grande densité de nanoparticules de diamant à la surface du substrat qui peut être estimée à  $10^{11}$  objets. $\text{cm}^{-2}$ . Néanmoins, son utilisation est très perturbée par l'état de surface du substrat. En effet, la terminaison de surface du substrat influe sur son interaction avec les particules déposées à sa surface. Pour pallier à cette limitation des alternatives sont proposées. E. Scorsone et al<sup>13</sup> ont proposé d'optimiser la phase de séchage en diluant la dispersion de la suspension des nanoparticules de diamant en phase aqueuse par une solution de poly(alcool vinylique) (PVA). Cette technique permet de piéger les particules de diamant dans la matrice de ce polymère. Lors de l'étalement de ce mélange sur le substrat à l'aide d'une tournette, une dispersion plus homogène des nanoparticules est obtenue. Le polymère est par la suite éliminé sous plasma hydrogène (tel que validé par XPS), laissant les nanoparticules à la surface du substrat<sup>13</sup>. Cette approche permet de déposer par pyrolyse des nanoparticules de diamant de manière homogène sur des substrats de diamètre d'au moins 4 pouces (10 cm de diamètre) indépendamment de leur état de surface.

### 4. Le mécanisme de croissance du diamant par MPCVD

Comme énoncé précédemment, la croissance du diamant est obtenue à partir d'un mélange gazeux contenant principalement du méthane et de l'hydrogène dans un plasma microondes, dans lequel les espèces sont excitées et ionisées. Le plasma est généré dans une enceinte sous vide dans laquelle le mélange gazeux est injecté. L'énergie électrique apportée au système est en partie convertie par les particules chargées ainsi formées (électrons, ions), en énergie cinétique. Du fait de leur faible

masse, les électrons libres récupèrent en général l'essentiel de cette énergie et provoquent l'excitation des précurseurs gazeux et leur dissociation par collision.

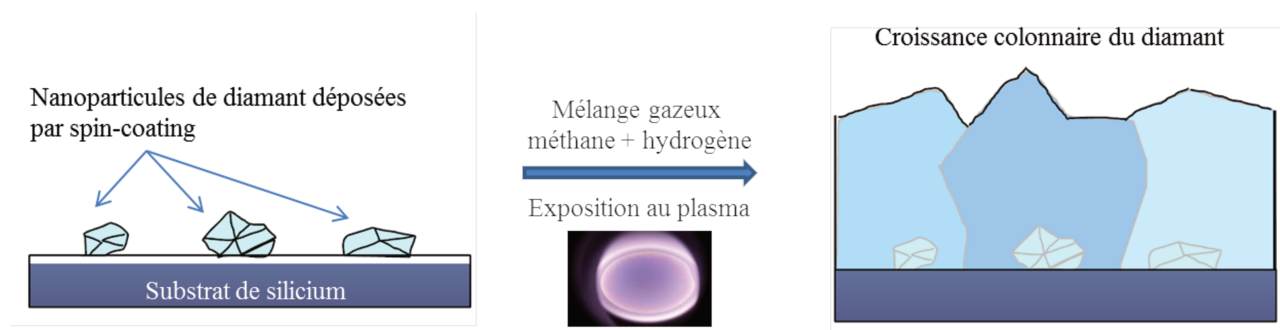


Figure I. 3: Schéma du principe de croissance du diamant par méthode CVD

Lors de la croissance du diamant, le plasma dissocie le méthane et l'hydrogène en formant des radicaux méthyl et de l'hydrogène atomique. Dans le plasma généré par MPCVD, on retrouve donc aussi des électrons libres. Ces électrons soumis à un champ électrique alternatif sont fortement accélérés. Cependant les ions présents dans le milieu réactif sont plus lourds que les électrons et sont donc relativement lents, cette dynamique donne lieu à un plasma froid. Parmi ces espèces, l'hydrogène atomique et les précurseurs carbonés jouent un rôle essentiel pour la croissance du diamant. En effet, l'hydrogène atomique, très réactif, attaque les terminaisons de surface des nanoparticules de diamant pré-déposées sur le substrat par ensemencement, générant ainsi des liaisons pendantes. Celles-ci constituent des sites de croissance sur lesquels les radicaux carbonés se greffent. La croissance du diamant est initiée au niveau des sites de nucléation se trouvant à la surface de ces nanoparticules. Les grains de diamant croissent homothétiquement jusqu'à leur coalescence, puis formant une structure colonnaire (Figure I. 3).

Pendant la croissance les enthalpies de formation du diamant et du graphite sont proches. Le graphite et le diamant se forment à des vitesses équivalentes. L'hydrogène atomique joue alors un rôle prépondérant dans cette croissance, celui de graver le graphite. En effet, la cinétique de gravure du graphite est plus élevée que celle du diamant, ce qui permet de contrôler la qualité cristalline du matériau synthétisé. L'hydrogène atomique grave de manière sélective la phase graphite ( $sp^2$ ) permettant ainsi de favoriser la croissance de la phase diamant ( $sp^3$ ). Le rapport de sélectivité entre la gravure la phase  $sp^2$  et la gravure de la phase  $sp^3$  par l'hydrogène atomique est de l'ordre de 10.

Les procédés de croissance CVD utilisent un mélange gazeux composé d'hydrogène (typiquement N60, i.e. 99,9999%) et de méthane (de 0.2 à quelques %). Les radicaux carbonés formés, très réactifs, peuvent réagir entre eux pour reformer des espèces carbonées plus stables, ou réagir sur la surface de l'échantillon pour participer à la croissance du film ou encore être à nouveau ionisés par un choc inélastique avec un électron ou un atome d'hydrogène. Les hydrogènes atomiques peuvent comme les radicaux carbonés, participer aux réactions de recombinaison, ou graver les espèces carbonées en surface et créer des liaisons pendantes sur le film de diamant pour permettre l'accroche des radicaux carbonés<sup>14</sup> suivants.

### 5. **Dopage du diamant**

Le diamant de synthèse doit présenter une bonne conductivité électrique pour pouvoir être utilisé en électrochimie. Cela est rendu possible par l'incorporation d'impuretés lors de sa croissance. Cette action entraîne la création d'un niveau dopant dans la bande interdite du diamant. Selon le type d'impuretés le dopage obtenu est de type p ou n. Le dopage n par une impureté pentavalente est très délicat dans le diamant, le dopant naturel, l'azote, s'intercalant de manière interstitielle et non substitutionnelle<sup>16-18</sup>. Les autres dopants conventionnels sont le Phosphore<sup>15</sup>, voire l'Arsenic<sup>16</sup> mais ces défauts sont très profonds et présentent peu d'atomes ionisés à température ambiante. Nous lui préférons le dopage de type p<sup>17,18</sup>, par impureté trivalente, permettant un excès de trous « $h^+$  ». L'atome inséré est dit accepteur d'électrons, car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage de type p, et dans le cas du diamant l'impureté la plus conventionnelle est le bore qui s'intègre parfaitement en interstitiel dans la maille du diamant.

L'incorporation du bore dans le diamant au cours de la croissance CVD est obtenue par l'injection de gaz boré ( $B_2H_6$ ,  $B(CH)_3$ ,  $B(C_2H_5)_3$  ou triméthylbore TMB) au mélange gazeux  $H_2/CH_4$ . Le dopage en bore peut être ajusté à des concentrations comprises entre  $10^{16}$  et  $10^{22}$   $atm.cm^{-3}$  pour la réalisation de composés électroniques<sup>4,9,8</sup>. Ces concentrations peuvent être obtenues pour des substrats en diamant monocristallin et polycristallin. L'énergie d'ionisation du bore est de 0,37 eV dans le diamant. En conséquence, l'excitation thermique des électrons de la bande de valence à 300 K n'introduit que  $10^{-3}$  trous par atome de bore tant que la densité d'accepteur reste inférieure à  $3 \times 10^{20} cm^{-3}$  dans le gap du semi-conducteur. A l'intérieur de cette bande, la conduction va se faire

par sauts entre les accepteurs neutres et ionisés. Cette bande s'élargit pour des concentrations supérieures<sup>19</sup>. Pour une concentration supérieure ou égale à  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , l'énergie d'activation chute rapidement vers zéro ce qui indique que la transition métal-isolant du diamant est franchie<sup>6</sup>, la conduction métallique est alors atteinte<sup>5,19-21</sup>. L'énergie d'activation du bore diminue quand la concentration d'accepteurs augmente. Afin d'utiliser le diamant en tant qu'électrodes conductrices, une conduction métallique est souhaitée. Nous travaillerons typiquement avec des concentrations de l'ordre de  $2 \cdot 10^{21}$  atomes de bore/cm<sup>3</sup>. Par la maîtrise des procédés de dopage du diamant de type p, ce matériau a pu s'imposer comme un matériau phare dans le domaine de l'électrochimie pour de nombreuses applications<sup>22</sup>.

## 6. Le réacteur de croissance du diamant

La croissance des films de diamant utilisés dans cette étude a été effectuée dans un réacteur de type MPCVD développé au sein du laboratoire capteur diamant du CEA. Ce réacteur a été conçu en se basant sur une configuration proche des modèles PDS commercialisés par la société ASTeX (Applied Science and Technology, Inc., Japan). Il comprend 4 éléments principaux : (i) le générateur de micro-ondes, (ii) le système d’approvisionnement en gaz (méthane, hydrogène et triméthylbore), (iii) le système de régulation de la pression (pompes primaire et turbomoléculaire) et (iv) l’enceinte à vide, au centre de laquelle se trouve la colonne supportant le substrat (Figure I.4).

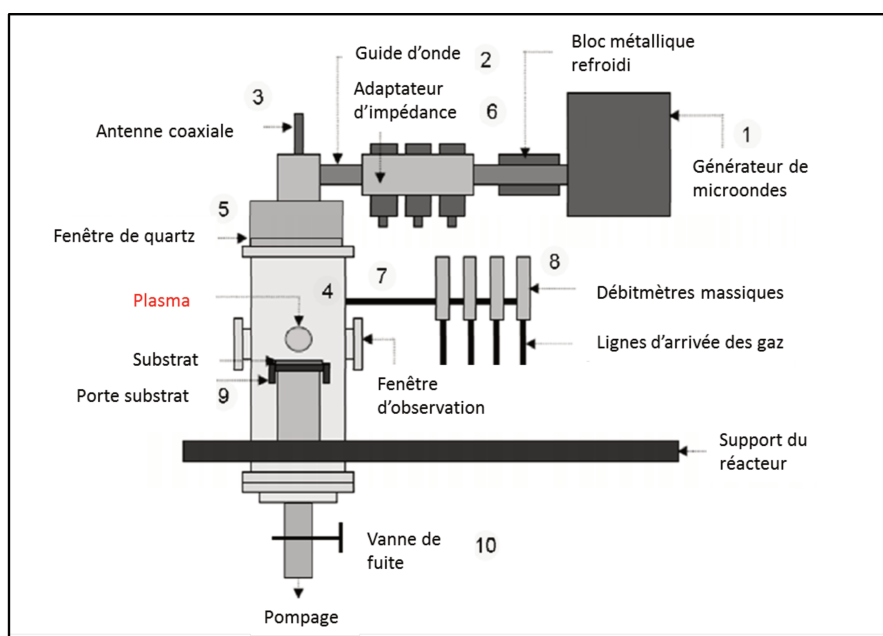


Figure I. 4: Schéma d’un réacteur de croissance de films de diamant MPCVD<sup>6</sup>

Ces quatre éléments assurent le fonctionnement du réacteur, par le principe suivant : les microondes générées (1) sont guidées par un guide d’onde (2) jusqu’à l’antenne coaxiale (3) située sur la partie supérieure du réacteur et orientée sur l’axe de la cavité résonante. L’antenne a pour rôle d’émettre les microondes dans la cavité résonante (4). Une fenêtre en quartz (5) permet d’assurer la propagation des microondes dans la cavité résonante pour assurer l’isolation de l’enceinte du réacteur du milieu extérieur. Pour obtenir un régime d’ondes stationnaires dans la cavité résonante, il est nécessaire d’effectuer un réglage des adaptateurs d’impédance (6) situés sur le guide d’onde. Lorsque le réglage des adaptateurs d’impédance n’est pas correctement effectué la

génération du plasma peut être compromise lors de l'injection du mélange gazeux dans la cavité résonante (7). Une augmentation de la puissance réfléchie peut être aussi observée et dans certains cas la formation d'un plasma secondaire indésirable est possible. Le débit de chaque gaz est régulé par un débitmètre massique (8). En régime d'onde stationnaire, le plasma issu de l'ionisation des espèces gazeuses se forme au niveau des maxima d'amplitude du champ électrique. En général, la cavité résonante est dimensionnée de manière à ce que le plasma se forme au niveau des maxima d'intensité du champ électrique, ce qui permet par le design de la cavité d'optimiser la localisation du plasma juste au-dessus de la surface de l'échantillon (9). Le contrôle de la pression dans l'enceinte du réacteur est effectué par l'intermédiaire d'une vanne de fuite (10) dont l'ouverture et la fermeture sur la ligne de pompage primaire sont pilotées par un régulateur de pression. Enfin, afin de garantir une reproductibilité de la composition chimique du matériau synthétisé, il est nécessaire d'atteindre un vide secondaire inférieur à  $10^{-6}$  mbar. Pour cela, le réacteur est tout le temps maintenu sous vide secondaire par pompe turbomoléculaire.

Grâce au procédé CVD, le plasma généré permet la croissance du diamant à partir des radicaux de méthane. Cependant pour amorcer cette croissance, il est nécessaire de créer des sites de nucléation. Plusieurs méthodes sont possibles<sup>23,24</sup>, la méthode utilisée pour cette étude sera celle de l'ensemencement par des nanoparticules de diamant décrite ci-après.



## II. Le dépôt de couches minces métalliques par PVD

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est un procédé permettant le recouvrement d'un substrat par une couche mince. Le dépôt d'atomes qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Les matériaux élaborés par dépôt de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs, comme la nature chimique, la morphologie, la structure cristallographique et la forte interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat. Plusieurs méthodes de pulvérisation sont possibles. Dans le cadre de cette étude nous utiliserons la pulvérisation magnétron RF<sup>25</sup>.

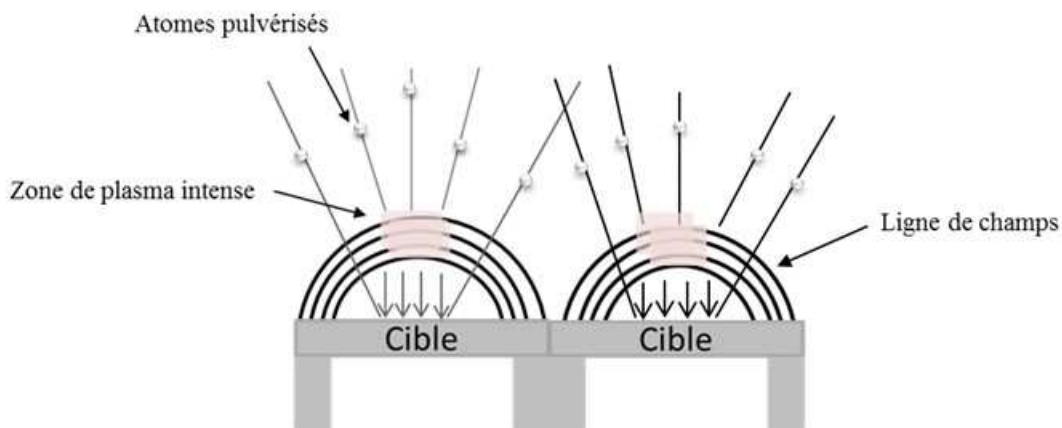


Figure I. 5: Schéma de principe du procédé Magnétron

L'utilisation de ce procédé, engendre un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique (parallèle à la cathode). Ce dernier est créé par des aimants placés au voisinage du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons près de la cathode (Figure I. 5). Les électrons forment une spirale autour des lignes de champ magnétique (Figure I. 6), cela a pour effet d'augmenter les probabilités d'ionisation des molécules présentes dans le gaz. Par ailleurs, l'utilisation d'une cathode magnétron offre la possibilité d'ioniser le gaz à des pressions relativement basses ce qui améliore la pureté chimique des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

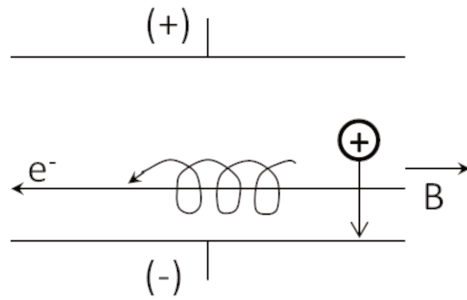


Figure I. 6: Effet de la cathode à magnétron

Le principe de formation des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron, repose sur de la condensation des particules éjectées de la cible (cathode) sur le substrat<sup>25</sup>. Au moment, de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent leur énergie cinétique limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat. Ceci n'est vrai que s'il n'y a pas une énergie extérieure apportée à ces particules par chauffage du substrat ou par bombardement ionique. Les particules adsorbées à la surface du substrat, sont nommées « adatoms ». Ces derniers se déplacent sur la surface jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec le substrat. Pendant leur déplacement, ils interagissent entre eux ; créant ainsi des nucleus appelés aussi clusters ou îlots qui poursuivent leur déplacement en se développant et en entrant en collision les uns avec les autres. Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à atteindre une densité de nucléation dite de saturation. Cette étape est suivie par la coalescence à savoir le processus de formation de la couche mince. Lors de cette étape, une agglomération des îlots a lieu augmentant ainsi la surface recouverte par le film déposé. Il est possible de contrôler la vitesse de coalescence par l'accroissement de la mobilité des espèces adsorbées. Cela peut être rendu possible par l'augmentation de la température du substrat. Pendant cette étape, de nouveaux îlots peuvent être formés sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

### III. Eléments théoriques sur l'électrochimie

L'électrochimie est la science de l'étude des interfaces entre un conducteur électronique et un conducteur ionique. Le conducteur électronique a pour rôle d'assurer le transport de charge par le déplacement d'électrons. Le conducteur ionique a pour rôle le transport de charge par le mouvement des ions (diffusion, convection et migration).

#### 1. Le potentiel d'une électrode

Lorsqu'un conducteur électronique est plongé dans un conducteur ionique, une répartition des charges à l'interface entre les deux milieux apparaît et constitue la double couche électrochimique. Il en résulte une différence de potentiel entre les deux phases, nommée potentiel absolu de l'électrode. Cette valeur est mesurable par rapport au potentiel d'une autre interface électrochimique de référence fixe.

L'électrode standard à hydrogène possède un potentiel fixé à zéro par convention. Elle est noté ESH :  $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ bar})/\text{H}^+(1\text{M})$ . Cependant cette électrode n'est plus utilisée car peu commode d'emploi. D'autres électrodes de références sont utilisées. Parmi elles, se trouvent l'électrode au calomel saturée, notée ECS :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{saturé dans l'eau})}$  avec un potentiel de -0.2 V/ESH ou encore l'électrode en argent-chlorure d'argent notée  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{saturé dans l'eau})}$  avec un potentiel de -1.99 V/ESH.

Lors de l'équilibre ionique des réactions d'oxydo-réduction peuvent avoir lieu. L'espèce chimique qui capte les électrons est appelée « oxydant » et notée *Ox* ; celle qui les cède, « réducteur » et notée *Red*.

Lorsqu'un système électrochimique est en équilibre thermodynamique, et dans le cas d'une électrode inattaquable contenant une espèce redox, il est possible de calculer son potentiel d'équilibre par l'application de la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{ox})^{\nu_{ox}}}{(a_{red})^{\nu_{red}}} \quad \text{Equation I. 1}$$

$E^{\circ}$  représente le potentiel standard du couple rédox en Volt,  $F$  la constante de Faraday en  $C.mol^{-1}$ ,  $n$  le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique et  $a_i$  l'activité du composant  $i$ ,  $\nu_i$  est le coefficient d'activité, exprimé en  $cm^3.mol^{-1}$  et  $C_i$  la concentration en  $mol.cm^{-3}$ . La valeur numérique d'activité d'une espèce tend vers celle de sa concentration quand le milieu est dilué.

## 2. Polarisation et surtension

Une électrode est dite polarisée si l'intensité  $I$  qui traverse le circuit est non nulle. La surtension  $\eta$  est la différence entre le potentiel de l'électrode hors équilibre et le potentiel à courant nul. La surtension est calculée par l'équation suivante :

$$\eta = E - E^{\circ} \quad \text{Equation I. 2}$$

## 3. Processus faradique et non faradique

Lorsqu'une électrode fixée à un potentiel constant ou variable est parcourue par un courant, cela entraîne une polarisation de l'interface électrode/solution et une organisation particulière des charges dans la solution à proximité et à sa surface. Si dans le milieu, il y a présence d'espèces électroactives et si le potentiel appliqué à l'électrode est égal à la surtension d'oxydation ou de réduction de ces espèces, alors apparaît un courant parcourant l'électrode. Ce courant est égal à la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution. D'une part, le courant faradique, associé aux processus d'oxydoréduction, et d'autre part le courant capacitif, lié à la structure de la solution à l'interface (double couche électrochimique).

### a. *Processus faradiques*

Les phénomènes faradiques découlent d'un transfert direct d'électrons résultant de la réaction d'oxydo-réduction. Dans le cas d'une électrode de surface  $A$  et de rayon  $r$  plongée dans une solution contenant une espèce à oxyder  $R$  à la concentration  $C_R^*$  ; la polarisation de l'électrode et le processus qui en découle ont pour conséquence un transport de matière limité à la diffusion car la

migration n'est pas à considérer en présence d'un excès d'électrolyte support et la convection est généralement négligeable.

La seconde loi de Fick donne alors (avec  $D_R$ , le coefficient de diffusion de R) :

$$\frac{\partial C_R(r, t)}{\partial t} = D_R \Delta C_R = D_R \left[ \frac{\partial^2 C_R(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2 \partial C_R(r, t)}{r \partial r} \right] \quad \text{Equation I. 3}$$

Sa résolution permet d'accéder au courant faradique d'oxydation de l'espèce R

$$i = nFAD_R \times \left[ \frac{\partial C_R(r, t)}{\partial r} \right]_{r=r_0} = \frac{nFAD_R C_R^*}{r_0} \times \left[ 1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D_R t}} \right] \quad \text{Equation I. 4}$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante faradique.

Dans le cas d'une électrode de taille micrométrique et pour des temps de mesures courts de l'ordre de quelques secondes l'expression  $\frac{r_0}{\sqrt{\pi D_R t}} \gg 1$ . Les effets de bords de l'électrode sont donc négligeables et le régime de diffusion est linéaire.

L'équation devient alors :

$$i = \frac{nFAD_R C_R^*}{\sqrt{\pi D_R t}} \quad \text{Equation I. 5}$$

Inversement, pour une électrode sphérique dite aux temps de mesure longs, l'équation s'exprime de la manière suivante :

$$i = \frac{nFAD_R C_R^*}{r_0}$$

Equation I. 6

La résolution de la loi de fick donne accès au profile de concentration des espèces électro-actives.

- Cas des ultra microélectrodes

Les ultra microélectrodes ont une taille qui est comprise typiquement entre 25 nM et 100 nm<sup>26</sup>. La capacité de la double couche est proportionnelle à la surface de l'électrode. Ainsi la cellule électrochimique possède une constante de temps proportionnelle au rayon de l'électrode et qui diminue avec sa taille.

$$R_s = \frac{\rho}{4\pi r_0}$$

Equation I. 7

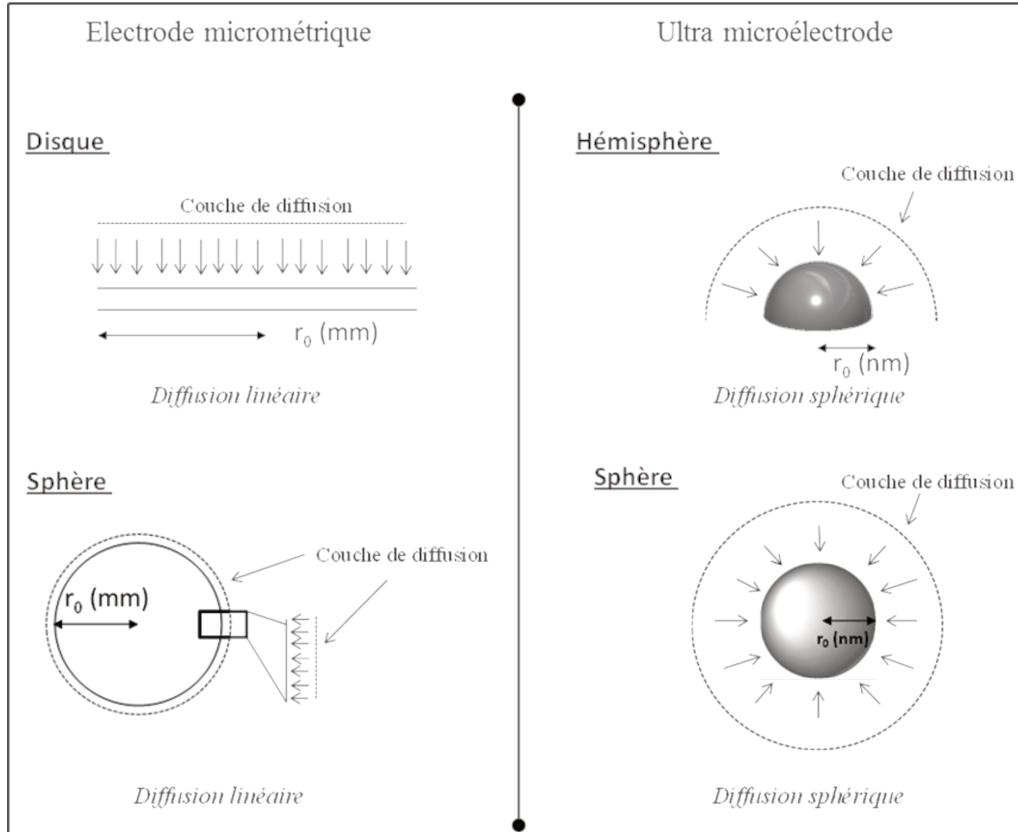


Figure I. 7: Régime de diffusion dans le cas d’une électrode millimétrique et dans le cas d’une électrode nanométrique

En régime stationnaire, dans le cas d’une électrode ultra micrométrique isolée, l’expression du courant sera définie en fonction de sa forme, à savoir hémisphérique ou sphérique (Figure I.7).

En effet dans le cas d’une électrode hémisphérique la surface  $A$  est égale à :

$$A = 2\pi r_0^2 \quad \text{Equation I. 8}$$

Et le courant stationnaire de diffusion est exprimé par (Equation I. 9)

$$i_{stat} = 2\pi nFD_R r_0 C_R^* \quad \text{Equation I. 9}$$

Pour une ultra micrométrique sphérique le courant faradique est exprimé par l’équation suivante :

$$i_{stat} = 4\pi nFD_R r_0 C_R^* \quad \text{Equation I. 10}$$

Ici (Equation I. 10), la surface active de l'électrode est égale à la surface d'une sphère :

$$A = 4\pi r_0^2 \quad \text{Equation I. 11}$$

D'après ces deux équations le courant est proportionnel au rayon de la surface électro-active de l'électrode. Le rapport signal sur bruit varie de façon inversement proportionnelle au rayon de l'électrode. Les micro-électrodes permettent la détection de très faibles courants de l'ordre de quelques pico ampères. Leur mesure nécessite souvent un travail en cage de faraday et une qualité de contact électrique remarquable.

Dans le chapitre 3, la relation entre la vitesse d'acquisition des analyses et le régime de diffusion sera évoquée.

### ***b. Processus non faradiques***

L'existence d'une différence de potentiel n'implique pas forcément de transformation électrochimique. Elle peut être due à une accumulation de charges de part et d'autre de l'interface entre l'électrode et la solution.

La répartition des charges à l'interface est présentée par différents modèles. Le premier modèle a été proposé par Helmholtz en 1879<sup>27</sup>. Selon ce modèle, une couche compacte d'ions est adsorbée à la surface de l'électrode. L'interface est alors assimilée à un condensateur plan et le potentiel au voisinage de l'électrode décroît linéairement avec le temps. Ensuite, ce modèle a été amélioré par Gouy et Chapman<sup>28</sup> qui ont développé la théorie de la couche diffuse. Selon cette dernière l'excès de charge dans la solution est réparti dans une zone d'épaisseur caractéristique et le potentiel de la surface de l'électrode décroît de façon exponentielle avec l'augmentation de la distance à l'électrode. Le dernier modèle nommé Gouy-Chapman-Stern<sup>29</sup> est une juxtaposition des deux modèles ((Figure I. 8).



Lorsqu'il n'y a pas d'espèces d'électroactives, l'application d'un potentiel positif induit l'apparition d'un courant qui tend rapidement vers zéro. Ce courant résulte d'un déplacement des charges à la surface de l'électrode. Les couches à proximité de l'électrode acquièrent une charge de signe contraire à celle de l'électrode et cela est dû d'une part à la mobilité des ions et d'autre part au principe de l'électroneutralité. Une tension positive appliquée à l'électrode conduit à un excès de charge positive à sa surface et la couche adjacente se charge négativement. Deux parties sont à distinguer (Figure I. 8). La couche interne compacte où le potentiel décroît linéairement avec l'augmentation de la distance de la surface active de l'électrode et la couche diffuse dans laquelle le potentiel varie de façon exponentielle.

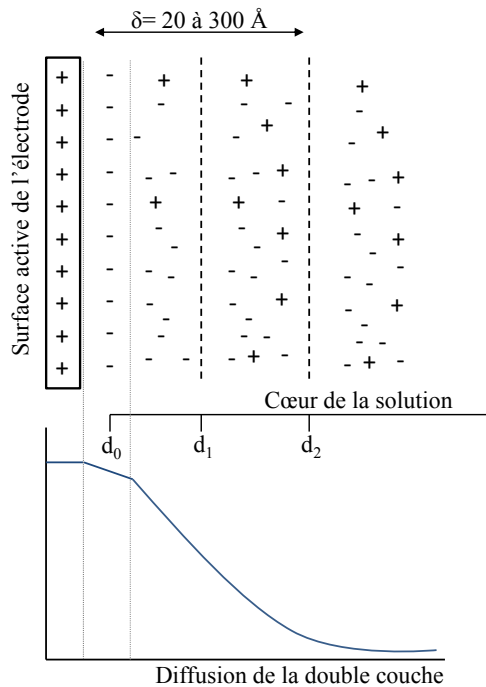


Figure I. 8: Double couche électrochimique en régime cathodique à l'interface électrode/solution

Cette distribution de charge est nommée double couche électrique et induit un courant capacitif. Ce dernier est défini par l'équation suivante :

$$i = \frac{\Delta E}{R_S} \times e^{-\frac{t}{R_S C_d}} \quad \text{Equation I. 12}$$

Où  $\Delta E$  est la différence de potentiel,  $R_S$  la résistance de transfert électronique et  $C_d$  la capacité de la double couche.

#### 4. Techniques électrochimiques

##### a. *Voltammétrie cyclique*

La voltammétrie cyclique est une des méthodes d'analyse visant à détecter et caractériser des composés oxydables et réductibles en solution.

En cyclovoltammétrie, le potentiel de l'électrode de travail varie en fonction du temps : en partant d'un potentiel initial  $E_0$ , une variation est ensuite imposée et sera comprise entre  $E_{\max}$  et  $E_{\min}$  avant de revenir à l'état initial  $E_0$  (Figure I.9) à une vitesse constante de balayage en potentiel.

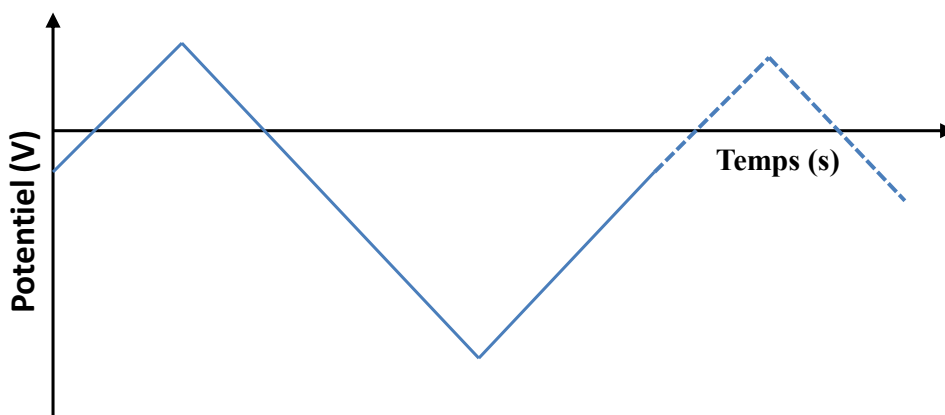


Figure I. 9: Variation du potentiel imposé à une électrode en fonction du temps : le cas de la cyclovoltammétrie

Un enregistreur trace alors la valeur du courant en fonction du potentiel et un voltamogramme est obtenu présentant des maxima et des minima (Figure I.10). Il est possible d'enregistrer une série de cycles. En absence d'une réaction chimique, seul le courant capacitif est observable. Dès qu'une réaction chimique se déroule à la surface de l'électrode de travail, un courant faradique est enregistré. Dans le cas d'une solution non agitée, il passe par un maximum avant d'atteindre un

palier. Cette forme particulière s'explique par l'évolution de la concentration de la substance électrochimiquement active au voisinage de l'électrode.

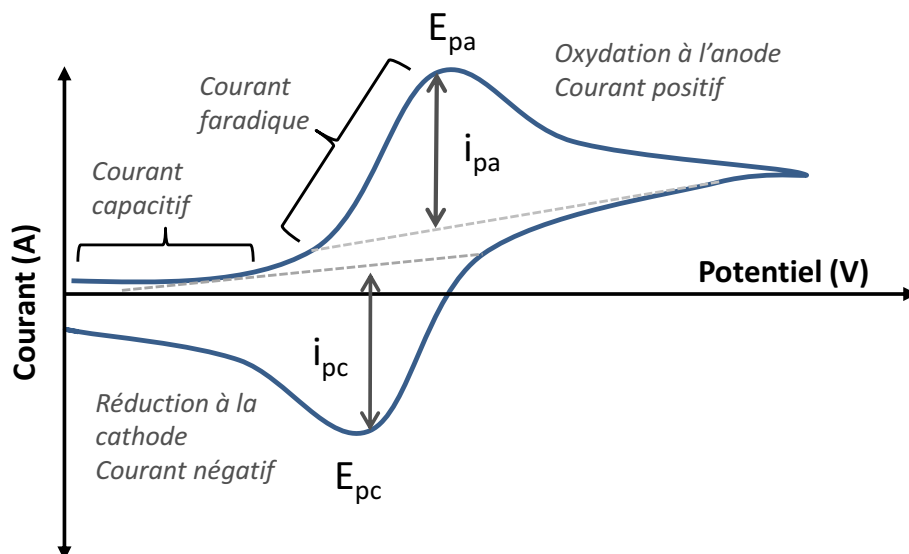


Figure I. 10: Voltammogramme obtenu par voltammétrie cyclique dans le cas d'une réaction réversible

Dans le cas d'une réaction réversible, on trouve un courant inverse au retour du balayage de potentiel. Si les deux signaux observés sont symétriques, la réaction est dite réversible (cas des couples électrochimiquement rapides). Dans le cas contraire la réaction est dite irréversible (cas des couples électrochimiquement lents). La voltammétrie cyclique présente un intérêt pour l'étude de processus électrochimiques couplés à des réactions chimiques. En effet, selon le mécanisme réactionnel, l'aspect des voltammogrammes se modifie de façon caractéristique.

### ***b. Voltammétrie à vague carrée***

En voltammétrie à vague carrée, le motif de potentiel appliqué à l'électrode de travail est constitué d'un escalier de potentiel, de hauteur  $\Delta E_s$ , sur les marches duquel une impulsion de potentiel de durée  $\Delta t$  et d'amplitude constante,  $\Delta E$ , est superposée (Figure I.11). L'impulsion de potentiel est appliquée au début de chaque marche de durée  $2\Delta t$ , cette impulsion est souvent définie selon sa fréquence. Le courant est mesuré à la fin de l'impulsion ( $I_a$ ) et à la fin de la marche de l'escalier de potentiel ( $I_r$ ).

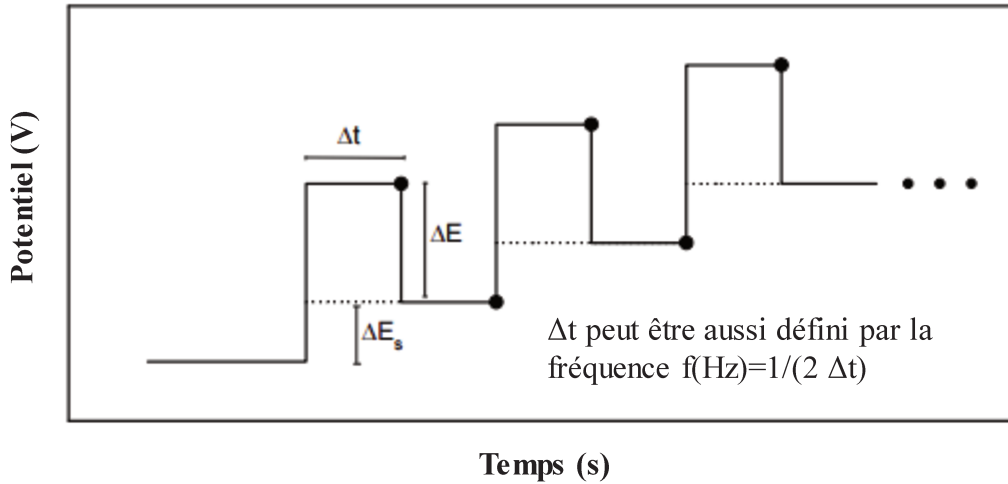


Figure I. 11: Variation du potentiel en fonction du temps dans le cas de la voltammétrie à vague carrée. La différence de courant  $\Delta I=I_a-I_r$  est portée en fonction du potentiel de la marche  $+\Delta E/2$ . La courbe voltampérométrique obtenue  $\Delta I=f(E_{\text{marche}}+\Delta E/2)$  a l'allure d'une gaussienne (Figure I. 12).

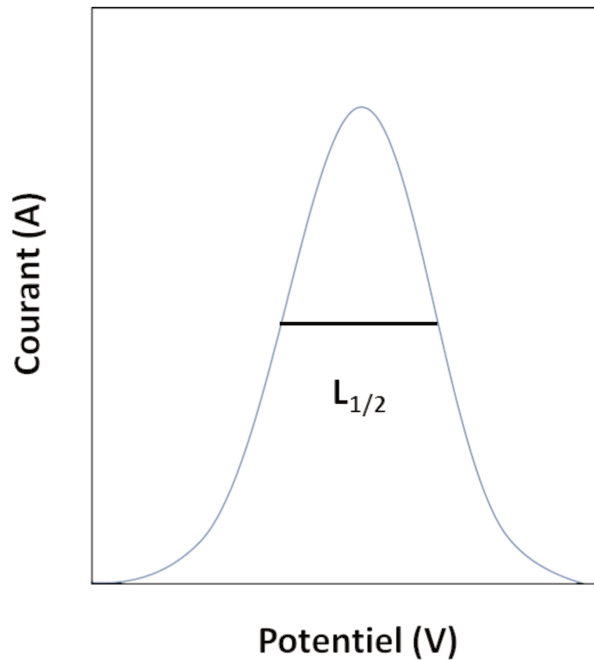


Figure I. 12: Voltammogramme obtenu par voltammétrie à vague carrée

La voltammétrie à vague carrée est une méthode électro-analytique dont la limite de détection est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7}$  M. Ceci est dû à l'amélioration du rapport signal/bruit (S/B). En effet, des petits

sauts de potentiel (une dizaine de mV) sont appliqués à l'électrode alors qu'en voltammétrie cyclique, au palier limite, ce sont de grands sauts de potentiel qui sont appliqués (centaine de mV). L'influence du courant capacitif est donc moins importante. D'autre part, le mode d'échantillonnage différentiel du courant permet d'atténuer les courants parasites. L'incertitude expérimentale sur le courant de pic en voltammétrie à vague carrée est plus faible que celle sur le courant limite pour la voltammétrie cyclique. Finalement la voltammétrie à vague carrée, par la mesure différentielle du courant, a un meilleur pouvoir de résolution. En effet, elle permet d'observer les pics relatifs à des substances dont les potentiels de demi-vague ne diffèrent que d'environ une dizaine de mV. Cela réduit les interférences dues à des espèces dont le potentiel d'oxydoréduction est proche.

### *c. Chronoampérométrie*

La chronoampérométrie repose sur le principe suivant : un saut de potentiel entre 2 valeurs  $E_1$  et  $E_2$  est imposé à un temps  $t_1$ . Le potentiel  $E_1$  est choisi tel qu'à ce potentiel le courant faradique soit nul. Au bout d'un temps  $t_1$  le potentiel est porté à une valeur  $E_2$  où la réaction électrochimique a lieu (Figure I.13). Une évolution du courant faradique est observée. Elle résulte de la réaction électrochimique. Le courant est pratiquement contrôlé par la diffusion (système réversible). Le courant dû à la réaction électrochimique (courant faradique) est affecté par le courant de charge de la double-couche électrode-solution. Le courant capacitif augmente avec l'amplitude du saut de potentiel et décroît rapidement avec le temps.

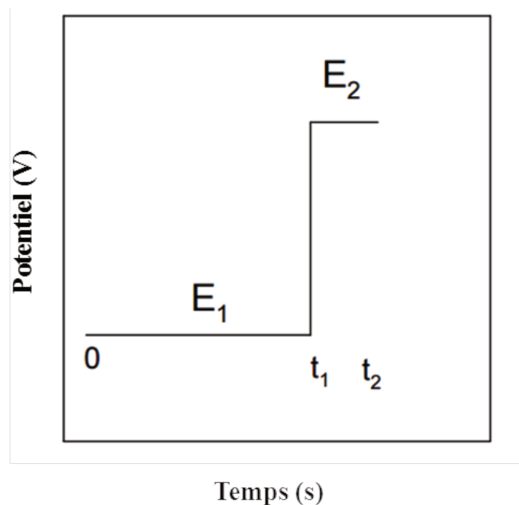


Figure I. 13: Variation du potentiel en fonction du temps dans le cas de la chronoampérométrie

La chronoampérométrie présente un intérêt pour l'étude de cinétique des réactions électrochimiques. En particulier, elle permet de mettre en évidence des réactions chimiques homogènes couplées à la réaction électrochimique étudiée aux phénomènes de surface comme l'adsorption de substances à l'électrode.

Dans le cas de cette étude, la chronoampérométrie est utilisée pour suivre l'évolution de la composition d'un milieu analytique. En effet, dans un milieu ne comportant initialement aucune molécule d'intérêt, une cellule électrochimique est placée à un potentiel  $E$  fixe pendant toute la durée de l'expérience. Des composés seront ensuite ajoutés au milieu et l'évolution du courant faradique est observée. Cette évolution du courant sera due à la réaction de réduction ou d'oxydation des espèces ajoutées dans le milieu.

#### **IV. Propriétés électrochimiques du diamant dopé au bore obtenu par croissance CVD**

##### **1. Faible courant résiduel**

Le courant résiduel résulte des deux phénomènes qui sont de type faradique et capacitif. Le courant faradique est associé au transfert de charge à une interface métal/solution. Ce transfert accompagne les réactions d'oxydation ou de réduction qui conduisent à une modification de la composition chimique. Cette dernière obéit à la loi de Faraday comme exposé précédemment. Le courant capacitif est quant à lui dû à la charge ou à la décharge de la double couche électrochimique, il entraîne un changement dans la répartition des charges électriques.

Le faible courant résiduel d'un matériau peut aider à améliorer la sensibilité d'une électrode en augmentant le rapport signal sur bruit. Dans le cas du diamant, les courants résiduels sont très faibles, de l'ordre de  $5 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La figure I.14 permet de comparer le courant résiduel de plusieurs électrodes dont celui du diamant qui est dix fois inférieurs à ceux des autres électrodes comme l'or, le platine ou encore le carbone vitreux<sup>30</sup>.

Le faible courant résiduel de l'électrode diamant améliore sa sensibilité ainsi que sa stabilité et donc la reproductibilité des mesures. Grâce à ces particularités, les électrodes en diamant présentent un atout majeur pour des applications dans le domaine des capteurs ampérométriques<sup>30</sup>.

##### **2. Large fenêtre de potentiel**

Le diamant possède une large fenêtre électrochimique (typiquement  $> 3 \text{ V}$ ) en milieu aqueux pour un dopage égal à  $10^{21}$  at de  $\text{B}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour des densités de courant limite de  $\pm 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette fenêtre de potentiel correspond à la gamme de potentiels appliquée à l'électrode, par rapport à une électrode de référence, pour laquelle le solvant ne subit pas d'électrolyse. Cette caractéristique de l'électrode BDD permet de mesurer des courants d'oxydation ou de réduction d'espèces chimiques à des potentiels plus élevés en comparaison avec d'autres électrodes réalisées à partir d'autres matériaux. La large fenêtre de potentiel du diamant lui permet d'adresser un plus grand nombre d'espèces cibles dans le cas d'un capteur de type faradique.

La réactivité de l'électrode BDD (Boron Doped Diamond) est dépendante de plusieurs facteurs tel que le taux de dopage<sup>31</sup>, la terminaison de surface<sup>32,22</sup>, l'orientation cristalline<sup>33</sup> et la quantité de

carbone hybridé  $sp^1$  ou  $sp^2$  résiduelle dans le matériau<sup>34</sup>. Tous ces éléments influent sur la réactivité de l'électrode et sont interdépendants. En effet, l'augmentation de la concentration en bore pour le dopage du diamant induit une modification de la structure du matériau<sup>35,36</sup> (la taille des grains est modifiée) ou de ses bandes électroniques<sup>37</sup> (transition métallique). Ces paramètres doivent être contrôlés et ajustés selon l'application visée. Par exemple l'augmentation du dopage augmente la réactivité électrochimique de l'électrode mais réduit sa fenêtre de potentiel.

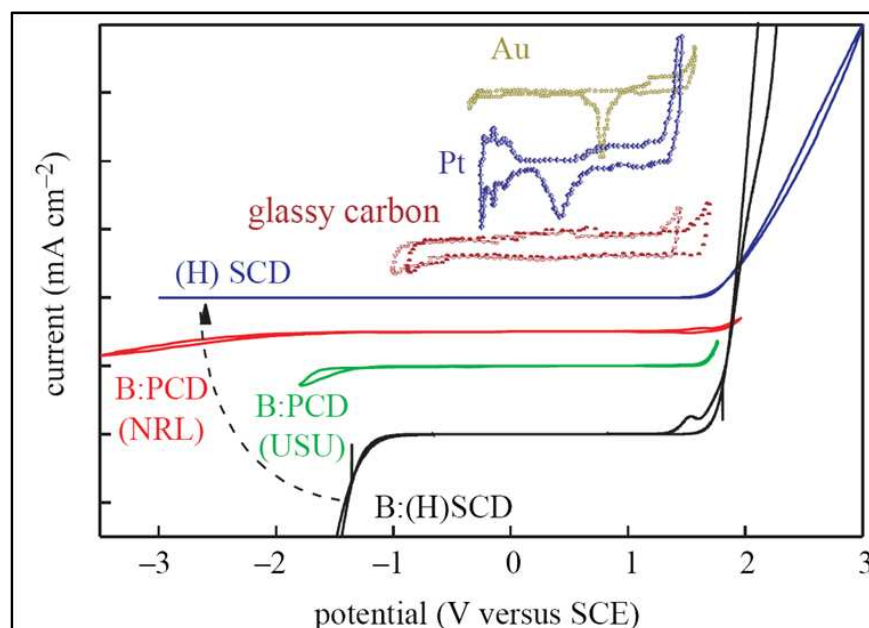


Figure I. 14: Evolution de la fenêtre de potentiel de différents types d'électrodes diamant. En bleu : film monocristallin intrinsèque hydrogéné. En rouge : film polycristallin dopé,  $[B] = 5.10^{19} \text{ B.cm}^{-3}$ . En vert : film polycristallin dopé,  $[B] = 5.10^{20} \text{ B.cm}^{-3}$  et en noir : film monocristallin dopé,  $[B] = 3.10^{20} \text{ B.cm}^{-3}$ . Les domaines électroactifs des électrodes usuelles (or, platine, carbone vitreux) sont présentés à titre de comparaison (à partir de Nebel et *al.*,<sup>30</sup>).

La figure I.14 présente un voltammogramme montrant l'évolution de la fenêtre de potentiel de différentes électrodes. On peut noter la relation entre la concentration en bore, la qualité cristalline et la fenêtre de potentiel du matériau diamant. D'autre part la fenêtre de potentiel du diamant est comparée avec d'autres matériaux tels que le carbone vitreux, l'or et le platine. La fenêtre de potentiel du diamant est supérieure à celle des autres électrodes (Figure I.14). Elle permet comme énoncé ci-dessus l'accès à une plage de potentiel d'oxydation ou de réduction d'espèces électrochimiquement actives très large.



### 3. **Faible encrassement et possibilité de réactivation in situ**

Une des problématiques les plus récurrentes des capteurs électrochimiques est l'encrassement. De ce phénomène découle directement une perte de réactivité électrochimique.

L'encrassement peut être d'abord dû à l'absorption de molécules à la surface du matériau constituant la surface active de l'électrode de travail ou l'adsorption de contaminants dans le volume de l'électrode. A titre d'exemple dans le cas du carbone vitreux, cette perte de réactivité peut être observée suite à une mesure unique. Pour pallier à cela, il est commun d'effectuer un nettoyage mécanique de l'électrode (polissage). Le diamant quant à lui est formé de carbone  $sp^3$ , faisant de lui un matériau compact, résistant à l'encrassement par absorption de matière. Dans certains cas, une adsorption de molécules peut entraîner une perte de réactivité. De plus, le diamant possède à sa surface des terminaisons hydrogène qui lui confère une excellente réactivité<sup>38</sup>. Lors de son exposition à l'air ou à divers électrolytes, la terminaison de surface du diamant peut être altérée, même par simple trempage sans sollicitation de courant, il en découle une perte de réactivité.

L'encrassement et le vieillissement du diamant ont été étudiés et plusieurs solutions ont été proposées. Tout d'abord, il est possible de prétraiter la surface, la rendant résistante à l'adsorption d'espèces. Il est possible de citer le traitement par Nafion<sup>39</sup>, un polymère inerte ou par surfactant<sup>40</sup>. Cependant, leur utilisation augmente la complexité de fabrication des capteurs électrochimiques et réduit leur durée de vie à cause du vieillissement de ces membranes.

Des solutions alternatives ont été proposées. Par exemple, l'utilisation d'ultrasons lors de la mesure électrochimique permet de s'affranchir du phénomène d'encrassement par adsorption de molécules à la surface du diamant<sup>41</sup>. Il est aussi possible de nettoyer la surface du diamant par l'application d'un plasma hydrogène<sup>40</sup>. Néanmoins, toutes méthodes augmentent la difficulté de conception de capteurs à faible consommation d'énergie ou rend impossible la mesure continue dans le milieu analytique.

D'autres voies sont également possibles comme les nettoyages électrochimiques. L'application de courant cathodique et anodique avec un balayage en potentiel de -3V à 3V dans une solution d'acide sulfurique permet la régénération de l'activité de l'électrode<sup>42</sup>. Grâce à ce traitement une

amélioration de l'activité de l'électrode en diamant est obtenue par l'élimination d'impuretés carbonées hybridées  $sp^2$ . Il est aussi possible de limiter le vieillissement de l'électrode par un traitement cathodique<sup>38</sup>. Ces deux nettoyages ont été utilisés dans le cas de mesures d'analytes de faibles concentrations, typiquement quelques micromolaires, dans des milieux simples. Pour des milieux complexes comme les fluides biologiques, l'encrassement est plus important. Il peut être dû à la polymérisation de molécules à la surface des électrodes. Dans ce cas, les activations utilisées reposent sur l'application de courant pulsé. Au sein du laboratoire LCD, Raphael Kiran a développé un nettoyage se basant aussi sur l'application d'un courant pulsé<sup>43</sup>. Cette technique a non seulement permis le recouvrement total de l'activité de l'électrode en quelques secondes (typiquement 10 s) mais également de réaliser cette opération directement en restant dans le milieu même d'analyse, et ce pour de nombreux milieux.

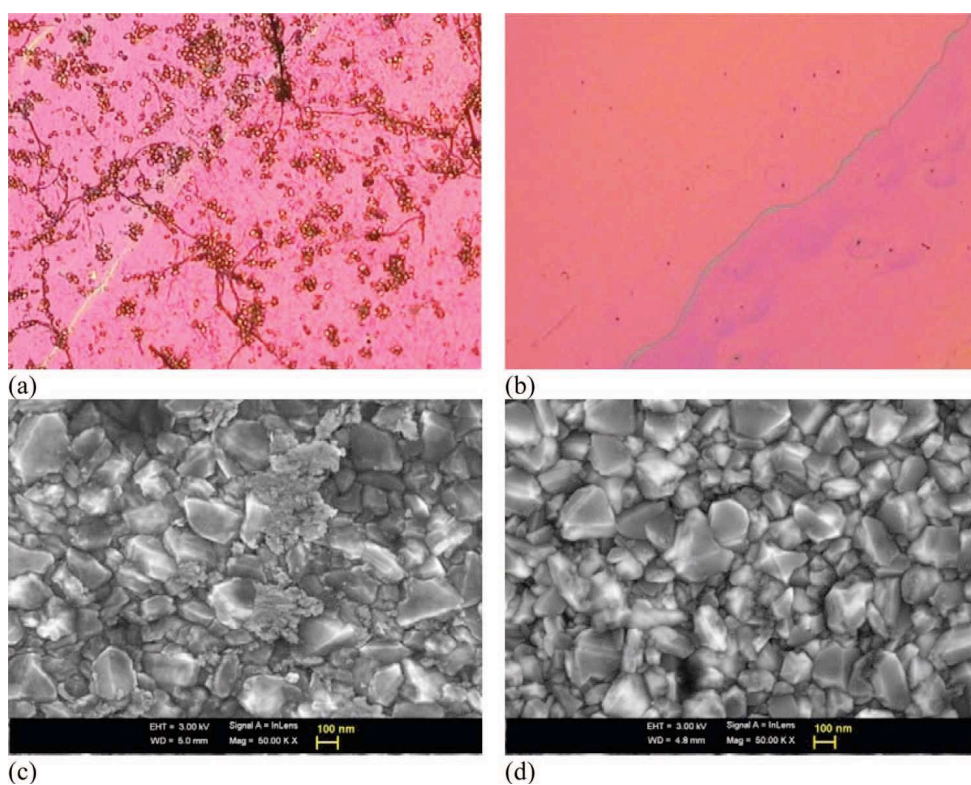


Figure I. 15: (a,b) Images obtenues par microscopie optique d'une électrode encrassée par un biofilm respectivement avant et après activation (c,d) images obtenues par microscopie électronique d'une électrode encrassée respectivement avant et après activation<sup>43</sup>

La figure I. 15 montre le résultat de cette activation sur une électrode BDD ayant subi un encrassement par dépôt de biofilm à sa surface après immersion dans un aquarium domestique

pendant 3 mois. La surface du diamant a été entièrement nettoyée. La méthode développée permet une activation de l'électrode in situ, de plus elle est très simple à utiliser et ne requiert pas d'investissement supplémentaire en matériel. Cette méthode a permis d'effectuer des mesures dans des milieux complexes comme l'urine pour la détection de l'acide urique<sup>43</sup> tout en préservant la réactivité de l'électrode.

## V. Les capteurs électrochimiques

Les électrodes BDD présentent plusieurs avantages et sont utilisées dans plusieurs domaines d'applications industrielles, comme le traitement des eaux usées<sup>44,45</sup>, l'électrosynthèse<sup>46,47</sup>, la photoélectrochimie<sup>48</sup> ou encore certaines applications analytiques. En effet, l'électrode BDD comme décrite précédemment, possède des propriétés électrochimiques qui en font un matériau de choix pour la conception de capteurs. Parmi, ces propriétés, un bas courant résiduel, une large fenêtre de potentiel, une bonne résistance à la corrosion et cela même dans des milieux fortement alcalins ou acides. De plus, ce matériau présente une très grande stabilité microstructurale même s'il est soumis à des potentiels d'oxydation et de réduction élevés.

Il existe principalement deux types de capteurs électrochimiques en diamant dopé au bore : les capteurs potentiométriques et les capteurs ampérométriques.

### 1. Les capteurs potentiométriques

Les techniques potentiométriques impliquent la mesure, à courant constant ou nul, de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de travail et une électrode de référence. Cette méthode permet de mesurer par exemple la spéciation des métaux sans affecter l'équilibre du milieu analytique.

### 2. Les capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques sont largement utilisés dans l'industrie. Ils détectent les espèces ioniques et moléculaires en solution grâce à leurs propriétés électriques, il existe plusieurs modes de détection tous basés sur les propriétés électriques des espèces. Le principe des capteurs ampérométriques repose sur la mesure de courants limites de diffusion d'espèces électroactives. Les capteurs ampérométriques sont montés en cellule électrochimiques à trois électrodes (Figure I.16) : l'électrode de référence (1) dont le potentiel est fixe, l'électrode de travail (2) dont le potentiel varie en fonction des conditions expérimentales et une électrode auxiliaire (3) appelée aussi contre-électrode qui ferme le circuit électrique. Le système est contrôlé par un potentiostat (5). Ce dernier a pour rôle d'imposer une différence de potentiel, entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Cette différence de potentiel provoque l'oxydation ou la réduction de l'espèce à détecter à un potentiel donné égal ou supérieur au potentiel  $E_0$  standard du couple redox mesuré.

L'ampérométrie étant basée sur la mesure de courants de diffusion, les courants de migrations doivent être négligeables. La présence d'un sel de fond dans l'électrolyte permet de réduire les courants de migration au profit des courants de diffusion. Le sel de fond utilisé se doit d'être très résistant aux réactions redox même pour des potentiels anodiques et cathodiques élevés (par exemple le  $\text{LiClO}_4$  E sup. à +/- 2 V).

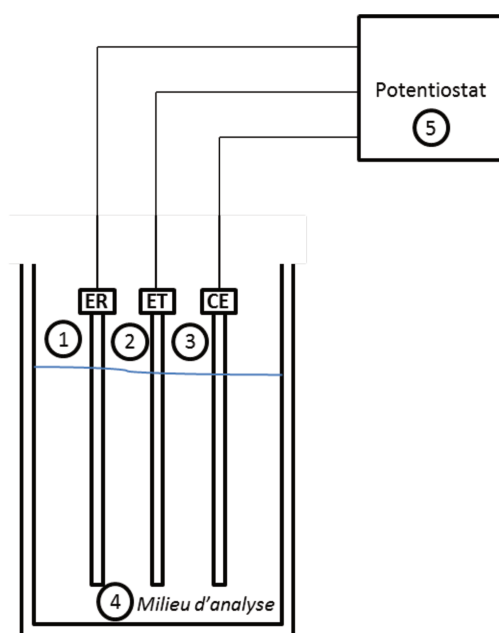


Figure I. 16: Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes contrôlée par un potentiostat

## **VI. L'état de l'art des électrodes en diamant dopé au bore**

### **1. Les électrodes en diamant dopé au bore non modifié**

#### ***a. Les composés inorganiques***

Grâce à sa large fenêtre de potentiel, son faible courant résiduel, l'électrode BDD est à même de permettre la détection de nombreuses espèces inorganiques et métaux à l'état de trace. Parmi celles-ci, il est possible de citer les nitrates, les nitrites et les ions azotures<sup>49,50</sup> ou encore les ions sulfates<sup>51</sup>. Les métaux comme l'argent et l'étain<sup>52</sup>, le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb<sup>53</sup>, ainsi que le mercure<sup>54,55</sup> ont pu être détectés en très faibles concentrations (quelque  $\mu\text{M}$ ).

#### ***b. Les espèces organiques***

Nous avons vu précédemment que l'électrode BDD adsorbe très faiblement les espèces à sa surface et il est possible de la nettoyer très facilement grâce aux procédés d'activation<sup>43</sup>. De ce fait, il est possible de l'utiliser pour la détection directe d'espèces organiques. A titre d'exemple, les détections de dérivés du phénol<sup>56</sup>, de composés chlorés<sup>50</sup>, de bases azotées<sup>57</sup>, de neurotransmetteurs comme l'histamine et la sérotonine<sup>58</sup>, ont été menées avec succès. En 2009, au sein du Laboratoire Capteur Diamant, la détection de TNT dans l'eau de mer a été effectuée<sup>59</sup>, avec une limite de détection de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . En 2012, Raphael Kiran a démontré la possibilité de détecter l'acide urique dans les urines (sans prétraitement) grâce à une électrode BDD et sans aucune fonctionnalisation<sup>60</sup>.

### **2. Les électrodes en diamant dopé au bore modifié**

Afin d'accéder à une détection sélective de certaines espèces, il est nécessaire d'apporter des modifications à l'électrode en diamant dopé au bore.

#### ***a. Les membranes sélectives***

L'utilisation de membranes sélectives est particulièrement intéressante. Elles sont retrouvées le plus souvent dans des capteurs potentiométriques<sup>61,62</sup> pour la mesure d'ions en milieu aqueux et sont utilisées dans plusieurs domaines d'applications comme le diagnostic médical ou encore l'analyse de constantes environnementales<sup>63</sup>. Toutefois, plusieurs inconvénients limitent l'utilisation de ces membranes. Tout d'abord elles sont généralement synthétisées par des composés pouvant être dissous par des milieux d'analyses contenant des solvant organiques<sup>64</sup>. De

plus, ces membranes sont sujettes à l'encrassement réduisant ainsi leur durée de vie (généralement 2 à 3 mois<sup>61,62,64</sup>).

### ***b. Les récepteurs chimiques ou biologiques***

L'utilisation d'électrodes fonctionnalisées par des récepteurs chimiques ou biologiques, permet d'accéder à la détection spécifique. Les récepteurs greffés vont réagir de manière spécifique avec le composé cible en faisant intervenir une activité redox mesurable par l'électrode. Cette approche est utilisée par exemple pour le dosage du glucose par l'intermédiaire d'une enzyme<sup>65</sup>. H. B. Martin et son équipe<sup>66</sup> utilisent les électrodes en diamant greffées pour la modélisation de la dynamique des neurones chez les animaux. Ils ont démontré la possibilité d'effectuer simultanément une excitation neuronale avec détection ampérométrique *in vivo* de l'adénosine.

L'utilisation du diamant offre l'opportunité de greffer des biomolécules de manière covalente à la surface de l'électrode via l'utilisation d'une monocouche de groupes aminés<sup>67,68</sup>. Ces biomolécules ne sont pas dénaturées et restent actives pour la détection. Cela a permis le développement des biocapteurs ampérométriques pour la détection du tryrosinase<sup>69</sup>.

D'autre part, le diamant est facilement anodisé<sup>70</sup>. Le diamant est alors oxydé. Ce changement d'état de surface est très stable dans le temps<sup>70,71</sup>. Cela crée des sites fortement actifs pour effectuer des greffages. Il est possible de citer celui de la laccase<sup>72</sup>. Cette enzyme capable de catalyser la réaction de réduction du dioxygène est très utilisée dans le domaine des biocarburants<sup>73</sup>.

Dans cette partie, une large gamme d'électrodes BDD ont été citées et leur application ont été décrites. Il a été montré que les électrodes BDD sont résistantes à l'encrassement mais manquent de sélectivité. Pour remédier à ce problème plusieurs équipes ont développé des greffages permettant d'améliorer cette sélectivité. Cependant, l'utilisation de membranes ou de biorécepteurs réduit la durée de vie du capteur à celle de la membrane ou des fonctions greffées, donc ne permettent pas pleinement de tirer avantage des propriétés de robustesse dans le temps de l'électrode diamant. Afin de s'affranchir de ces problèmes de vieillissement cité ci-dessus, le concept de multicapteur a été développé.

## VII. Les multicapteurs électrochimiques

Le concept de multicapteur électrochimique se base sur le mimétisme des sens. En effet, l'idée repose sur l'utilisation de plusieurs électrodes non spécifiques analysant simultanément un milieu. La réponse globale reçue est traitée informatiquement et donne lieu à une réponse spécifique, dite « signature moléculaire ».

Pour rappel, le goût repose sur le même principe. Il existe un certain nombre de récepteurs sur la langue. Chaque type de récepteur gustatif est sensible à une certaine catégorie de molécules et peut être stimulé par une large gamme de substances chimiques. Il est donc partiellement spécifique. Lors de la stimulation de ces récepteurs, une dépolarisation se produit induisant la libération d'un neurotransmetteur. Ce dernier agit sur un neurone sensible, qui achemine les potentiels d'action vers le cerveau. C'est au niveau du cortex que toutes ces informations sont traitées par le cerveau. Ce dernier parvient à percevoir les saveurs complexes en intégrant les stimuli distincts des différents types de récepteurs (Figure I.17).

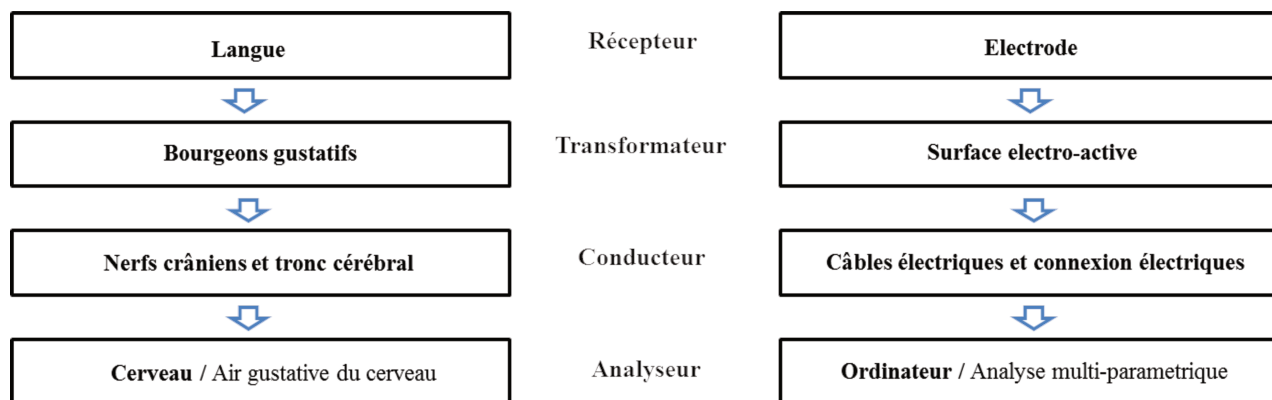


Figure I. 17: Schéma de mise en parallèle des fonctionnements du sens gustative et d'un capteur à multi-électrodes.

Il existe deux types de multicapteurs électrochimiques. Le premier est de type potentiométrique et a été commercialisé pour la première fois par l'équipe de Toho<sup>74</sup>. Plusieurs autres de ce type ont pu être développés<sup>86,87,88</sup>. Le deuxième type est ampérométrique et diffère de l'autre par la nature de son signal qui résulte de l'oxydo-réduction d'une espèce hors équilibre de l'électrode.



La méthode ampérométrique, comme vue précédemment, présente d'énormes avantages. Elle permet de moduler les paramètres de l'électrode en utilisant différentes méthodes d'analyse ampérométrique comme la voltammétrie cyclique, la voltammétrie à onde carrée ou encore la chronoampérométrie, améliorant la sélectivité, la sensibilité ou le rapport signal sur bruit.

### 1. **Multicapteur constitué de n électrodes non modifiées.**

Un exemple de multicapteurs électrochimiques possible est constitué de plusieurs électrodes de travail composées chacune d'un métal massif comme le cuivre, l'or, le titane, le platine, l'iridium et bien d'autres<sup>89-91</sup>. Les métaux constituant les électrodes sont choisis selon leur affinité avec les molécules à détecter. Les données obtenues par ampérométrie dans des milieux simples sont faciles à interpréter, la difficulté apparaît lors de la détection de composés dans un milieu complexe comme les milieux biologiques. L'utilisation de multicapteurs électrochimiques donne accès à une empreinte spécifique de chaque milieu quelle que soit sa composition. La preuve de concept a été appliquée dans plusieurs domaines. En effet, il a été possible de faire la différence entre un jus issu de fruits naturels et un autre provenant d'un mélange d'arômes chimiques, ou encore de faire la différence entre du thé noir et du thé vert<sup>92,93</sup>. De même il a été possible de déterminer la provenance d'une tomate issue de l'agriculture allemande ou espagnole<sup>94</sup>. Selon ce principe, mettre en place un système pour le suivi du vieillissement du lait a été envisageable<sup>95,94</sup>. La détection de détergents, l'analyse de prélèvements biologiques et bien d'autres exemples ont été rapportés dans la littérature<sup>96,86</sup>.

### 2. **Multicapteur constitué de n électrodes modifiées**

Afin d'améliorer la sélectivité pour une espèce donnée, des multicapteurs à base d'électrodes modifiées par greffage ont été développés. Dans la littérature, des multicapteurs à base d'électrodes modifiées par des bio-récepteurs peuvent être trouvées<sup>96</sup>. Chaque électrode est greffée par un récepteur différent et les données récoltées par chaque électrode donne un signal global spécifique. Dans ce cas, la sélectivité est supérieure au signal obtenu par une rangée d'électrodes non modifiées. Cependant, l'utilisation de bio-récepteurs limite la durée d'utilisation du multicapteur.

D'autres multicapteurs ampérométriques modifiés par le greffage de polymères à la surface des électrodes ont été développés. Il est possible de citer l'exemple du polypyrrole et de la polyaniline

pour la reconnaissance des goûts amers<sup>87</sup>, sucrés, salés, acides et astringents<sup>88</sup>. Ces multicapteurs portent souvent le nom de « langues électroniques ». Des électrodes modifiées par de l'époxy graphite sont utilisées pour la conception de ce type de capteurs et sont utilisées dans l'analyse de la composition phénolique des vins<sup>89</sup>.

La phthalocyanine et ses dérivés sont fréquemment utilisés dans le but de développer des multicapteurs ampérométriques. Ceux-ci possèdent différentes propriétés physico-chimiques leur conférant leur caractère sélectif. Les langues électroniques composées par des électrodes modifiées par la phthalocyanine et ses dérivés sont capables de faire la discrimination entre les cinq goûts<sup>74</sup>, et également de détecter la quinine et quatre composées phénoliques responsables de l'amertume de l'huile d'olive<sup>87</sup>. La bis-phthalocyanine et ses dérivées hétéroleptiques ont été également étudiés et intégrés dans la conception de langues électroniques pour la détection d'antioxydants dans les aliments<sup>90</sup>. Ils sont utilisés pour le contrôle qualité de la composition du poisson et cela grâce au suivi du niveau des amines biogéniques contenus dans cet aliment<sup>91</sup>.

Le développement des multicapteurs ampérométriques répond à une demande importante dans les domaines de la santé, de l'agroalimentaire et de la sécurité. Ceci a permis la mise en place de systèmes d'analyse et de contrôle de milieux divers, tout en utilisant des procédés faciles à mettre en place et donnant une réponse à la fois rapide et fiable. Cette famille de capteurs donne accès à une analyse quantitative et qualitative pour un grand nombre de molécules quel que soit le milieu où elles se trouvent (simple ou complexe). Tous les exemples donnés montrent les avancées dans le développement des multicapteurs mais aussi les efforts qui restent à fournir pour dépasser certaines limitations techniques. Notamment, un effort considérable de recherche et développement doit être dirigé vers la résolution du problème récurrent de l'encrassement.

Pour répondre à ce problème nous proposons le développement de multicapteurs à base d'électrodes BDD modifiées par des nanoparticules (NPs) métalliques. Plusieurs équipes ont travaillé sur la possibilité de déposer des métaux de transition sur l'électrode BDD afin d'améliorer sa réactivité et sa sélectivité<sup>92</sup>.

## VIII. Le greffage par des nanoparticules à base de métaux de transition

La fonctionnalisation du diamant par nanoparticules à base de métaux de transition est largement utilisée dans l'électro-détection de produits organiques ou inorganiques<sup>93-97</sup>. Le dépôt de nanoparticules sur les électrodes en diamant a pour but de faire évoluer leurs propriétés électrochimiques. La modification de l'électrode par ce greffage améliore sa sensibilité, sa sélectivité et sa réactivité.

### 1. De la taille macroscopique vers la taille nanométrique

Les métaux utilisés en électrochimie sont très souvent des métaux nobles, assez coûteux, la réduction de la taille permet de réduire le coût du capteur. Par leur taille nanométrique, les nanoparticules possèdent des propriétés physiques différentes de celles d'un matériau de taille macroscopique. La réduction de la taille augmente la surface active de l'électrode<sup>98</sup>. Il en résulte une augmentation de la réactivité du matériau et de ses propriétés catalytiques. Le changement d'échelle, implique aussi le changement de régime de diffusion<sup>99,100</sup>. Le signal sur bruit et la sélectivité sont également améliorés. La distribution des nanoparticules joue un rôle dans la qualité et le comportement électrochimique du capteur conçu<sup>101</sup>. L'équipe de Compton<sup>102</sup>, a défini quatre types de régime de diffusion pour les nanoparticules déposées sur une électrode en diamant plane (Figure I. 18) :

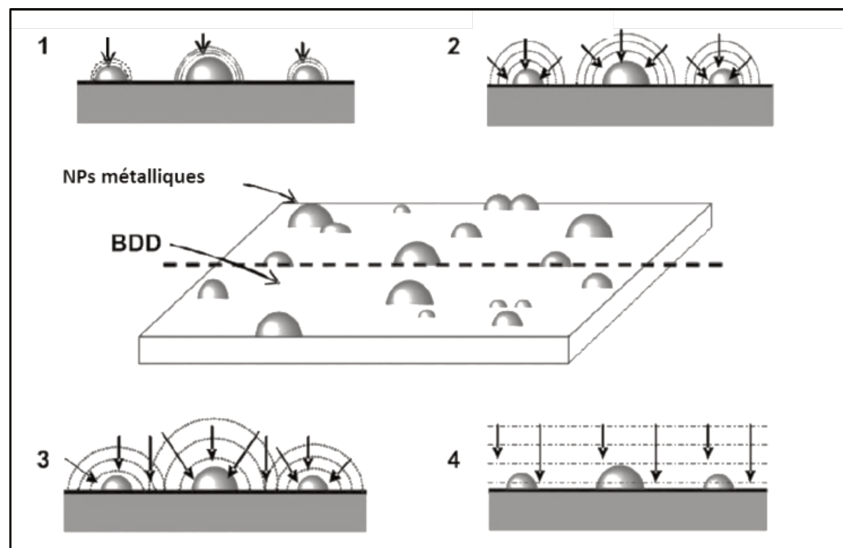


Figure I. 18 : Illustration des différents modes de diffusion possibles selon la distribution des nanoparticules (NPs) sur une électrode plane (d'après Compton et *al.*,<sup>101</sup>)

- (1) A vitesse de balayage élevée et à faible surface de recouvrement de l'électrode plane par les nanoparticules, un régime planaire et un état de non équilibre électrochimique sont observés.
- (2) A une faible vitesse de balayage et à un faible taux recouvrement de surface de l'électrode plane par les nanoparticules, un régime de diffusion radial est observé et l'état d'équilibre est atteint.
- (3) Dans le cas de l'augmentation de la surface de recouvrement de l'électrode plane par les nanoparticules, un chevauchement des régimes planaire et radiale est observé. Cela est dû à la faible distance séparant chaque nanoparticule.
- (4) A certaines vitesses de balayage<sup>101</sup> et dans le cas d'un taux de recouvrement élevé de l'électrode plane par des nanoparticules, une fusion des domaines de diffusion planaire et radial a lieu de sorte à générer une diffusion caractéristique de l'ensemble de la surface de l'électrode et non pas de la surface des nanoparticules.

La modification des électrodes BDD par des nanoparticules métalliques présente de nombreux avantages. En effet grâce aux nanoparticules, il est possible d'intervenir sur les régimes de diffusions et de conférer à l'électrode en diamant des propriétés catalytiques non observées dans le cas d'une électrode nue. A titre d'exemple nous pouvons citer les cas de la détection du peroxyde d'hydrogène<sup>101,103,104</sup>, de l'arsenic III<sup>92</sup>, ou encore du nitrate<sup>49</sup>.

## 2. Une fenêtre de potentiel et un courant capacitif modifiés

La figure I. 14 montre que les électrodes métalliques ou en carbone vitreux ont une fenêtre de potentiel inférieure à celle du diamant et un courant capacitif supérieur. Le dépôt de ces métaux sous forme de nanoparticules sur des électrodes en diamant influence sur ces paramètres. Grâce à cette modification, une augmentation de la fenêtre de potentiel et une baisse du courant capacitif sont observés (Figure I.19) par rapport à une électrode en métal seul. Un des exemples qui illustre le mieux ce phénomène est celui de la détection de l'arsenic (III) par l'équipe de Ivandini<sup>105</sup>. Grâce aux propriétés des deux matériaux à savoir le diamant et les NPs d'iridium, la détection de l'arsenic (III) a été rendue possible (Figure I. 19).

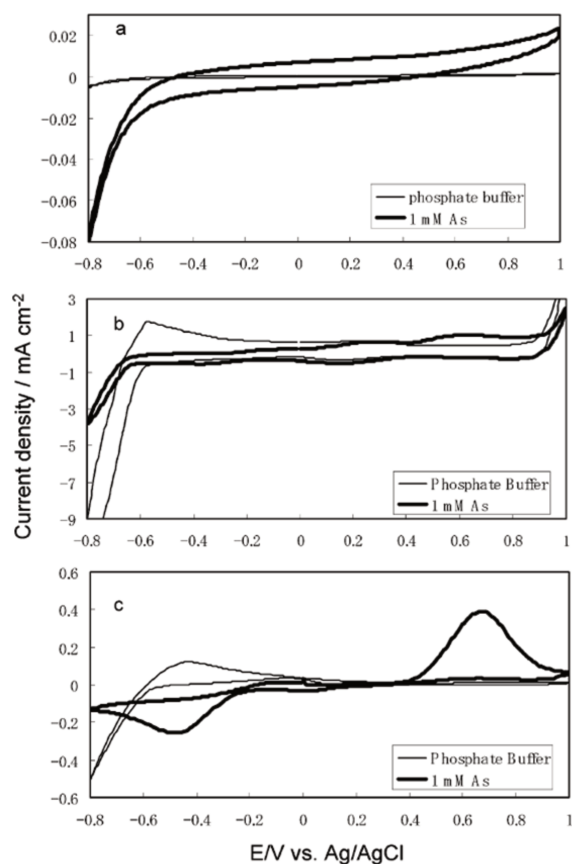


Figure I. 19: (a) CV dans 0.1 M de PBS à pH 4 et à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en présence et en l'absence de 1 mM arsenic (III) (a) BDD électrode, (b) électrode métallique en Ir, et (c) Ir-BDD électrode (d'après Ivandini et *al.*,<sup>105</sup>)

En effet, l'électrode en diamant seule ne peut pas catalyser la réaction d'oxydoréduction de l'arsenic III (Figure I.19, a). L'électrode en iridium massif quant à elle possède un courant capacitif

tel qu'il est impossible de détecter l'arsenic III (Figure I.19, b) et cela même en améliorant le traitement du signal par l'utilisation de différentes méthodes d'analyses. Enfin, en utilisant l'électrode en diamant fonctionnalisée par les nanoparticules en iridium, il est possible d'avoir d'une part les propriétés catalytiques nécessaires à la réaction oxydoréduction de l'arsenic III et d'autre part un courant capacitif faible conférant à l'électrode la sensibilité requise pour la détection de ce composé (Figure I.19, c)<sup>105</sup>.

### 3. Les méthodes de dépôt des nanoparticules sur le diamant

Les électrodes modifiées par des nanoparticules présentent un grand intérêt dans le domaine de l'analyse électrochimique. Cette modification est obtenue par plusieurs méthodes comme l'électrodépôt<sup>102</sup> ou l'implantation ionique<sup>102</sup>.

#### *a. L'électrodéposition*

L'électrodéposition est le dépôt d'une substance solide nécessitant un transfert de charge entre une espèce ionique initialement en solution et une électrode inattaquable. Elle permet de réaliser des dépôts de matériaux dont l'épaisseur peut aller jusqu'à des dizaines de  $\mu\text{m}$ . Le procédé est peu coûteux et permet une mise en place rapide. Il permet le dépôt d'une large gamme de métaux sur des surfaces conductrices. Le principe de l'électrodéposition repose sur la réduction d'ions métalliques au niveau de la cathode. La réduction est induite par l'imposition d'un potentiel cathodique à l'électrode de travail. Un courant électrique entre la cathode (WE) et l'anode (CE) est généré. Le montage à trois électrodes permet un bon contrôle des caractéristiques physiques des NPs. L'optimisation des paramètres tels que la durée de dépôt, le potentiel de dépôt, le pH, la concentration d'ions métalliques et des étapes de dépôt<sup>106,107</sup> peut être réalisée.

L'électrodéposition des nanoparticules métalliques sur le diamant a été largement étudiée. En 2000, l'équipe de Richard Compton a développé cette méthode pour le dépôt d'oxydes métalliques tel que l'oxyde d'argent<sup>108</sup>, l'oxyde d'étain<sup>109</sup> ou le dioxyde de plomb<sup>110</sup>. Une enquête similaire pour le dépôt et la croissance de nanoparticules de cobalt sur des électrodes BDD a été réalisée en 2006 par Simm et al<sup>111</sup>. En 2012, l'équipe de M. Song<sup>95</sup> a développé une électrode en diamant modifiée par des NPs en or pour la détection de protons. Ils ont démontré que l'utilisation de l'électrode modifiée améliore significativement les caractéristiques du capteur à protons en termes de sensibilité, de reproductibilité et de temps de réponse. Le platine est aussi souvent utilisé pour la modification des propriétés de l'électrode BDD. En 2014, B. Rismetov<sup>112</sup> et son équipe ont déposé des NPs en platine par cyclovoltammétrie. L'application visée était le développement d'un capteur de mélanine via la détection de la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène<sup>112</sup>. Les électrodes BDD modifiées par électrodéposition sont utilisées également dans d'autres types d'applications, comme la détection du méthanol. Pour cela, les électrodes sont modifiées par des nanoparticules

de nickel<sup>98,113</sup> ou des NPs bimétalliques composées de platine et d'étain<sup>114</sup>. Le glycérol ou le glucose peuvent être également détectés grâce à l'emploi d'électrodes Ni-BDD<sup>98,113,115</sup>.

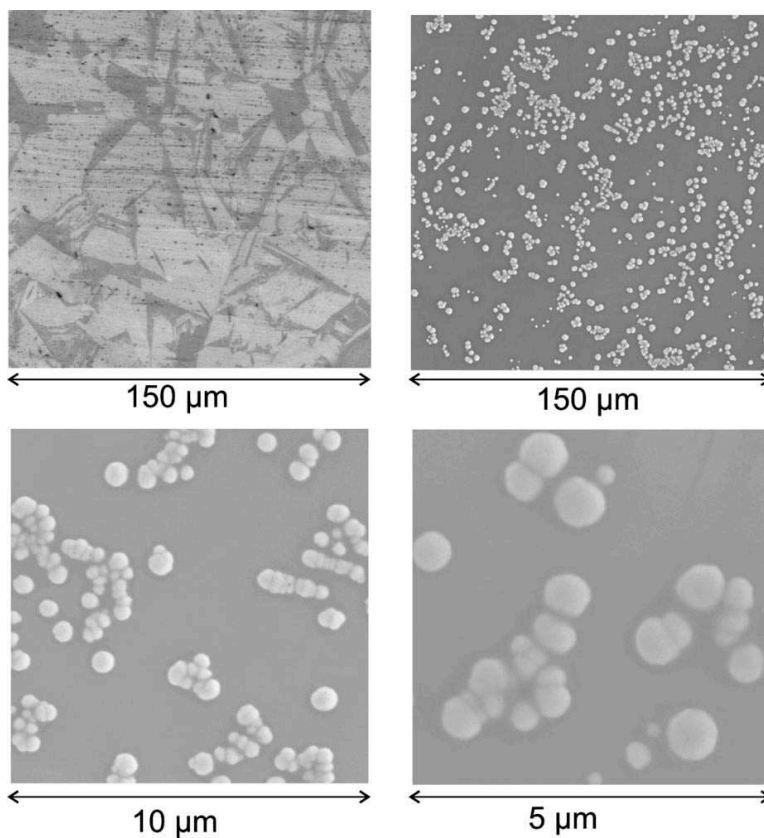


Figure I. 20: Imagerie MEB (i) d'une électrode en diamant nue (ii) d'une électrode modifiée par des nanoparticules de Ni (d'après Toghil et *al.*<sup>113</sup>

### ***b. L'implantation ionique***

L'implantation ionique est principalement utilisée pour le dopage des semi-conducteurs. Ce procédé consiste à implanter des ions dans un matériau cible. Ceci conduit à des réarrangements structuraux desquels vont découler des modifications des propriétés du matériau traité.

L'implantation est divisée en trois étapes :

- L'ionisation : l'élément à implanter est introduit dans la chambre d'ionisation sous forme gazeuse. Ce gaz est ionisé afin d'obtenir un plasma. Dans la plupart des implanteurs, l'utilisation d'une cathode et d'un filament à durée de vie limitée est nécessaire à l'ionisation.



- L'extraction et l'accélération : une haute tension fournit aux ions l'énergie nécessaire pour s'extraire de la source et accélérer vers le matériau cible après avoir été focalisés. La plupart des implantateurs comportent des séparateurs de masse permettant de sélectionner les espèces à planter.
- L'implantation : suivant leur énergie cinétique, les ions vont pénétrer dans le matériau cible. Une fois leur énergie épuisée, ils vont s'arrêter dans la cible et y demeurer.

L'implantation ionique est parfois utilisée pour la modification des électrodes BDD. Plusieurs équipes ont développé ce type de dépôt car il présente certains avantages par rapport à l'électrodéposition. En effet, les électrodes obtenues par cette technique sont particulièrement stables car les nanoparticules implantées ont une meilleure accroche sur les électrodes en diamant. La caractérisation du diamant après implantation d'un métal montre la présence de trous à sa surface<sup>116</sup>. Les nanoparticules ne sont pas observables par imagerie MEB, probablement parce qu'elles se situent à l'intérieur du trou créé lors de leur impact hautement énergétique. La présence de métaux sur la surface du diamant est en outre confirmée par spectroscopie de photoélectrons (XPS)<sup>116</sup>.

La dispersion et la taille des NPs obtenues par l'implantation ionique sont homogènes car elles ne sont pas corrélées aux lignes de champs électriques (électrodéposition) ou encore par la conductivité du diamant. Grâce à l'implantation ionique, des électrodes en diamant ont été modifiées par du nikel<sup>115,116</sup>, du cuivre<sup>116</sup>, l'iridium<sup>105</sup> et du platine<sup>117</sup> pour la détection respectivement de la tétracycline, du glucose, de l'arsenic et du peroxyde d'hydrogène.

### *c. Conclusions*

La modification des électrodes BDD par des nanoparticules métalliques a permis un gain en sélectivité lors des analyses électrochimiques. Le bas courant résiduel et la large fenêtre de potentiel du diamant alliés aux propriétés catalytique des métaux de transitions permettent le développement d'un capteur présentant un grand intérêt dans le domaine analytique.

Le dépôt des nanoparticules par électrodéposition est la méthode la plus utilisée car elle est facile à mettre en œuvre. Elle permet un contrôle satisfaisant des paramètres de croissance. Cependant, les nanoparticules obtenues par ces méthodes n'ont pas une bonne accroche et ont tendance à être

éliminées de la surface du diamant au cours des analyses. Le dépôt par implantation ionique permet une modification irréversible des électrodes en diamant. Ces dernières possèdent une bonne réactivité électrochimique et sont plus résistantes. L'application de courant très élevée ou même un nettoyage par ultrasons ne les dégrade pas<sup>102</sup>. Cependant, l'implantation ionique reste une méthode relativement complexe et ne permet pas le contrôle de la taille des nanoparticules.

Actuellement, seules quelques modifications d'électrodes en diamant par des nanoparticules métalliques ont été étudiées. Ces électrodes représentent un excellent candidat pour le développement d'électrodes sélectives. Les techniques de dépôt des nanoparticules sur le diamant sont encore à améliorer.

## IX. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord exposé les propriétés physiques et chimiques du diamant qui le rendent intéressant pour de nombreuses applications technologiques. En particulier, les propriétés qui permettent d'envisager de nombreuses applications dans le domaine de l'électrochimie, telles que son faible courant résiduel, sa large fenêtre de potentiel, son faible encrassement et sa résistance à la corrosion. Nous avons par ailleurs exposé les différentes méthodes permettant d'obtenir un film en diamant dopé au bore performant pour la conception de capteurs électrochimiques. Ce chapitre a été aussi l'occasion de rappeler certains principes de base sur l'électrochimie, nécessaires à la compréhension de cette étude. Ainsi, il a été montré que les caractéristiques d'un capteur électrochimique tels que sa sensibilité peuvent dépendre de sa géométrie mais aussi des techniques de mesures électrochimiques utilisées. Ensuite, nous avons établi un état de l'art des types de capteurs potentiométriques et ampérométriques permettant de donner une vue globale des avantages qu'offre chacun d'entre eux. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les capteurs ampérométriques en diamant plus appropriés pour le développement de cette étude et dont le principe repose sur la mesure de courants limites de diffusion d'espèces électroactives. Par ailleurs, il a été démontré que le BDD est un excellent candidat pour de ce type de capteur. Les électrodes BDD permettent de détecter des espèces électroactives présentant des potentiels de réduction ou d'oxydation supérieurs aux fenêtres de potentiel des électrodes conventionnelles. Cependant, pour améliorer les performances en termes de sélectivité des électrodes en BDD, plusieurs approches ont porté sur la modification de leurs réactivités de surface.

Ainsi dans cette partie, plusieurs types d'électrodes modifiées ont été présentés. Ces approches permettent d'aborder les étapes de fabrication d'électrodes donnant accès à une détection sélective d'espèces d'intérêt. Il a été montré que les électrodes les plus sélectives sont celles qui sont modifiées par des bio-récepteurs. Or ces électrodes, peu stables, subissent une perte de réactivité et sont souvent des capteurs à usage unique. Les électrodes en diamant modifiées les plus stables sont celles comportant des nanoparticules à leur surface. Cependant, elles ne sont que partiellement sélectives. A titre d'exemple, les électrodes en Ni-BDD<sup>98,113,115</sup> sont utilisées à la fois pour la détection du glycérol et du glucose. Afin, d'accéder à une meilleure sélectivité vis-à-vis d'un composé donné, le concept de multicapteurs électrochimique a été développé. Nous nous sommes focalisés à la fin de ce chapitre, sur la possibilité de modifier les électrodes BDD par des NPs. Nous

avons décrit plusieurs méthodes développées antérieurement. Ces dernières m'ont permis de réfléchir sur la possibilité de développer une nouvelle technique d'immobilisation des NPs à la surface des électrodes BDD. La modification de ces dernières me permettra de constituer un réseau d'électrodes en diamant différenciées pour la conception du multicapteur électrochimique (type langue électronique).

## X. Références

1. Bundy, F., Hall, H., STRONG, H. & WENTORF, R. Man made diamonds. 51–55 (1955).
2. Holloway, H., Hass, K. C., Tamor, M. A., Anthony, T. R. & Banholzer, W. F. Isotopic dependence of the lattice constant of diamond. *Phys. Rev. B* **44**, 7123–7126 (1991).
3. Wentorf, R. H., Devries, R. C. & Bundy, F. P. Sintered superhard materials. *Science* **208**, 873–80 (1980).
4. Okushi, H. High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices. *Diam. Relat. Mater.* **10**, 281–288 (2001).
5. Borst, T. H., & Weis, O. Boron-Doped Homoepitaxial Diamond Layers: Fabrication, Characterization, and Electronic Applications. *Phys. Status Solidi* **154**, 423–444 (1996).
6. R, P. V. Realisation de composants unipolaires en diamant pour l'electronique de puissance. *thèse* (2009).
7. Kociniowski, T., Et, H., Type, D. D. E. & Mati, D. HOMOEPITAXIE ET DOPAGE DE TYPE n DU DIAMANT Thierry Kociniowski. (2009).
8. Materials, R., & Barcelona, U. De. Trimethylboron doping of CVD diamond thin films. *Diam. Relat. Mater.* **3**, 628–631 (1994).
9. Spicka, H., Griesser, M., Hutter, H., Grasserbauer, M., Bohr, S., Haubner, R. & Lux, B. Investigations of the incorporation of B, P and N into CVD-diamond films by secondary ion mass spectrometry. *Diam. Relat. Mater.* **5**, 383–387 (1996).
10. Vanhove, E. Electrodes en diamant B-NCD: Optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée. *thèse* (2010).
11. Williams, O. A., Douhéret, O., Daenen, M., Haenen, K., Osawa, E. & Takahashi, M. Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond. *Chem. Phys. Lett.* (2007). doi:10.1016/j.cplett.2007.07.091
12. Williams, O. a., Douhéret, O., Daenen, M., Haenen, K., Ōsawa, E. & Takahashi, M. Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond. *Chem. Phys. Lett.* **445**, 255–258 (2007).
13. Scorsone, E., Saada, S., Arnault, J. C. & Bergonzo, P. Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix. *J. Appl. Phys.* **106**, (2009).
14. Gicquel, A., Hassouni, K., Silva, F. & Achard, J. CVD diamond films: From growth to applications. *Curr. Appl. Phys.* **1**, 479–496 (2001).
15. Katagiri, M., Isoya, J., Koizumi, S. & Kanda, H. Electron spin resonance characterization of phosphorus-doped CVD diamond films. *Phys. Status Solidi* **201**, 2451–2456 (2004).
16. Vanhove, E., De Sanoit, J., Mailley, P., Pinault, M. A., Jomard, F. & Bergonzo, P. High reactivity and stability of diamond electrodes: The influence of the B-doping concentration. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **206**, 2063–2069 (2009).
17. Popovici, G., & Prelas, M. A. Prospective n-type impurities and methods of diamond doping \*. **4**, 1305–1310 (1995).
18. Hou, H. Z., Okoi, Y. Y., Amura, H. T., Akami, S. T. & Ubo, M. K. Quantum Chemical

- Calculations of Sulfur Doping Reactions in Diamond CVD Quantum Chemical Calculations of Sulfur Doping Reactions in Diamond CVD. **2830**,
19. Lagrange, J.-P., Deneuville, a. & Gheeraert, E. Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films. *Diam. Relat. Mater.* **7**, 1390–1393 (1998).
  20. Werner, M., Dorsch, O., Baerwind, H. U., Obermeier, E., Haase, L., Seifert, W., Ringhandt, a., Johnston, C., Romani, S., Bishop, H. & Chalker, P. R. Charge transport in heavily B-doped polycrystalline diamond films. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 595 (1994).
  21. Brunet, F., Germi, P., Pernet, M., Deneuville, A., Laugier, E. G. F., Burdin, M. & Rolland, G. ELSEVIER TER | A The effect of boron doping on the lattice parameter of homoepitaxial diamond films a. (1998).
  22. Notsu, H., Yagi, I., Tatsuma, T., Tryk, D. a & Fujishima, A. Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **492**, 31–37 (2000).
  23. Dennig, P. a., Shiomi, H., Stevenson, D. a. & Johnson, N. M. Influence of substrate treatments on diamond thin film nucleation. *Thin Solid Films* **212**, 63–67 (1992).
  24. Demuynck, L., Arnault, C., Speisser, C. & Polini, R. Mechanisms of CVD diamond nucleation and growth on mechanically scratched and virgin St(100) surfaces. *Diam. Relat. Mater.* **9635**, (1997).
  25. FRASER, D. B. in *Thin Film Processes* (eds. VOSSSEN, J. L. & KERN, W.) 115–129 (Academic Press, 1978). doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-728250-3.50008-8
  26. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and applications*. (2001). doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.117
  27. Helmholtz, H. Der phpsik und chemie. *Ann. der Phys. und Chemie* **7**, 22 (1879).
  28. Bolt, G. . Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer. *J. Colloid Sci.* **10**, 206–218 (1955).
  29. Huang, C. P. The removal of chromium (VI) from diluted aqueous solution by activated carbon. *Water Res.* **11**, 673–679 (1977).
  30. Nebel, C. E., Rezek, B., Shin, D., Uetsuka, H. & Yang, N. Diamond for bio-sensor applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 6443–6466 (2007).
  31. Ndao, A. N., Zenia, F., Deneuville, A., Bernard, M. & Le, C. Effect of boron concentration on the electrochemical reduction of nitrates on polycrystalline diamond electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **9**, 1175–1180 (2000).
  32. Ferro, S., & De Battisti, A. Physicochemical Properties of Fluorinated Diamond Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7567–7573 (2003).
  33. Chen, P., & McCreery, R. L. Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification. *Anal. Chem.* **68**, 3958–3965 (1996).
  34. Chen, P., Fryling, M. A. & McCreery, R. L. Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites. **67**, 3115–3122 (1995).
  35. Gonon, P., Gheeraert, E., Deneuville, a., Fontaine, F., Abello, L. & Lucazeau, G. Characterization of heavily B-doped polycrystalline diamond films using Raman spectroscopy and electron spin resonance. *J. Appl. Phys.* **78**, 7059 (1995).

36. Gheeraert, E., Gonon, P., Deneuille, a., Abello, L. & Lucazeau, G. Effect of boron incorporation on the 'quality' of MPCVD diamond films. *Diam. Relat. Mater.* **2**, 742–745 (1993).
37. Ushizawa, K., Watanabe, K., Ando, T., Sakaguchi, I., Nishitani-Gamo, M., Sato, Y. & Kanda, H. Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond. *Diam. Relat. Mater.* **7**, 1719–1722 (1998).
38. Vanhove, E., de Sanoit, J., Arnault, J. C., Saada, S., Mer, C., Mailley, P., Bergonzo, P. & Nesladek, M. Stability of H-terminated BDD electrodes: an insight into the influence of the surface preparation. *Phys. status solidi* **204**, 2931–2939 (2007).
39. Yantasee, W., Charnhattakorn, B., Fryxell, G. E., Lin, Y., Timchalk, C. & Addleman, R. S. Detection of Cd, Pb, and Cu in non-pretreated natural waters and urine with thiol functionalized mesoporous silica and Nafion composite electrodes. *Anal. Chim. Acta* **620**, 55–63 (2008).
40. Wisniewski, N., & Reichert, M. Methods for reducing biosensor membrane biofouling. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **18**, 197–219 (2000).
41. Davis, J., & Compton, R. G. Sonoelectrochemically enhanced nitrite detection. *Anal. Chim. Acta* **404**, 241–247 (2000).
42. Salazar-Banda, G. R., Andrade, L. S., Nascente, P. A. P., Pizani, P. S., Rocha-Filho, R. C. & Avaca, L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochim. Acta* **51**, 4612–4619 (2006).
43. Kiran, R., Scorsone, E., de Sanoit, J., Arnault, J.-C., Mailley, P. & Bergonzo, P. Boron Doped Diamond Electrodes for Direct Measurement in Biological Fluids: An In Situ Regeneration Approach. *J. Electrochem. Soc.* **160**, H67–H73 (2013).
44. Panizza, M., Clematis, D. & Cerisola, G. Electrochemical treatment of poorly biodegradable DPC cationic surfactant. *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 2692–2697 (2016).
45. Antonio, M., Alfaro, Q., Ferro, S., Martínez-huitle, C. A. & Vong, Y. M. Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. **17**, 227–236 (2006).
46. Sánchez, A., Llanos, J., Sáez, C., Cañizares, P. & Rodrigo, M. a. On the applications of peroxodiphosphate produced by BDD-electrolyses. *Chem. Eng. J.* **233**, 8–13 (2013).
47. Fields, E., & Fields, S. E. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. (Springer New York, 2014). doi:10.1007/978-1-4419-6996-5
48. Green, S. J., Mahe, L. S. a., Rosseinsky, D. R. & Winlove, C. P. Potential and pH dependence of photocurrent transients for boron-doped diamond electrodes in aqueous electrolyte. *Electrochim. Acta* **107**, 111–119 (2013).
49. Elch, C. M. W., Yde, M. E. H., Anks, C. E. B. & Ompton, R. G. C. The Detection of Nitrate Using in-situ Copper Nanoparticle Deposition at a Boron Doped Diamond Electrode. **21**, (2005).
50. Granger, M. C., Xu, J., Strojek, J. W. & Swain, G. M. Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta* **397**, 145–161 (1999).
51. Provent, C., Haenni, W., Santoli, E. & Rychen, P. Boron-doped diamond electrodes and

- microelectrode-arrays for the measurement of sulfate and peroxodisulfate. *Electrochim. Acta* **49**, 3737–3744 (2004).
52. Chatterjee, A., Wiltshire, R., Holt, K. B., Compton, R. G., Foord, J. S. & Marken, F. Abrasive stripping voltammetry of silver and tin at boron-doped diamond electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **11**, 646–650 (2002).
  53. Sonthalia, P., McGaw, E., Show, Y. & Swain, G. M. Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode. *Anal. Chim. Acta* **522**, 35–44 (2004).
  54. Foord, J. S., Eaton, K., Hao, W. & Crossley, A. Interaction between co-deposited metals during stripping voltammetry at boron-doped diamond electrodes. 2787–2792 (2005).
  55. Manivannan, a., Seehra, M. S. & Fujishima, a. Detection of mercury at the ppb level in solution using boron-doped diamond electrode. *Fuel Process. Technol.* **85**, 513–519 (2004).
  56. Codognoto, L., Machado, S. a. S. & Avaca, L. a. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. *Diam. Relat. Mater.* **11**, 1670–1675 (2002).
  57. Fortin, E., Chane-Tune, J., Mailley, P., Szunerits, S., Marcus, B., Petit, J.-P., Mermoux, M. & Vieil, E. Nucleosides and ODN electrochemical detection onto boron doped diamond electrodes. *Bioelectrochemistry* **63**, 303–6 (2004).
  58. Sarada, B. V., Rao, T. N., Tryk, D. a. & Fujishima, a. Electrochemical Oxidation of Histamine and Serotonin at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Chem.* **72**, 1632–1638 (2000).
  59. de Sanoit, J., Vanhove, E., Mailley, P. & Bergonzo, P. Electrochemical diamond sensors for TNT detection in water. *Electrochim. Acta* **54**, 5688–5693 (2009).
  60. Kiran, R., Scorsone, E., Mailley, P. & Bergonzo, P. Quasi-Real Time Quantification of Uric Acid in Urine Using Boron Doped Diamond Microelectrode with in Situ Cleaning. *Anal. Chem.* **84**, 10207–10213 (2012).
  61. Gupta, V. K., Singh, A. K. & Kumawat, L. K. A novel gadolinium ion-selective membrane electrode based on 2-(4-phenyl-1, 3-thiazol-2-yliminomethyl) phenol. *Electrochim. Acta* **95**, 132–138 (2013).
  62. Khalel, M. B. Preparation of a New selective PVC Membrane Electrode for Copper(II) Ion Based on Complex of 1,3-diphenyl-5- (P-nitrophenyl) Formazan as Ionophore with Copper(II). *Tishreen Univ. J. Res. Sci. Stud.* **37**, 221–235 (2015).
  63. Müller, B., Reinhardt, M. & Gächter, R. High temporal resolution monitoring of inorganic nitrogen load in drainage waters. *J. Environ. Monit.* **5**, 808–812 (2003).
  64. Bakker, E. Enhancing ion-selective polymeric membrane electrodes by instrumental control. *TrAC Trends Anal. Chem.* **53**, 98–105 (2014).
  65. Zhang, X., Liao, Q., Chu, M., Liu, S. & Zhang, Y. Structure effect on graphene-modified enzyme electrode glucose sensors. *Biosens. Bioelectron.* **52**, 281–7 (2014).
  66. Xie, S., Shafer, G., Wilson, C. G. & Martin, H. B. In vitro adenosine detection with a diamond-based sensor. *Diam. Relat. Mater.* **15**, 225–228 (2006).
  67. Manai, R., Scorsone, E., Rousseau, L., Ghassemi, F., Possas Abreu, M., Lissorgues, G.,



- Tremillon, N., Ginisty, H., Arnault, J.-C., Tuccori, E., Bernabei, M., Cali, K., Persaud, K. C. & Bergonzo, P. Grafting odorant binding proteins on diamond bio-MEMS. *Biosens. Bioelectron.* **60**, 311–7 (2014).
68. Yang, W., Butler, J. E., Russell, J. N. & Hamers, R. J. Interfacial Electrical Properties of DNA-Modified Diamond Thin Films : Intrinsic Response and Hybridization-Induced Field Effects. 6778–6787 (2004).
69. Zhou, Y., & Zhi, J. Development of an amperometric biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase on a boron-doped diamond electrode. *Electrochem. commun.* **8**, 1811–1816 (2006).
70. Wang, M., Simon, N., Decorse-Pascanut, C., Bouttemy, M., Etcheberry, A., Li, M., Boukherroub, R. & Szunerits, S. Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes. *Electrochim. Acta* **54**, 5818–5824 (2009).
71. Wang, M., Simon, N., Charrier, G., Bouttemy, M., Etcheberry, A., Li, M., Boukherroub, R. & Szunerits, S. Distinction between surface hydroxyl and ether groups on boron-doped diamond electrodes using a chemical approach. *Electrochem. commun.* **12**, 351–354 (2010).
72. Stolarczyk, K., Nazaruk, E., Rogalski, J. & Bilewicz, R. Mediatorless catalytic oxygen reduction at boron-doped diamond electrodes. *Electrochem. commun.* **9**, 115–118 (2007).
73. Stolarczyk, K., Sepelowska, M., Lyp, D., Zelechowska, K., Biernat, J. F., Rogalski, J., Farmer, K. D., Roberts, K. N. & Bilewicz, R. Hybrid biobattery based on arylated carbon nanotubes and laccase. *Bioelectrochemistry* **87**, 154–63 (2012).
74. Ha, D., Sun, Q., Su, K., Wan, H., Li, H., Xu, N., Sun, F., Zhuang, L., Hu, N. & Wang, P. Recent achievements in electronic tongue and bioelectronic tongue as taste sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* (2015). doi:10.1016/j.snb.2014.09.077
75. Lopetcharat, K., Kulapichitr, F., Suppavorasatit, I., Chodjarusawad, T., Phatthara-aneksin, A., Pratontep, S. & Borompichaichartkul, C. Relationship between overall difference decision and electronic tongue: Discrimination of civet coffee. *J. Food Eng.* **180**, 60–68 (2016).
76. Cuartero, M., Carretero, A., García, M. S. & Ortuño, J. A. New Potentiometric Electronic Tongue for Analysing Teas and Infusions. *Electroanalysis* **27**, 782–788 (2015).
77. Wilson, D., Alegret, S. & del Valle, M. Simultaneous Titration of Ternary Mixtures of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) with Potentiometric Electronic Tongue Detection. *Electroanalysis* **27**, 336–342 (2015).
78. Gutiérrez, M., Alegret, S. & del Valle, M. Potentiometric bioelectronic tongue for the analysis of urea and alkaline ions in clinical samples. *Biosens. Bioelectron.* **22**, 2171–8 (2007).
79. Holmin, S., Björefors, F., Eriksson, M., Krantz-r, C. & Winquist, F. Investigation of Electrode Materials as Sensors in a Voltammetric Electronic Tongue. 839–847 (2002).
80. Olsson, J., Winquist, F. & Lundström, I. A self polishing electronic tongue. *Sensors Actuators B Chem.* **118**, 461–465 (2006).
81. Ivarsson, P., Holmin, S., Höjer, N. E., Krantz-Rülcker, C. & Winquist, F. Discrimination of

- tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms. *Sensors Actuators, B Chem.* **76**, 449–454 (2001).
82. Holmin, S., Krantz-r, C., Lundstr, I. & Winquist, F. Drift correction of electronic tongue. **1348**,
83. Winquist, F., Bjorklund, R., Krantz-Rülcker, C., Lundström, I., Östergren, K. & Skoglund, T. An electronic tongue in the dairy industry. *Sensors Actuators B Chem.* **111–112**, 299–304 (2005).
84. Winquist, F., Wide, P. & Lundström, I. An electronic tongue based on voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **357**, 21–31 (1997).
85. Ciosek, P., & Wróblewski, W. Sensor arrays for liquid sensing--electronic tongue systems. *Analyst* **132**, 963–78 (2007).
86. Twomey, K., de Eulate, E. A., Alderman, J. & Arrigan, D. W. M. Fabrication and characterization of a miniaturized planar voltammetric sensor array for use in an electronic tongue. *Sensors Actuators B Chem.* **140**, 532–541 (2009).
87. Apetrei, C., Rodríguez-Méndez, M. L., Parra, V., Gutierrez, F. & De Saja, J. A. Array of voltammetric sensors for the discrimination of bitter solutions. in *Sensors and Actuators, B: Chemical* (2004). doi:10.1016/j.snb.2004.04.047
88. Da Silva, S., Basséguy, R. & Bergel, a. Electrochemical deprotonation of phosphate on stainless steel. *Electrochim. Acta* **49**, 4553–4561 (2004).
89. Cetó, X., Capdevila, J., Mínguez, S. & del Valle, M. Voltammetric BioElectronic Tongue for the analysis of phenolic compounds in rosé cava wines. *Food Res. Int.* **55**, 455–461 (2014).
90. Rodríguez-Méndez, M. L., Medina-Plaza, C., García-Hernández, C., Rodríguez, S., García-Cabezón, C., Paniagua, D., Rodríguez-Pérez, M. A. & de Saja, J. A. Improvement of electrocatalytic effect in voltammetric sensors based on phthalocyanines. *J. Porphy. Phthalocyanines* **20**, 413–420 (2016).
91. Rodríguez-Méndez, M. L., Gay, M., Apetrei, C. & De Saja, J. a. Biogenic amines and fish freshness assessment using a multisensor system based on voltammetric electrodes. Comparison between CPE and screen-printed electrodes. *Electrochim. Acta* **54**, 7033–7041 (2009).
92. Salimi, A., Hyde, M. E., Banks, C. E. & Compton, R. G. Boron doped diamond electrode modified with iridium oxide for amperometric detection of ultra trace amounts of arsenic(iii). *Analyst* **129**, 9–14 (2004).
93. Maria Muresan, L., L. Turdean, G., Mula, V. & Januzaj, V. Composite Electrodes with Carbon Supported Ru Nanoparticles for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection. *Acta Chim. Slov.* **62**, 28–34 (2015).
94. Kitte, S. A., Assresahegn, B. D. & Soreta, T. R. Electrochemical determination of hydrogen peroxide at a glassy carbon electrode modified with palladium nanoparticles. *J. Serb. Chem. Soc* **78**, 701–71133 (2013).
95. Song, M.-J., Lee, S.-K., Lee, J.-Y., Kim, J.-H. & Lim, D.-S. Electrochemical sensor based on Au nanoparticles decorated boron-doped diamond electrode using ferrocene-tagged

- aptamer for proton detection. *J. Electroanal. Chem.* **677–680**, 139–144 (2012).
96. Yao, W., Yang, J., Wang, J. & Nuli, Y. Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell. *Electrochem. commun.* **9**, 1029–1034 (2007).
97. You, T., Niwa, O., Tomita, M., Hirono, S., Microsystem, N. T. T., Laboratories, I. & Afty, N. T. T. Characterization of Platinum Nanoparticle-Embedded Carbon Film Electrode and Its Detection of Hydrogen Peroxide tylocholine ( ACh ) and choline ( Ch ) that employs a graphite-. **75**, 2080–2085 (2015).
98. Stradiotto, N., Toghil, K., Xiao, L., Moshar, A. & Compton, R. The Fabrication and Characterization of a Nickel Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Electrode for Electrocatalysis of Primary Alcohol Oxidation. *Electroanalysis* **21**, 2627–2633 (2009).
99. Davies, T. J., Banks, C. E. & Compton, R. G. Voltammetry at spatially heterogeneous electrodes. *J. Solid State Electrochem.* **9**, 797–808 (2005).
100. Davies, T. J., & Compton, R. G. The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes: Theory. *J. Electroanal. Chem.* **585**, 63–82 (2005).
101. Belding, S. R., Campbell, F. W., Dickinson, E. J. F. & Compton, R. G. Nanoparticle-modified electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11208–21 (2010).
102. Toghil, K. E., & Compton, R. G. Metal Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Electrodes for Use in Electroanalysis. *Electroanalysis* **22**, 1947–1956 (2010).
103. Wang, Q., & Zheng, J. Electrodeposition of silver nanoparticles on a zinc oxide film: improvement of amperometric sensing sensitivity and stability for hydrogen peroxide determination. *Microchim. Acta* **169**, 361–365 (2010).
104. Welch C.M. Banks C.E. Compton, R. G. Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for the electro-analytical detection of hydrogen peroxide. *Anal. Bioanal. Chem.* **382**, 12–21 (2005).
105. Ivandini, T. A., Sato, R., Makide, Y., Fujishima, A. & Einaga, Y. Electrochemical Detection of Arsenic ( III ) Using Electrodes. *Anal. Chem.* **78**, 6291–6298 (2011).
106. Toghil, K. E., Wildgoose, G. G., Moshar, A., Mulcahy, C. & Compton, R. G. The Fabrication and Characterization of a Bismuth Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Electrode and Its Application to the Simultaneous Determination of Cadmium(II) And Lead(II). *Electroanalysis* **20**, 1731–1737 (2008).
107. Hyde, M. E., Jacobs, R. & Compton, R. G. In Situ AFM Studies of Metal Deposition. *J. Phys. Chem. B* **106**, 11075–11080 (2002).
108. Saterlay, J. A., Wilkins, J. S., Goeting, H. C., Foord, S. J., Compton, G. R. & Marken, F. Sonoelectrochemistry at highly boron-doped diamond electrodes: silver oxide deposition and electrocatalysis in the presence of ultrasound. *J. Solid State Electrochem.* **4**, 383–389 (2000).
109. Hyde, M., Saterlay, A. J., Wilkins, S. J., Foord, J. S., Compton, R. G. & Marken, F. Deposition and characterisation of a porous Sn(IV) semiconductor nanofilm on boron-doped diamond. *J. Solid State Electrochem.* **6**, 183–187 (2002).
110. Hyde, M. E., Jacobs, R. M. J. & Compton, R. G. An AFM Study of the Correlation of Lead

- Dioxide Electrocatalytic Activity with Observed Morphology. *J. Phys. Chem. B* **108**, 6381–90 (2004).
111. SIMM, A. O., JI, X., BANKS, C. E., HYDE, M. E. & COMPTON, R. G. Afm studies of metal deposition : Instantaneous nucleation and the growth of cobalt nanoparticles on boron-doped diamond electrodes. *ChemPhysChem* **7**, 704–709
  112. Rismetov, B., Ivandini, T. A., Saepudin, E. & Einaga, Y. Electrochemical detection of hydrogen peroxide at platinum-modified diamond electrodes for an application in melamine strip tests. *Diam. Relat. Mater.* **48**, 88–95 (2014).
  113. Toghiani, K. E., Xiao, L., Stradiotto, N. R. & Compton, R. G. The Determination of Methanol Using an Electrolytically Fabricated Nickel Microparticle Modified Boron Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis* **22**, 491–500 (2010).
  114. Siné, G., Fóti, G. & Comninellis, C. Boron-doped diamond (BDD)-supported Pt/Sn nanoparticles synthesized in microemulsion systems as electrocatalysts of ethanol oxidation. *J. Electroanal. Chem.* **595**, 115–124 (2006).
  115. Tretepvijit, S., Preechaworapun, A., Praphairaksit, N., Chuanuwatanakul, S., Einaga, Y. & Chailapakul, O. Use of nickel implanted boron-doped diamond thin film electrode coupled to HPLC system for the determination of tetracyclines. *Talanta* **68**, 1329–35 (2006).
  116. Ivandini, T. a., Sato, R., Makide, Y., Fujishima, A. & Einaga, Y. Electroanalytical application of modified diamond electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 2003–2008 (2004).
  117. Ivandini, T. a., Sato, R., Makide, Y., Fujishima, A. & Einaga, Y. Pt-implanted boron-doped diamond electrodes and the application for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Diam. Relat. Mater.* **14**, 2133–2138 (2005).

## **Chapitre 2 : Electrodes en diamant dopé au bore, modifiées par nanoparticules de métaux de transition**

Ce chapitre présente les procédés technologiques qui ont permis la fabrication des dispositifs développés durant mes travaux de thèse. A partir des techniques de synthèse du diamant, et notamment du diamant dopé au bore (BDD), plusieurs approches ont été élaborées permettant de modifier les électrodes en BDD, dans le but d'améliorer leurs performances électrochimiques en leur conférant des propriétés catalytiques. Ces méthodes présentent cependant des limites. Dans ce chapitre, je propose une nouvelle technique d'immobilisation des nanoparticules (NPs) de métaux de transition. Cette technique aura pour avantage d'obtenir une très bonne adhésion des NPs à la surface des BDD et le contrôle de leur taille.

Dans un premier temps, la technique de croissance des films en diamant dopé au bore est détaillée, et leurs performances caractérisées par différentes méthodes (MEB, SIMS...). Ensuite, afin de permettre la préparation des nanoparticules (NP) métalliques à la surface des électrodes en diamant, plusieurs étapes de procédés sont mises en œuvre et sont décrites dans la suite du chapitre. Une attention particulière porte sur la caractérisation physicochimique des NPs, par différentes méthodes (MEB, SAXS, XPS).

## I. Elaboration des électrodes en diamant polycristallin dopée au bore

### 1. Croissance du diamant

Comme évoqué dans le chapitre 1, dans le cadre de cette étude le diamant est synthétisé dans un réacteur MPCVD (Figure II. 1). Le réacteur utilisé est un réacteur industriel développé par la société SEKI Technotron et commercialisé sous l'appellation AX6500x (Figure II. 1). Il s'agit d'un réacteur à cavité résonante qui permet de synthétiser des films de diamant sur des surfaces plus grandes qu'avec des réacteurs à cavité résonante mono-mode cylindrique. Le constructeur garantit en effet des croissances de films de diamant homogènes en épaisseur sur des substrats pouvant avoir un diamètre de 3 pouces. Dans notre étude, nous utiliserons ce réacteur pour la réalisation de films en diamant dopé au bore sur des substrats de 4 pouces. Au sein du laboratoire LCD, les paramètres de croissance ont été optimisés afin d'obtenir un film continu en BDD sur toute la surface du wafer, même si une diminution d'épaisseur proche de 40 % est observée sur les bords du wafer par rapport à son centre <sup>1,2</sup>.



Figure II. 1 : Réacteur de croissance MPCVD, AX6500x

Le substrat utilisé est un wafer en silicium dopé p d'orientation cristalline  $\langle 100 \rangle$ . Il est poli sur une seule face et possède une résistivité de  $0.05 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Afin d'initier la croissance du diamant, des nanoparticules en diamant sont déposées à la surface du wafer par la méthode d'ensemencement décrite par E. Scorsone et *al.*<sup>3</sup>. Le mélange de gaz utilisé pour la synthèse du

diamant est composé d'hydrogène, de méthane et de triméthylbore et la croissance a lieu sous les conditions résumées dans le Tableau II.1.

Tableau II. 1 Conditions de croissance du diamant dopé au bore utilisées pour la croissance des électrodes de cette étude

Pression (mbar)	Puissance microonde (kW)	C/H	Température	TMB/CH <sub>4</sub>
30	1.5	0.8 %	760°C	98 ppm

## **2. Caractérisation physique et chimique du diamant dopé au bore**

Les échantillons en fin de croissance sont caractérisés par différentes méthodes. Nous avons tout d'abord procédé à une caractérisation par MEB afin d'accéder aux caractéristiques physiques en déterminant leur morphologie, leur homogénéité, la taille des grains et aussi en s'assurant de l'absence de « pinholes ». Le taux de dopage en bore dans le film BDD est caractérisé par spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS).

### ***a. MEB (microscopie électronique à balayage)***

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires. Ce dernier balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

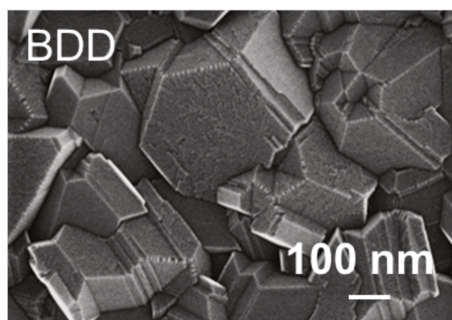


Figure II. 2: Image MEB de la surface du film diamant obtenu par croissance MPCVD

La Figure II. 2 montre un échantillon de diamant dopé au bore synthétisé dans un réacteur par MPCVD. Le film obtenu présente une morphologie caractéristique du diamant polycristallin, avec des tailles de grains allant typiquement de 200 à 300 nm. La taille des grains diminue légèrement au fur et à mesure que l'on s'approche des bords du wafer, lié à la diminution d'épaisseur. Aucun trou (« pinhole ») n'est observé sur la surface du wafer. Dans ces conditions de croissance, les cristaux de diamant obtenus ne possèdent pas d'orientation cristallographique préférentielle.

### ***b. SIMS (Spectrométrie de masse d'ions secondaires)***

Cette technique repose sur l'analyse des ions secondaires obtenus par pulvérisation d'un échantillon par bombardement ionique. Un faisceau d'ions primaires interagit avec l'échantillon à analyser en pulvérisant la surface sur une épaisseur de l'ordre du nm. Outre des photons et des électrons, des ions secondaires, des atomes et des molécules sont arrachés de l'échantillon analysé. Les ions incidents sont stoppés à des profondeurs pouvant atteindre 10 nm dans l'échantillon. La technique du SIMS repose sur l'analyse des ions secondaires émis lors de la pulvérisation. Ces ions sont alors séparés en fonction de leur masse.

Le diamant obtenu par MPCVD sous les conditions énoncées ci-dessus possède un dopage en bore égal à  $2.10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>. Le dopage joue un rôle important dans les caractéristiques électrochimiques de la couche de diamant. Dans le cadre du développement de capteur ampérométrique en diamant dopé au bore, le dopage à  $2.10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> permet d'accéder à une bonne réactivité de l'électrode<sup>2,4,5</sup>.



## **II. Modification de l'électrode en diamant dopé au bore**

Certaines électrodes BDD ont été modifiées dans le cadre de mon étude, dans le but de faire évoluer leurs caractéristiques électrochimiques par l'ajout de propriétés catalytiques. Cela est rendu possible par le dépôt de nanoparticules métalliques sur leur surface. Sur le long terme, l'objectif visé est de constituer un réseau multi-électrodes dans lequel chaque électrode, comportant un catalyseur différent de ses voisins, présentera une réactivité différente envers une ou plusieurs espèces présentes en solution à analyser. Une analyse multiparamétrique des signaux de mesure enregistrés simultanément par le réseau d'électrodes BDD modifiées permettra d'extraire une « signature moléculaire » qui pourra être apprise puis reconnue à l'aide d'un algorithme d'apprentissage/reconnaissance. Cette approche permettra d'améliorer la sélectivité du système de mesure par rapport à l'utilisation d'une unique électrode souvent peu sélective.

### **1. Description du procédé d'immobilisation des NPs à la surface des électrodes BDD**

Deux méthodes ont déjà été décrites pour le dépôt des nanoparticules à la surface d'électrodes : l'électrodéposition et l'implantation ionique. Les électrodes BDD modifiées par électrodéposition ont une durée de vie courte ; au fur et à mesure de leur utilisation une érosion des NPs à la surface des électrodes BDD est observée<sup>6,7</sup>. L'implantation ionique contrairement à l'électrodéposition permet une modification irréversible de l'électrode BDD<sup>8</sup>. Cependant, elle ne permet pas le contrôle de la taille des NPs.

Ici notre objectif est de pouvoir déposer des NPs dont l'adhésion est suffisamment stable pour qu'elles ne s'érodent pas lors du passage de courant dans l'électrode. Il est aussi important de contrôler la densité des NPs à la surface des électrodes BDD mais aussi leur taille. En effet des études portant sur la modification d'électrodes par des nanoparticules ont démontré que la taille optimale se situe entre 10 et 20 nm<sup>9,10,11,12</sup>. Ces tailles ont été définies par caractérisation MEB ou AFM.

Afin de trouver un compromis entre le contrôle de la taille des nanoparticules déposées et l'obtention d'une accroche satisfaisante à la surface des nanoparticules nous proposons dans cette étude une nouvelle approche. Elle consiste à déposer les nanoparticules en deux étapes. La première

étape de fabrication des NPs métalliques consiste en un dépôt d'une couche mince d'un métal d'intérêt (typiquement inférieur à 2 nm d'épaisseur) sur BDD. Ce dépôt s'effectue par pulvérisation cathodique. La deuxième étape est le « démouillage » du film déposé à la surface du diamant (Figure II. 3) permettant la formation des NPs à la surface de l'électrode BDD.

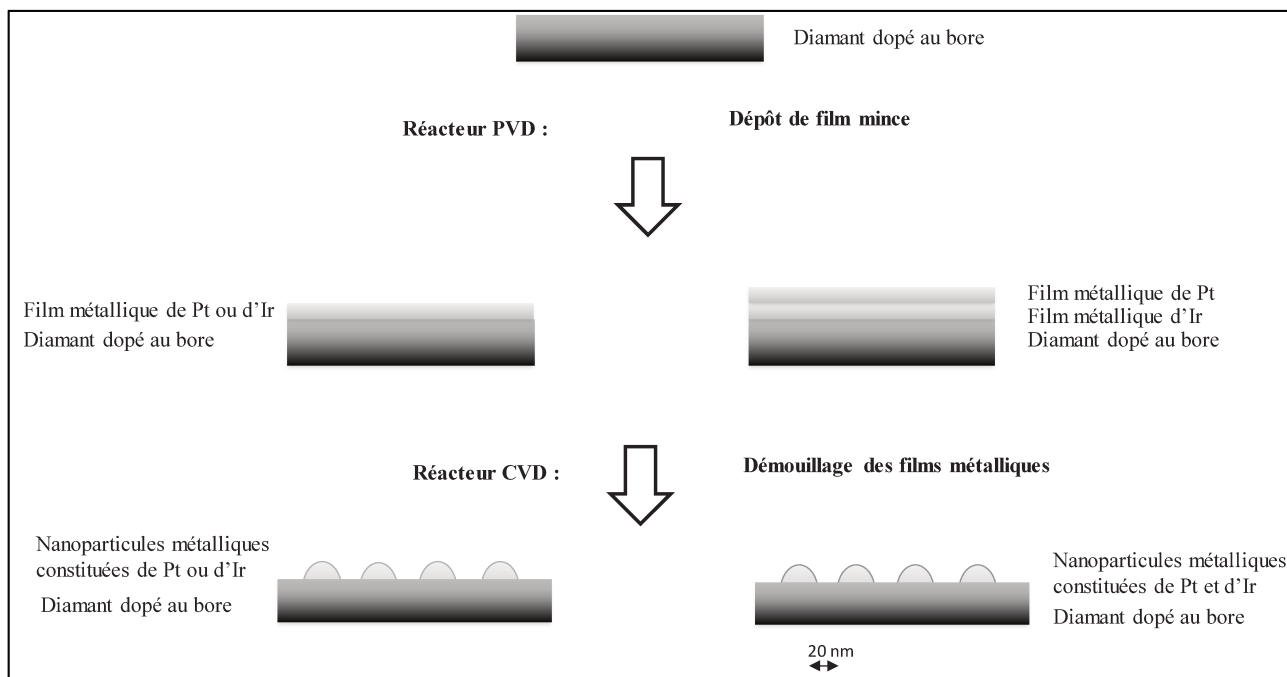


Figure II. 3 : étapes de réalisation des électrodes BDD modifiées par des nanoparticules

Deux catalyseurs ont été choisis pour la modification des électrodes BDD : le platine et l'iridium. Ces métaux sont choisis comme étant largement reconnus dans la communauté comme présentant d'excellentes propriétés catalytiques<sup>13-18</sup>, et une bonne stabilité dans le temps. D'autres électrodes BDD seront ensuite modifiées par le dépôt de NPs composées d'un alliage de ces deux matériaux.

Le développement de cette nouvelle approche a nécessité plusieurs étapes :

- Le calcul de la vitesse de dépôt des films métalliques de Pt et d'Ir par PVD permettant de contrôler l'épaisseur du film déposé

- L'optimisation du démouillage des films métalliques permettant d'obtenir une taille, une forme et une dispersion de NPs homogène sur l'ensemble des électrodes BDD.
- La calibration de la taille des NPs en fonction de l'épaisseur du film métallique initialement déposé
- La caractérisation des nanoparticules obtenues par plusieurs méthodes comme le MEB, l'XPS et le SAXS.

## **2. Dépôt de films minces métalliques**

Le dépôt de films minces métalliques peut être effectué par pulvérisation cathodique. Cette méthode a été proposée pour la première fois par Chan and Bockris<sup>19</sup>. Elle présente plusieurs avantages et permet de s'affranchir de certaines étapes lourdes. Les catalyseurs métalliques obtenus y sont déposés directement sous forme de film mince compact d'épaisseur facilement contrôlable. L'approche permet l'obtention d'une forte interaction entre le matériau à déposer et le substrat ce qui permet d'améliorer l'accroche du film déposé sur l'électrode BDD<sup>20</sup>.

### ***a. Le réacteur PVD***

Au Laboratoire Capteur Diamant, le réacteur PVD utilisé est de type RF magnétron. Ce réacteur a été commercialisé par la société PLASSYS (Figure II. 4).

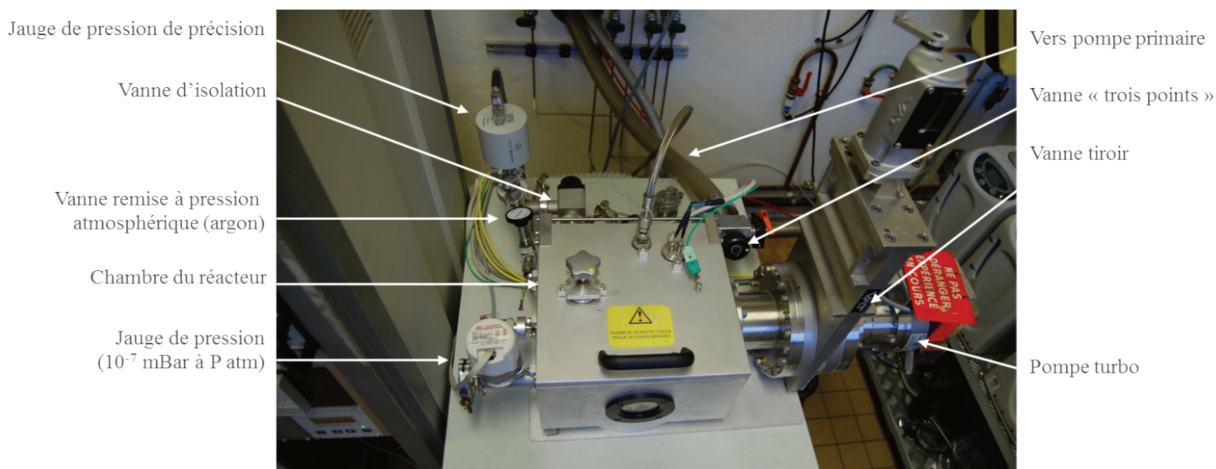


Figure II. 4: Réacteur RF Magnétron commercialisé par PLASSYS

Ce réacteur possède deux pompes (primaire et secondaire) lui permettant d'atteindre un vide secondaire de  $10^{-6}$  mbar. La vanne à trois points permet de basculer de la pompe primaire vers la pompe secondaire (turbo). La pression dans la chambre du réacteur est contrôlée par la jauge de pression. Les gaz nécessaires à la formation du plasma sont introduits par des débitmètres massiques. La cible métallique est placée au niveau de la cathode. La distance séparant la cathode de l'anode est de 7.3 cm.

Le plasma est généré par l'application d'un champ électrique entre la cathode et l'anode et reste confiné à la surface du substrat grâce au champ magnétique induit par le magnétron travaillant à une fréquence de 13.56 MHz. Le plasma généré par le réacteur est un plasma froid (quelques kW, seuls les électrons sont excités et transfèrent leur excitation aux ions de la phase gaz) (Figure II. 5).

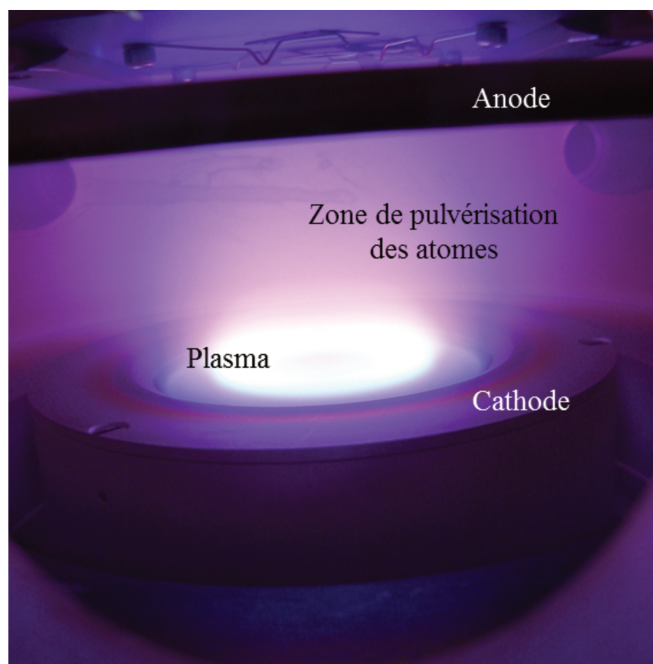


Figure II. 5: Photo de la cavité du réacteur PVD magnétron lors de la génération d'un plasma

**b. Calibration de la vitesse de dépôt des films métalliques de Pt et d'Ir**

Une première série d'expériences a permis la calibration de la vitesse de dépôt du Pt et de l'Ir à une puissance de 50 W (Tableau II. 2).

Tableau II. 2: Conditions de dépôt du film métallique à la surface de l'électrode BDD

Etapes	Cathode	Gaz (Ar)	Puissance (W)	Pression (mBar)	Tension (V)	Température (°C)	Temps (min)
Nettoyage de la cible	Iridium ou platine	30 %	50	$6.10^{-3}$	400	25	10
Dépôt du film métallique	Iridium ou platine	30 %	50	$6.10^{-3}$	400	25	30

Le calcul de la vitesse de dépôt permet de contrôler l'épaisseur du film déposé. Cette vitesse est déterminée de manière gravimétrique, en pesant un substrat de silicium avant et après dépôt d'un film métallique suffisamment épais. Le vide avant dépôt est de  $10^{-6}$  mbar, ce qui permet d'obtenir une pureté satisfaisante du métal à déposer. Avant de procéder au dépôt, un nettoyage de la cible de quelques minutes est effectué par attaque plasma (voir conditions dans le Tableau II. 2)

L'épaisseur de la couche obtenue est calculée à partir de l'Equation II. 1.

$$h = \frac{m}{d \times \text{surface de l'échantillon}}$$

Equation II. 1

Où h est l'épaisseur du film déposé, m la masse déposée du film et d la densité du métal déposé.

Le tableau II.2 regroupe les conditions de dépôt des films qui ont permis le calcul de la vitesse de dépôt.

Les vitesses de dépôt du platine et de l'iridium obtenues par l'application des conditions regroupées dans le tableau II.2 sont respectivement de 9.99 et 6.63 nm.min<sup>-1</sup>.

### ***c. Conditions expérimentales de dépôt de films métalliques de Pt et d'Ir***

A partir de la vitesse de dépôt calculée dans la section précédente, il est possible de calculer la durée du dépôt nécessaire pour l'obtention de films métalliques d'Ir ou de Pt d'épaisseur optimale. Notre but est d'obtenir des NPs dont la taille se situe entre 10 et 20 nm. Le pourcentage de recouvrement visé des électrodes est défini à 30 % en se basant sur les travaux sur les électrodes BDD tels que proposés par l'équipe de R. Compton *et al.*,<sup>7,21,22</sup>.

Nous supposons que les NPs obtenues sont parfaitement sphériques et ont un diamètre de 10 nm. A partir de cette estimation il est possible de calculer le nombre total de NPs recouvrant la surface de l'électrode BDD et d'estimer l'épaisseur du film à déposer à partir du volume total des NPs.

Pour une électrode carrée de 1 cm<sup>2</sup>, la surface totale (S<sub>T</sub>) à recouvrir de NPs est de 0.3 cm<sup>2</sup>.

Soit un nombre de NPs égal à 3.10<sup>13</sup> objets (Equation II. 2).

$$\text{Nombre de NPs} = \frac{\text{Surface de l'électrode à recouvrir}}{\text{La surface d'une nanoparticule}} \quad \text{Equation II. 2}$$

A partir du nombre total des Nps il est possible de calculer le volume (V<sub>T</sub>) de la couche à déposer et d'en déduire l'épaisseur (h) à déposer.

Avec

$$V_T = \text{Nombre des NPs} \times \frac{4\pi(r_{NPs})^3}{3}$$

Equation II. 3

Où  $r_{NPs}$  est le rayon d'une nanoparticule.

Et

$$h = \frac{V_T}{S_T}$$

Equation II. 4

Donc, pour une électrode BDD de  $1 \text{ cm}^2$  le volume total de film métallique à déposer sur l'électrode est de  $156.10^{-9} \text{ cm}^3$ , ce qui correspond à une épaisseur à déposer de 1.6 nm, soit une durée théorique du dépôt de 9 s pour le platine et de 12 s pour l'iridium.

Dans la pratique, la durée du dépôt des films métalliques choisie sera de 10 s tant pour le Pt que pour l'Ir.

Tableau II. 3: Condition expérimentales de dépôt des films Pt et Ir sur l'électrode BDD

Etapes	Cathode	Gaz (Ar)	Puissance (W)	Pression (mBar)	Tension électrique (V)	Température (°C)	Durée
<b>Nettoyage de la cible</b>	Iridium ou platine	30 %	50	$6.10^{-3}$	400	25	10 min
<b>Dépôt du film métallique</b>	Iridium ou platine	30 %	50	$6.10^{-3}$	400	25	10 s

### **3. Démouillage des films métalliques pour l'obtention de nanoparticules**

La formation de nanoparticules à partir d'un film métallique continu se produit par diffusion atomique<sup>23-28</sup>. Cette dernière peut être induite par chauffage. La température ne doit pas nécessairement atteindre la température de fusion du film. En effet, le démouillage se produit à des températures bien en dessous du point de fusion des films (à l'état solide), il est entraîné par une réduction de l'énergie de surface du film et de l'énergie d'interface entre le film et son support<sup>29</sup>.

#### ***a. Conditions expérimentales de démouillage des films métalliques***

Dans le cadre de cette étude le démouillage est effectué dans le réacteur CVD. Le démouillage du film métallique est obtenu par chauffage sous un plasma d'hydrogène dans le réacteur CVD décrit page 15. Le plasma permettra de chauffer le film à des températures avoisinant les 750 °C en absence d'oxygène.

Lors du démouillage des films métalliques, nous avons abordé deux approches (Figure II. 6) :

- La première consiste à sortir le substrat du réacteur CVD dès l'arrêt du plasma ce qui permet de le laisser refroidir à l'air libre par convection. Dans ce cas les nanoparticules sont formées à pression ambiante lors d'un refroidissement relativement rapide.
- La deuxième consiste à laisser l'échantillon refroidir progressivement à l'intérieur du réacteur jusqu'à atteindre une température de 25 °C. Le refroidissement s'effectue par rayonnement et la formation des nanoparticules a lieu sous vide à  $10^{-6}$  mbar.



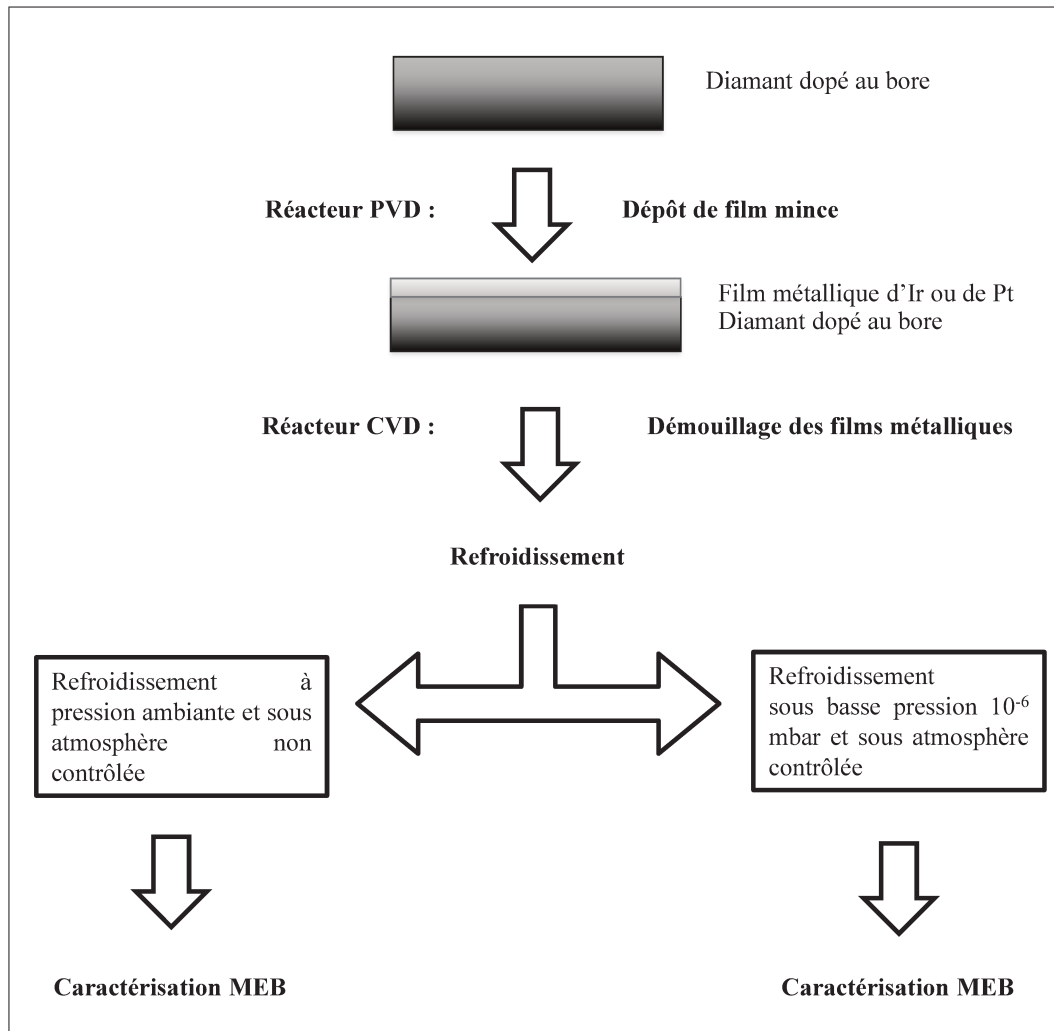


Figure II. 6: test de démouillage de films métalliques à la surface des électrodes BDD

Le tableau II. 4 regroupe les conditions opératoires de démouillage des films métalliques sous plasma d'hydrogène. La durée d'exposition des films métalliques au plasma a été définie arbitrairement à 10 min. Après ce temps il est considéré qu'une température constante du substrat à environ 750 °C est atteinte.

Tableau II. 4: Conditions expérimentales de démouillage des films métalliques dans le réacteur CVD.

<b>Pression (mbar)</b>	<b>Puissance (W)</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Gaz</b>	<b>Durée d'exposition au plasma (min)</b>
40	900	750	H <sub>2</sub>	10

***b. Caractérisation du démouillage des films métalliques par imagerie MEB***

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par imagerie MEB (ZEISS Gemini Supra-40). La tension du faisceau d'électrons a été définie à 6 keV. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la morphologie des nanoparticules obtenues. La figure II. 7 présente les images (a) et (b) résultant du démouillage des films Pt et Ir sortis du réacteur CVD dès l'arrêt du plasma. Les images (c) et (d) caractérisent les films de Pt et Ir sortis du réacteur CVD après refroidissement total des échantillons dans le réacteur sous hydrogène.

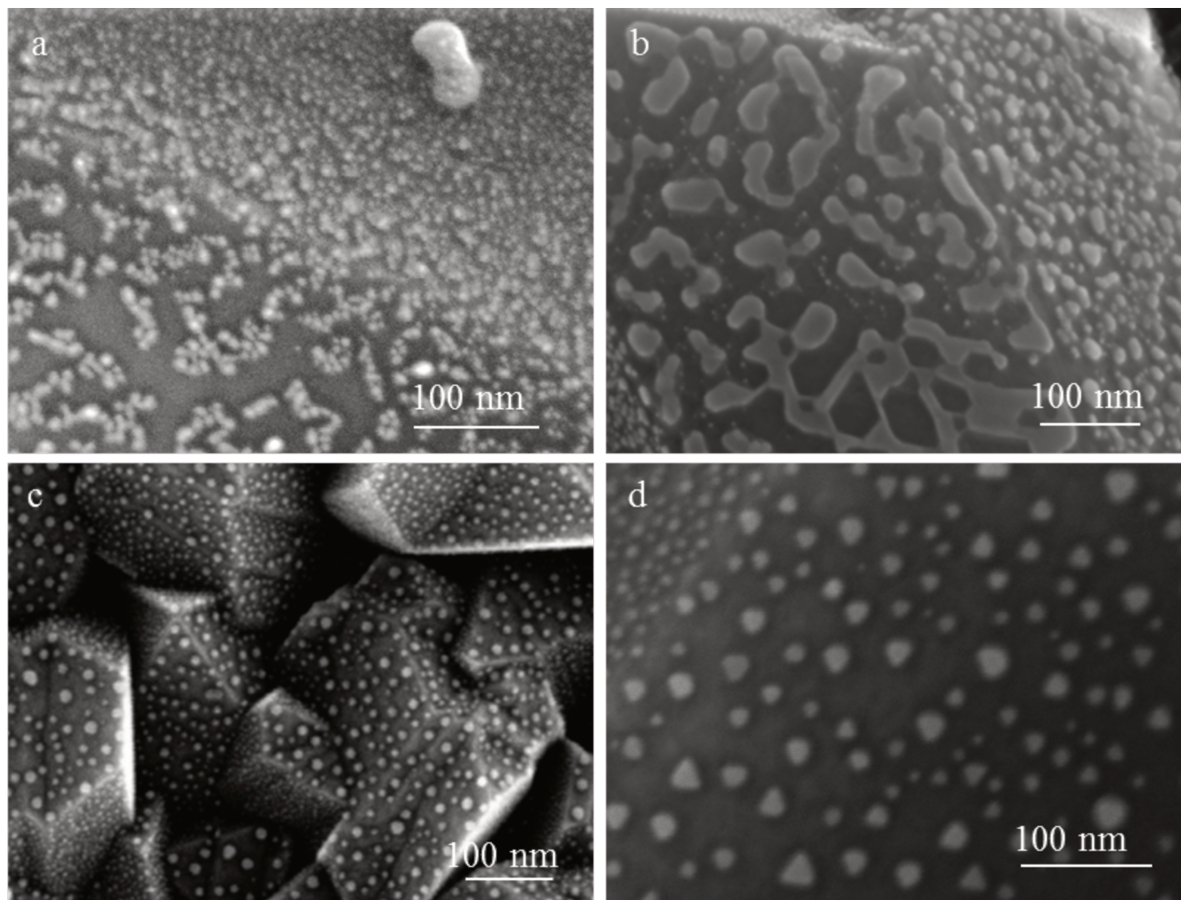


Figure II. 7: Caractérisation MEB du démouillage (a) du film Pt refroidi à l'air libre (b) du film Ir refroidi à l'air libre (c) du film Pt refroidi progressivement dans le réacteur CVD (d) du film Ir refroidi progressivement dans le réacteur CVD

Sur la figure II. 7 (a) nous pouvons observer la formation de nanoparticules de platine regroupées en îlots. La forme des nanoparticules semble être homogène sur l'ensemble de l'échantillon. En revanche, dans le cas de l'iridium, la figure II. 7,b montre majoritairement sur une des faces du diamant des plaques d'iridium de taille pouvant atteindre 150 nm de longueur et 20 nm de largeur, et sur l'autre face présentant une orientation cristalline différente la formation de globules. Dans ce cas la forme des structures des NPs obtenue n'est pas uniforme et semble être affectée par l'orientation cristalline.

Les images c et d de la figure II. 7 proviennent de tests qui ont consisté à laisser refroidir les échantillons progressivement dans le réacteur CVD sous un vide de  $10^{-6}$ . Ici nous pouvons observer

la formation de nanoparticules bien isolées pour les deux métaux. L'orientation des faces de grains de diamant ne semble pas dans ce cas avoir d'impact significatif sur la forme des nanoparticules formées. Sur ces deux images aucun agglomérat de nanoparticules n'est observé.

Le démouillage des métaux est une technique bien documentée<sup>26,28-30</sup>. Par exemple, il a été démontré que la dispersion des nanoparticules sur un substrat est dépendante de son orientation cristalline et également de l'épaisseur de la couche métallique déposée. Dans notre cas, pour chaque métal et pour chaque méthode de refroidissement après démouillage, l'épaisseur du film métallique initial est maintenue constante. L'effet de l'orientation cristalline semble être significatif uniquement dans le cas de l'iridium, et ceci quand le film est retiré immédiatement du réacteur avant refroidissement (figure II. 7).

J. Wang et al.<sup>31</sup> ont étudié l'influence de la pression d'un mélange réducteur [Ar-10% H<sub>2</sub>] sur le démouillage d'un film métallique, dans le domaine de 100 à 800 mbar. A 100 mbar, la formation de nanoparticules est observée, alors que de 400 à 800 mbar, le démouillage n'a lieu que partiellement et aucun résultat satisfaisant n'est obtenu<sup>32</sup>. D'autres études ont été menées sous atmosphère contrôlée oxydante et par exemple, celle de A. Andrieux-Ledier<sup>33</sup> a étudié l'effet de l'oxygène sur la formation des nanoparticules synthétisées. Elle a pu montrer que les NPs lors de leur formation subissent un processus d'abrasion lorsqu'elles sont exposées à l'air ambiant. Dans une autre étude, M. Pauly<sup>32</sup> a pu montrer que l'oxydation du métal lors d'un démouillage donne lieu à la formation d'une couche métallique dégradée.

Dans notre cas, lorsque les échantillons sont sortis directement de l'enceinte sans attente, donc encore chauds, l'exposition à l'air tend probablement à oxyder les nanoparticules, et en résultent un démouillage incomplet dans le cas de l'Ir et une dispersion non homogène des NPs dans le cas du Pt. Par contre, lorsque l'échantillon est refroidi progressivement sous vide (10<sup>-6</sup> mbar), il y a formation de nanoparticules bien définies, non agglomérées, et avec une distribution bien homogène sur l'ensemble de la surface du diamant, ce qui est cohérent avec les observations faites lors des études décrites ci-dessus.

Dans cette partie, nous avons pu observer que les conditions de refroidissement des échantillons sont déterminantes par rapport à la forme et à la dispersion des NPs formées à la surface des électrodes BDD. Ainsi pour la suite de l'étude les échantillons seront toujours refroidis à l'intérieur du réacteur CVD sous pression et atmosphère contrôlées. Cela permettra d'obtenir des NPs avec une forme et une dispersion homogènes sur l'ensemble de la surface des électrodes BDD.

### ***c. Impact de l'épaisseur du film déposé sur la taille des nanoparticules***

Afin d'obtenir la courbe de dépendance de la taille des nanoparticules en fonction de l'épaisseur du film déposé, nous avons procédé à quatre dépôts de 3, 5, 7 et 10 secondes de films Pt et Ir sur des électrodes BDD et effectué un démouillage des films. Les paramètres imposés lors du dépôt du film et du démouillage sont ceux des tableaux 3 et 4, respectivement.

Les nanoparticules ont tout d'abord été caractérisées par imagerie MEB. Les photos obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel informatique Image J pour permettre d'accéder à la valeur moyenne de la taille des nanoparticules par échantillon (Figure II. 8). Afin de nous assurer de la reproductibilité de nos mesures, cette étude a été effectuée à 5 reprises sur 5 échantillons différents de Pt et d'Ir.

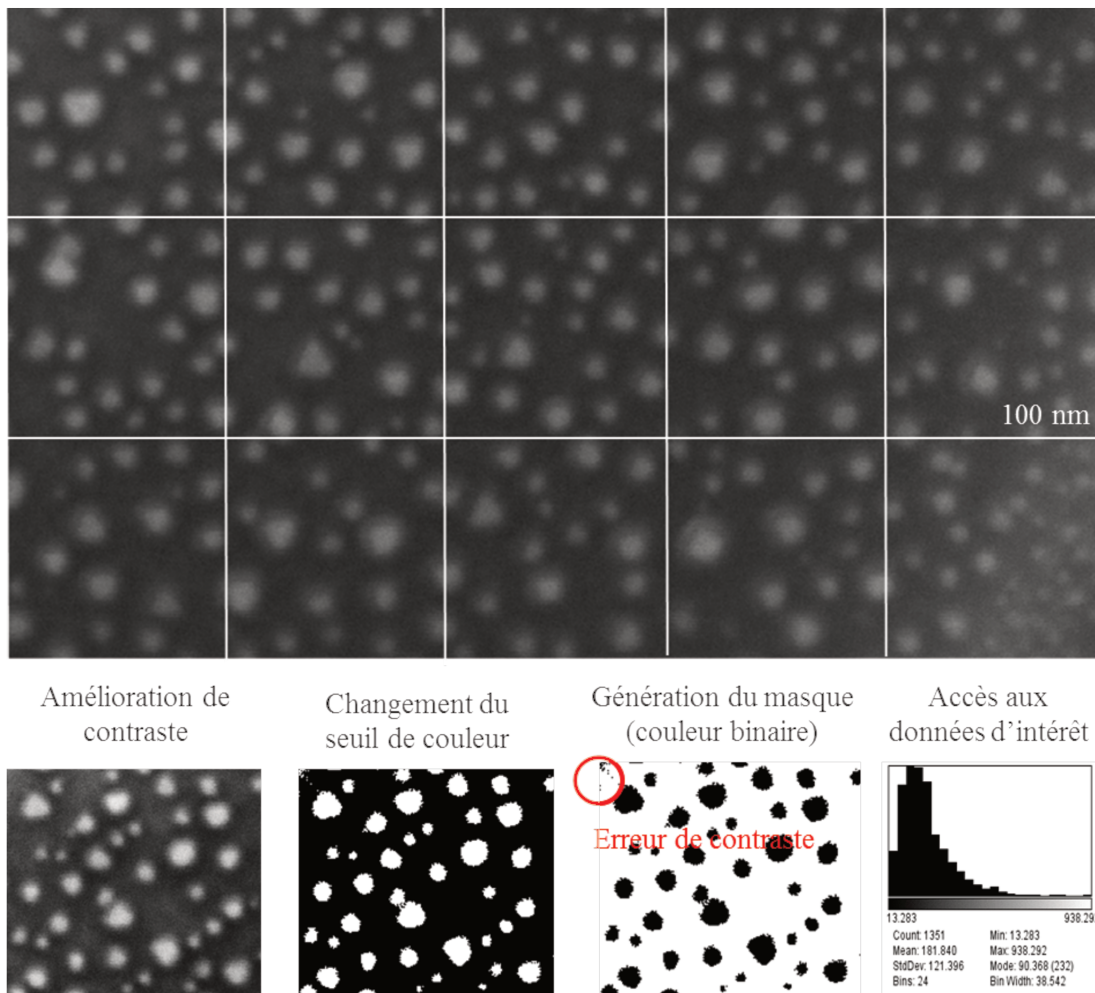


Figure II. 8: Image MEB d'un échantillon de NPs d'Ir sur électrode BDD divisée en 15 parties de 100\*100 nm et présentation des étapes d'analyse d'images par le logiciel Image J

Chaque image obtenue par imagerie MEB est divisée en 15 parties d'une surface de 100×100 nm (Figure II.8). Chaque partie subit un changement de contraste. Cette opération permet de mettre en évidence et d'isoler les nanoparticules du reste de l'image (surface du diamant). Puis nous procédons au changement du seuil de couleur avant de générer un masque. Ce dernier permettra d'accéder directement par une fonction d'Image J à la surface des nanoparticules, leur dispersion et la distance entre chaque nanoparticule (Figure II. 8). Il est possible que les masques générés contiennent des points noirs générés lors du réglage de contraste de l'image et non pas dûs à la présence de nanoparticules. Ce problème peut être résolu en définissant un seuil bas de surface des particules en dessous duquel les points noirs ne sont pas considérés dans les calculs. Le logiciel

Image J fournit ensuite une analyse assez générale de la surface des nanoparticules en fonction de leur densité. Afin de calculer le diamètre (que nous nommerons par la suite « taille ») des NPs de Pt et Ir, nous estimerons qu'elles ont une forme parfaitement circulaire.

Une valeur moyenne de la taille des nanoparticules a ainsi été déterminée sur l'ensemble des échantillons (soit 5 images par type de NPs déposées) et cela pour chaque durée de dépôt.

La figure II.9 montre deux graphiques représentant l'évolution de la taille des NPs de Pt et d'Ir en fonction de l'épaisseur de la couche du film métallique déposé. Ces deux courbes semblent montrer une évolution linéaire de la taille des NPs d'Ir et de Pt en fonction de l'épaisseur de la couche du film métallique déposé.

Nous observons un changement de forme des nanoparticules d'iridium selon l'épaisseur de la couche déposée<sup>9,30,34</sup>. En effet, pour les couches les plus minces, les NPs semblent être parfaitement circulaires et pour les couches plus épaisses la forme des NPs est plutôt ovale. A partir de cette analyse du procédé de formation des nanoparticules, il est dorénavant possible pour la suite de l'étude de contrôler assez finement la taille des nanoparticules, à partir de la variation de l'épaisseur de la couche du métal déposée et de la reproductibilité de la technique de démouillage.

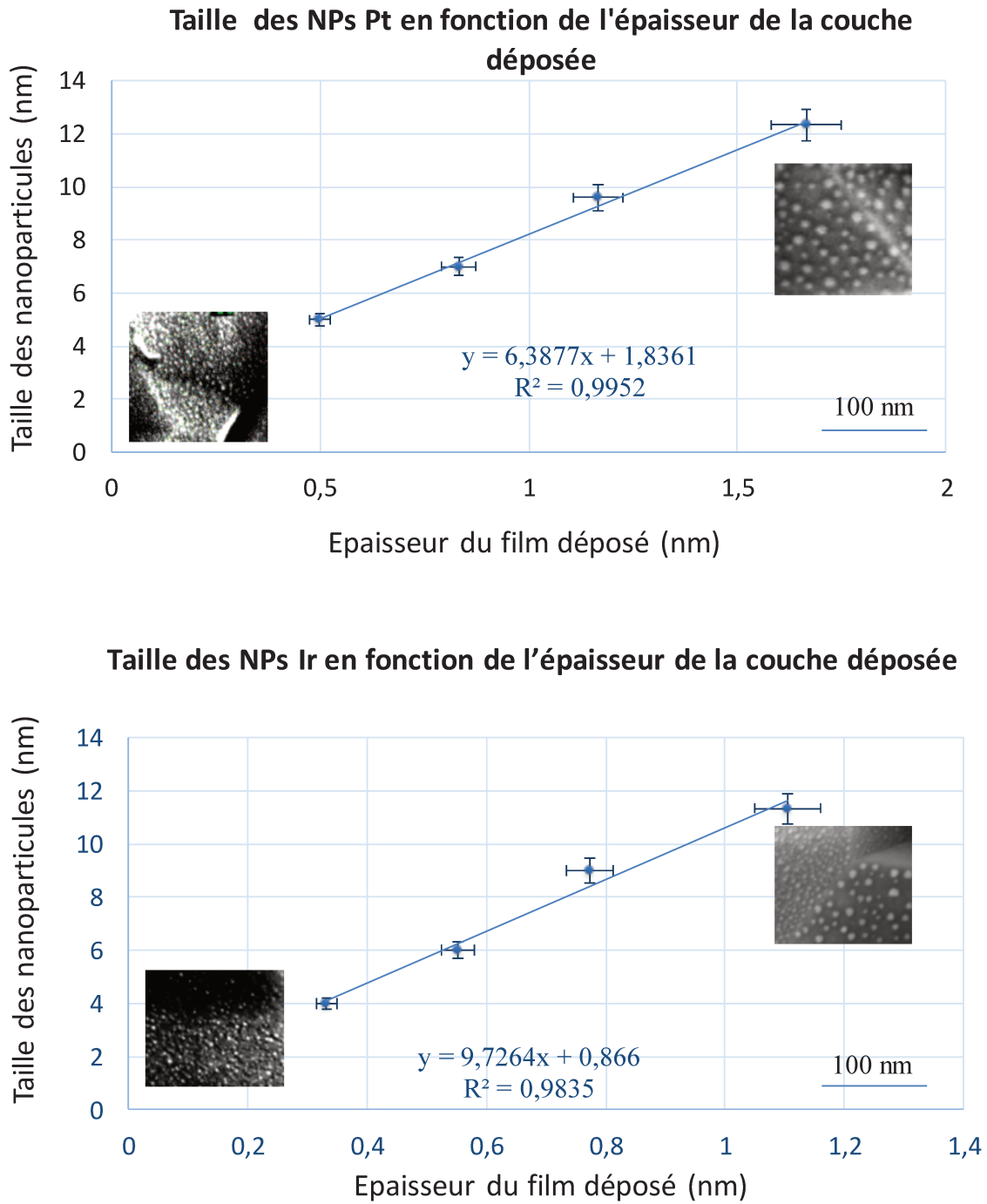


Figure II. 9 : Graphique représentant l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction de l'épaisseur de la couche du film métallique initialement déposé.



### III. Caractérisation physicochimique des nanoparticules

Dans cette section, l'étude des NPs à la surface du BDD sera effectuée. Tout d'abord, une caractérisation par MEB suivie de traitement d'image, donnera accès à des informations sur la densité de recouvrement du BDD par les NPs, leur dispersion en taille ainsi que l'homogénéité de leur dispersion. Une étude par SAXS (synchrotron Soleil) permettra d'affiner et de vérifier les caractérisations opérées par imagerie MEB. Enfin une caractérisation chimique des NPs sera effectuée par XPS, déterminant la nature chimique des NPs et leur état d'oxydation.

#### 1. Caractérisation de la taille et de la dispersion surfacique des nanoparticules par MEB après optimisation des dépôts

Comme énoncé précédemment, comme preuve de concept nous avons choisi de modifier nos électrodes avec des NPs (i) d'Ir, (ii) de Pt et (iii) d'un alliage de ces deux métaux (Pt/Ir NPs/BDD). Rappelons que notre objectif est d'obtenir des NPs dont la taille est comprise entre 10 et 20 nm.

##### *a. Dispersion surfacique des nanoparticules*

Les trois types d'électrodes BDD modifiées ont été obtenus en appliquant les paramètres contenus dans les tableaux II 5 et 6. Les durées de dépôt ont été déterminées grâce aux calibrations réalisées dans la section II.2.c précédente.

Tableau II. 5: condition de dépôt de la couche métallique de Pt et d'Ir sur l'électrode BDD

Étape	Cathode	Gaz (Ar)	Puissance (W)	Pression (mBar)	Tension électrique (V)	Température (°C)	Durée
Nettoyage de la cible	Iridium ou platine	30 %	50	$6.10^{-3}$	400	25	10 min
Dépôt du film métallique	Iridium ou platine	30 %	50	$6.10^{-3}$	400	25	7 s
Dépôt de la double couche métallique	Iridium puis platine	30 %	50	$6.10^{-3}$	400	25	3.5 s/couche

Tableau II. 6: Conditions de démouillage des films métalliques dans le réacteur CVD.

<b>Pression (mbar)</b>	<b>Puissance (W)</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Gaz</b>	<b>Durée d'exposition au plasma (min)</b>	<b>Condition de refroidissement</b>
40	900	750	H <sub>2</sub>	10	10 <sup>-6</sup> mbar

A la sortie du traitement de recuit (dans l'enceinte de CVD), nous avons observé les échantillons par imagerie MEB puis avons traité les images par le logiciel Image J.

La figure II. 10 montre les images obtenues sur les électrodes fonctionnalisées avec : Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et Pt/Ir NPs /BDD.

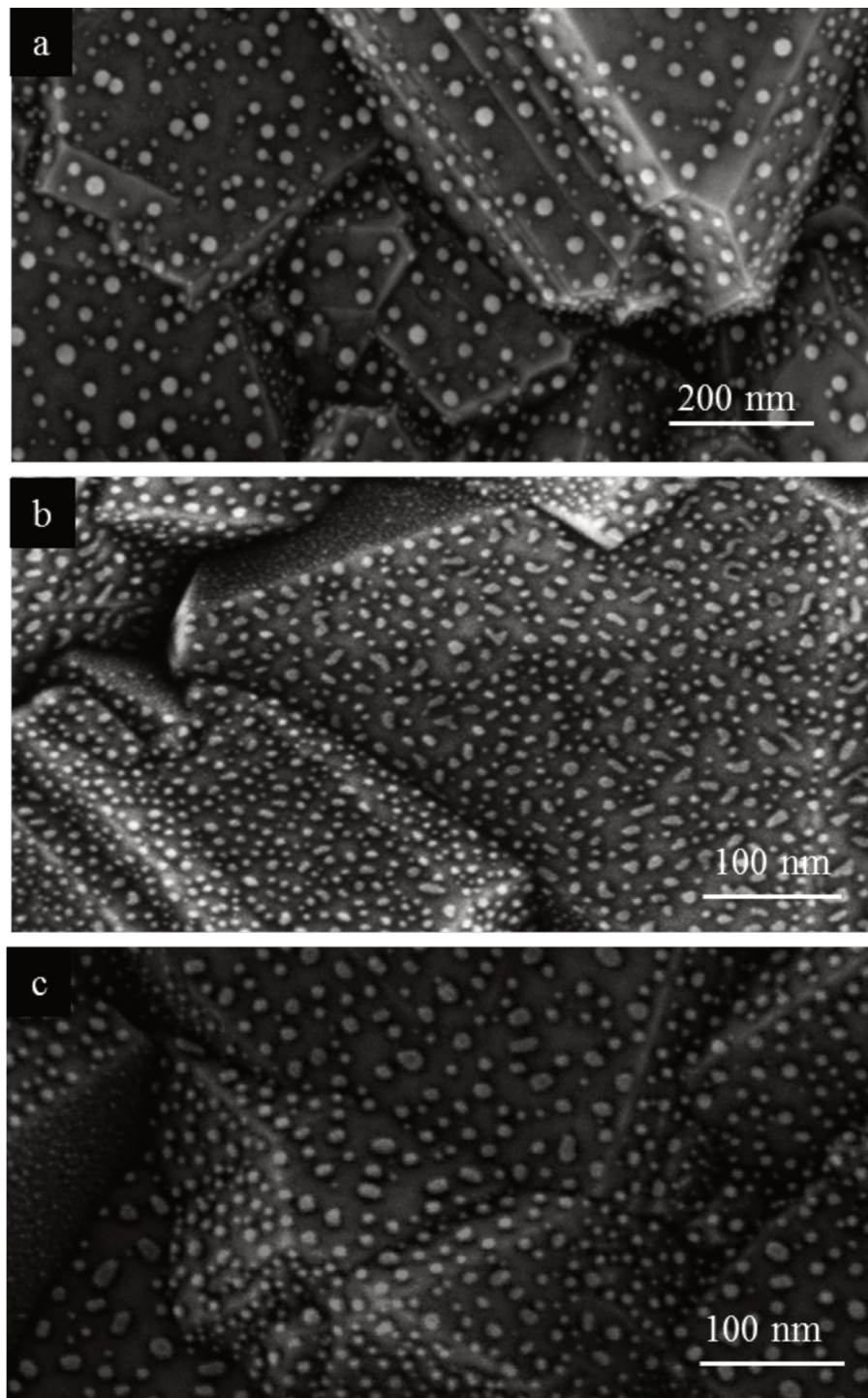


Figure II. 10: Caractérisation MEB de l'électrode (a) Pt NPs/BDD (b) Ir NPs/BDD (c) Pt/Ir NPs /BDD.

Les trois images révèlent une distribution des nanoparticules uniforme sur l'ensemble de la surface de l'électrode. Aucune concentration des nanoparticules n'est observée au niveau des arêtes des grains de diamant et au niveau des joints de grains. Il est à noter que la nature chimique du métal influe sur la forme et la densité des nanoparticules formées. Les NPs de Pt présentent majoritairement une forme circulaire, alors que les NPs d'Ir ont une forme plutôt ovale (Figure II.10). Les NPs résultant du démouillage de la bicouche Pt et Ir quant à elles présentent une forme intermédiaire. Un traitement d'image identique à celui réalisé lors de la calibration en taille des NPs en fonction de l'épaisseur de métal déposé permet d'accéder à la densité surfacique des nanoparticules, à la distance moyenne les séparant entre elles et au taux de couverture du diamant.

Les nanoparticules de platine recouvrent 14.5 % de la surface de l'électrode BDD. Elles présentent une densité surfacique de  $2,1 \cdot 10^{11}$  objets. $\text{cm}^{-3}$ . La distance moyenne entre chaque nanoparticule est de 12 nm. Les nanoparticules d'iridium ont une densité surfacique plus élevée. En effet, nous trouvons  $3,5 \cdot 10^{11}$  objet. $\text{cm}^{-3}$ , une distance de 8 nm entre chaque nanoparticule et une surface de recouvrement de 28.1%. Les nanoparticules constituées d'Ir et de Pt recouvrent quant à elles 20.6 % de la surface de l'électrode BDD. Elles présentent une densité de  $3 \cdot 10^{11}$  objet. $\text{cm}^{-3}$ . La distance entre chaque nanoparticule est de 10 nm. A partir de ces images (Figure 11), une étude a été menée pour mettre en évidence une éventuelle relation entre la taille ( $\text{cm}^{-2}$ ) des NPs et leur dispersion à la surface du BDD. Cette fois-ci, à partir de l'ensemble de l'image MEB de la figure II.11, un masque (couleur binaire) est généré. Il a été ensuite possible d'isoler les NPs en fonction de leur taille.

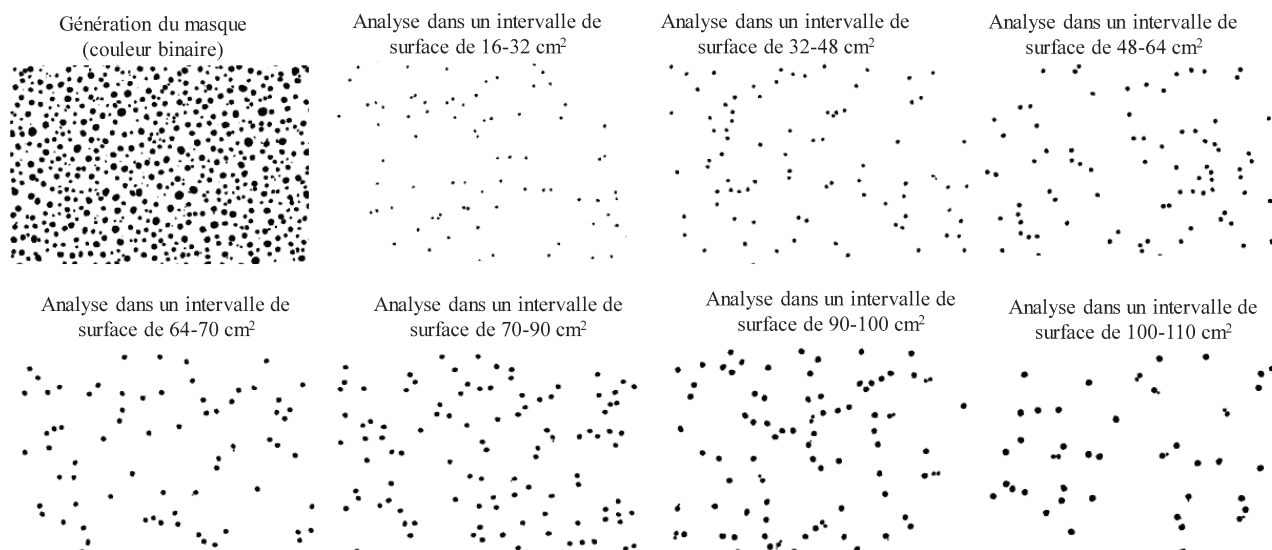


Figure II. 11: Exemples de masques de NPs d'Ir sur BDD généré à partir d'une image MEB puis isolement des NPs d'Ir en fonction de leur surface

Nous observons que les nanoparticules, quelle que soit leur taille, sont dispersées de façon homogène sur l'ensemble de l'électrode BDD. Ainsi, l'orientation cristallographique du diamant n'a aucun impact sur la taille des nanoparticules.

### ***b. Evaluation de la dispersion en taille des NPs***

L'étude de la dispersion en taille a été effectuée de la même manière que lors de l'étude de la taille des nanoparticules en fonction de l'épaisseur du film déposée (Figure II. 8).

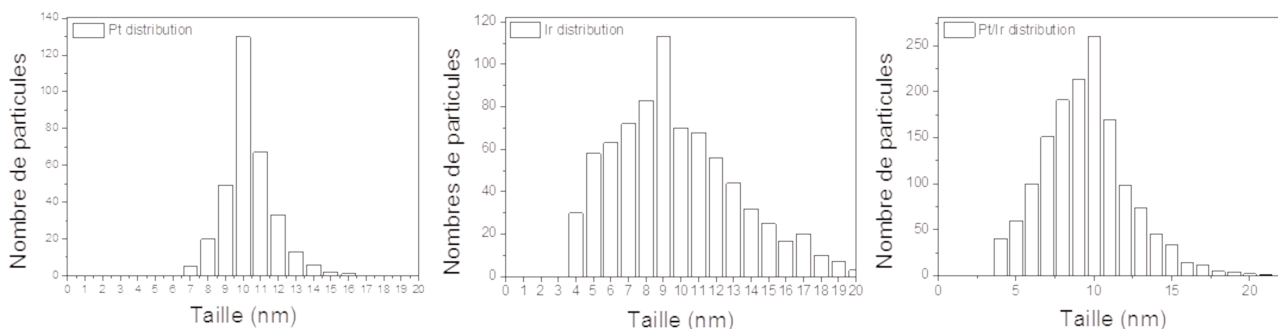


Figure II. 12: Distribution des nanoparticules en fonction de leur taille sur un même échantillon

Grâce à la décomposition des images, il est possible de classer les nanoparticules dans un même échantillon en fonction de leur nombre et leur taille.

La figure II.12 montre la distribution du nombre de nanoparticules en fonction de leur taille. Les nanoparticules dont la taille est inférieure à 4 nm ne sont pas observables au MEB, seules les nanoparticules dont la taille est supérieure ou égale à 4 nm seront donc prises en compte.

En approximant la distribution des tailles de particules par une loi normale (ce qui n'est pas vraiment respecté mais permettra d'appréhender des valeurs de comparaison), les données ont été déconvoluées (sous Origin Lab) par des fonctions gaussiennes donnant accès aux paramètres de distribution de la taille des nanoparticules.

- La gaussienne de distribution de la taille des nanoparticules de Pt en fonction de leur nombre est centrée à 10 nm. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est égale à 2.24.
- La gaussienne de distribution de taille des nanoparticules d'Ir en fonction de leur nombre est centrée à 9 nm. La FWHM est égale à 8.27.

La gaussienne de distribution de taille des NPs d'Ir et de Pt est centrée à 10 nm. La FWHM de 5.25 nm. Ces résultats sont cohérents avec la calibration effectuée précédemment.

Les écarts types ( $\sigma$ ) ont été calculés à partir de l'équation II.5 permettant d'accéder à l'indice d'étalement de la distribution en taille en fonction du nombre de nanoparticules, les valeurs sont données dans le Tableau II. 7.

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma$$

Equation II. 5

Dans le cas d'une distribution de type gaussienne, l'écart-type peut servir à définir des intervalles de confiance autour de la moyenne ( $m$ ). Nous en déduisons que 95,5 % des nanoparticules ont une

taille comprise entre  $m \pm 2\sigma$ . Nous pouvons ainsi comparer la dispersion absolue des trois ensembles (Tableau II. 7).

Tableau II. 7: Ecart type de la distribution en taille des nanoparticules en fonction de leur nombre

<b>Electrode</b>	<b>Ecart type (nm)</b>	<b>Intervalle de confiance autour de la moyenne à 95,5 % (nm)</b>
<b>Pt NPs/BDD</b>	0,95	] 9,6 – 10,6 [
<b>Ir NPs/BDD</b>	3.51	] 5,5 – 12,51 [
<b>Pt/Ir NPs/BDD</b>	2.23	] 7,77 – 12,23 [

En se basant sur la valeur des écarts types, il est possible de noter que les nanoparticules de Pt ont une dispersion en taille concentrée autour de la valeur moyenne, ainsi 95,5 % des nanoparticules en Pt ont une taille comprise entre 9,65 et 10,65 nm. En comparaison avec le Pt, les nanoparticules en Ir ont une dispersion en taille plus étalée autour de la valeur moyenne, 95,5 % ont une taille comprise entre 5,49 et 12,51 nm. Enfin nous observons que les NPs de Pt et d'Ir présentent une dispersion intermédiaire entre les deux premiers ( $\sigma_{Pt} < \sigma_{Pt/Ir} < \sigma_{Ir}$ ) caractérisant de ce fait le comportement d'un matériau formé d'un alliage de ces deux métaux.

## **2. Caractérisation des nanoparticules par SAXS sur la ligne SWING du synchrotron de Soleil**

Ces travaux ont été effectués au synchrotron SOLEIL de Paris-Saclay en collaboration avec le Dr. Thomas Bizien de la ligne SWING. Lors l'étude précédente, la limite de détermination des caractéristiques fines des tailles des nanoparticules de catalyseurs est rapidement atteinte dès qu'on approche la résolution du MEB, ce qui est le cas ici, avec probablement des erreurs de lecture proche de 10%. Aussi, à ces dimensions le MEB ne permet pas d'évaluer la taille, forme et dispersion des nanoparticules. Dans la mesure où la taille des particules est déterminante pour appréhender les performances des électrodes, nous l'avons étoffée de cette approche permettant d'obtenir une vue d'ensemble de la population de nanoparticules présente sur un support relativement épais (250  $\mu\text{m}$ ) .

Dans le but de vérifier les valeurs mesurées, voire améliorer la précision et d'accéder à une plus large analyse physique des NPs, nous avons décidé de compléter notre analyse par des mesures SAXS au synchrotron Soleil. Cette étude présente notamment un réel avantage pour la ligne de lumière elle-même en tant qu'approche permettant de disposer d'une référence d'échantillons présentant une monocouche de NPs métalliques sur diamant. Ces mesures ont ainsi permis de valider ce type d'approche et de démontrer la faisabilité de caractérisation de NPs sur une surface en diamant polycristallin.

### ***a. La ligne SWING du synchrotron de Soleil***

SOLEIL est une source de lumière extrêmement performante qui permet d'explorer la matière, inerte ou vivante.

Toute particule chargée subissant une accélération perd de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Lorsque cette particule chargée subissant une accélération atteint une énergie dite relativiste, elle émet un rayonnement appelé, dans ce cas, lumière synchrotron. Ce rayonnement revêt des qualités particulières de faible divergence, de polarisation, de cohérence, d'étendue du domaine spectral, etc... Captée à différents endroits d'un anneau de stockage (354 m de périmètre pour SOLEIL), cette lumière est canalisée vers des sorties appelées « lignes de



lumières ». Chaque ligne est un véritable laboratoire, instrumenté pour l'analyse des échantillons. Opérationnel à partir de 2006, SOLEIL a ouvert de nouvelles perspectives pour explorer la matière avec une résolution de l'ordre du milliardième de mètres et une sensibilité à tous les types de matériaux.

Dans le cadre de notre étude, nous avons eu accès à la ligne SWING du synchrotron qui donne accès à des informations sur la structure de la matière à des échelles comprises entre le nanomètre et le micromètre. Les domaines d'application sont très larges et comprennent des matériaux biologiques, les polymères, les colloïdes, les produits chimiques, les nanocomposites, les métaux, les minéraux, les aliments et les produits pharmaceutiques. Cette installation expérimentale permet d'effectuer simultanément des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et grands angles (WAXS) dans la gamme d'énergie de 5-17 keV.

### ***b. Analyse SAXS (Small-Angle X-ray Scattering)***

Le SAXS est une méthode analytique qui permet entre autres la caractérisation d'objets (taille et la forme etc...) dans un environnement solide, liquide ou gazeux. L'échantillon est placé dans un faisceau de rayons X et chaque nanoparticule impactée par le rayonnement transmettra un signal. La méthode d'analyse SAXS est non destructive et ne nécessite qu'un minimum de préparation de l'échantillon.

### ***c. Principe***

Les Rayons X sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angström. Ils peuvent être générés de plusieurs façons, par exemple par l'impact d'électrons sur un métal ou par rayonnement synchrotron. Les rayons X du fait de leur longueur d'onde, peuvent être utilisés pour sonder la matière ordonnée dont les paramètres géométriques sont du même ordre de grandeur que la radiation. Les Rayons X interagissent avec la matière au niveau électronique et peuvent être absorbés puis réémis par les atomes sous deux formes de rayonnements (électrons ou rayonnement X de fluorescence) ; le rayon peut également être dévié de sa trajectoire avec une perte d'énergie (effet Compton). Il peut également être simplement dévié sans perte d'énergie

(diffusion), ce qui est notre cas ici. Le principe de la mesure est le suivant : un faisceau de longueur d'onde fixée ( $\lambda$ ) d'incidence ( $\theta$ ) est diffracté par des plans réticulaires dans une structure périodique. Ces plans sont espacés d'une distance  $d$ . Si le faisceau est diffracté selon la loi de Bragg, il est dévié d'un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident.

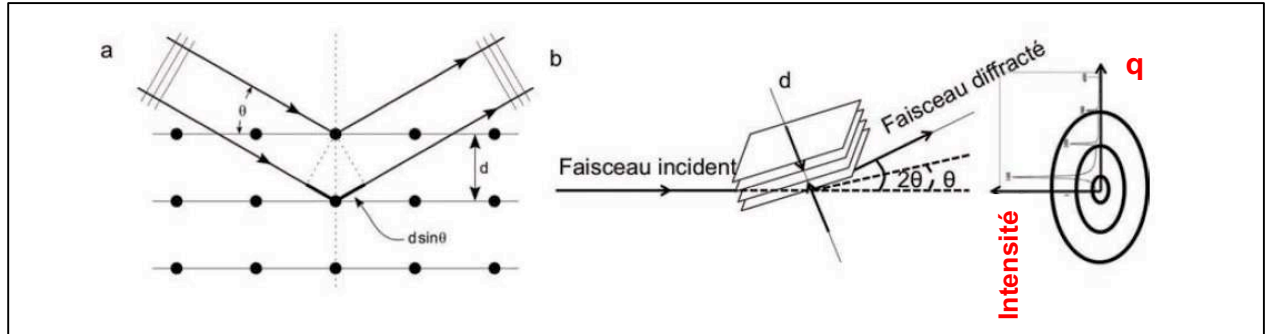


Figure II. 13 : Principe de la mesure SAXS

Nous obtenons l'équation II 6.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Equation II. 6

Dans le cas où les distances sondées sont grandes (dans notre cas de 50 à 4 nm), les angles de diffractions  $2\theta$  sont petits. On parle alors de diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS). Dans notre travail nous allons travailler dans l'espace réciproque  $q$ , qui est lié à  $d$  par l'équation suivante :

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$$

Equation II. 7

Dans le cas où nos échantillons ne sont pas des monocristaux, mais des NPs dispersées à la surface d'un solide, les figures de diffraction obtenues après analyse ne sont plus des points mais des cercles concentriques formés d'un ensemble de points<sup>35</sup>.

#### ***d. Conditions opératoires***

Les mesures (SAXS) ont été effectuées sur la ligne de faisceau SWING à haute brillance au synchrotron de Soleil, à une énergie de 12 KeV<sup>36</sup> sur quatre échantillons :

- Diamant polycristallin
- Diamant polycristallin modifié par des NPs d'Ir
- Diamant polycristallin modifié par des NPs de Pt
- Diamant polycristallin modifié par des NPs d'Ir et de Pt

Afin de s'assurer de la reproductibilité, nous effectuerons les mesures 25 fois pour chaque échantillon.

Ces dernières ont été effectuées en utilisant un détecteur CCD à 2 m de l'échantillon ; nous avons enregistré des motifs de diffusion pour un espacement réciproque  $q = 4 \pi \sin(\theta) / \lambda$  variant entre 0,0005 et 0,04 nm<sup>-1</sup>, c'est-à-dire à des distances répétitives de  $d = 2 \pi / q$  allant de 125,6 à 1,5 nm. Nous obtenons alors des images 2D. A l'aide du logiciel foxtrot qui permet d'effectuer une intégration radiale de ces images nous pouvons accéder aux courbes 1D SAXS. Lors de cette intégration radiale, diverses corrections sont effectuées : prise en compte de masques qui suppriment les défauts dus au détecteur, au beamstop ainsi qu'aux défauts sur le silicium qui supporte le diamant, mais aussi correction de l'intensité par le temps d'exposition aux rayons X, l'intensité transmise... Lors de nos mesures, nous avons enregistré 25 images pour chaque échantillon à la même position. Comme aucune différence n'a été observée entre ces 25 images enregistrées pour chaque échantillon, les courbes 1D ont été moyennées afin d'obtenir une courbe pour chaque échantillon possédant de meilleures statistiques.

#### ***e. Résultats et discussions***

L'étude des nanoparticules fixées sur le diamant va permettre grâce au facteur de forme de la particule visualisable par SAXS de déterminer la taille de celles-ci. Les spectres expérimentaux typiques sont présentés sur la figure ci-dessous.

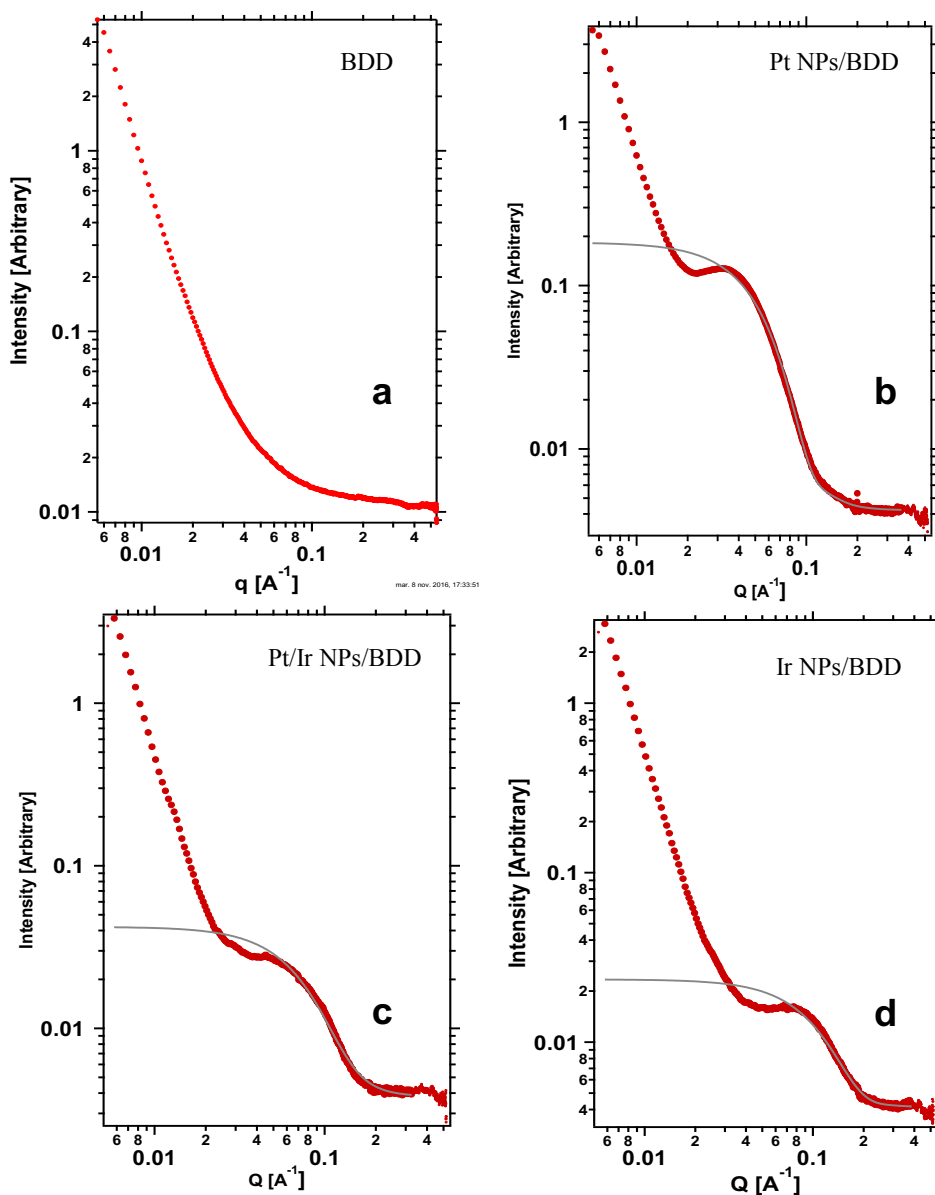


Figure II. 14 : Spectre de diffusion SAXS des QRs obtenu sur la ligne SWING pour (a) du BDD (b) Pt NPs/BDD (c) PtIrNPs/BDD (d) IrNPs/BDD.

Sur la figure II. 14 sont tracées les courbes d'intensité en fonction des distances dans l'espace réciproque pour chaque échantillon. Tout d'abord, il est possible de noter que pour le diamant aucun rebond n'est à relever. Sur les trois autres courbes en rouge nous observons un léger rebond qui correspond à un maximum de diffusion. A partir de ces courbes nous procédons à une modélisation du facteur de forme des NPs utilisant le package Irina. La modélisation est basée sur

un fit de type gaussien en utilisant comme modèle le modèle sphéroïde. Ce fit ne donnant pas satisfaction avec un facteur de forme de 1 (modèle correspondant à une sphère), un facteur de forme a été appliqué. Les facteurs de forme ont été variés jusqu'à obtention d'un fit se rapprochant au maximum de la mesure. Les courbes en gris sur la figure II 14 représentent les convolutions des courbes obtenues par modélisation. La convolution ne prend pas en compte les valeurs entre 0.6 et 1 nm. Ces valeurs correspondent au signal émis par le silicium et le diamant. Il est impossible de retrancher ces valeurs aux mesures faites sur les échantillons contenant les Nps. En effet, cette opération ne peut être accomplie que si nous avons l'assurance que le diamant ou le silicium présentent des motifs définis. Or ce n'est pas le cas dans ces échantillons.

La meilleure convolution est observée pour l'échantillon contenant des NPs de Pt à sa surface. Cela traduit une distribution homogène en termes de taille et de forme. Ensuite, les deux autres échantillons présentent une distribution plus poly-disperse des NPs à la surface du BDD. Ces résultats corroborent les observations faites précédemment par imagerie MEB.

Le tableau II. 8 regroupe les valeurs des diamètres des NPs pour chaque échantillon calculé à partir du fit.

Tableau II. 8 : Ratio de l'aspect sphéroïde et diamètre des NPs et Pt, d'Ir et de PtIr sur du BDD

Nanoparticules	Ratio de l'aspect sphéroïde	Diamètre des NPs en nm
PtNPs/BDD	1.5	7,42 +/- 1.4
PtIrNPs/BDD	1.2	3,66 +/- 1.52
IrNPs/BDD	1.2	3.84 +/-0.84

La taille des Pt NPs/BDD mesurée par SAXS est égale à celle estimée par imagerie MEB. Pour les deux autres échantillons nous remarquons que la taille calculée par SAXS est inférieure à celle calculée par imagerie MEB. Cela peut tout d'abord être expliqué par la limite de définition de l'imagerie MEB. En effet, les objets inférieurs à 4 nm ne sont pas observés. Il est possible donc que l'observation par imagerie MEB ne permette pas de prendre en compte l'ensemble de la population des NPs. De plus, le SAXS donne accès à une moyenne de la taille des NPs sur l'ensemble des données récoltées. Dans le cas des NPs d'Ir /BDD et des NPs de PtIr /BDD nous

sommes en présence d'une population hétérogène qu'il est difficile à modéliser. Cela peut induire des erreurs sur les mesures. Cependant, il est à noter que les mesures par imagerie MEB et SAXS classent la taille des NPs dans le même ordre selon leur nature.

### ***f. Conclusion***

L'analyse effectuée par SAXS a présenté des résultats similaires dans l'ensemble avec les analyses opérées par imagerie MEB. En effet, en termes de taille des NPs, nous observons que les deux méthodes présentent des résultats dans le même ordre de grandeur. Nous ne notons aucun résultat aberrant en comparant les deux méthodes. En outre, les NPs de PtIr /BDD présentent une taille intermédiaire entre celle des NPs d'Ir /BDD et des NPs de Pt /BDD ( Table II.8). Cette observation a été aussi faite par imagerie MEB. Enfin, en ce qui concerne la dispersion en termes de taille et de forme, une analyse SAXS nous a permis d'accéder à une analyse plus fine par rapport aux observations effectuées par imagerie MEB.

## **3. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

Une caractérisation par XPS a été effectuée en collaboration avec l'institut NIMBE au sein du CEA. Il nous a permis dans un premier temps de caractériser la nature chimique des NPs de Pt, Ir et mélange Pt/Ir déposée, et plus tard le suivi de l'état d'oxydation des NPs à la surface des électrodes BDD.

### ***a. Principe de l'XPS***

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet d'accéder à l'analyse de la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. L'XPS permet une analyse quantitative. La limite de détection est de l'ordre de 0.1 % atomique. En mode haute résolution, il est aussi possible d'identifier l'état chimique des atomes à la surface.

Le principe de l'XPS se base sur l'interaction de photons d'une source X avec la matière. Les photons constituent une source d'énergie et donnent lieu à une instabilité au niveau des atomes impactés. Cet apport d'énergie permet aux électrons de cœur ou de valence, de rompre l'attraction

qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique  $E_c$  (Figure II. 15).

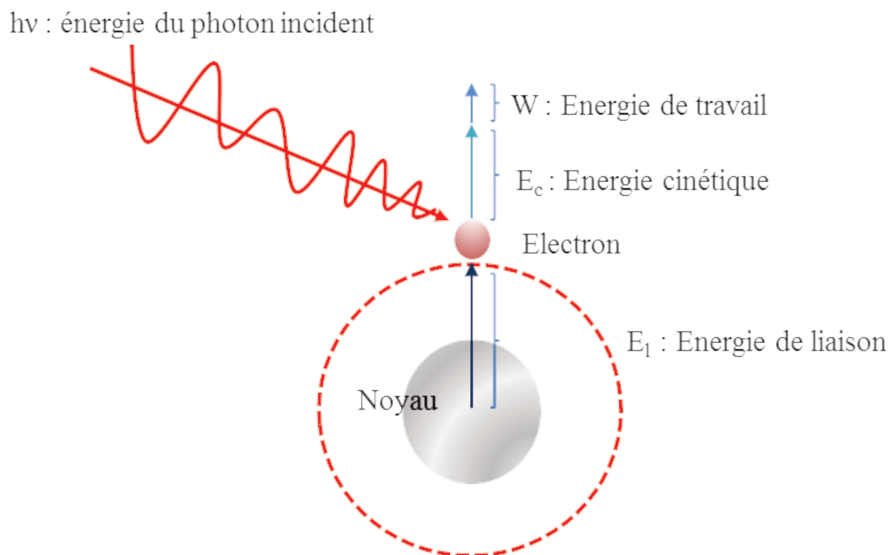


Figure II. 15 : : Schéma de principe de fonctionnement de l'XPS

Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. La relation décrite dans l'équation II.8 permet de déterminer l'énergie de liaison ( $E_l$ ) des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent.

$$E_l = h\nu - E_c - W_{\text{travail de sortie}} \quad \text{Equation II. 8}$$

### **b. Expérimentation**

Les mesures XPS ont été effectuées sur un spectromètre type Kratos Axis Ultra DLD contenant une source Al  $K\alpha$  (1486.7 KeV) monochromatique et un système de neutralisation de charge. L'angle de détection des photoélectrons a été défini à  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon. Les spectres globaux ont été acquis à une énergie de passage de 160 eV et les spectres de cœur à

plus haute résolution à une énergie de passage de 40 eV. L'échelle de l'énergie de liaison a été calibrée en utilisant la ligne C 1s (284.8eV) du carbone.

### ***c. Résultats et interprétation***

La figure II.16 montre les spectres XPS des échantillons Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD représentés en bleu, rouge et noir et avec leurs déconvolutions respectives. Les spectres obtenus ont une haute définition.

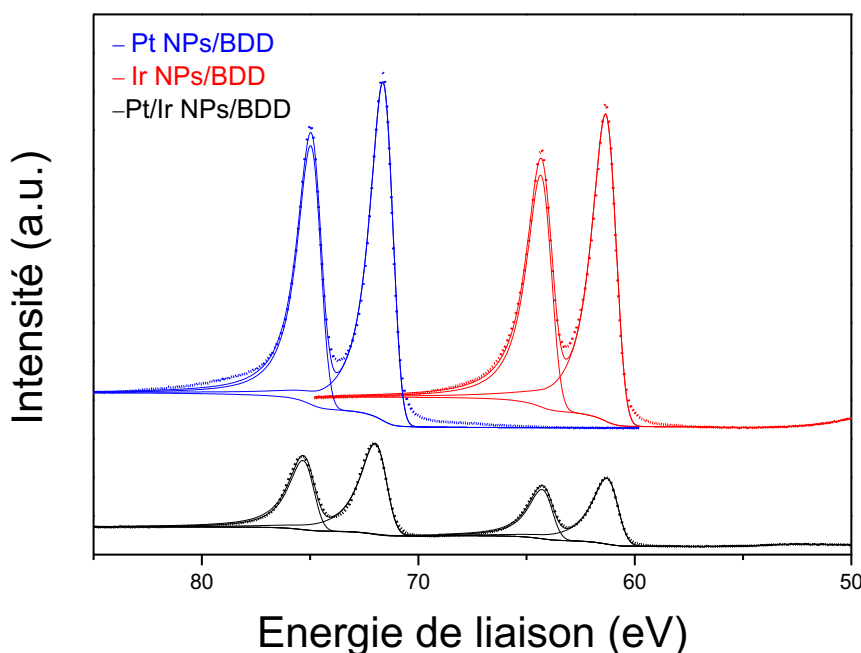


Figure II. 16: Spectre XPS représentant l'analyse des échantillons Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD

- Analyse qualitative

Les déconvolutions des spectres ont été effectuées par le logiciel d'analyse CasaXPS. Dans le cadre du processus d'ajustement de courbe, une soustraction de la ligne de base non linéaire de type Shirley a été effectuée<sup>37</sup>. La position et la forme asymétrique des trois spectres 4f obtenus pour le



Pt et l'Ir indiquent que le Pt et l'Ir sont dans leur forme métallique. Les énergies de liaison des NPs de Pt 4f 7/2 et Ir 4f 7/2 sont égales respectivement à 71,3 eV (FWHM = 1 eV) et 61 eV (FWHM = 1.1 eV)<sup>16,17,38-42</sup>.

L'échantillon contenant à la fois les nanoparticules de Pt et Ir montre un léger déplacement de l'énergie de liaison des bandes 4f 7/2 du Pt. En effet, les énergies de liaison du Pt et de l'Ir sur cet échantillon sont égales respectivement à 71,6 eV (FWHM = 1,2 eV) et 61 eV (FWHM = 1.3 eV). Une augmentation de l'énergie de liaison de la bande 4f 7/2 du Pt est observée

Dans nos expériences, nous avons aussi observé des différences dans l'élargissement des pics du Pt et de l'Ir respectivement de 0.1 et 0.2 eV et un déplacement de l'énergie de liaison des bandes 4f 7/2 du Pt de 0.3 eV. Nesbitt et son équipe considèrent que la largeur des pics est essentiellement sensible aux liaisons chimiques dans lesquelles les atomes sont impliqués<sup>43</sup>. De plus, I. Radev et son équipe ont travaillé sur le dépôt d'une couche de Pt et Ir par pulvérisation<sup>40</sup>. Cette couche a été caractérisée par plusieurs méthodes. Cela leur a permis de conclure sur la nature du mélange constitué des deux métaux. Selon leurs travaux, il s'agit d'un alliage. Dans leur cas, le déplacement de l'énergie de liaison des bandes 4f 7/2 du Pt était aussi égal à 0.3 eV.

Nous pouvons penser que la variation des énergies de liaison et des largeurs à mi-hauteur, est liée à l'interaction électronique entre l'Ir et le Pt<sup>40,15,44,45</sup> et suggère la formation d'un alliage Pt/Ir<sup>45,44</sup>.

- Analyse quantitative

Pour chaque pic caractéristique, le nombre de photoélectrons est compté et la composition de l'échantillon est déduite de l'aire normalisée. Nous avons utilisé les aires normalisées pour le calcul des pourcentages atomiques des différents éléments :

$$Air\ normalisée = \frac{Air\ du\ pic}{RSF} \quad \text{Equation II. 9}$$

RSF : relative sensitive factor RSF Pt (20,1) RSF Ir (18,1)

L'utilisation pour chaque analyse quantitative des mêmes paramètres nous permet de minimiser au maximum les incertitudes de mesure.

La proportion atomique du platine et de l'iridium a été mesurée à respectivement 57% et 43 %, ce qui corrobore la vitesse de dépôt calculée précédemment par pesée.

#### IV. Conclusion

Dans cette partie, nous avons optimisé les paramètres de démouillage du film métallique afin d'obtenir des distributions homogènes et bien contrôlées des nanoparticules de Pt, d'Ir et du mélange d'Ir et de Pt. Nous avons démontré que la taille et la forme des nanoparticules est certainement liée à l'épaisseur du film déposé, et aux conditions de refroidissement des échantillons après exposition au plasma d'hydrogène. Nous avons été capables d'immobiliser de manière très stable ces NPs sur les électrodes BDD, démontrant ainsi la preuve de concept de notre approche. Les nanoparticules obtenues par cette méthode d'immobilisation ont une distribution homogène sur l'ensemble de la surface des électrodes BDD. La caractérisation par MEB, a permis de définir les caractéristiques de nanoparticules telles que leur taille, leur densité surfacique et la distance les séparant les unes des autres. Il est aussi à noter que le mélange Pt et Ir lors de son démouillage présente des caractéristiques intermédiaires à mi-chemin entre celles du Pt ou de l'iridium seul. Cette observation s'applique à la forme, la taille et la densité des nanoparticules.

L'analyse par SAXS a permis de conforter les mesures par MEB pour parfaire la précision des évaluations des tailles et des densités de NPs. Les mesures ont validé les observations faites à partir des mesures MEB.

Grâce à l'analyse XPS, nous avons pu nous assurer de la nature du matériau déposé et de sa pureté. Les nanoparticules de Pt et l'Ir déposées par PVD, puis démouillées en CVD sont sous leur forme métallique ( $Pt^0$  et  $Ir^0$ ). Cela corrobore les résultats obtenus par caractérisation MEB qui laissaient penser que les nanoparticules formées ne présentent aucune oxydation. Aussi, le platine et l'iridium forment certainement un alliage sur l'électrode Pt/Ir NPs/BDD avec un rapport atomique de Pt/Ir : 57/43. Les métaux déposés ne montrent aucune contamination significative.

## V. Références

1. Bongrain, A. Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour applications de transduction. *thèse* (2011).
2. Vanhove, E. Electrodes en diamant B-NCD: Optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée. *thèse* (2010).
3. Scorsone, E., Saada, S., Arnault, J. C. & Bergonzo, P. Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix. *J. Appl. Phys.* **106**, (2009).
4. Kiran, R., Scorsone, E., Mailley, P. & Bergonzo, P. Quasi-Real Time Quantification of Uric Acid in Urine Using Boron Doped Diamond Microelectrode with in Situ Cleaning. *Anal. Chem.* **84**, 10207–10213 (2012).
5. Kiran, R., Scorsone, E., de Sanoit, J., Arnault, J.-C., Mailley, P. & Bergonzo, P. Boron Doped Diamond Electrodes for Direct Measurement in Biological Fluids: An In Situ Regeneration Approach. *J. Electrochem. Soc.* **160**, H67–H73 (2013).
6. Belding, S. R., Campbell, F. W., Dickinson, E. J. F. & Compton, R. G. Nanoparticle-modified electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11208–21 (2010).
7. Toghiani, K. E., & Compton, R. G. Metal Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Electrodes for Use in Electroanalysis. *Electroanalysis* **22**, 1947–1956 (2010).
8. Wisniewski, N., & Reichert, M. Methods for reducing biosensor membrane biofouling. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **18**, 197–219 (2000).
9. Wang, D., & Schaaf, P. Ni-Au bi-metallic nanoparticles formed via dewetting. *Mater. Lett.* **70**, 30–33 (2012).
10. Welch C.M. Banks C.E. Compton, R. G. Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for the electro-analytical detection of hydrogen peroxide. *Anal. Bioanal. Chem.* **382**, 12–21 (2005).
11. Yantasee, W., Charnhatakor, B., Fryxell, G. E., Lin, Y., Timchalk, C. & Addleman, R. S. Detection of Cd, Pb, and Cu in non-pretreated natural waters and urine with thiol functionalized mesoporous silica and Nafion composite electrodes. *Anal. Chim. Acta* **620**, 55–63 (2008).
12. Gaillard, C., Adumeau, P., Canet, J.-L., Gautier, A., Boyer, D., Beaudoin, C., Hesling, C., Morel Def, L. & Mahiou, R. Monodisperse silica nanoparticles doped with dipicolinic acid-based luminescent lanthanide(III) complexes for bio-labelling. doi:10.1039/c3tb20515k
13. Terashima, C., Rao, T. N., Sarada, B. V., Spataru, N. & Fujishima, A. Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor applications. *J. Electroanal. Chem.* **544**, 65–74 (2003).
14. Casella, I. G., Contursi, M. & Toniolo, R. Anodic electrodeposition of iridium oxide particles on glassy carbon surfaces and their electrochemical/SEM/XPS characterization. *J. Electroanal. Chem.* **736**, 147–152 (2015).

15. Yao, W., Yang, J., Wang, J. & Nuli, Y. Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell. *Electrochem. commun.* **9**, 1029–1034 (2007).
16. Slavcheva, E., Radev, I., Bliznakov, S., Topalov, G., Andreev, P. & Budevski, E. Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via {PEM} electrolysis. *Electrochim. Acta* **52**, 3889–3894 (2007).
17. Radev, I., Topalov, G., Lefterova, E., Ganske, G., Schnakenberg, U., Tsoitridis, G. & Slavcheva, E. Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films for {PEMFC} cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 7730–7735 (2012).
18. Xue, J., Huang, Y.-J. & Schwarz, J. A. Interaction between iridium and platinum precursors in the preparation of iridium—platinum catalysts. *Appl. Catal.* **42**, 61–76 (1988).
19. O'M Bockris, J., & Cahan, B. D. Effect of a finite-contact-angle meniscus on kinetics in porous electrode systems. *J. Chem. Phys.* **50**, 1307–1324 (1969).
20. Kawamura, M., Mashima, T., Abe, Y. & Sasaki, K. Formation of ultra-thin continuous Pt and Al films by RF sputtering. *Thin Solid Films* **377–378**, 537–542 (2000).
21. SIMM, A. O., JI, X., BANKS, C. E., HYDE, M. E. & COMPTON, R. G. Afm studies of metal deposition : Instantaneous nucleation and the growth of cobalt nanoparticles on boron-doped diamond electrodes. *ChemPhysChem* **7**, 704–709
22. Toghil, K. E., Wildgoose, G. G., Moshar, A., Mulcahy, C. & Compton, R. G. The Fabrication and Characterization of a Bismuth Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Electrode and Its Application to the Simultaneous Determination of Cadmium(II) And Lead(II). *Electroanalysis* **20**, 1731–1737 (2008).
23. Kan, W., & Wong, H. Fingering instability of a retracting solid film edge. *J. Appl. Phys.* **97**, (2005).
24. Srolovitz, D. J., & Safran, S. A. Capillary instabilities in thin films. 2: Kinetics. *J. Appl. Phys.* **247**, 255–260 (1986).
25. McCallum, M. S., Voorhees, P. W., Miksis, M. J., Davis, S. H. & Wong, H. Capillary instabilities in solid thin films: Lines. *J. Appl. Phys.* **79**, 7604 (1996).
26. Wong, H., Voorhees, P. W., Miksis, M. J. & Davis, S. H. Capillary instabilities of a catenoidal hole in a solid film. *J. Appl. Phys.* **79**, 7604 (1997).
27. Mullins, W. W. Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity. *J. Appl. Phys.* **30**, 77–83 (1959).
28. Jiran, E., & Thompson, C. V. Capillary instabilities in thin films. *J. Electron. Mater.* **19**, 1153–1160 (1990).
29. Kim, D., Giermann, A. L. & Thompson, C. V. Solid-state dewetting of patterned thin films. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 0–3 (2009).
30. Krishna, H., Sachan, R., Strader, J., Favazza, C., Khenner, M. & Kalyanaraman, R.

- Thickness-dependent spontaneous dewetting morphology of ultrathin Ag films. *Nanotechnology* **21**, 155601 (2010).
31. Wang, J., Regel, L. L. & Wilcox, W. R. Detached solidification of InSb on earth. *J. Cryst. Growth* **260**, 590–599 (2004).
  32. Pauly, M. Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport. (2010).
  33. ANDRIEUX-LEDIER, A. Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques.
  34. Li, Z., Yoshino, M. & Yamanaka, A. Optical properties of multilayer ordered gold nanodot array fabricated by a thermal dewetting method. *Procedia CIRP* **5**, 42–46 (2013).
  35. Bizien, T. Organisations multi-échelles de nanobâtonnets semiconducteurs par auto-assemblage: Synthèse, structures et propriétés optiques. (2014).
  36. David, G., & Pérez, J. Combined sampler robot and high-performance liquid chromatography: A fully automated system for biological small-angle X-ray scattering experiments at the Synchrotron SOLEIL SWING beamline. *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 892–900 (2009).
  37. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **5**, 4709–4714 (1972).
  38. Shyu, J. Z., & Otto, K. Identification of platinum phases on  $\gamma$ -alumina by {XPS}. *Appl. Surf. Sci.* **32**, 246–252 (1988).
  39. Shiraishi, Y., Kofuji, Y., Kanazawa, S., Sakamoto, H., Ichikawa, S., Tanaka, S. & Hirai, T. Platinum nanoparticles strongly associated with graphitic carbon nitride as efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *Chem. Commun. (Camb)*. **50**, 15255–8 (2014).
  40. Radev, I., Topalov, G., Ganske, G., Lefterova, E., Tsoitridis, G. & Schnakenberg, U. Catalytic activity of co-sputtered PtIr thin films toward oxygen reduction. *Bulg. Chem. Commun.* **45**, 179–185 (2013).
  41. Peuckert, M. {XPS} investigation of surface oxidation layers on a platinum electrode in alkaline solution. *Electrochim. Acta* **29**, 1315–1320 (1984).
  42. Kreider, K. G., Tarlov, M. J. & Cline, J. P. Sputtered thin-film pH electrodes of platinum, palladium, ruthenium, and iridium oxides. *Sensors Actuators B Chem.* **28**, 167–172 (1995).
  43. Nesbitt, H. W., Bancroft, G. M., Davidson, R., McIntyre, N. S. & Pratt, A. R. Minimum XPS core-level line widths of insulators, including silicate minerals. *Am. Mineral.* **89**, 878–882 (2004).
  44. Sahin, O., Kivrak, H., Karaman, M. & Atbas, D. The Effect of Iridium Addition to Platinum on the Alcohol Electrooxidation Activity. *Am. J. Mater. Sci. Eng.* **3**, 15–20 (2015).
  45. Ioroi, T., & Yasuda, K. Platinum-Iridium Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1917 (2005).

## **Chapitre 3 : Performances électrochimiques des électrodes en diamant dopé au bore modifiées.**

Ce chapitre a pour but de caractériser les performances électrochimiques des électrodes modifiées par les NPs en métaux de transition. Pour ce faire, il est d'abord nécessaire d'activer les NPs à la surface des électrodes BDD. En effet, les métaux de transition présentent des propriétés électrochimiques intéressantes essentiellement lorsqu'ils sont sous leur forme oxydée. Ces traitements seront notamment évalués par XPS, afin de vérifier l'oxydation effective des NPs. Enfin, les caractérisations électrochimiques fines des électrodes sont menées, et permettent l'évaluation de leurs fenêtres de potentiel, des régimes de diffusion et de leurs performances. Enfin, le chapitre s'achève sur une section visant l'évaluation de la stabilité des NPs sur la surface des électrodes BDD, et notamment en termes d'adhérence et des propriétés électrochimiques.

### I. Protocole d'activation des électrodes BDD modifiées

Les protocoles présentés au chapitre précédent permettent la préparation de manière contrôlée de nanoparticules d'iridium et de platine à la surface des électrodes BDD. Ces nanoparticules se présentent sous leur forme métallique. Cependant l'iridium et le platine sont seulement électro-actifs pour la détection sous leur forme oxydée<sup>1-7,8,9,10,11</sup>. En effet, l'oxydation du platine permet l'activation de ses propriétés catalytiques vis-à-vis de certaines molécules. Les oxydes formés à la surface du platine agissent comme un « pont » à travers lequel le transfert des électrons dans un processus de réduction est facilité<sup>12,13</sup>. Enfin, l'électrode BDD nécessite une activation avant son utilisation en tant que capteur électrochimique<sup>14</sup>. L'oxydation du Pt et de l'Ir nécessitent d'abord une étape d'hydroxylation. En effet, dans le cas de l'iridium, R. Koitz et *al*<sup>1</sup> proposent un mécanisme d'oxydation (figure III.1). Son oxydation débute par la formation de  $\text{IrO(OH)}_2$  à partir d'iridium hydrogéné  $\text{Ir(OH)}_3$ .

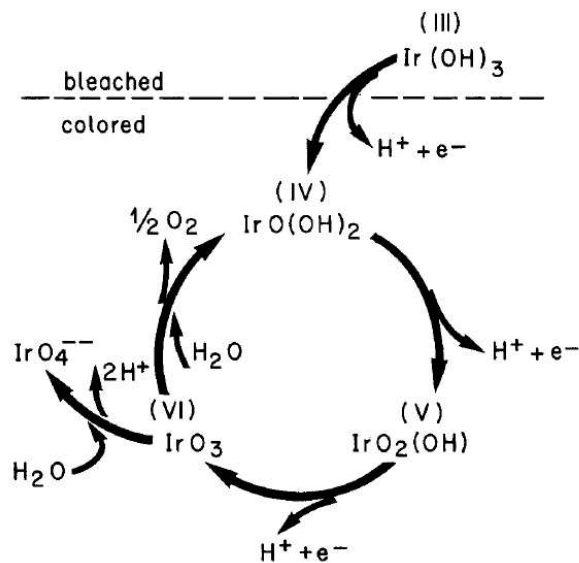


Figure III. 1 : Mécanisme d'oxydation de l'iridium proposé par R. Koitz et *al*<sup>1</sup>.

De même, le Pt métallique doit aussi subir une modification avant de pouvoir être oxydé. Z. Jin et *al*<sup>15</sup> ont travaillé sur les conditions et mécanismes de formation du  $\text{PtO}_2$ . Ils ont démontré que l'oxyde de platine est obtenu à partir du platine hydroxylé.



Ces deux points montrent l'intérêt d'appliquer une succession de courants cathodiques puis anodiques aux électrodes modifiées. Cela permet de former l'hydroxyle puis l'oxyde sur les nanoparticules métalliques, et ce tant pour l'Ir que pour le Pt.

Dans notre cas, afin d'optimiser l'activation des NPs d'Ir et de Pt à la surface des électrodes BDD, nous avons testé deux méthodes :

- Par balayage de potentiel en courants cathodiques et anodiques
- Par application de créneaux de courant biphasiques en anodique et cathodique

Les échantillons obtenus par ces deux méthodes ont été comparés par caractérisations électrochimiques. Puis les NPs oxydées ont été caractérisées par XPS, permettant de s'assurer de l'état d'oxydation du Pt et de l'Ir.

Le montage de la cellule électrochimique comprend trois électrodes :

- Une électrode de travail (BDD NPs Ir ou Pt)
- Une électrode de référence (Ag-AgCl)
- Une contre électrode (grille de Pt)

### 1. Activation par balayage de potentiel en courants cathodiques et anodiques

L'activation de l'électrode BDD modifiée par des NPs d'Ir ou de Pt est effectuée dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à 0.3 M à pH 7.2, à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  et dans un intervalle de potentiel de 1.4 à -0.9 V. Lors de cette expérience nous avons utilisé des électrodes nouvellement fabriquées.

#### *a. Electrode BDD modifiée par l'iridium*

La figure III.2 présente l'évolution de l'état d'oxydation de l'électrode BDD modifiée par des NPs d'Ir au cours des différents cycles de balayage en potentiel. Le scan 1 représente le premier cycle effectué par l'électrode, ici les NPs d'Ir sont encore sous leur forme métallique. Au fur et à mesure des cycles, une évolution des voltammogrammes est observée, indiquant une évolution de l'état d'oxydation de l'Ir<sup>9</sup>.

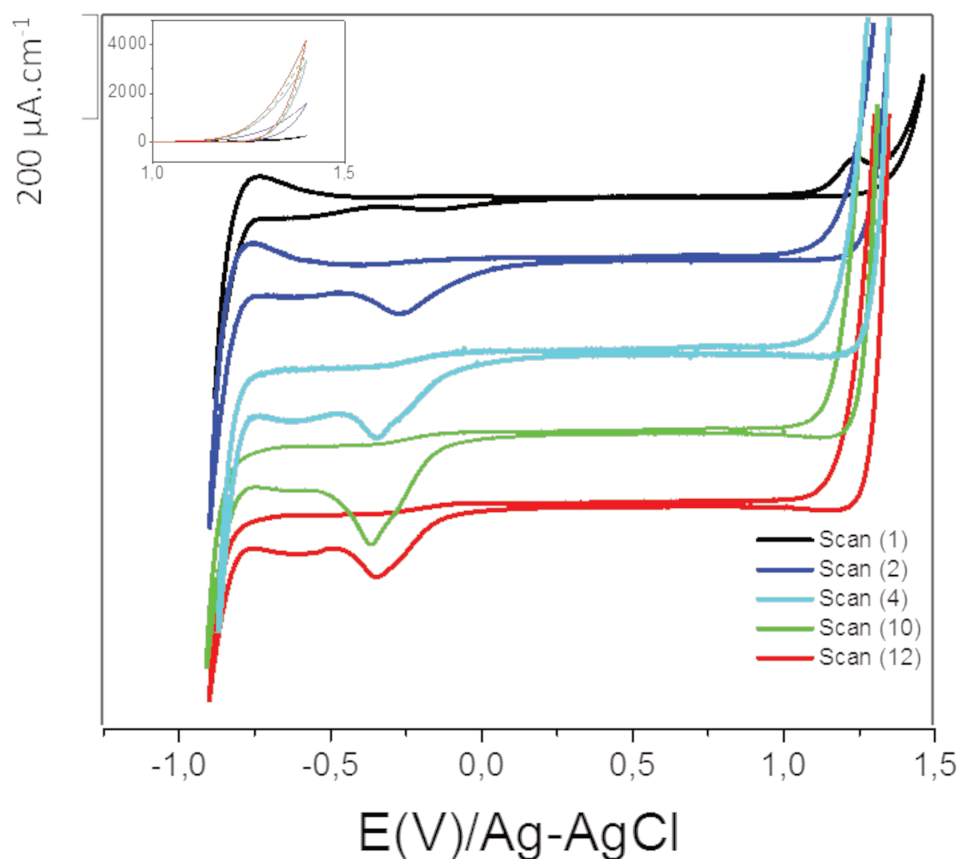


Figure III. 2 : Voltammétrie cyclique effectuée sur une BDD modifiée par des NPs d'Ir dans une solution contenant du  $\text{LiClO}_4$  à une concentration de 0.3 M et un électrolyte support : le KCl à une concentration de 0.3 M et à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'évolution de la fenêtre de potentiel qui a été calculée aux valeurs des bornes en densité de courant atteignant la valeur de  $\pm 100 \mu\text{A.cm}^{-2}$  à la vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  (Equation III. 1).

$$\Delta E_{(100\mu\text{A.cm}^{-2})} = E_{imax} + |E_{cmax}|$$

Equation III. 1

Tableau III. 1 : Fenêtre de potentiel de l'électrode BDD modifiée par des nanoparticules d'Ir

Numéro du cycle de balayage en potentiel	Fenêtre de potentiel (V)
1	2.35
2 et 3	2.2
De 4 à 12	2.1

Le premier cycle représente le comportement de l'électrode BDD modifiée par des NPs d'Ir sous forme métallique. Il possède la plus large fenêtre de potentiel. Dès le deuxième cycle, la fenêtre de potentiel se réduit et se stabilise à partir du quatrième cycle. Lors du premier cycle, l'électrode semble donc être moins sensible à l'oxydo-réduction de l'eau. Le signal anodique est similaire à celui d'une électrode BDD<sup>16</sup>. Le signal cathodique présente un pic très prononcé à -0,2 V/Ag-AgCl et un deuxième compris entre -0,6 et -0,7 V/Ag-AgCl avec une densité de courant de 15  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nous pouvons faire l'hypothèse que ce dernier pic est caractéristique de la réduction de l'oxygène<sup>17</sup>, le milieu n'étant pas désaéré. L'autre pic peut être associé à un changement d'état d'oxydation (réduction) de l'Iridium. A partir du deuxième cycle (scan 2 en bleu), le courant anodique augmente d'un facteur 6 au front de solvant au potentiel de 1.25 V/Ag-AgCl. Par ailleurs, le pic en réduction à -0,3 V/Ag-AgCl devient plus important. Il atteint une densité de courant de typiquement 100  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Au cours des cycles successifs, la valeur de la densité de courant résultant de l'oxydation de l'eau continue à croître.

Cette évolution du comportement électrochimique de l'électrode caractérise l'évolution de l'état d'oxydation des NPs d'iridium<sup>9,3,10,18</sup>. Cependant, aucune stabilisation de l'état d'oxydation de l'iridium n'est observée par cette approche après 12 cycles.

### ***b. Electrode BDD modifiée par le platine***

La figure III.3 présente les voltammogrammes de l'électrode BDD modifiée par des NPs de Pt au cours des différents cycles de balayage en potentiel dans les conditions données ci-dessus. Le scan 1 représente le premier cycle effectué par l'électrode, alors que les NPs de platine sont sous

leur forme métallique. Au fur et à mesure des cycles, une évolution des voltammogrammes est observée, indiquant une évolution de l'état d'oxydation du platine<sup>19-21</sup>.

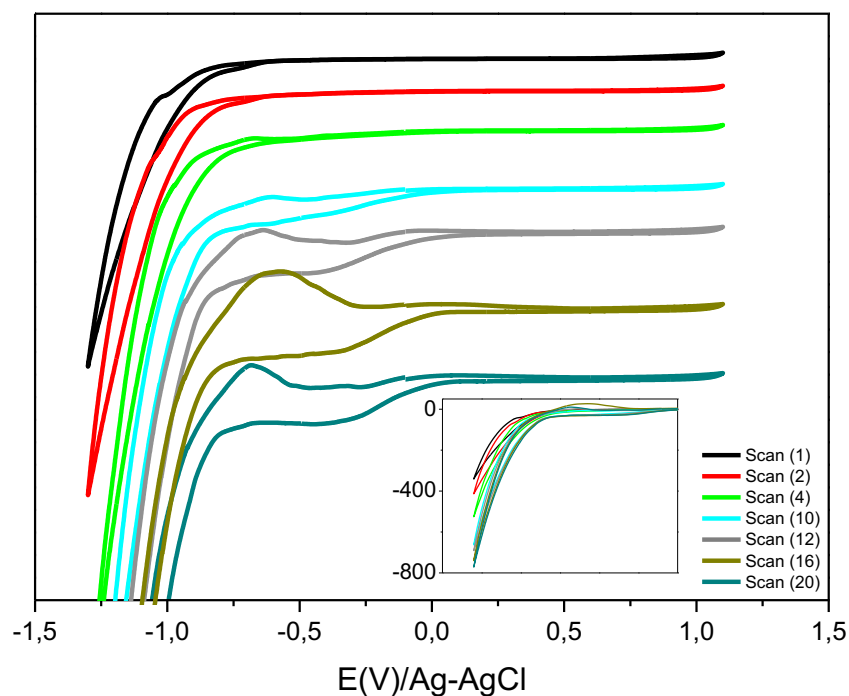


Figure III. 3 : Voltammétrie cyclique effectuée sur une BDD modifiée par des NPs de Pt dans une solution contenant du  $\text{LiClO}_4$  à une concentration de 0.3 M et un électrolyte support le KCl à une concentration de 0.3 M et à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les deux premiers cycles ne montrent aucune évolution significative du comportement de l'électrode, suggérant que les NPs de platine sont sous leur forme métallique et ne sont pas réactives. À partir du cycle 4 un large pic apparaît en courant cathodique à partir de  $-0.25 \text{ V/Ag-AgCl}$  et s'intensifie au cours des différents balayages. Ce pic est probablement la superposition de deux pics attribués respectivement à la réduction de l'oxygène et à la réduction de l'oxyde métallique formé<sup>12,13,1,22</sup>. L'oxydation du platine active ses propriétés catalytiques. Il a été démontré que la réduction de l'oxygène ne peut avoir lieu qu'après anodisation du platine<sup>23</sup>. Cependant, il n'est pas nécessaire que le Pt soit totalement transformé en PtO pour obtenir cette propriété<sup>23</sup>. Comme dans le cas de l'iridium, une évolution de la fenêtre de potentiel est observée ici (Tableau III.2).

Tableau III. 2 : Fenêtre de potentiel de l'électrode BDD modifiée par des nanoparticules du Pt

Numéro du cycle de balayage en potentiel	Fenêtre de potentiel (V)
1 à 3	2.35
De 4 à 20	2

Au fur et à mesure des balayages, la fenêtre de potentiel se réduit puis se stabilise typiquement à partir du 10<sup>ème</sup> scan. Nous observons aussi une intensification du courant de réduction à partir de -0.25 V/Ag-AgCl du scan 4 à 16 qui évolue de 5 à 35  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivement, puis qui décroît à nouveau sur les scans 16 à 20 jusqu'à 15  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Il est à noter que le platine est plus résistant à l'anodisation en comparaison avec l'iridium, mais dans le cas de ce dernier, aucune stabilisation de l'état d'oxydation n'est observée par cette méthode après 20 cycles.

## 2. Activation par application d'impulsions de courant en anodique et cathodique

### a. Principe

L'activation de l'électrode BDD modifiée par des NPs d'Ir ou de Pt par impulsions de courant est effectuée dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à 0.3 M à pH 7.2. Ici nous sommes dans le cas d'une chronopotentiométrie à courant inversé. Dans cette technique, un courant anodique puis cathodique sont imposés successivement de façon cyclique à l'électrode. Dans le cadre de notre étude, elle nous permettra d'imposer un fort courant visant à induire une hydroxylation puis une oxydation des NPs à la surface des électrodes BDD plus importante en comparaison avec l'activation par balayage en potentiel. La dénomination « impulsions » de courant définie dans la suite du document fait donc référence à des créneaux de courant dont la durée est typiquement de la centaine de millisecondes.

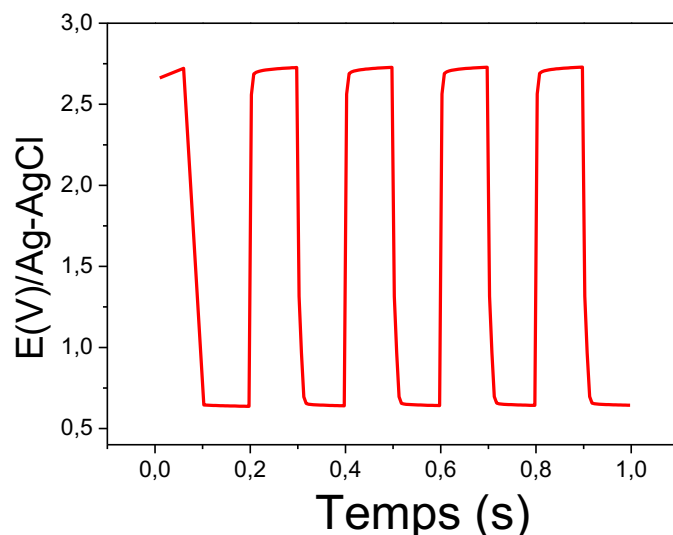


Figure III. 4: Spectre obtenu par application d'impulsions de courant à l'électrode BDD à une fréquence de 100 Hz et une densité de courant de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$

La figure III.4 montre le signal caractéristique obtenu sur une électrode BDD pour 10 impulsions soit 5 en anodique et 5 en cathodique, à une intensité de courant de  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$  et dans un intervalle de temps de 0.1s par impulsion. Nous observons l'évolution du potentiel en fonction du temps. Quand un courant anodique de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$  est appliqué sur l'électrode, une stabilisation rapide du potentiel à  $2,75 \text{ V/Ag-AgCl}$  est observée jusqu'à inversement du courant. De même quand un courant cathodique de  $-50 \text{ mA.cm}^{-2}$  est appliqué sur l'électrode, une stabilisation rapide du potentiel à  $-1,25 \text{ V/Ag-AgCl}$  est observée jusqu'à inversement du courant. Ces deux plateaux correspondent certainement aux potentiels de la dissociation de l'eau dans les conditions opératoires. Cette activation a été décrite dans le cadre d'un brevet développé au LCD et avait pour but le nettoyage électrochimique des électrodes BDD suite à une perte de signal due à l'encrassement ou au vieillissement<sup>24,25</sup>. Il a été montré qu'un tel procédé était très efficace pour régénérer la réactivité initiale de l'électrode. Le procédé de nettoyage est probablement lié à la formation de radicaux tels que  $\text{OH}^*$  très réactifs avec les matériaux adsorbés en surface de l'électrode. Ici, nous avons choisi d'évaluer un tel procédé pour l'activation électrochimique des métaux (Pt et Ir) immobilisés sur l'électrode en comparaison avec la méthode décrite précédemment (voltammétrie cyclique).

### ***b. Optimisation de la fréquence et de l'intensité du courant imposé***

Afin d'optimiser les paramètres d'activation des électrodes BDD modifiées, nous avons étudié l'évolution de la réponse des électrodes modifiées en variant deux paramètres : la fréquence d'application des impulsions et la densité de courant imposée. Cette étude a été menée uniquement sur les électrodes BDD modifiées par des NPs de Pt et d'Ir. Dix impulsions de courant ont été imposées dont 5 en anodique et 5 en cathodique. Le tableau III. 3 regroupe les conditions expérimentales.

Tableau III. 3: Paramètres imposés aux électrodes BDD modifiées par des nanoparticules de Pt et d'Ir permettant leur activation

<b>Electrodes</b>	<b>Fréquence d'application des impulsions (Hz)</b>	<b>Densité de courant appliquée (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>BDD/NPs Ir</b>	100	+/- 10
<b>BDD/NPs Ir</b>	10	+/- 10
<b>BDD/NPs Ir</b>	10	+/- 50
<b>BDD/NPs Pt</b>	100	+/- 10
<b>BDD/NPs Pt</b>	10	+/- 10
<b>BDD/NPs Pt</b>	10	+/- 50

La figure III.5 présente les réponses en potentiels enregistrés en fonction du temps pour les deux électrodes BDD modifiées par des NPs de Pt et d'Ir.

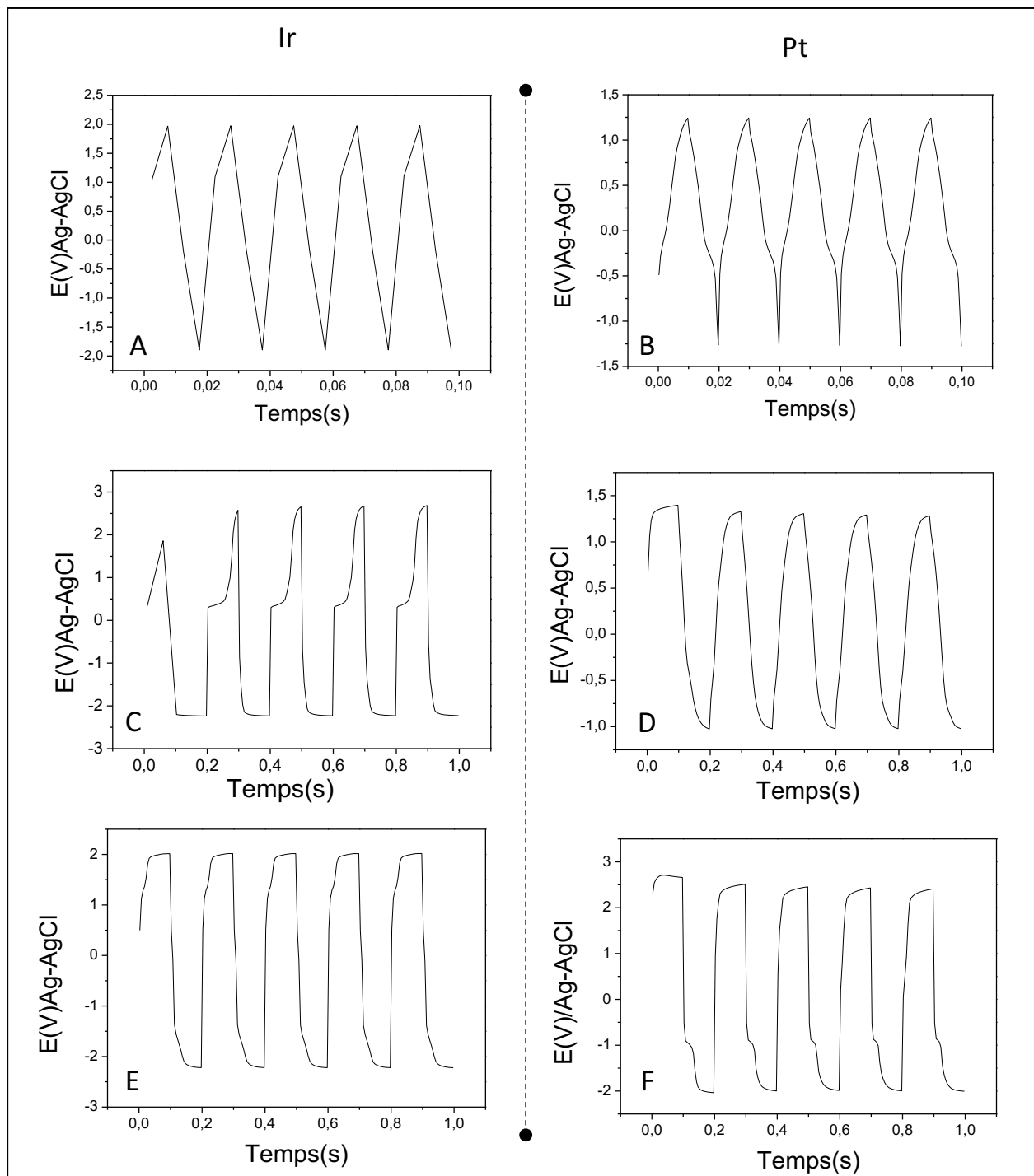


Figure III. 5: Réponses obtenues par application d'impulsions de courant aux électrodes BDD modifiées par des NPs (A) NPs Ir à une fréquence de 100 Hz et une densité de courant de  $\pm 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (B) NPs Pt à une fréquence de 100 Hz et une densité de courant de  $\pm 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (C) NPs Ir à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de  $\pm 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (D) NPs Pt à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de  $\pm 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (E) NPs Ir à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de  $\pm 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (F) NPs Pt à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de  $\pm 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



Dans un premier temps nous avons imposé aux électrodes BDD modifiées par des NPs d'Ir et de Pt une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  à une fréquence de 100 Hz soit 0,01 s par impulsion. La figure III.1 5, A présente la réponse obtenue à l'électrode Ir NPs/BDD. Seuls des profils de charge/décharge capacitive sont observés avec l'absence des paliers correspondant à l'oxydoréduction de l'eau. La figure III.5, B montre la réponse obtenue pour l'électrode Pt NPs/BDD. Ici aussi, les paliers d'oxydoréduction de l'eau ne sont pas observés. Cependant, une discontinuité dans la réponse semble se produire à une valeur de -0.25 V/Ag-AgCl qui suggère la présence d'un phénomène faradique à la surface de l'électrode. A cette fréquence la réaction d'oxydoréduction de l'eau n'a pas le temps de se produire sur les deux électrodes.

Les figure III.5, C et D montrent les réponses des électrodes BDD modifiées lorsqu'un courant de  $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$  est imposé à une fréquence de 10 Hz. Dans le cas de l'électrode BDD/NPs Ir, un palier est observé en courant cathodique à un potentiel de -2,25 V/Ag-AgCl, ce qui semble confirmer qu'à une fréquence plus courte, la réduction de l'eau a le temps de se produire. À partir de la troisième impulsion, en courant anodique, deux paliers sont observés. Le premier à 0,5 V/Ag-AgCl et un deuxième à 2,75 V/Ag-AgCl. Le premier palier à 0,5 V/Ag-AgCl ne semble pas être visible sur la toute première impulsion. Il n'est pas visible sur le profil de réponse à 100 Hz également. Ainsi, on peut supposer que ce palier est induit par la réduction préalable de l'eau. Cette dernière produit des ions  $\text{OH}^-$  qui permettent d'hydroxyler l'iridium métallique qui va ensuite pouvoir être oxydé lors du plateau à 0,5 V/Ag-AgCl selon le schéma de la Figure III.1. Une évolution du plateau en anodique à 2,5 V/Ag-AgCl indique une évolution de l'état de l'électrode au court des impulsions. Dans les mêmes conditions opératoires l'électrode BDD/NPs Pt présente un comportement différent (figure III.5, D). Le profil de réponse est proche de celui à 100 Hz pour le Pt, avec un « coude » à environ -0,5 V/Ag-AgCl à peine décelable en raison du rétrécissement de l'échelle de temps par rapport à la Figure III.5.B. Cependant, puisque la fréquence est plus faible le solvant a le temps d'être partiellement dissocié et des débuts de plateaux sont observés à 1,25 et -1,0 V/Ag-AgCl en anodique et cathodique, respectivement. Dans le cas du platine les variations de potentiels lors des changements de polarité de l'électrode semblent plus lentes que dans le cas de l'Ir. Cela est probablement attribué à des effets faradiques progressifs déjà observés en voltammétrie cyclique (pics d'oxydations et de réduction très larges) plutôt qu'à des variations de capacitances entre les deux électrodes modifiées par Pt ou Ir. L'évolution des profils de réponse,

en particulier dans le cas de l'Ir, laisse penser que le courant imposé lors des différentes impulsions n'est pas suffisant pour induire une oxydation suffisante des NPs<sup>9,26</sup>.

Les deux figures III.5, E et F montrent la réponse des électrodes BDD modifiées par l'Ir et le Pt pour un courant imposé de  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$  à une fréquence de 10 Hz. Les profils de chaque métal dans ce cas sont très similaires. À la surface des deux électrodes, l'oxydoréduction de l'eau semble avoir lieu et cela est traduit par l'apparition de paliers en anodique et en cathodique :  $+2,3 \text{ V/Ag-AgCl}$  et  $-2,7 \text{ V/Ag-AgCl}$  pour l'Ir et  $2,4 \text{ V/Ag-AgCl}$  et  $-2 \text{ V/Ag-AgCl}$  pour le Pt, respectivement. Les niveaux de ces paliers évoluent au cours des différents cycles, suggérant une modification progressive de l'électrode. Un début de plateau proche de  $-1 \text{ V}$  est observé dans les 2 cas et pourrait être éventuellement dû à la réduction de l'oxygène dissous (catalysé par les métaux car non observable dans le cas du diamant seul) ou à une réduction des métaux oxydés.

La suite de l'étude de l'activation des électrodes par impulsions de courant sera effectuée à une densité de courant de  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$  et à une fréquence de 10 Hz. Cette activation sera testée pour les trois électrodes BDD modifiées par des NPs d'Ir de Pt et de Pt/Ir.

### *c. Test d'activation des électrodes BDD modifiées par les NPs par impulsions de courant*

Le tableau III.4 regroupe les paramètres imposés aux électrodes BDD modifiées par les NPs d'Ir, de Pt et de Pt/Ir. À chaque électrode nous avons appliqué 100 impulsions en anodique et cathodique permettant de suivre l'évolution de la réponse de l'électrode jusqu'à une éventuelle stabilisation du signal enregistré.

Tableau III. 4: paramètres imposés aux électrodes BDD modifiées par des nanoparticules de Pt, d'Ir et de Pt/Ir et permettant leur activation

Electrodes	Fréquence d'application des impulsions (Hz)	Densité de courant appliquée ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	Nombre d'impulsions
BDD/NPs Ir	10	$\pm 50$	100
BDD/NPs Pt	10	$\pm 50$	100
BDD/NPs Pt/Ir	10	$\pm 50$	100

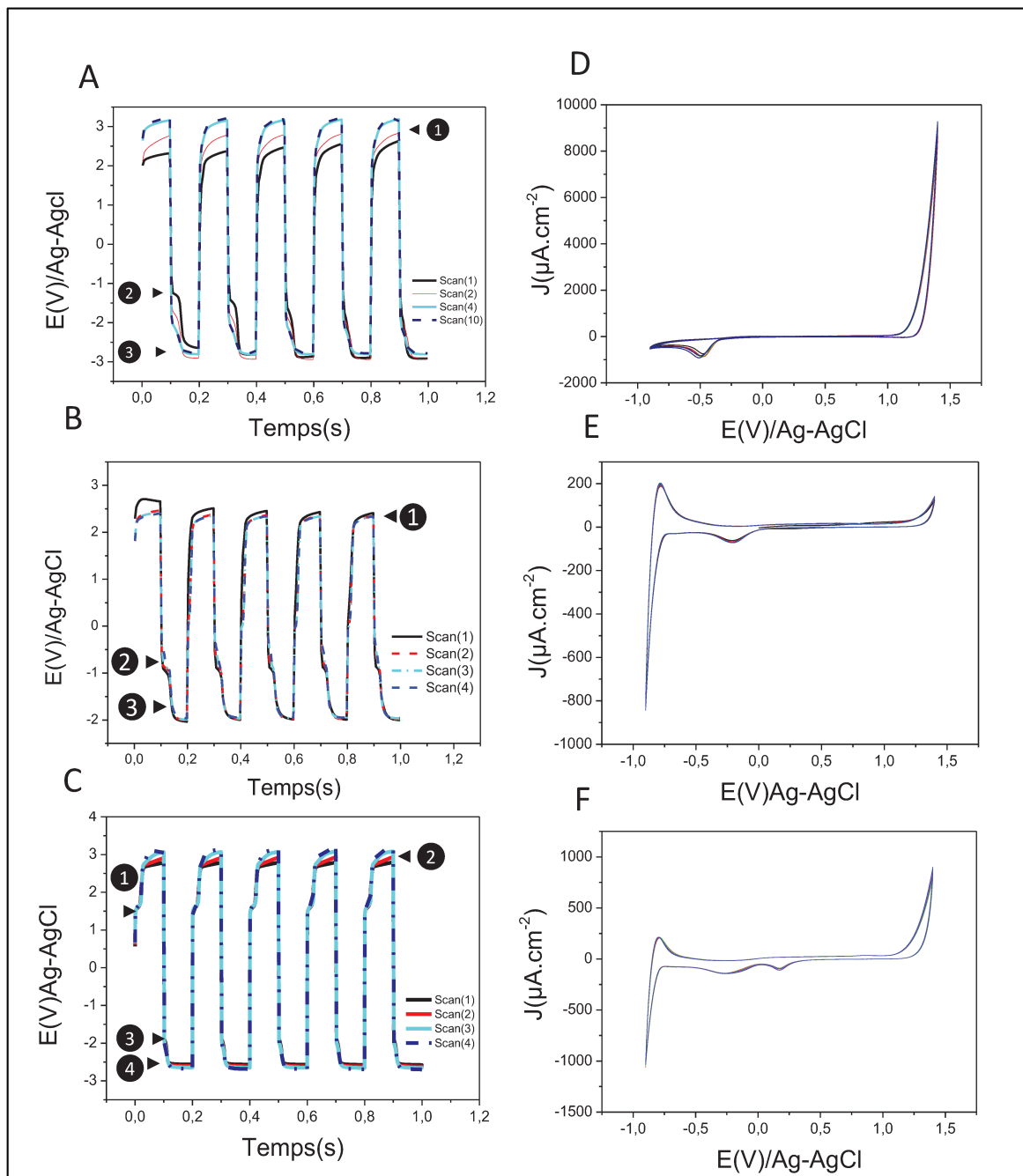


Figure III. 6: (i)réponses obtenues par application de courant pulsé aux électrodes BDD modifiées par des NPs (A) d'Ir à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 50 mA.cm<sup>-2</sup> (B) ) de Pt à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 50 mA.cm<sup>-2</sup> (C) de Pt/Ir à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 50 mA.cm<sup>-2</sup> (chaque scan correspondant à 10 pulses successives)(ii) 10 voltammogrammes superposés obtenus par balayage de potentiel entre 1,4 à -0,9 V/Ag-AgCl à une vitesse de 100 mV.s<sup>-1</sup> à des électrodes BDD modifié par des Nps (D) d'Ir (E) de Pt (F) de Pt/Ir

La figure III.6 (A) montre les réponses obtenues après application de 100 impulsions de courant à  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$  à l'électrode BDD modifiée par des NPs d'Ir. Nous relevons trois paliers de potentiel lors de la première impulsion comme observé précédemment. Les paliers apparaissant aux potentiels de 2 V/Ag-AgCl et -2,7 V/Ag-AgCl pendant les premiers cycles peuvent être attribués à la dissociation de l'eau par l'électrode diamant. L'apparition d'un nouveau palier à -1,2 V/Ag-AgCl en comparaison avec une électrode BDD non modifiée est attribuée à la présence des NPs et peut être le résultat de la réduction de l'oxygène dissous par l'Ir à un potentiel moins élevé que le diamant, ou de la réduction de l'Ir lui-même comme évoqué précédemment. Le potentiel d'apparition de ces trois paliers évolue au cours des cycles successifs d'impulsions de courant. En effet, le deuxième palier en réduction initialement autour de -1,2 V/ Ag-AgCl se déplace vers une valeur de potentiel plus négative et se confond légèrement avec le troisième palier caractéristique de la réduction de l'eau puis se stabilise à partir de la 16<sup>ème</sup> impulsion. Le potentiel d'oxydation de l'eau augmente et se stabilise à partir du 21<sup>ème</sup> cycle. Ceci suggère une stabilisation de l'électrode et donc de l'état d'oxydation de l'Ir en surface après typiquement 21 cycles.

Sur la figure III.6, B sont représentées les réponses obtenues après application de 100 impulsions de courant à  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$  sur l'électrode BDD modifiée par des NPs de Pt. Nous observons les mêmes paliers que précédemment. Le premier palier attribué à l'oxydation de l'eau apparaît lors de la première impulsion à une valeur de 2,6V /Ag-AgCl. Dès la deuxième impulsion en anodique, le potentiel chute à une valeur de 2.2 V/Ag-AgCl et se stabilise à partir de la 10<sup>ème</sup> impulsion. Le deuxième palier apparaît à un potentiel de -1 V/Ag-AgCl. Au court des différents cycles d'impulsions de courant imposés, aucune évolution significative de ce palier n'est observée. Le troisième palier, apparaît à un potentiel de -2 V/Ag-AgCl, valeur inférieure en valeur absolue à celle relevée pour l'électrode Ir NPs/BDD. Ce palier ne semble pas évoluer au cours du temps. Le signal global émis par l'électrode BDD modifiée par des NPs de Pt se stabilise dès les 10 premières impulsions soit en 1 seconde.

La figure III.6, C montre les réponses obtenues suite à l'application des 100 impulsions pour une électrode Pt/Ir NPs/BDD. Ici, il est possible d'observer 4 paliers. En effet, deux paliers sont observés en anodique à une valeur de potentiel de 1.5 et 2.5 V/Ag-AgCl dès la première impulsion. Le premier palier en potentiel est stable au cours des différentes impulsions appliquées. Cependant le deuxième palier initialement à 2.5 V/Ag-AgCl se décale vers des valeurs de potentiel plus

élevées pour atteindre et se stabiliser à 3 V/Ag-AgCl à partir de la 21<sup>ème</sup> impulsion, soit à la même valeur de potentiel de stabilisation de l'électrode modifiée par des NPs d'Ir. Les paliers en potentiel observés en cathodique apparaissent à -2 et à -2.75 V/Ag-AgCl. Au cours des différentes évolutions sous impulsions de courant le troisième et quatrième paliers évoluent vers des valeurs plus négatives en potentiel indiquant une constante modification de l'électrode. Ces paliers se stabilisent typiquement à partir de la 20<sup>ème</sup> impulsion.

Les électrodes ont été par la suite testées par l'application d'un potentiel variant de 1,4 à -0.9 V/Ag-AgCl avec une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>. Cela a permis de s'assurer de l'activation des métaux par oxydation en courant impulsionnel. Dix cycles successifs ont été enregistrés pour chaque électrode. Les trois voltammogrammes, sur la figure III.6 (D, E et F), présentent un signal stable. Aucune évolution de l'état d'oxydation des électrodes n'est observée pendant les différents scans obtenus par balayage en potentiel suite à l'activation par impulsions de courant. Les 10 voltammogrammes se superposent parfaitement et ce pour les trois électrodes. De plus, le comportement des électrodes semble indiquer que les NPs sont oxydées et réactives.

Ainsi la possibilité d'activer les NP métalliques par impulsions de courant permet à la fréquence utilisée de pouvoir directement observer leur progressive oxydation. Le premier signal obtenu est émis seulement par les NPs non oxydées et la surface BDD. Ce comportement évolue à mesure de l'oxydation progressive des métaux. Rappelons que R. Compton avait émis l'hypothèse selon laquelle il est possible d'observer quatre types de régimes de diffusion dans le cas d'une électrode en diamant plane recouverte de nanoparticules métalliques<sup>27</sup>. Parmi ces régimes, il proposait qu'à des vitesses de balayage élevées et à faible surface de recouvrement de l'électrode plane par les nanoparticules, un régime planaire et un état de non équilibre électrochimique sont observés. Dans ce cas le signal obtenu pourrait être principalement émis par le passage du courant via les nanoparticules à la surface des électrodes BDD. Dans notre cas, le fait d'appliquer des impulsions de courant anodiques et cathodiques à relativement haute fréquence permet de faire évoluer le potentiel de l'électrode rapidement et donc, nous pouvons supposer que nous sommes alors dans une configuration proche du dernier régime décrit par R. Compton et ses collaborateurs. Ceci ajouté au fait que les impulsions de courant sont faites à des valeurs de courant plus élevées que les courants auxquels sont exposées les électrodes en voltammétrie cyclique dans la section I.1 explique certainement la meilleure efficacité d'activation dans le cas de l'activation par impulsions.

**d. Caractérisation de l'état d'oxydation des NPs par spectrométrie à rayon X (XPS)**

Les électrodes activées par impulsions de courant ont été caractérisées par XPS. Cela a permis de s'assurer de l'oxydation des NPs immobilisées à la surface des électrodes BDD.

Les mesures XPS ont été effectuées sur un spectromètre type Kratos Axis Ultra DLD contenant une source Al K $\alpha$  (1486.7 KeV) monochromatique et un système de neutralisation de charge. L'angle de détection des photoélectrons a été défini à 90° par rapport à la surface de l'échantillon. Les spectres globaux ont été acquis à une énergie de passage de 160 eV et les spectres de cœur à plus haute résolution à une énergie de passage de 40 eV. L'échelle de l'énergie de liaison a été calibrée en utilisant la ligne 1s C (284.8eV) du carbone.

La figure III.7 montre les spectres XPS des échantillons Ir NPs/BDD, Pt NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD avec leurs déconvolutions respectives. Les spectres obtenus ont une haute définition.

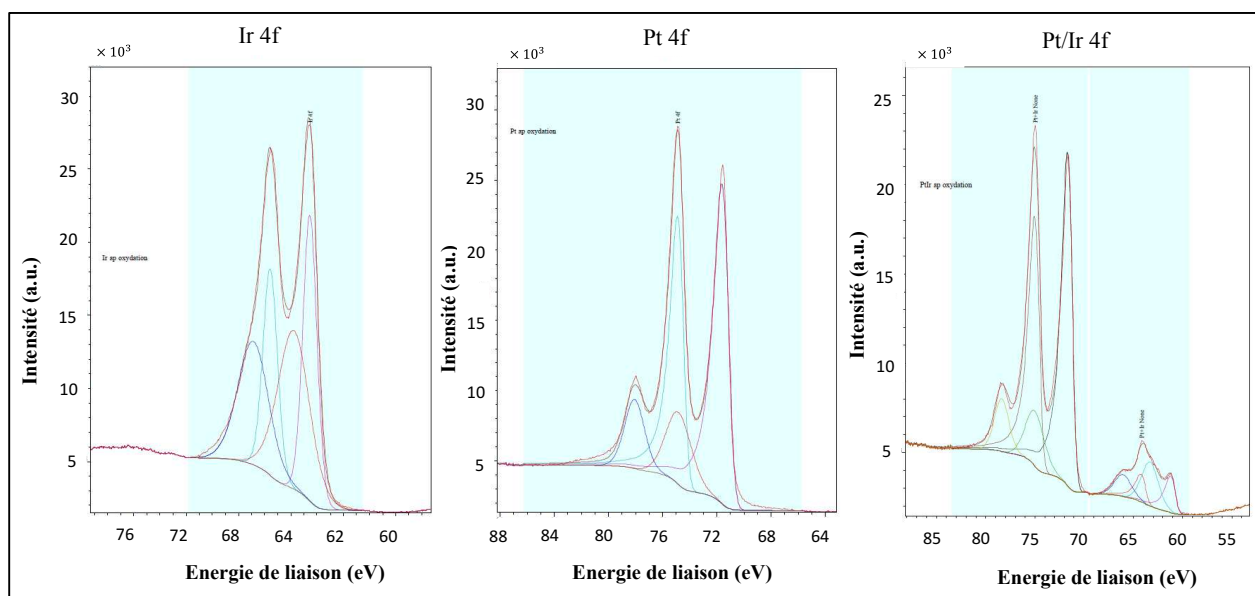


Figure III. 7: Spectres XPS représentant l'analyse des échantillons Ir NPs/BDD, Pt NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD

Les déconvolutions des spectres ont été effectuées par le logiciel d'analyse CasaXPS. Dans le cadre du processus d'ajustement de courbe, une soustraction de la ligne de base non linéaire de type Shirley a été effectuée<sup>28,29,4,30</sup>.

Le tableau III.5 regroupe toutes les informations relatives aux spectres XPS obtenues comme la position des pics exprimée par l'énergie de liaison en (eV), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la concentration atomique de chaque espèce exprimée en pourcentage. Ces données permettront de rendre compte de l'évolution de l'état d'oxydation des NPs sur les électrodes BDD en comparaison avec les mesures effectuées sur les électrodes nouvellement fabriquées (chapitre 2).

Tableau III. 5: Informations relatives aux spectres XPS obtenus pour les électrodes Ir NPs/BDD, Pt NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD : énergie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (FWHM) et concentration en atomique de chaque espèce en (%).

	<b>Pic</b>	<b>Energie de liaison (eV)</b>	<b>FWHM</b>	<b>R.S.F.</b>	<b>% Conc.</b>
<b>Ir</b>	Ir 4f7/2	62,54	1,254	18,1	25,20
	Ir 4f5/2	65,58	1,302	18,1	18,94
	Ir 4f 7/2 oxyde	63,78	2,864	18,1	31,90
	Ir 4f 5/2 oxyde	66,87	2,756	18,1	23,97
<b>Pt</b>	Pt 4f 7/2	71,28	1,120	20,1	43,63
	Pt 4f 5/2	74,59	1,003	20,1	32,80
	Pt 4f 7/2 oxyde	74,81	2,200	20,1	13,46
	Pt 4f 5/2 oxyde	78,07	1,717	20,1	10,11
<b>Pt/Ir</b>	Ir 4f7/2	60,89	1,044	18,1	4,43
	Ir 4f5/2	63,89	1,044	18,1	3,33
	Ir 4f 7/2oxyde	63,30	2,000	18,1	7,00
	Ir 4f 5/2 oxyde	66,06	2,000	18,1	3,51
	Pt 4f 7/2	71,35	1,094	20,1	37,91
	Pt 4f 5/2	74,69	1,094	20,1	28,49
	Pt 4f 7/2 oxyde	74,99	2,200	20,1	8,76
	Pt 4f 5/2 oxyde	78,38	1,718	20,1	6,58

- Electrode Ir NPs/BDD

L'analyse du spectre XPS pour l'électrode Ir NPs/BDD met en évidence la présence d'Ir sous deux formes. Tout d'abord la forme asymétrique des pics Ir 4f7/2 et Ir 4f5/2 à 62,54 et 65,58 eV traduit

la présence d'Ir sous une forme métallique. Une variation de 1.5 eV de l'énergie de liaison est observée par rapport à un échantillon contenant de l'Ir non oxydé. Cette variation est typique du passage d'un échantillon contenant de l'Ir totalement métallique à un autre contenant un pourcentage d'IrOx<sup>4,31</sup>. Ensuite, les pics Ir 4f7/2 et Ir 4f5/2 à 63,78 et 66,87 eV sont caractéristiques de la forme oxyde de l'Ir<sup>9</sup>. Il est aussi à noter que près de 60% de l'Ir métallique présent à la surface de l'électrode BDD a été transformé en IrOx.

- Electrode Pt NPs/BDD

L'analyse du spectre XPS pour l'électrode Ir NPs/BDD met aussi en évidence la présence de Pt sous deux formes. Nous notons d'abord une forme asymétrique des pics Pt 4f 7/2 et Pt 4f 5/2 à 71,28 et 74,59 eV indiquant la présence de platine métallique. Les deux autres pics Pt 4f7/2 et Ir 4f5/2 à 74,81 et 78,07 eV sont caractéristiques du Pt oxydé<sup>32</sup>. Nous notons que le pourcentage de Pt oxydé est inférieur au pourcentage d'Ir oxydé. En effet, seulement 20 % du Pt est transformé en oxyde contre 57 % pour l'Ir. Cela conforte les résultats obtenus lors de l'oxydation des NPs de Pt par voltammétrie cyclique. L'oxydation de ces derniers n'est observée qu'à partir du 4<sup>ème</sup> scan contre une oxydation des Nps d'Ir observée dès le deuxième scan en CV. Le Pt est plus résistant à l'oxydation que l'Ir.

- Electrode Pt/Ir NPs/BDD

Sur le spectre XPS obtenu par l'analyse de l'électrode BDD/NPs Pt/Ir, 8 pics sont observés. Tout d'abord les pics caractéristiques des NPs d'Ir, à 60,89 et à 63,89 eV. Ces deux pics sont asymétriques et indiquent la présence de la forme métallique de l'Ir. Il est à noter que ces deux pics présentent un shift de -1,6 eV par rapport à l'échantillon contenant de l'Ir seul et un élargissement de 0.3 et 0.2 eV pour les pics 4f7/2 et 4f5/2, respectivement. Cette variation est certainement due à l'interaction des liaisons chimiques entre le Pt et l'Ir<sup>33-35</sup> lors de la formation de l'alliage. Les deux autres pics caractéristiques du l'IrOx sont aussi observés à 63 et à 66 eV pour les pics 4f7/2 et 4f5/2, respectivement. Le pourcentage d'Ir transformé en IrOx approche une valeur de 60 %. Cette valeur est en accord avec le résultat obtenu pour l'électrode Ir NPs/BDD. Les pics caractéristiques des NPs de Pt présentent un comportement similaire à celui observé pour un échantillon contenant des NPs de Pt seuls. En effet, nous notons d'abord une forme asymétrique



des pics Pt 4f 7/2 et Pt 4f 5/2 à 71,35 et 74,69 eV indiquant la présence de platine métallique puis deux autres pics Pt 4f7/2 et Ir 4f5/2 à 74,99 et 78,38 eV sont caractéristiques du Pt oxydé. Ici un léger shift des pics 4f7/2 de 0.1 eV est observé, nous pensons que cela est dû au faible pourcentage de l'Ir par rapport au Pt qui ne permet pas d'apprécier l'influence de l'Ir sur le Pt. Enfin, le pourcentage de Pt transformé en Pt oxydé est égal à 20 %. Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus lors de l'oxydation des NPs de Pt seules.

### 3. Conclusion

Nous avons procédé à l'oxydation des NPs sur électrodes BDD par deux méthodes : balayage de potentiel et par application d'impulsions de courant en anodique et cathodique.

Nous avons noté que les électrodes Ir NPs/BDD doivent tout d'abord être hydroxylées avant d'être oxydées. En effet, le premier voltammogramme enregistré par balayage en potentiel et la première impulsion en anodique semblent caractériser le comportement d'une électrode BDD nue. Dès qu'un courant cathodique est imposé à l'électrode, il y a alors la possibilité d'observer le changement de la forme des courbes obtenues, indiquant notamment l'évolution de l'état d'oxydation les NPs d'Ir (figure III.3 et figure III.5).

De plus, l'activation des électrodes BDD modifiées par impulsions de courant a permis d'obtenir une meilleure stabilité de leur état d'oxydation. La caractérisation par CV effectuée à la suite de cette activation montre effectivement une grande stabilité lors de l'application de cycles successifs. Les CV obtenues pour les trois électrodes se superposent parfaitement et sont caractéristiques du Pt et de l'Ir oxydés. L'analyse XPS confirme l'oxydation des NPs d'Ir et de Pt par méthode d'impulsions de courant. Aussi les résultats obtenus par XPS concernant l'état d'oxydation des NPs de l'électrode Pt/Ir NPs/BDD sont cohérents avec ceux des deux autres types d'électrodes à savoir l'électrode Pt NPs/BDD et l'électrode Ir NPs/BDD.

Pour la suite de ces travaux l'activation des électrodes modifiées sera effectuée uniquement par application de 40 impulsions en cathodique et anodique à une intensité de courant de +/- 50 mA.cm<sup>-2</sup> et à une fréquence de 10 Hz.

## II. Caractérisation électrochimique des électrodes BDD modifiées

L'électrode en diamant dopée au bore (BDD) et les électrodes BDD modifiées ont été caractérisées électrochimiquement. Nous avons tout d'abord procédé à la mesure des fenêtres de potentiel. Ensuite une CV a été effectuée dans une solution équimolaire de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  contenant un sel de fond. Cette caractérisation a permis de déterminer la réactivité des électrodes et de suivre l'évolution de leurs propriétés après modification par immobilisation des métaux de transition.

### 1. Fenêtre de potentiel et courant capacitif

#### a. Conditions opératoires

La fenêtre de potentiel a été mesurée pour 5 électrodes :

- Electrode BDD
- Electrode en Pt brut
- Electrode en Ir brut
- Electrode BDD modifiée par des NPs de Pt
- Electrode BDD modifiée par des NPs d'Ir
- Electrode BDD modifiée par des NPs formées par un alliage de Pt et d'Ir

La cellule électrochimique a été montée sur la base d'un système à trois électrodes : (1) une électrode de référence : Ag-AgCl<sub>3M</sub>, (2) une contre électrode (grille de platine) et (3) une électrode de travail. La mesure a été effectuée dans une solution aqueuse contenant un électrolyte support, le perchlorate de sodium à la concentration de 0.3 M. Cet électrolyte a été choisi car son potentiel d'oxydoréduction est supérieur à celui de l'eau. Le pH a été ajusté à 7.2 en utilisant une solution tampon de phosphate salin (PBS). L'expérience a été menée par un potentiostat type Autolab PGSTAT.

La fenêtre de potentiel a été calculée pour une densité de courant égale à +/- 50  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une vitesse de balayage de 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (Equation III.2, où  $E_{imax}$  et  $E_{cmax}$  présentent le potentiel d'oxydation et de réduction respectivement du couple redox utilisé.

$$\Delta E_{(50\mu A.cm^{-2})} = E_{imax} + |E_{cmax}| \quad \text{Equation III. 2}$$

$$i_{cap} = ia_{Ea} + |ib_{Eb}| \quad \text{Equation III. 3}$$

Le courant capacitif ( $i_{cap}$ ) a été calculé à un potentiel de 0 V où aucun courant faradique n'est observé (Equation III.3).

### ***b. Résultats et discussions***

La figure III.8 présente des voltammogrammes caractéristiques enregistrés pour les 6 électrodes. Nous observons que les 6 électrodes possèdent comme attendu des fenêtres de potentiels et des courants capacitifs différents.

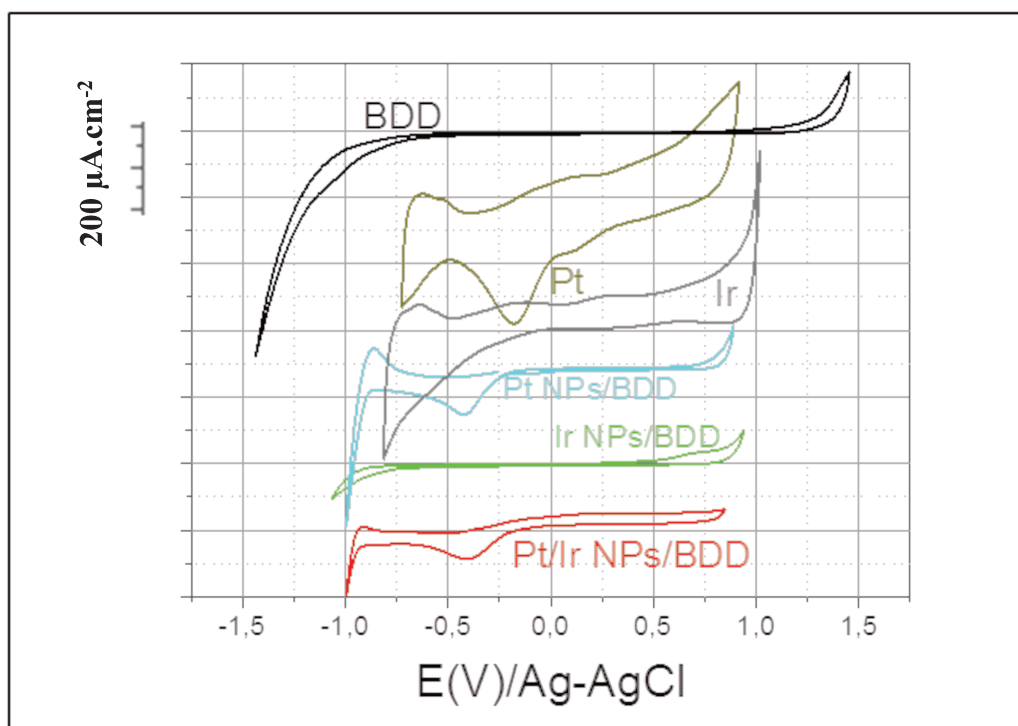


Figure III. 8 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de LiClO<sub>4</sub> à pH 7,2 à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> pour des électrodes en : Ir brut, Pt brut, en BDD, en BDD/NPs Pt, en BDD/NPs Ir, BDD/NPs Pt/Ir. Les voltammogrammes sont décalés verticalement pour plus de clarté.

Le tableau III.6 regroupe l'ensemble des valeurs calculées des fenêtres de potentiels et des courants capacitifs pour les électrodes testées. Les valeurs fenêtres de potentiel des électrodes augmentent dans l'ordre suivant Pt < Ir < BDD/NPs Pt < BDD/NPs Ir./Pt < BDD/NPs Ir < BDD nue. En effet, l'électrode BDD possède la plus grande fenêtre de potentiel dans l'eau à 2,75 V/Ag-AgCl. Elle est la moins sensible à l'oxydoréduction de l'eau. L'électrode en Pt seul quant à elle, présente la plus étroite fenêtre de potentiel de 1,35 V/Ag-AgCl. Le dépôt des nanoparticules à la surface des électrodes BDD font évoluer leurs propriétés électrochimiques. Ainsi, les électrodes BDD modifiées par des nanoparticules montrent une fenêtre de potentiel intermédiaire entre celle constituée uniquement de diamant dopé au bore et celles constituées d'un métal brut. Les fenêtres de potentiel des électrodes BDD modifiées par des NPs de Pt ou d'Ir sont augmentées de 0.6 V/Ag-AgCl et de 0.65 V/Ag-AgCl respectivement en comparaison avec l'électrode constituée du métal brut.

Tableau III. 6: Courants capacitifs et fenêtres de potentiel calculés pour les électrodes en : Ir brut, Pt brut, en BDD, en BDD/NPs Pt, en BDD/NPs Ir, BDD/NPs Pt/Ir

<b>Electrode</b>	<b>Courant capacitif (<math>\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Fenêtre de potentiel (V/Ag-AgCl)</b>
<b>Ir brut</b>	70	1,7
<b>Pt brut</b>	125	1,35
<b>BDD</b>	2	2,75
<b>Ir NPs/BDD</b>	3,5	2,3
<b>Pt NPs/BDD</b>	10	2
<b>Pt/Ir NPs/BDD</b>	20	2,1

L'électrode constituée de NPs de Pt et Ir sur une surface BDD présente une fenêtre de potentiel intermédiaire entre l'électrode Pt NPs/BDD and Ir NPs/BDD et est égale à 2.1 V/Ag-AgCl.

De plus, nous observons que les nanoparticules de Pt induisent un pic de réduction sur les électrodes modifiées, provenant de la réduction du platine. Il est possible d'observer ce pic caractéristique de réduction sur les deux électrodes modifiées par les NPs de Pt ou encore par des NPs d'alliage de Pt/Ir. Le potentiel de réduction apparaît à des valeurs différentes selon la nature de l'électrode. Sur une électrode en Pt brut, le pic est noté à -0,2 V/Ag-AgCl, pour les électrodes Pt NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD il est centré à -0,45 V/Ag-AgCl. Cette réduction du platine a donc été décalée de typiquement -0.25 V/Ag-AgCl sur les électrodes modifiées.

Sur la figure III.8, il est aussi possible de suivre l'évolution du courant capacitif des électrodes BDD modifiées. Le tableau III.6 regroupe les courants capacitifs calculés à partir des voltammogrammes, en appliquant l'équation iii. 3. Les valeurs du courant capacitif des électrodes se réduisent dans l'ordre suivant Pt > Ir > BDD/NPs Ir/Pt > BDD/NPs Pt > BDD/NPs Ir > BDD nue. Nous observons une nette chute du courant capacitif quand il s'agit de comparer les métaux bruts avec les NPs déposées sur une surface BDD. En effet, il est à noter que le courant capacitif des électrodes Pt et Ir seuls est réduit d'un facteur 12.5 et 20, respectivement. L'électrode BDD/NPs Ir/Pt présente un courant capacitif de  $20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Cela permettra d'améliorer potentiellement le signal sur bruit de l'électrode. Ainsi, le dépôt du Pt ou de l'Ir sur les électrodes BDD permet de préserver leurs propriétés catalytiques tout en réduisant leur courant capacitif.

### ***c. Conclusion***

L'immobilisation des NPs à la surface des électrodes BDD a permis d'une part de modifier les propriétés électrochimiques de ces dernières en leur conférant des propriétés catalytiques. D'autre part, chaque électrode possède un comportement qui lui est propre selon le métal déposé. Nous avons par ailleurs pu observer l'évolution du courant capacitif et de la fenêtre de potentiel des électrodes fabriquées.

## 2. Le régime de diffusion dans le cas d'un couple rapide

Afin de déterminer le régime de diffusion des électrodes, une caractérisation par voltammétrie cyclique a été effectuée dans une solution contenant un couple redox rapide  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  à une concentration de  $10^{-3}$  M et le KCl à 0.3 M en tant qu'électrolyte support. Les mesures ont été effectuées en se basant sur une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de référence (Ag-AgCl) dont le potentiel doit être fixe, l'électrode de travail avec un potentiel variant en fonction des conditions expérimentales et une électrode auxiliaire (grille de Pt). Le système est contrôlé par le potentiostat type Autolab PGSTAT. La vitesse de balayage en potentiel a été variée de 0.01 à 1 V.

Nous allons d'abord nous intéresser à deux paramètres qui sont la différence de potentiel pic à pic et le rapport des intensités de courant d'oxydation et de réduction. Pour accéder à ces données une mesure a été opérée à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

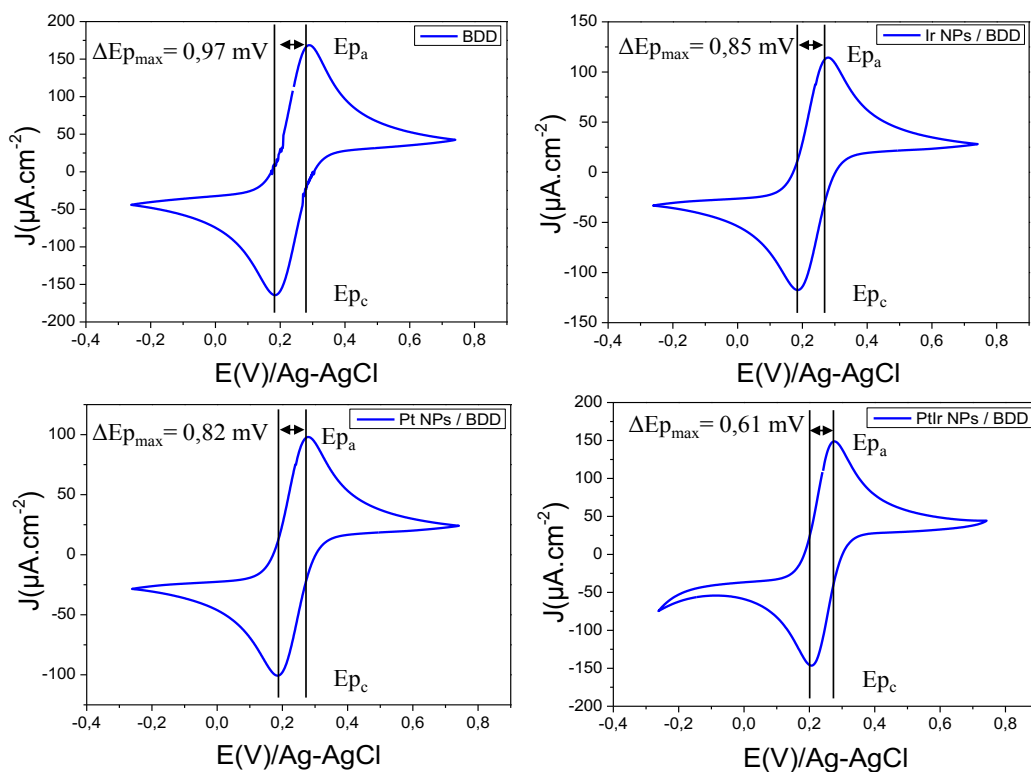


Figure III. 9 : Voltammétrie cyclique effectuée par les quatre électrodes (BDD, Pt NPs /BDD, Ir NPs /BDD, PtIr NPs /BDD) dans une solution contenant un couple redox rapide  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  à une concentration de  $10^{-3}$  M et un électrolyte support le KCl à une concentration de 0.3 M et à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

La figure III.9 présente les voltampérogrammes des quatre électrodes, évaluées grâce au couple redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues sont caractéristiques d'un transfert électrochimique quasi-réversible. À partir de ces voltampérogrammes, il a été possible de calculer une différence de potentiel pic à pic  $\Delta E_{p_{\max}}$  pour chaque électrode ainsi que le rapport  $I_a/I_c$ . Ces paramètres nous permettront de comparer la sensibilité des électrodes par rapport au couple redox utilisé et la réversibilité de la réaction oxydoréduction à chaque électrode.

Tableau III. 7: Calcul de la différence de potentiel pic à pic  $\Delta E_{p_{\max}}$  ainsi que le rapport  $I_a/I_c$  pour les électrodes BDD, Ir NPs/BDD, Pt NPs/BDD, PtIr NPs/BDD

	$\Delta E_{p_{\max}}$	$I_a/I_c$
<b>BDD</b>	97,2	1
<b>Ir NPs/BDD</b>	85,95	0.98
<b>Pt NPs/BDD</b>	82,08	0.98
<b>PtIr NPs/BDD</b>	61,65	1

L'électrode BDD présente la plus grande différence de  $\Delta E_{p_{\max}}$  en comparaison avec les autres électrodes modifiées. Plus la différence  $\Delta E_{p_{\max}}$  est élevée plus la réaction à la surface de l'électrode est lente<sup>17</sup>. L'ajout des NPs à la surface des électrodes améliore la réactivité des électrodes. L'électrode Pt NPs/BDD semble être plus sensible à la réaction d'oxydoréduction du couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  que l'électrode Ir NPs/BDD. Enfin l'électrode PtIr NPs/BDD possède la valeur de  $\Delta E_{p_{\max}}$  la plus faible ce qui traduit une plus grande réactivité par rapport aux trois autres électrodes. Les quatre électrodes présentent un rapport  $I_a/I_c$  proche ou égale à 1. Cela traduit la quasi-réversibilité de la réaction oxydoréduction du couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  à la surface des électrodes.

Enfin, il est possible de discerner sur le voltammogramme de l'électrode PtIr NPs/BDD une distorsion de la courbe du côté cathodique. Cette distorsion est imputable aux courants résiduels, bien plus importants sur cette électrode, et plus particulièrement à la réduction de l'oxygène dissout<sup>14,36</sup>.

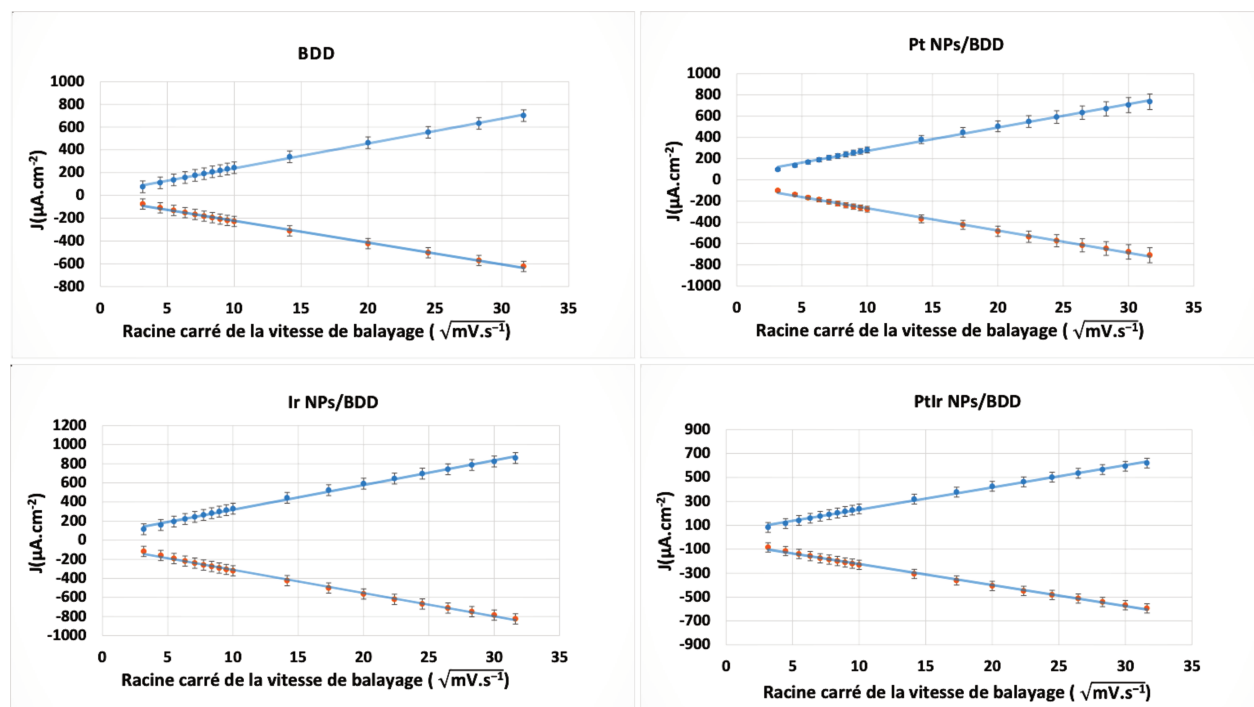


Figure III. 10: Courbe de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse pour une électrode en diamant dopé au bore, plongée dans une solution contenant un couple redox rapide  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  à une concentration de  $10^{-3}\text{M}$  et un électrolyte support le KCl à une concentration de 0.3 M et à une vitesse de balayage variant de 0.01 à 1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La figure III.10 présente la courbe des intensités des pics anodiques et cathodiques en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage en potentiel comprise entre 0.01  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  et 1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  et en présence des couples redox  $\text{FeCN}^{3-/4-}$ , avec correction de la chute ohmique. D'après l'équation de Randles–Sevcik, la linéarité ( $r^2 = 0.99$ ) de l'évolution de l'intensité des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage confirme la nature quasi-réversible du transfert de charge en présence du couple redox et le régime de diffusion linéaire (tableau III.8).

Tableau III. 8: Equations des courbes de tendance anodique et cathodique pour les électrodes BDD, BDD, Pt NPs /BDD, Ir NPs /BDD, PtIr NPs /BDD

Electrode	Equation de la courbe de tendance Ia	$R^2$	Equation de la courbe de tendance Ic	$R^2$
BDD	$21,7x + 20,5$	0,99	$-19,2x - 31,1$	0,99
Pt NPs/BDD	$22,1x + 52,7$	0,99	$-20,9x - 56,5$	0,99
Ir NPs/BDD	$25,8x + 60,3$	0,99	$-24,4x - 66,8$	0,99
PtIrNPs/BDD	$18,6x + 43,5$	0,99	$-17,6x - 48,1$	0,99



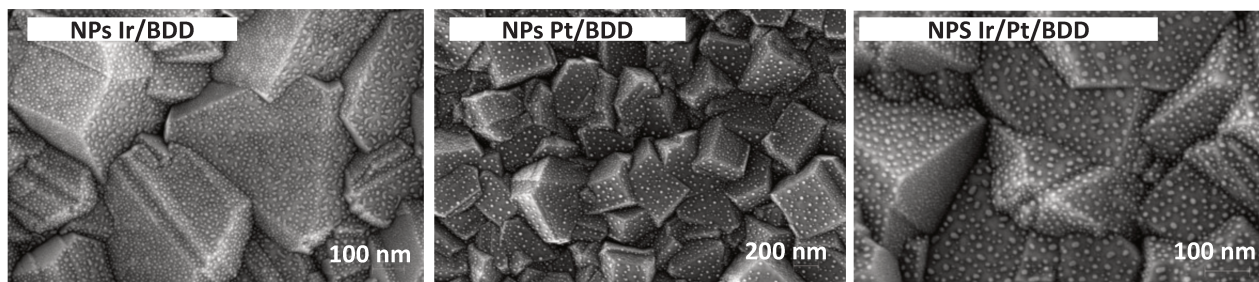
### III. Stabilité des électrodes BDD modifiées

Les électrodes BDD modifiées ont démontré une bonne stabilité électrochimique au cours des différentes caractérisations par voltammétrie cyclique. En effet, aucune perte de signal n'a été observée. Afin de nous assurer de la stabilité des électrodes nous avons procédé à une série de tests visant à accélérer le vieillissement des électrodes.

#### 1. Adhérence des nanoparticules à la surface des électrodes BDD modifiées

Nous avons tout d'abord plongé les électrodes dans un bain à ultra-sons (type Prolab) pour une durée de dix minutes et à une fréquence de 100 kHz dans de l'eau déminéralisée. Ensuite, nous avons appliqué plus de 200 impulsions de courant à chaque électrode BDD modifiée à une intensité de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$  et à une fréquence de 10 Hz. Enfin, les électrodes ont été soumises à 300 cycles en voltammétrie cyclique dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  et dans une fenêtre de potentiel de 2,4 V. Les électrodes ont été caractérisées avant et après ce traitement par imagerie MEB.

Caractérisation par imagerie MEB : avant test d'adhérence



Caractérisation par imagerie MEB : après test d'adhérence

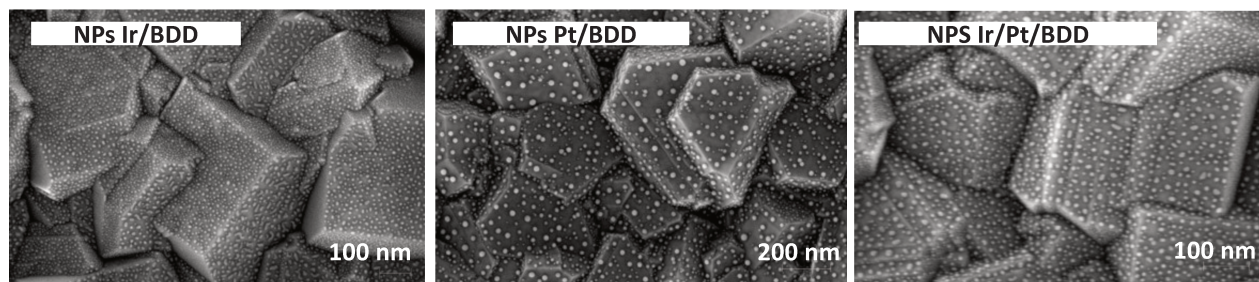


Figure III. 11: Caractérisation par imagerie MEB des électrodes BDD modifiées avant et après tests d'adhérence.

Sur la figure III.11, nous observons la surface des électrodes BDD modifiées par différent type de NPs avant et après tests d'adhérence. Aucune modification significative de la surface des électrodes n'est observée. Les NPs présentant à priori une bonne adhérence à la surface des électrodes BDD. Notre hypothèse de départ selon laquelle un dépôt par PVD puis un démoillage permettraient d'améliorer l'adhérence par rapport à des méthodes conventionnelles comme l'électrodéposition est confirmée.

## 2. Comportement électrochimique face au changement de pH

Parmi les tests effectués visant à s'assurer de la stabilité des électrodes, nous avons effectué une série de mesures ampérométriques dans différents milieux en faisant varier le pH. Les mesures ont été effectuées par chronoampérométrie, à trois valeurs de pH différents : basique (12), neutre (7) et acide (5,6). Les solutions ont été obtenues par l'utilisation de solutions tampons. Le potentiel a été fixé à  $-0,7$  V/Ag-AgCl pour une durée de 300 s et une agitation de la solution de  $300 \text{ tr.min}^{-1}$ . Ces paramètres ont été appliqués 100 fois à chaque électrode et aux trois valeurs de pH. La réponse obtenue est donnée en densité de courant et permet de suivre une éventuelle dérive du signal.

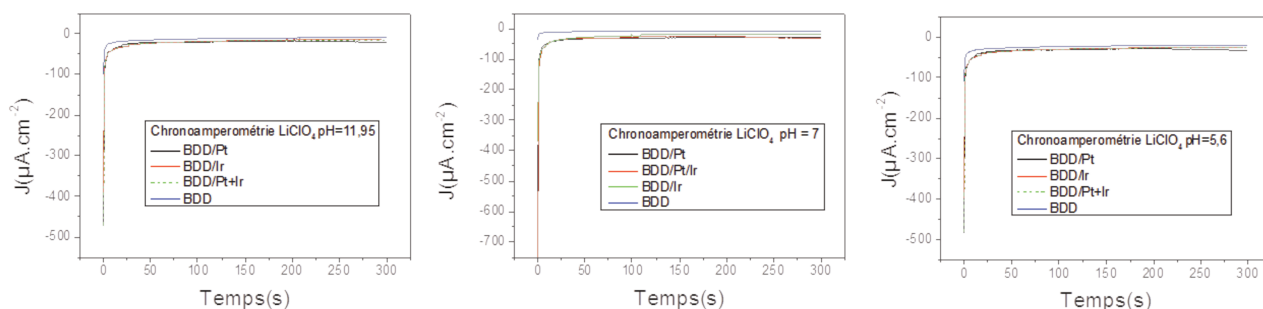


Figure III. 12: Densité de courant enregistrée en fonction du temps pour un potentiel imposé de  $0,7$  V/Ag-AgCl à pH 11.95, 7 et 5.6 pour les électrodes BDD, BDD, Pt NPs /BDD, Ir NPs /BDD, PtIr NPs /BDD

Nous observons sur la figure III.12 les réponses obtenues par l'ensemble des électrodes à différents pH. Il est à noter que selon le pH de la solution la réponse obtenue par les électrodes varie d'une dizaine de  $\mu\text{A.cm}^{-2}$ .

Sur les trois graphiques aucune dérive de la réponse des électrodes n'est observée au cours du temps. Les quatre électrodes sont résistantes à l'application d'un potentiel pour au minimum 100 mesures de 300s dans un intervalle de pH compris entre 11,95 et 5,6.

### 3. Stabilité électrochimique des électrodes BDD modifiées

Le dernier test effectué a eu pour but d'encrasser volontairement les électrodes par trois types de solutions. La première solution contenait des pesticides, la deuxième un polymère et la troisième un sel (Figure III. 13).

Tableau III. 9: Type de molécules dans la solution détériorant les électrodes

<b>Encrassant dans la solution</b>	<b>Nature de l'encrassant</b>
Pesticides	Imidaclopride ou paraoxon
Polymère	Poly-indole ou dimère de scatole
Sel	LiClO <sub>4</sub>

#### Electrodes encrassées



#### Electrodes nettoyées par courant pulsé

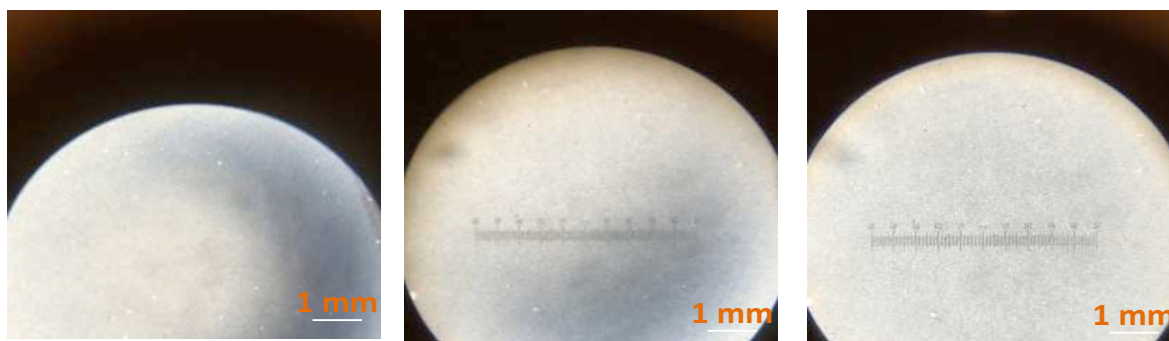


Figure III. 13: Images obtenues par imagerie optique (agrandissement  $\times 10$ ) des électrodes Pt NPs/BDD, Ir NpS/BDD et PtIr NPs/BDD encrassées avant et après activation par impulsions de courant à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$

L'encrassement a été obtenu par le dépôt d'une goutte de ces solutions sur les électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD. Les électrodes ont été exposées par la suite à l'air ambiant pendant 4 mois, sans rinçage de la goutte. Les électrodes encrassées ont été observées par microscopie optique (agrandissement  $\times 10$ ) cela a permis d'observer des dépôts à la surface des électrodes (figure III.13).

Les trois électrodes encrassées par les trois types de solutions ont par la suite subi une activation par impulsions de courant sous les mêmes conditions qu'énoncées précédemment. Tout d'abord, il est possible d'observer sur la figure III.14 que la totalité de la surface des électrodes a été nettoyée. Ensuite, la figure III.14 présente les trois réponses caractéristiques obtenues lors de l'application des 10 premières impulsions sur les trois électrodes et quel qu'ait été le type d'encrassement effectué, ici s'agissant des 3 composés pesticides, polymères, et sel.

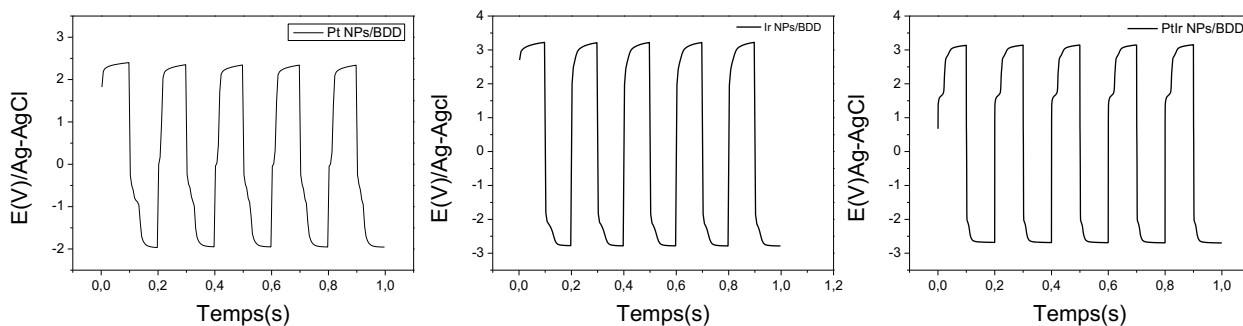


Figure III. 14: Réponses obtenues par application d'impulsions de courant aux électrodes BDD modifiées par des NPs NPs de Pt, d'Ir et de PtIr à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$

Les trois réponses obtenues présentent la forme caractéristique d'électrodes activées. En effet, ni l'encrassement, ni l'exposition à l'air ne semblent détériorer les électrodes. Des mesures par voltammétrie cyclique ont été par ailleurs effectuées permettant de vérifier si un changement est observable au niveau de la fenêtre de potentiel et du  $\Delta E_{p_{\max}}$ . Après activation, ces deux valeurs pour l'ensemble des électrodes semblent invariables.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons optimisé les conditions d'activation des NPs à la surface des électrodes BDD par anodisation. Ainsi nous avons pu démontrer qu'une activation par impulsions de courant s'avère plus efficace pour l'obtention d'une oxydation rapide et stable. Par ailleurs, les électrodes modifiées ont été caractérisées par CV permettant de mettre en évidence l'évolution de la fenêtre de potentiel des électrodes et leur courant capacitif en fonction de la nature métallique des NPs déposées. Ainsi, les fenêtres de potentiel des électrodes augmentent dans l'ordre suivant BDD/NPs Pt < BDD/NPs Ir/Pt < BDD/NPs Ir < BDD nue et ceux du courant capacitif des électrodes décroissent selon l'ordre suivant BDD/NPs Ir/Pt > BDD/NPs Pt > BDD/NPs Ir > BDD nue. D'autre part, cette caractérisation nous a permis de définir le régime de diffusion de chaque électrode dans un intervalle de temps de 0.01 à 1 V. Toutes les électrodes ont présenté un régime de diffusion linéaire. Cependant, les électrodes testées Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD, BDD nue ne présentent pas la même réactivité par rapport au couple redox testé. Enfin, les électrodes ont montré une excellente stabilité de par l'adhérence des nanoparticules à la surface du BDD et par la stabilité de leur réponse au cours du temps.

## V. References

1. Kötzt, R., Neff, H. & Stucki, S. Anodic Iridium Oxide Films. *J. Electrochem. Chem.* **131**, 72–77 (1984).
2. L. M., S., W. C., D.-S., Beni, G. & Shay, and J. L. Improved Electrochromic Behavior of Reactively Sputtered Iridium Oxide Films. *J. Electrochem society* **128**, 1339–1342 (1981).
3. Terashima, C., Rao, T. N., Sarada, B. V, Spataru, N. & Fujishima, A. Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor applications. *J. Electroanal. Chem.* **544**, 65–74 (2003).
4. Casella, I. G., Contursi, M. & Toniolo, R. Anodic electrodeposition of iridium oxide particles on glassy carbon surfaces and their electrochemical/SEM/XPS characterization. *J. Electroanal. Chem.* **736**, 147–152 (2015).
5. Slavcheva, E., Radev, I., Bliznakov, S., Topalov, G., Andreev, P. & Budevski, E. Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via {PEM} electrolysis. *Electrochim. Acta* **52**, 3889–3894 (2007).
6. Wipf, D. O., Ge, F., Spaine, T. W. & Baur, J. E. Microscopic Measurement of pH with Iridium Oxide Microelectrodes. *Anal. Chem.* **72**, 4921–4927 (2000).
7. Yao, W., Yang, J., Wang, J. & Nuli, Y. Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell. *Electrochem. commun.* **9**, 1029–1034 (2007).
8. Kreider, K. G., Tarlov, M. J. & Cline, J. P. Sputtered thin-film pH electrodes of platinum, palladium, ruthenium, and iridium oxides. *Sensors Actuators B Chem.* **28**, 167–172 (1995).
9. Kotz, R., Neff, H. & Stucki, S. Anodic Iridium Oxide Films. *J. Electrochem. Chem.* **131**, 72–77 (1984).
10. Salimi, A., Hyde, M. E., Banks, C. E. & Compton, R. G. Boron doped diamond electrode modified with iridium oxide for amperometric detection of ultra trace amounts of arsenic(iii). *Analyst* **129**, 9–14 (2004).
11. Wipf, D. O., Ge, F., Spaine, T. W. & Baur, J. E. Microscopic Measurement of pH with Iridium Oxide Microelectrodes. *Anal. Chem.* **72**, 4921–4927 (2000).
12. Melorose, J., Perroy, R. & Careas, S. analyse théorique de la méthode potentiodynamique a variation lineaire de tension. Application à l'ionisation de l'hydrogène sur le platine. *Electrochim. Acta* **15**, 1783–1796 (1970).
13. Lingane, J. J. Chronopotentiometric study of oxygen reduction at a platinum wire cathode.

- J. Electroanal. Chem.* **2**, 296–309 (1961).
14. Vanhove, E. Electrodes en diamant B-NCD: Optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée. *thèse* (2010).
  15. Jin, Z., Chen, Z., Li, Q., Xi, C. & Zheng, X. On the conditions and mechanism of PtO<sub>2</sub> formation in the photoinduced conversion of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **81**, 177–182 (1994).
  16. Fujishima, Akira, Y. Einaga, T. Narasinga Rao, D. A. T. *Diamond electrochemistry*. (Elsevier, 2005).
  17. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and applications*. (2001). doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.117
  18. Sahin, O., Kivrak, H., Karaman, M. & Atbas, D. The Effect of Iridium Addition to Platinum on the Alcohol Electrooxidation Activity. *Am. J. Mater. Sci. Eng.* **3**, 15–20 (2015).
  19. Mukerjee, S., Srinivasan, S. & Appleby, A. J. Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* **38**, 1661–1669 (1993).
  20. Nie, R., Wang, J., Wang, L., Qin, Y., Chen, P. & Hou, Z. Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes. *Carbon N. Y.* **50**, 586–596 (2012).
  21. You, T., Niwa, O., Tomita, M., Hirono, S., Microsystem, N. T. T., Laboratories, I. & Afty, N. T. T. Characterization of Platinum Nanoparticle-Embedded Carbon Film Electrode and Its Detection of Hydrogen Peroxide tylocholine ( ACh ) and choline ( Ch ) that employs a graphite-. **75**, 2080–2085 (2015).
  22. Mehalaine, L., Leger, J. M. & Lamy, C. Activite des electrodes de platine electrodepose via-a-vis de l'oxydation electrocatalytique du methanol en milieu basique. *Electrochim. Acta* **36**, 519–527 (1991).
  23. G. RUBEL, M. G. *Etude de l'oxydation du plaETUDE DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU PLATINE, DU NICKEL, DU MOLYBDENE ET DU TUNGSTENE DANS L'EUTECTIQUE FONDU ZnCb.-KCl.* (1975).
  24. Kiran, R., Scorsone, E., Mailley, P. & Bergonzo, P. Quasi-Real Time Quantification of Uric Acid in Urine Using Boron Doped Diamond Microelectrode with in Situ Cleaning. *Anal. Chem.* **84**, 10207–10213 (2012).
  25. Kiran, R., Scorsone, E., de Sanoit, J., Arnault, J.-C., Mailley, P. & Bergonzo, P. Boron Doped Diamond Electrodes for Direct Measurement in Biological Fluids: An In Situ

- Regeneration Approach. *J. Electrochem. Soc.* **160**, H67–H73 (2013).
26. Rismetov, B., Ivandini, T. A., Saepudin, E. & Einaga, Y. Electrochemical detection of hydrogen peroxide at platinum-modified diamond electrodes for an application in melamine strip tests. *Diam. Relat. Mater.* **48**, 88–95 (2014).
  27. Belding, S. R., Campbell, F. W., Dickinson, E. J. F. & Compton, R. G. Nanoparticle-modified electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11208–21 (2010).
  28. Hoffmann, R., Kriele, A., Obloh, H., Hees, J., Wolfer, M., Smirnov, W., Yang, N. & Nebel, C. E. Electrochemical hydrogen termination of boron-doped diamond. *Appl. Phys. Lett.* **97**, - (2010).
  29. Shalini, J., Sankaran, K. J., Dong, C.-L., Lee, C.-Y., Tai, N.-H. & Lin, I.-N. In situ detection of dopamine using nitrogen incorporated diamond nanowire electrode. *Nanoscale* **5**, 1159 (2013).
  30. Bongrain, A. Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour applications de transduction. *thèse* (2011).
  31. Angelinetta, C., Trasatti, S., Atanososka, L. D. & Atanasoski, R. T. Surface properties of RuO<sub>2</sub> + IrO<sub>2</sub> mixed oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **214**, 535–546 (1986).
  32. Peuckert, M. {XPS} investigation of surface oxidation layers on a platinum electrode in alkaline solution. *Electrochim. Acta* **29**, 1315–1320 (1984).
  33. Xue, J., Huang, Y.-J. & Schwarz, J. A. Interaction between iridium and platinum precursors in the preparation of iridium—platinum catalysts. *Appl. Catal.* **42**, 61–76 (1988).
  34. Radev, I., Topalov, G., Lefterova, E., Ganske, G., Schnakenberg, U., Tsoitridis, G. & Slavcheva, E. Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films for {PEMFC} cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 7730–7735 (2012).
  35. Ioroi, T., & Yasuda, K. Platinum-Iridium Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1917 (2005).
  36. Nebel, C. E., Rezek, B., Shin, D., Uetsuka, H. & Yang, N. Diamond for bio-sensor applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 6443–6466 (2007).



## **Chapitre 4 : Détection électrochimique de produits d'intérêts par électrodes uniques et réseaux d'électrodes**

Dans ce chapitre, il s'agira d'exploiter les avantages des électrodes en BDD et des réseaux d'électrodes développées aux chapitres précédents pour la détection de plusieurs produits d'intérêt ne pouvant être détectés électrochimiquement par des systèmes plus conventionnels. Dans une première partie, nous nous intéresserons à un cas d'école très étudié dans la littérature et notamment celui de la détection de l'indole et du scatole. Ces contaminants mal-odorants pouvant être présents dans des produits alimentaires ont suscité beaucoup d'intérêt dans la littérature, et leur possible détection électrochimique a été documentée plusieurs fois. Néanmoins, ces composés tendent à polymériser et nous verrons à quel point l'activation des électrodes est déterminante. A partir de ce cas d'école, on s'appliquera alors à utiliser les électrodes fonctionnalisées avec les nanoparticules telles que présentées au chapitre précédent, afin d'ouvrir la voie à une détection par électrodes multiples. La démonstration de ce système multi-électrode ouvrira la voie au design et à la fabrication d'un système permettant une détection multivoies, système qui sera appliqué à la détection d'autres composés d'intérêts, et notamment du peroxyde d'hydrogène, d'une part, et de contaminants pesticides potentiels dans l'eau de réseau, d'autre part, notamment le paraoxon et l'imidaclopride.

## I. Détection de l'indole et du 3-méthylindole (scatole)

### 1. Intérêt

Les indoles sont des molécules organiques aromatiques qui entrent en jeu dans divers processus biologiques<sup>1-3</sup>. Par exemple, l'indole-3-acétique joue un rôle crucial dans la régulation de la germination des plantes et dans la croissance et la division cellulaire<sup>4</sup>. Ces dernières années, une attention particulière s'est portée sur la détection d'indoles. Cette famille de molécules et plus précisément l'indole et le 3-méthylindole (aussi appelé scatole dans le langage courant) peuvent être présents dans quelques aliments, tels que par exemple la viande de porc mâle non-castré, ou encore la chair de crevette en décomposition. Ces espèces sont responsables d'une forte odeur désagréable pour les consommateurs et leur toxicité à forte dose est suspectée<sup>5,6</sup>. Ces deux molécules résultent d'une dégradation systématique du tryptophane par la flore bactérienne de l'intestin du porc. Dans le cas des crevettes, elles ne sont détectées qu'en cas de décomposition de leur chair sous l'action de bactéries comme les *Vibrios*, les *Pseudomonas* ou encore les *Shawenella*<sup>7</sup>.

Cette présence de composés indoliques dans certains produits alimentaires devient une réelle préoccupation pour l'industrie alimentaire<sup>5</sup>. De nos jours, les moyens utilisés par l'agro-industrie pour détecter ces molécules dans la viande de porc et d'autres produits restent notablement rudimentaires. Par exemple, la détection de l'odeur de verrat dans la viande de porc s'effectue par un opérateur qui doit chauffer la viande de porc fraîchement abattu et sentir si cette dernière présente l'odeur caractéristique de l'indole ou du scatole. Or, outre la disparité entre les individus de leur sensibilité à ces odeurs, les récepteurs olfactifs mis en œuvre sont rapidement saturés par ces molécules après un nombre important de tests successifs<sup>8</sup>. La capacité des membres d'un panel à détecter l'odeur de verrat dépend beaucoup de l'intensité des odeurs et de leur niveau de formation à sa reconnaissance<sup>2,8</sup>. Par conséquent, et pour pallier à la seule intervention humaine dans la détection de cette odeur de verrat, plusieurs méthodes ont été envisagées, et notamment la chromatographie en phase gazeuse conjuguée à la spectroscopie de masse, la chromatographie en phase liquide et la colorimétrie<sup>7</sup>. Néanmoins, ces méthodes sont difficiles à mettre en place à une échelle industrielle car elles demandent un temps d'analyse assez long et des opérateurs spécialisés présents dans les abattoirs. À notre connaissance, la seule méthode industrielle utilisée pour

détecter les composés indoliques est la méthode colorimétrique développée par Mortensen en 1983. Elle permet de mettre en évidence la contamination de la viande par des molécules indoliques, mais aucune précision n'est donnée ni sur la nature exacte du composé ni sur sa concentration<sup>9</sup>. Par ailleurs, cette méthode mesure les indoles totaux mais ne permet pas une bonne discrimination, par exemple, entre l'indole et le 3-méthylindole, alors que dans le cas de la viande de porc, c'est particulièrement le 3-méthylindole qu'il est intéressant de détecter alors que l'indole moins odorant peut être perçu comme un interférent potentiel.

Ainsi dans mon étude, il s'agit d'analyser la possibilité de détecter électrochimiquement les deux composés indole et 3-méthylindole grâce à un système multivoies d'électrodes en BDD. Une telle approche offrirait une détection rapide et des niveaux de sensibilité élevés. Elle permettrait à long terme le contrôle rapide pour les industriels de la chaîne alimentaire de la viande de porc ou de la décomposition de la chair de crevette. La détection électrochimique de l'indole et du scatole a déjà été proposée par plusieurs équipes<sup>10,11</sup>. Cependant, cette méthode est limitée par l'encrassement des électrodes par des composés. L'indole et le scatole ont tendance à se polymériser à la surface des électrodes ce qui provoque une perte de la réactivité de ces dernières.

Dans un premier temps, l'objectif est de comprendre le phénomène qui induit l'encrassement des électrodes par les composés indoliques afin de le résoudre. Deuxièmement, la détection de l'indole et du scatole par des électrodes BDD sera appliquée à du gras de porc contaminé. Enfin, dans le but d'améliorer la sélectivité du système, il s'agira de procéder à la détection de ces deux composés par le réseau d'électrodes BDD modifiées.

## **2. Détection de l'indole et du 3-méthylindole (scatole) par électrode BDD dans un milieu non complexe**

L'étude débutera par la détection de l'indole et du 3-méthylindole séparément puis simultanément dans un milieu simple. Cette démarche a pour but d'identifier le comportement des électrodes BDD et leurs performances quant à la détection de ces composés.

*a. Conditions opératoires*

Les mesures électrochimiques ont été effectuées au moyen d'un potentiostat Autolab PGSTAT 302, avec une configuration standard à trois électrodes comportant une électrode de travail avec une surface de 1 cm<sup>2</sup>, une contre électrode (grille de platine) et une électrode de référence Ag –AgCl (3 M de KCl). Les tests ont été réalisés tout d'abord par voltammétrie cyclique (CV) puis voltammétrie à vague carrée (SWV). L'indole ou le 3-méthylindol ont été ajoutés progressivement dans un milieu d'analyse contenant du LiClO<sub>4</sub> 0,3 M dont le pH a été ajusté à 7. Les concentrations ont été variées de 10 à 500 μM pour les deux composés. La réactivité des électrodes est enregistrée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) avant et après leur utilisation pour la détection de l'indole et du 3-méthylindole. Cela a permis d'appréhender le niveau d'encrassement des électrodes BDD. Les mesures EIS ont également été effectuées au moyen d'un potentiostat Autolab PGSTAT 302, avec une configuration standard à trois électrodes comportant une électrode de travail d'une surface de 1 cm<sup>2</sup>, une contre électrode (grille de platine) et un fil de platine en guise de pseudo-référence. La mesure d'impédance est effectuée dans un intervalle de fréquence compris entre 30 kHz à 1 Hz. L'échantillonnage en fréquence est logarithmique et l'amplitude du signal d'excitation est de 10 mV.s<sup>-1</sup>. Les mesures EIS ont été faites dans une solution contenant un couple redox rapide [Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>] à une concentration de 10<sup>-3</sup> M et le KCl à 0.3 M en tant qu'électrolyte support<sup>12-14</sup>.

### b. Détection par voltammétrie cyclique

La caractérisation par voltammétrie cyclique a été effectuée dans une plage de potentiel comprise entre -0.5 et 1.5 V/Ag-AgCl à une vitesse de balayage de 20 mV.s<sup>-1</sup>.

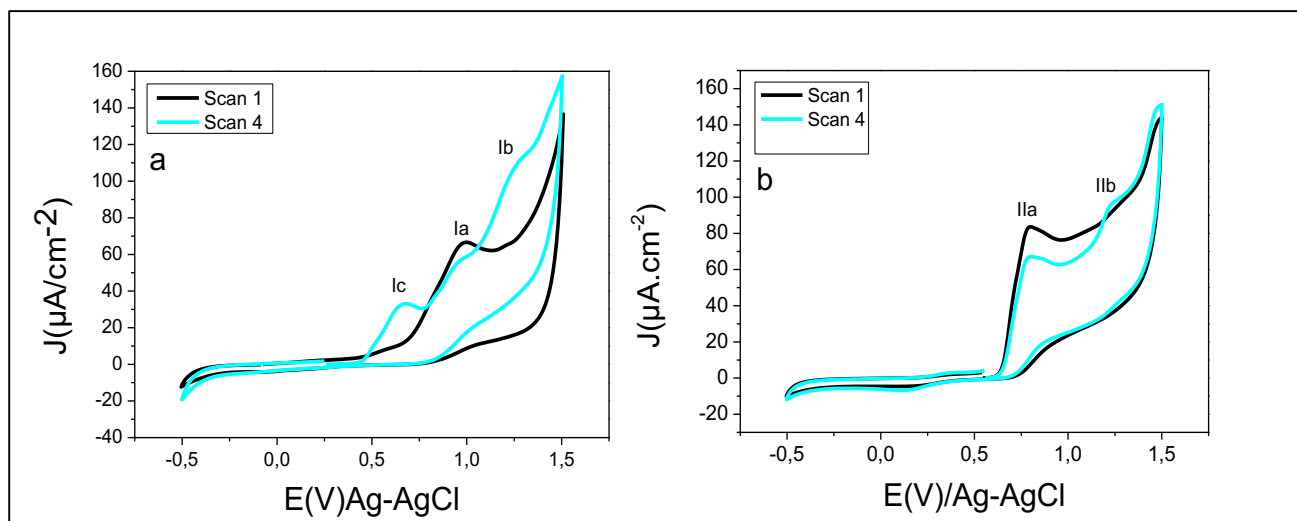


Figure IV. 1 : Caractérisation par voltammétrie cyclique d'une solution contenant (a) 500 µM d'indole dans une solution de LiClO<sub>4</sub> à pH 7 (b) 500 µM de 3-méthylindole dans une solution de LiClO<sub>4</sub> à pH 7.

Sur la figure IV. 1, (a), on observe le premier et quatrième scans enregistrés par une électrode BDD dans une solution d'indole à 500 µM au cours des différents cycles de balayage en potentiel. Entre chaque cycle, un nettoyage de l'électrode a été effectué comme décrit plus tard dans la section *d*. Sur le premier scan, il est possible de relever un pic en oxydation centré à une valeur de 0,9 V / Ag-AgCl. Cette valeur est caractéristique du pic d'oxydation de l'indole<sup>32, 33</sup>. Le quatrième scan enregistré dans la solution d'indole oxydé, montre deux pics supplémentaires : le pic I<sub>c</sub> centré à 0,6 V / Ag-AgCl, et le pic I<sub>b</sub> centré à 1,2 V / Ag-AgCl (Figure IV. 1). En supposant que ces deux pics sont le résultat de l'oxydation de l'indole, Goyal et al,<sup>15</sup> ont proposé un mécanisme réactionnel pour l'oxydation de l'indole à pH 7. Selon leurs travaux, l'oxydation de l'indole induit la formation d'un polymère indolique. La première oxydation donnerait lieu à la formation d'un dimère en position β (Figure IV. 2). Dans cette configuration, la position α reste accessible et peut réagir avec l'eau par le biais d'une attaque nucléophile de l'indole, entraînant la formation du trimère.

Les mêmes mesures ont été faites pour la détection du 3-méthylindole. Sur le premier scan sur la figure IV. 1., nous observons un pic centré à 0,75 V / Ag-AgCl. Sur le quatrième scan (Figure IV. 1, b), un nouveau pic IIb apparaît à un potentiel de 1,2 V / Ag-AgCl et est accompagné d'une diminution de la densité de courant du pic IIa. Selon R.L. Hinmam et *al*,<sup>16</sup> l'oxydation du 3-méthyl indole induit la formation d'un dimère par le couplage des carbones en position 2 de la molécule (C<sub>2</sub>-C'<sub>2</sub>). G.F. Smith et *al*,<sup>17</sup> ont démontré à travers leurs travaux de recherche que la forme du dimère la plus favorable est celle représentée dans la figure IV. 2. Ainsi, le pic IIa (Figure IV. 1, b) est probablement associé à la formation du radical libre du scatole et le pic IIb (figure IV. 1, b) pourrait alors être attribué à l'oxydation ultérieure du dimère. La densité de courant est plus faible pour le pic IIb par rapport au pic Ib obtenu par l'oxydation successive d'une solution d'indole. On peut supposer que le rendement de dimérisation du 3-méthylindole est faible, en raison de la présence du groupe méthyle en position 3.

Après dimérisation, l'électro-polymérisation du 3-méthylindole est peu probable en raison de l'état de saturation du dimère. En outre, l'absence d'un troisième pic au quatrième balayage pour le 3-méthylindole, comme observé pour l'oxydation indole, permet d'émettre une hypothèse sur l'attribution des pics d'oxydation aux différentes étapes de polymérisation de l'indole est du 3-méthylindole.

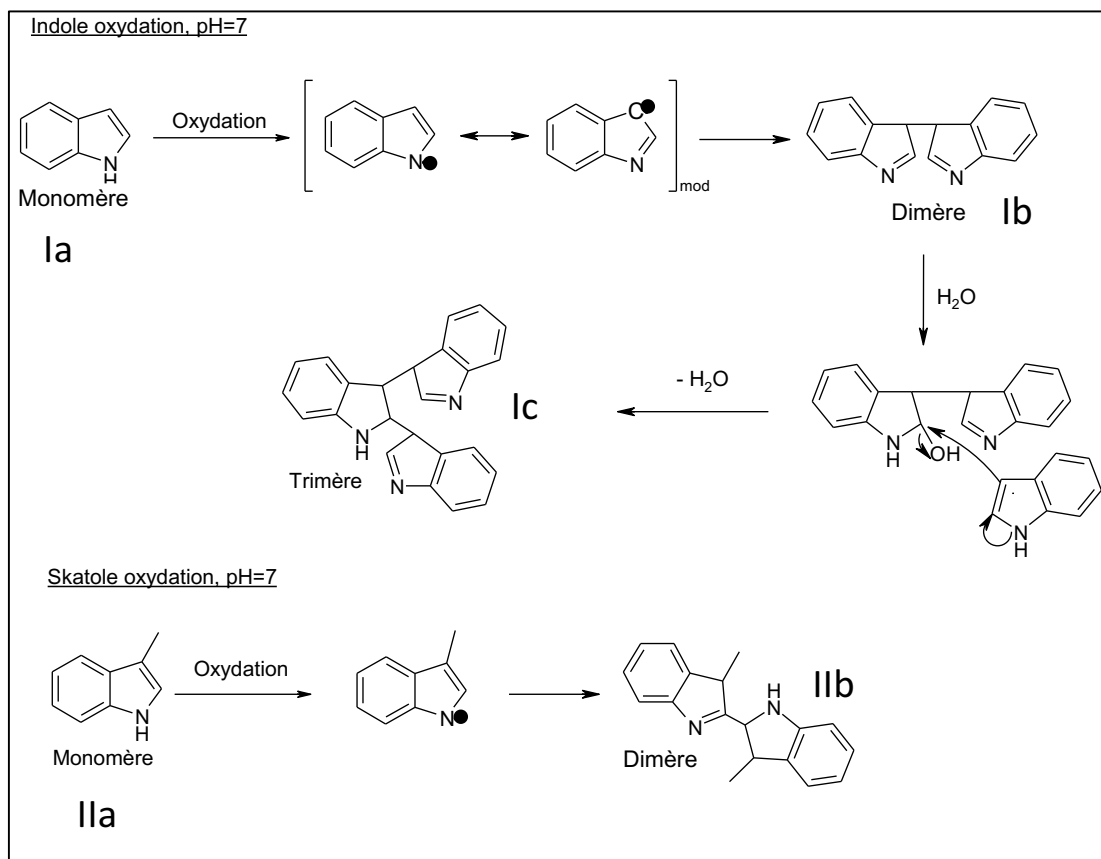


Figure IV. 2 : Proposition d'un mécanisme pour l'oxydation et la polymérisation de l'indole et du 3-méthylindole

Tout d'abord les pics Ia et Ib peuvent être attribués à la formation des radicaux de l'indole et du 3-méthylindole respectivement. Ensuite, les pics IIa et IIb sont certainement caractéristiques de l'oxydation de leurs dimères. Enfin, le pic Ic est le résultat de la détection du trimère de l'indole. Ces observations ont permis de proposer un mécanisme réactionnel pour l'oxydation de l'indole et du 3-méthylindole (Figure IV. 2).

*c. Observation de l'évolution de la réactivité de l'électrode au cours des mesures.*

Des études antérieures ont montré que la détection d'indole et du 3-méthylindole détériore les électrodes lors de mesures ampérométriques<sup>5,11,18-20</sup>. Cette perte de réactivité est le résultat d'absorption ou d'adsorption de ces composés à la surface des électrodes. Or, dans le cas des électrodes BDD, du fait de l'arrangement des atomes de carbone dans le diamant, aucune absorption des molécules dans le matériau ne peut avoir lieu<sup>12,21,21-25</sup>. Seul un encrassement surfacique (« fouling ») est envisageable. En effet, J.S. Foord et son équipe<sup>11</sup> ont observé un encrassement systématique de l'électrode BDD lors de la détection d'indole ou de 3-méthylindole à 500  $\mu\text{M}$ . L'étude vise à déterminer la concentration critique à partir de laquelle l'électrode subit cet encrassement.

On commencera par la détection de l'indole et du 3-méthylindole par une électrode BDD sans procéder à un nettoyage de cette dernière entre chaque mesure. Les tests ont été au préalable effectués à une concentration de 10  $\mu\text{M}$ . La concentration a été augmentée jusqu'à observation de la perte de signal. Afin de suivre uniquement l'éventuelle perte de signal dû à l'encrassement de l'électrode, le suivi des étapes est schématisé dans la figure IV. 3 pour chaque composé. La figure IV. 4 présente les signaux enregistrés suite à des mesures successives dans l'indole ou le 3-méthylindole aux concentrations de 50 et 250  $\mu\text{M}$ . Il apparaît que les électrodes BDD ne présentent pas d'encrassement jusqu'à une concentration de 50  $\mu\text{M}$ . A partir de cette concentration, une perte de signal progressive est observée, allant de 5 à 100 % en fonction de l'augmentation de la concentration des composés indoliques à oxyder dans le milieu. La figure IV. 4, (b et d) présente les mesures de plusieurs CV enregistrés successivement avec la même électrode BDD, dans 250  $\mu\text{M}$  d'indole ou de 3-méthylindole. Les voltampérogrammes montrent clairement l'effet de l'encrassement qui induit une diminution significative de la densité de courant lors de l'oxydation.



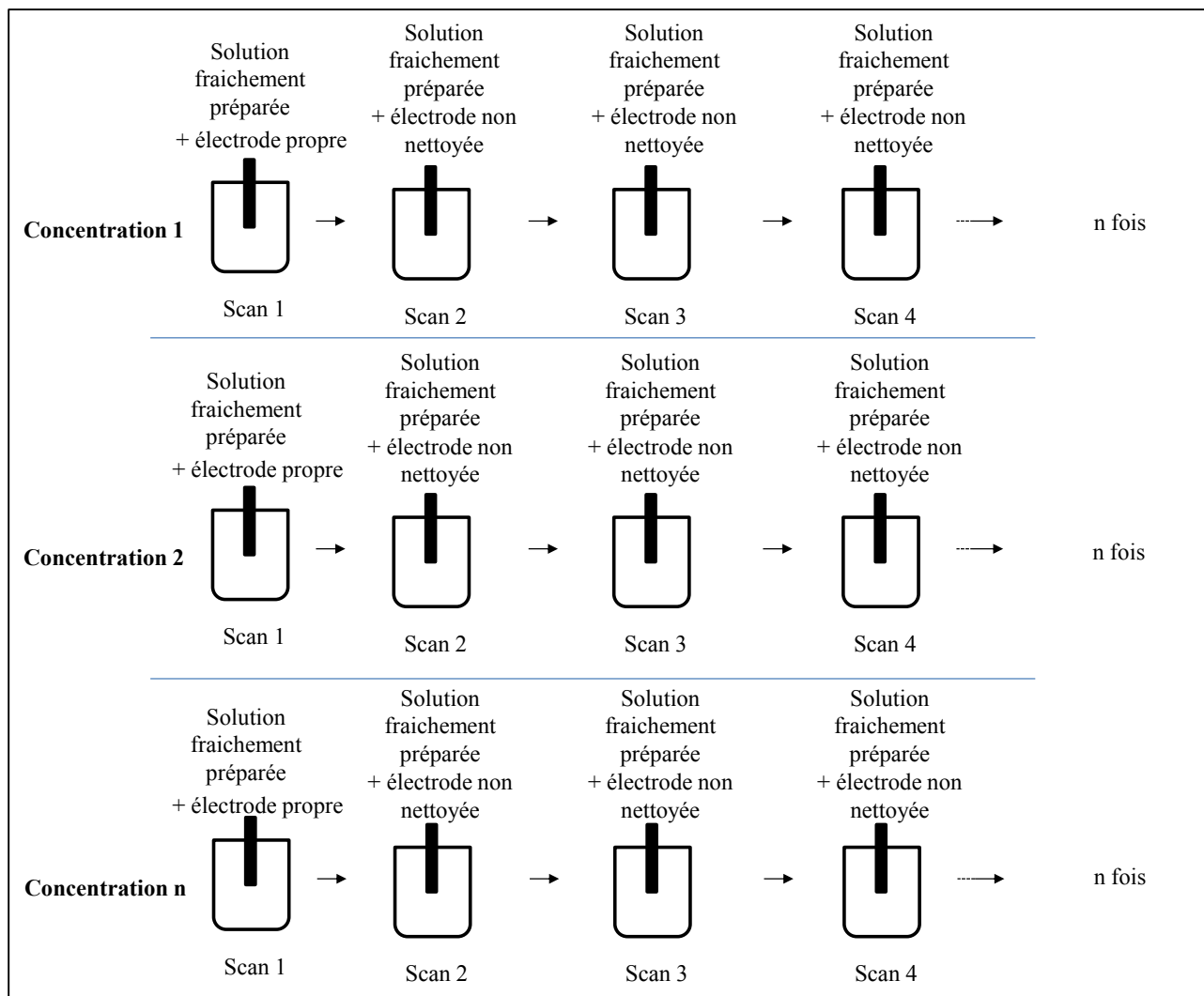


Figure IV. 3 : Mode opératoire utilisé pour le suivi de l'encrassement de l'électrode BDD à différentes concentrations pour l'indole et le 3-méthylindole

En outre, la figure IV. 5 (a) montre un tracé typique de Nyquist pour une électrode de diamant nue et fraîchement préparée (ligne continue), ainsi que pour la même électrode après 3 cycles de CV en solution contenant de l'indole à 250  $\mu\text{M}$  (ligne pointillée). Ici, le point d'intersection du demi-cercle observé avec l'axe  $Z_{RE}$  aux hautes fréquences donne la valeur de la résistance de série de la solution ( $R_s$ ), tandis que l'extrapolation du demi-cercle pour les basses fréquences donne une interception correspondante à la somme  $R_s + R_T$ , où  $R_T$  est la résistance de transfert de charge de l'électrode.

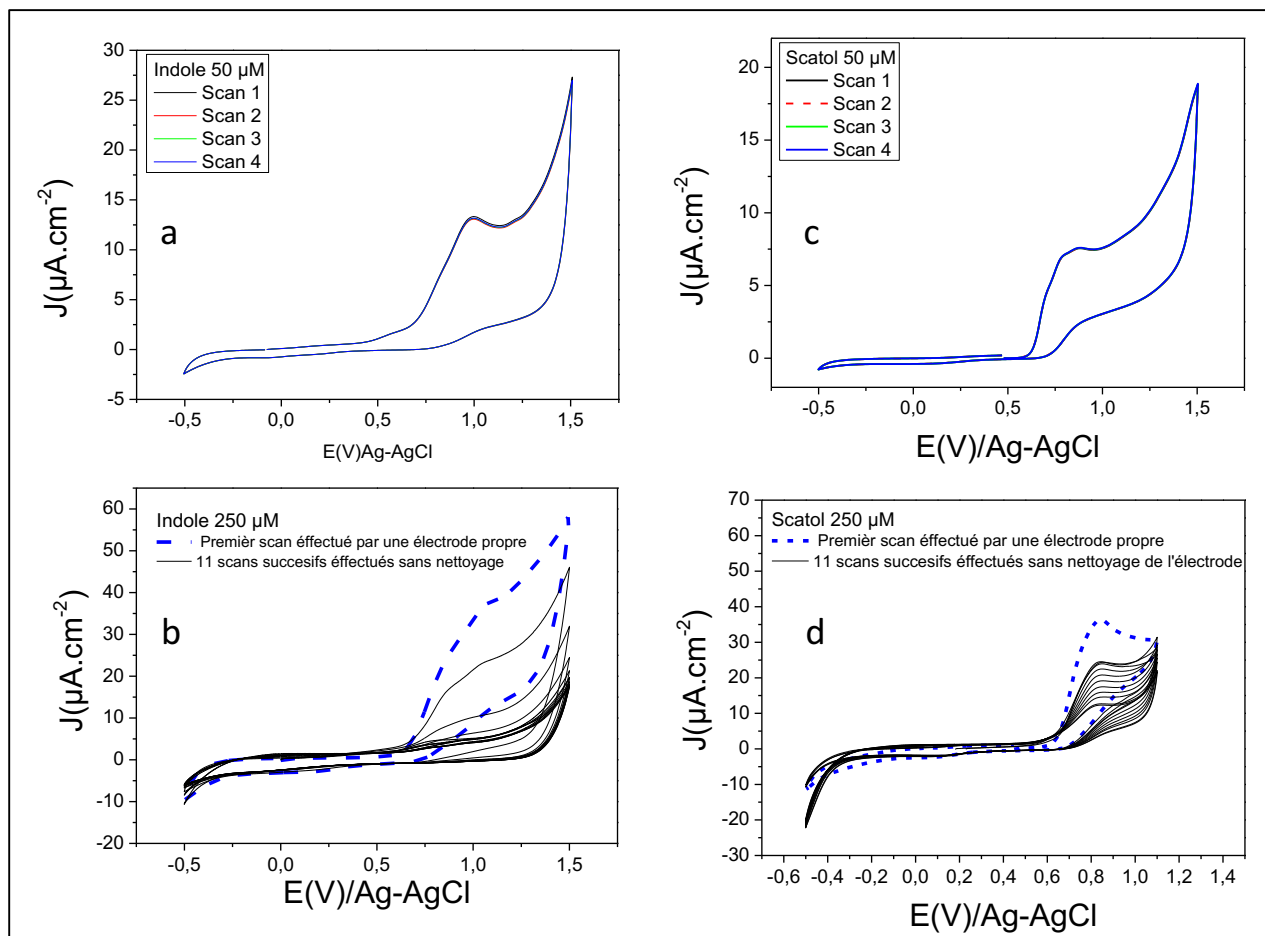


Figure IV. 4 : Scans successifs effectués par voltammétrie cyclique dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à pH 7 contenant 250  $\mu\text{M}$  de (a et b) indole (c et d) 3-méthylindole (scatole).

Sur la figure IV. 5 (a) une augmentation de la résistance  $R_T$  de transfert de l'électrode est clairement visible. Typiquement, une augmentation de 90  $\Omega$  est observée après seulement trois cycles effectués par une électrode BDD dans une solution d'indole à 250  $\mu\text{M}$ . Cela traduit une perte significative de réactivité de l'électrode. La figure IV. 5 (b) résume les valeurs de  $R_T$  relevées pour des électrodes ayant effectuées des cycles d'oxydation dans des solutions d'indole ou de 3-méthylindole. La résistance de transfert augmente de façon significative du premier cycle au 12<sup>ème</sup> cycle d'oxydation jusqu'à atteindre des valeurs de 750  $\Omega$  et 200  $\Omega$  pour respectivement l'indole et le 3-méthylindole. Ici, on note que l'augmentation de la résistance de transfert dans le cas du 3-méthylindole est plus faible que pour l'indole. Cela laisse penser qu'il encrasse beaucoup moins les électrodes en diamant.

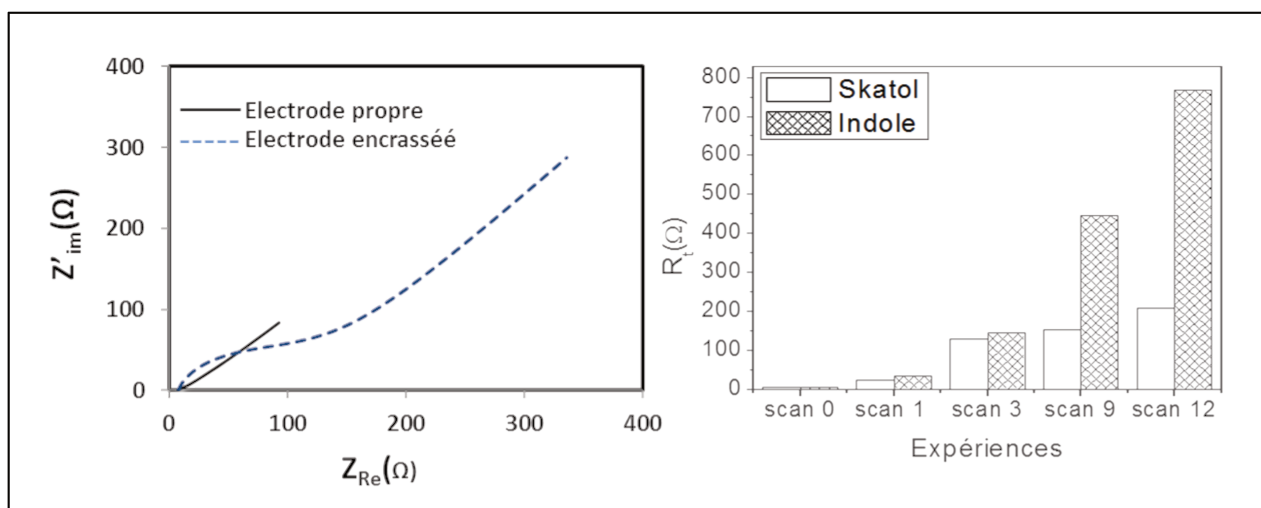


Figure IV. 5 : (a) Caractérisation EIS d'une électrode BDD avant et après encrassement (b) suivie de l'évolution de la résistance de transfert des électrodes BDD au cours des cycles de mesures dans une solution d'indole ou de scatole à 250  $\mu\text{M}$ .

Cela est cohérent avec les résultats observés sur la figure IV. 1, et notamment avec le mécanisme qui a été proposé. Ceci peut s'expliquer par le fait que des petites quantités de dimères sont produites, résultant de l'électro-oxydation du scatole alors que sa polymérisation est peu probable comme déjà mentionné. En revanche, pour l'indole, la forte augmentation de  $R_T$  (750  $\Omega$ ) reflète une perte plus élevée d'activité, résultant à la fois de l'adsorption des dimères et trimères d'indole sur sa surface. Par ailleurs, on remarque aussi que les électrodes BDD ne présentent aucun encrassement pour des concentrations inférieures ou égales à 50  $\mu\text{M}$ .

Dans le cas d'une contamination dans la viande de porc par les composés indoliques, la concentration est estimée à une valeur proche de 0.2-0.25  $\mu\text{g.g}^{-1(7)}$ , donc des valeurs bien en deçà des risques éventuels d'encrassement de l'électrode BDD. Néanmoins, dans le cas de la chair de crevette, les concentrations peuvent atteindre 300  $\text{mg.g}^{-1}$ , qui nécessiteront la mise en œuvre de procédés d'activation<sup>12,13</sup> pour permettre d'envisager un suivi en ligne de ces composés indoliques.

*d. Résolution du problème d'encrassement des électrodes par l'indole et le 3-méthylindole*

La méthode d'activation des électrodes BDD consiste à appliquer un train d'impulsions courtes cathodiques et anodiques pour nettoyer les électrodes encrassées. R. Kiran et al<sup>12</sup> ont montré que les performances de réactivation dépendent fortement de l'intensité du courant imposé, de la durée de chaque impulsion ainsi que du nombre d'impulsions de courant appliqué. D'une manière générale, plus l'intensité de courant est élevée, meilleure est l'activation. Nous avons fixé empiriquement le temps d'impulsion et l'intensité de courant à 40 ms et 50 mA.cm<sup>-2</sup>, respectivement, sur la base des observations précédentes de notre équipe, et en tenant compte du niveau élevé d'encrassement produit par les composés indoliques. Une fois ces paramètres fixés, une série d'expériences a été réalisée afin d'évaluer les conditions optimales de réactivation des électrodes BDD. Le tableau IV. 1 regroupe les conditions imposées aux électrodes BDD pour des tests de réactivation.

Tableau IV. 1: Conditions imposées aux électrodes BDD pour des tests de réactivation

<b>Electrode BDD</b>	<b>Activation 1 dans le milieu analytique</b>	<b>Activation 2 dans le milieu analytique</b>	<b>Activation 3 dans le milieu analytique</b>	<b>Activation 4 dans du LiClO<sub>4</sub></b>
<b>Encrassé par l'indole</b>	20 pulses de + 50 $\mu$ A.cm	20 pulses de - 50 $\mu$ A.cm	20 pulses de +/- 50 $\mu$ A.cm	20 pulses de +/- 50 $\mu$ A.cm
<b>Encrassé par le scatole</b>	20 pulses de + 50 $\mu$ A.cm	20 pulses de - 50 $\mu$ A.cm	20 pulses de +/- 50 $\mu$ A.cm	20 pulses de +/- 50 $\mu$ A.cm

En premier lieu, j'ai tenté de réactiver les électrodes encrassées directement dans le milieu. Les électrodes ont été préalablement encrassées en effectuant 12 cycles de -0,5 à 1,5 V / Ag-AgCl dans des solutions contenant 250  $\mu$ M d'indole ou de 3-méthylindole. La réactivation est effectuée suivant les différents scénarios du tableau IV.1. Les densités de courant mesurées pour les pics principaux d'oxydation pour l'indole à 0,9 V / Ag-AgCl et le 3-méthylindole à 0,75 V / Ag-AgCl, après les différents processus de réactivation, sont regroupés dans le graphique de la figure IV. 6 (a).

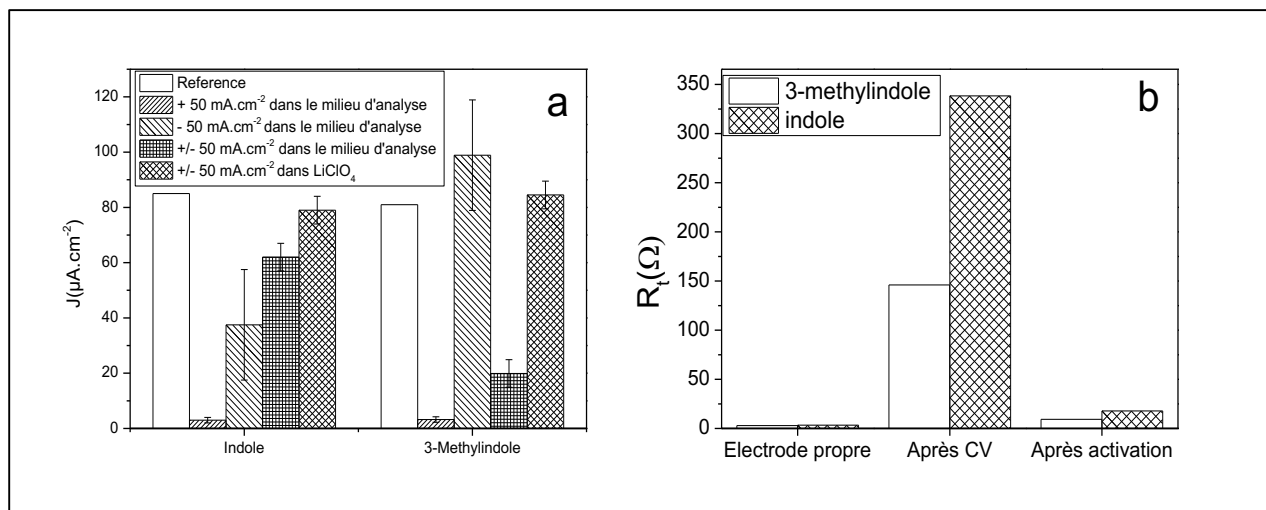


Figure IV. 6 : (a) Densités de courant relevées pour la détection d'indole et de 3-méthylindole à 500  $\mu\text{M}$  après l'application des scénarios d'activation par courant pulsé. (b) Caractérisation de la  $R_t$  par EIS dans une solution équimolaire de potassium ferricyanide et potassium hexacyanoferrate (i) pour une électrode neuve (ii) une électrode encrassée après 3 scans dans une solution d'indole ou de 3-méthylindole (iii) après activation dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  par 10 courants pulsés en anodique et cathodique à  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Pour les électrodes propres, les densités de courant pour les deux composés indoliques ont été enregistrées à une valeur moyenne de  $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les résultats de réactivation montrent que pour l'indole et le 3-méthylindole, la réactivation anodique seule est inefficace dans le milieu analytique (Figure IV. 6, a). Dans le cas de réactivation par impulsion de courant anodique, ce résultat est cohérent. En effet, les impulsions anodiques induisent l'oxydation de l'indole et du 3-méthylindole, qui produisent des dimères et des trimères, respectivement. Ces composés sont formés à la surface des électrodes et empêchent sa réactivation. La réaction de polymérisation des composés indoliques vient sans doute en concurrence avec la formation d'espèces réactives produites à la surface de l'électrode qui oxydent une partie des composés indoliques en  $\text{CO}_2$ . En revanche, la réactivation cathodique est très efficace dans le nettoyage de l'électrode encrassée par le 3-méthylindole. Dans ce cas, on observe que la valeur moyenne de la densité de courant est plus élevée que celle relevée pour une électrode propre. Kiran et *al.*<sup>12</sup> ont suggéré que lors d'une activation par impulsions de courant cathodique, des radicaux de  $\text{OH}^*$  sont produits par la réduction du solvant. Ces radicaux joueraient un rôle essentiel dans le processus d'activation. La production de ces radicaux associés à la non-production de composés indoliques par réduction peut expliquer l'efficacité de la réactivation cathodique. Il semblerait qu'une activation en courant cathodique abaisse le taux de liaisons carbone-oxygène à la surface d'une électrode BDD par l'introduction d'hydrogène<sup>14</sup>. Ce

phénomène a pour effet la variation de la réactivité de l'électrode BDD. La réactivation cathodique n'est cependant pas efficace pour l'indole. En effet, suite à l'application d'impulsions de courant cathodique dans le milieu d'analyse, on observe un recouvrement du signal inférieur à 50% (Figure IV. 6, a). Cela peut résulter du fait que la contamination de l'électrode par l'indole est plus importante, du fait de la formation d'un trimère à sa surface. L'activation en courant pulsé anodique et cathodique reste aussi partiellement inefficace, ce qui reste cohérent avec les observations faites ci-dessus.

Contrairement aux travaux effectués par R. Kiran et al<sup>13,12</sup> aucune activation en milieu analytique ne semble donc envisageable dans le cas de l'indole et du 3-méthylindole. Par conséquent, l'activation des électrodes a été envisagée dans une solution contenant simplement du LiClO<sub>4</sub> faisant office de sel de fond (Figure IV. 6 a et b), en commençant tout d'abord, par une activation par courant pulsé anodique dans le LiClO<sub>4</sub>. Le résultat obtenu n'était pas satisfaisant et a été jugé infructueux. L'activation par l'application de courant anodique introduit des sites à la surface de l'électrode ayant pour effet une réduction drastique de sa réactivité<sup>26,27</sup>. Nous avons ensuite testé une activation dans le LiClO<sub>4</sub> par l'application d'impulsions de courant en anodique et cathodique. Cette activation a permis une récupération du signal d'un niveau atteignant 98 % du signal initial. On peut observer d'une part sur la figure IV. 6 (a) que la densité du courant après application d'impulsions de courant en anodique et cathodique lors de la détection de l'indole et du 3-méthylindole est quasiment égale à celle obtenue par une électrode propre. Aussi, la caractérisation par EIS sur la figure IV. 6 (b) montre l'évolution de la résistance de transfert de l'électrode mesurée avant et après la réactivation en utilisant le protocole d'activation dans une solution LiClO<sub>4</sub>. Les résultats montrent qu'après une augmentation importante de la R<sub>T</sub> traduisant l'encrassement des électrodes, typiquement de 10 Ω à 150 Ω pour le 3-méthyleindole et 340 Ω pour l'indole, les valeurs R<sub>T</sub> diminuent à des valeurs inférieures à 25 Ω après la réactivation.

*e. Détection directe de l'indole et du 3-méthylindole par voltammétrie à vagues carrées*

L'indole et le 3-méthylindole présentent des pic de potentiels en oxydation assez proches l'un de l'autre, et respectivement à 0,9 et 0,75 V / Ag-AgCl. Ainsi, afin d'accéder à une détection plus fine de ces deux analytes, l'étude a porté sur la mesure en voltammétrie à vagues carrées (SWV – pour Square Wave Voltammetry) dans des solutions aqueuses d'indole et de 3-méthylindole.

- Définition des paramètres pour la SWV

Dans un premier temps on a détecté l'indole à 100  $\mu\text{M}$  par SWV en variant la fréquence de l'impulsion de potentiel et son amplitude dans un intervalle de potentiels compris entre 0 et 1,1 V. La figure IV. 7, montre les signaux obtenus à différentes fréquences.

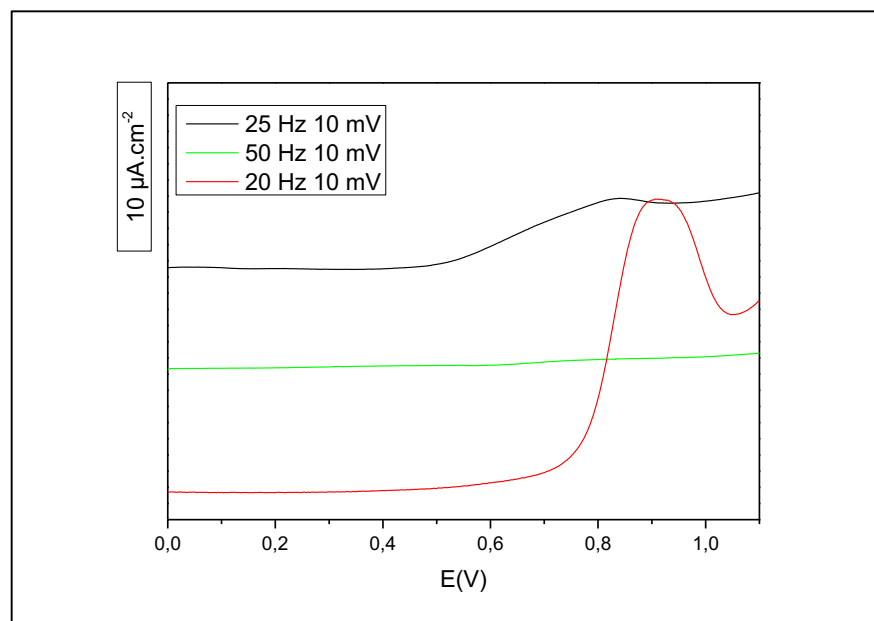


Figure IV. 7 : Voltammogrammes obtenus par détection en SWV d'indole à  $\mu\text{M}$  dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  en variant la fréquence de l'impulsion de potentiel et son amplitude

La fréquence optimale pour la mesure de l'indole permettant d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus par CV est de 20 Hz, pour une amplitude de 10 mV. Ces paramètres seront utilisés pour la suite de l'étude.

- Détection de l'indole et du 3-méthylindole

La détection de l'indole et du 3-méthylindole a été effectuée dans une gamme de concentrations allant de 10  $\mu\text{M}$  à 500  $\mu\text{M}$ . La même électrode BDD a été utilisée pour effectuer l'ensemble des mesures et a été activée dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  entre chaque mesure. Tous les enregistrements ont été réalisés avec des solutions fraîchement préparées pour éviter tout risque d'interférence résultant d'une éventuelle oxydation de l'indole ou du 3-méthylindole.

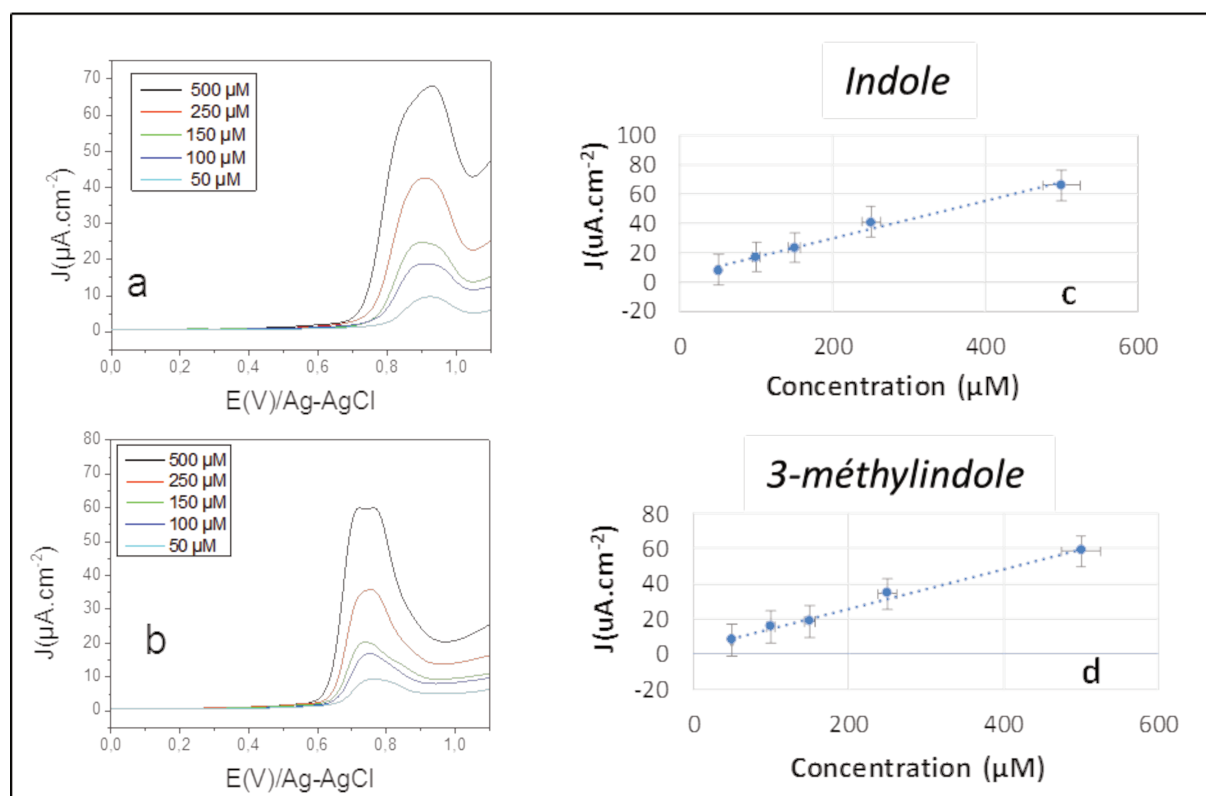


Figure IV. 8 (a) Caractérisation par SWV de l'indole dans une gamme de concentrations comprise entre 50 et 500  $\mu\text{M}$  dans une solution contenant du  $\text{LiClO}_4$  à 0.3 M. (b) Caractérisation par SWV du 3-méthylindole dans une gamme de concentrations comprise entre 50 et 500  $\mu\text{M}$  dans une solution contenant du  $\text{LiClO}_4$  à 0.3 M. (c) Variation de la densité de courant en fonction de la concentration pour l'indole. (d) Variation de la densité de courant en fonction de la concentration pour le scatole.

La figure IV. 8 (a et b) montre l'évolution de l'intensité de courant en fonction du potentiel lors de la détection de l'indole et du 3-méthylindole pour des concentrations allant de 50 à 500  $\mu\text{M}$ . L'analyse par SWV révèle un pic d'oxydation pour indole autour de 0,9 V / Ag-AgCl (Figure IV.



8, a) qui est susceptible de correspondre au pic Ia observé précédemment dans l'étude de CV. Dans le cas du 3-méthylindole, le pic d'oxydation est centré à 0,75 V/Ag-AgCl (Figure IV. 8, b). Ce pic se divise en deux pics distincts à une concentration de 500  $\mu\text{M}$ . A ces valeurs, nous pensons qu'il est possible d'observer le pic d'oxydation du dimère. Le premier pic correspondrait donc à l'oxydation du 3-méthylindole et le deuxième à celui de son dimère.

A partir des voltammogrammes obtenus, on trace les courbes de calibration après soustraction des lignes de bases. La variation de la densité de courant en fonction de la concentration pour l'indole et le 3-méthylindole est représentée sur la figure IV. 8. Les courbes de tendances traduisent une relation linéaire entre l'intensité de courant obtenue par oxydation de l'indole et du 3-méthylindole et leur concentration dans une gamme de concentrations comprises entre 10 et 500  $\mu\text{M}$ . Les équations sont exprimées sous la forme de  $\Delta j (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}) = 0.1272c + 4.4004$  ( $R^2 = 0.983$ ) pour l'indole et  $\Delta j (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}) = 0.1123c + 3.2776$  ( $R^2 = 0.992$ ) pour le 3-méthylindole. En outre, les limites de détection (LDD) sont de  $3 \times 10^{-2} \mu\text{M}$  pour l'indole et de  $5 \times 10^{-2} \mu\text{M}$  pour le 3-méthylindole ( $S/N = 3$ ).

Comme mentionné précédemment, l'indole et le 3-méthylindole sont des molécules qui coexistent dans les aliments contaminés tels que la viande de porc. Ainsi, il est à envisager de pouvoir étudier leur détection simultanée afin d'être davantage représentatif d'échantillons réels complexes.

#### *f. Détection simultanée de l'indole et du 3-méthylindole par voltammétrie à vagues carrées*

Afin de mesurer simultanément l'indole et le 3-méthylindole dans le même milieu, nous avons effectué des mélanges de ces composées à des concentrations équivalentes, puis des mélanges avec un rapport de concentration différent de 1. La ligne de base a été soustraite aux signaux enregistrés.

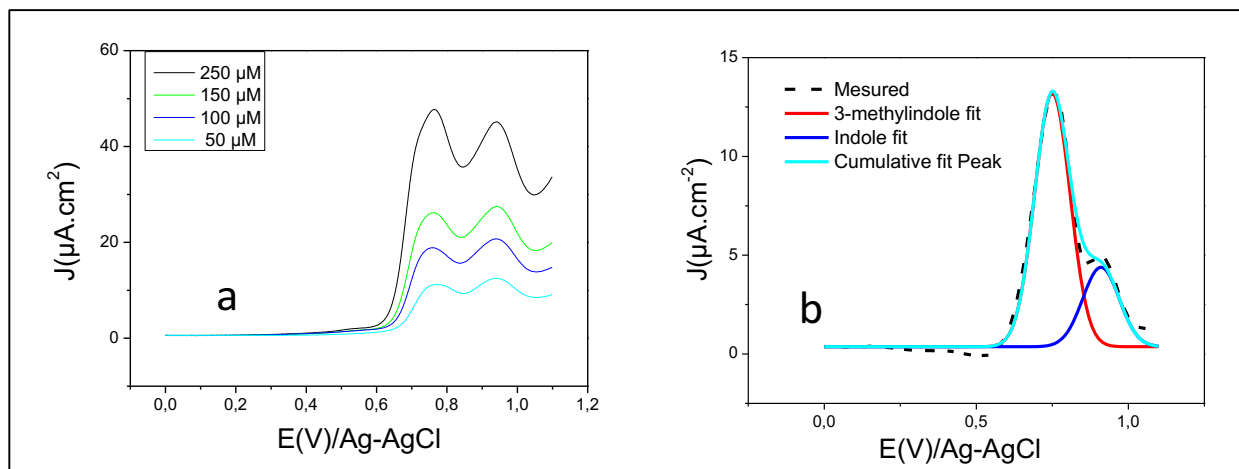


Figure IV. 9 : (a) Caractérisation simultanée par SWV d'une solution équimolaire d'indole et de 3-méthylindole dans une gamme de concentrations comprises de 50 à 250  $\mu\text{M}$  (b) Déconvolution du spectre obtenu suite à la caractérisation par SWV d'un mélange d'indole et de 3-méthylindole à des concentrations de 10 et 50  $\mu\text{M}$  respectivement.

La figure IV. 9 (a) représente les signaux enregistrés pour la détection simultanée de l'indole et du 3-méthylindole à des concentrations comprises entre 10 et 250  $\mu\text{M}$ . On observe les deux pics caractéristiques de l'oxydation de l'indole et du 3-méthylindole à 0,9 et à 0,75 V / Ag-AgCl respectivement. D'autre part, la figure IV. 9 (b) montre le signal enregistré pour une solution contenant un mélange d'indole et de 3-méthylindole à des concentrations de 10 et 50  $\mu\text{M}$  respectivement. Ici, la concentration en 3-méthylindole est 5 fois supérieure à celle de l'indole. Le pic d'indole, bien que parfaitement discernable, semble moins bien défini que ceux obtenus pour une solution équimolaire en indole et 3-méthylindole. Il est clair que le pic d'oxydation de chaque composé peut être affecté de façon significative par la présence de l'autre. Par conséquent, la quantification simultanée de l'indole et du 3-méthylindole nécessite une déconvolution des signaux. Cette opération permettra d'accéder à une quantification plus fine de la concentration de chaque composé. La déconvolution a été réalisée par le logiciel originLab en faisant l'hypothèse d'un comportement Gaussien pour les deux pics (figure IV. 9, b).

Le tableau IV. 2 regroupe les valeurs de concentrations mesurées pour 6 solutions contenant simultanément de l'indole et du 3-méthylindole à différentes concentrations. Afin de s'assurer de la reproductibilité, les expériences ont été répétées 5 fois. La quantification de l'indole donne une erreur sur la mesure inférieure à 10 %. Celle du 3-méthylindole semble plus élevée. Effectivement,

en présence d'un mélange d'indole et de 3-méthylindole, il apparaît qu'une haute concentration en indole induit une erreur comprise entre 13 et 30% sur la quantification de la concentration en 3-méthylindole.

Tableau IV. 2: Détection simultanée d'indole et de 3-méthylindole

	Concentration dans le milieu ( $\mu\text{M}$ )		Concentration mesurée ( $\mu\text{M}$ )		Erreur sur la mesure (%)		Ecart type	
	I	3-MI	I	3-MI	I	3-MI	I	3-MI
Solution 1	10	50	10,22	53,27	2,17	6,54	0,2	2,3
Solution 2	100	250	102,59	312,31	2,59	5,86	1,8	44,1
Solution 3	100	500	103,38	482,3	3,38	-3,54	2,4	12,5
Solution 4	250	500	230,74	534,39	-7,71	6,88	13,6	24,3
Solution 5	500	100	470,83	71,88	-5,83	-28,12	20,6	19,9
Solution 6	500	250	468,55	184,88	-6,29	-26,05	22,2	46,0
Solution 7	500	500	484,27	567	-3,14	13,48	11,1	47,4

De manière générale, l'erreur sur la mesure reste inférieure à 10 % pour les deux composées. Ces résultats sont extrêmement prometteurs et démontrent qu'il est possible de détecter et de quantifier à la fois l'indole et le 3-méthylindole dans des solutions aqueuses avec une même électrode BDD.

### 3. Détection de l'indole et du 3-méthylindole dans le gras de porc contaminé (milieu complexe)

Trois molécules ont été identifiées comme principales responsables des mauvaises odeurs pouvant apparaître dans la viande de porc mâle non castré<sup>7</sup> : l'androsténone, le 3-méthylindole et l'indole. Dans le cadre de mon étude, je me suis principalement intéressée aux deux dernières. Ces deux molécules sont lipophiles et s'accumulent préférentiellement dans les tissus adipeux du porc. De ce fait, il s'agit de tester la détection de l'indole et du 3-méthylindole dans le gras de porc.

*a. Conditions opératoires*

- Extraction du gras de porc

Du gras de porc sain acheté dans le commerce est préalablement séparé de sa partie carnée et de sa couenne. Dans un tube, nous plaçons le gras de porc que nous mélangeons avec du Me(OH). Après fermeture du tube, le mélange ainsi constitué est homogénéisé au vortex pendant environ 3 min puis mis en étuve à 40°C (température corporelle interne du porc) pendant 1 heure. Nous procédons par la suite à une extraction par 3 ml de méthanol (soit 2,37 g car densité : 0,79). Afin de récupérer une quantité suffisante de Me(OH), le tube est mis en refroidissement au congélateur pendant une nuit pour figer la majeure partie de la graisse et la séparer de la phase Me(OH). 500 µL de surnageant Me(OH) sont prélevés pour l'analyse.

- Préparation de la solution analytique

La solution analytique a été préparée en utilisant  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$  à 0.3 M en tant que sel de fond. Notre choix s'est porté sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  car son potentiel d'oxydation est très élevé et il nous permettra de travailler sur une plage de potentiel plus élevée. L'ajout à l'électrolyte aqueux d'un extrait de gras de porc en solution dans du méthanol conduit à un trouble de la solution d'analyse. Un ajout ultérieur d'un surfactant pourrait peut-être régler ce problème. Avant son utilisation, nous devons absolument vérifier l'absence d'électro-activité de ce nouveau constituant. A cet effet, nous avons ajouté à l'électrolyte  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.3 \text{ M}$  une quantité de 100 µl d'une dilution au 1/10 de surfactant (agent tensio-actif, Cora). Les spectres de SWV ne montrent pas d'activité électrochimique ajoutée dans la plage de potentiel comprise entre 0,3 et 1.1 V/AgAgCl. Ces spectres successifs sont parfaitement reproductibles. Une mesure d'impédance EIS après ces expérimentations a permis de vérifier l'absence de dégradation de la réactivité électrochimique de l'électrode BDD (Figure IV. 10).

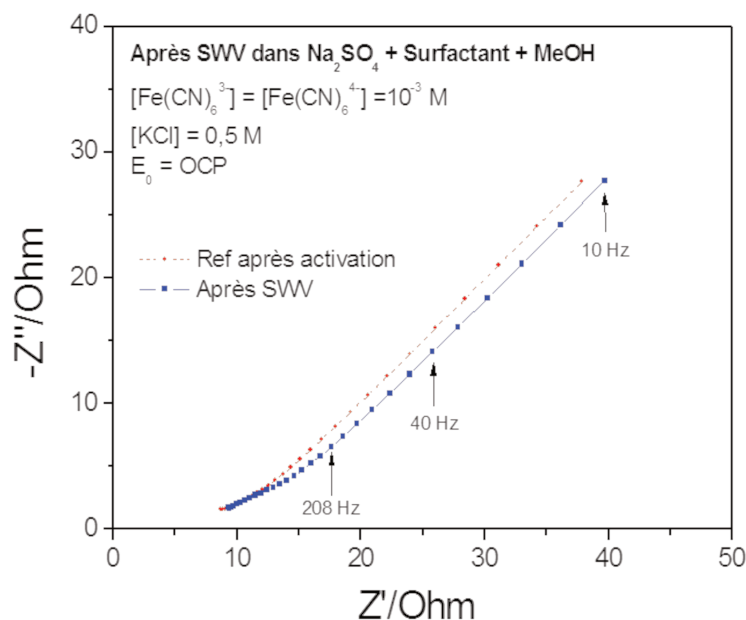


Figure IV. 10 : Caractérisation EIS avant et après caractérisation successives en SWV du milieu analytique sans contaminant

L'ajout de 100  $\mu\text{L}$  de surfactant permet d'atténuer le trouble provoqué par l'ajout du gras sans le faire disparaître complètement. 100  $\mu\text{l}$  supplémentaires sont nécessaires à l'obtention d'un électrolyte limpide. Les mesures SWV sont donc réalisées après ajout de 200  $\mu\text{L}$  de surfactant. Les mesures SWV obtenues sont similaires à celles obtenues sur les spectres précédents (figure IV. 11, a). Sur ces spectres, aucune activité électrochimique n'est détectée dans l'intervalle de potentiel compris entre 0,3 et 1,1 V/Ag-AgCl.

- Procédure de contamination du gras de porc

Dans un tube, nous ajoutons la solution constituée de 3-méthylindole, d'indole ou des deux contaminants, de concentration désirée dissoute dans Me(OH) aux 2.69 g de gras de porc solide. Après fermeture du tube, le mélange ainsi constitué est homogénéisé au vortex pendant environ 3 min puis mis en murissement à 40°C (température corporelle interne du porc) dans une étuve pendant 1 heure. Après ce laps de temps, le 3-méthylindole est extrait par 3 ml de méthanol (soit 2.37 g car densité : 0.79). Afin de récupérer une quantité suffisante de Me(OH), le tube est mis en

refroidissement au congélateur pendant une nuit pour figer la majeure partie de la graisse et la séparer de la phase Me(OH). 500  $\mu$ L de surnageant Me(OH) est prélevé pour analyse. Une fois le surnageant récupéré, il est additionné au milieu analytique contenant le surfactant et le sel de fond.

### ***b. Résultats et discussions***

La figure IV. 11 (a) représente 4 scans successifs enregistrés dans le milieu d'analyse sans contaminants. Un pic d'oxydation est enregistré à 0,2 V/Ag-AgCl. On supposera que ce pic peut être le résultat de l'oxydation du méthanol car le sel de fond et le surfactant sont électrochimiquement non actifs dans cette plage de potentiel. Ce pic n'induit pas d'erreur de mesure lors de la détection de l'indole et du 3-méthylindole en vue de son apparition à un potentiel très faible par rapport à ceux de ces deux derniers. Aucune perte de signal au cours des scans successifs n'est observée. Cela traduit l'absence d'encrassement de l'électrode dans ce milieu. Le voltammogramme enregistré dans le milieu analytique, sans aucune contamination, constituera le signal de fond et sera soustraite de toutes les données obtenues lors de la détection de l'indole et du 3-méthylindole.

La figure IV. 11, c donne la réponse de l'électrode BDD obtenue par SWV pour l'indole et le 3-méthylindole extrait du gras de porc tel que décrit dans la partie expérimentale. La graisse de porc avait été contaminée par des concentrations de 4,27 et de 3,76  $\mu$ M d'indole et de 3-méthylindole, respectivement. Les pics d'oxydation de l'indole et du 3-méthylindole sont observés à 0,91 V / Ag-AgCl et à 0,75 V / Ag-AgCl, respectivement. Ces potentiels sont identiques à ceux relevés pour leur oxydation dans un milieu simple. En procédant à une déconvolution de la courbe obtenue, on accède à la valeur de la densité de courant des pics d'oxydation de l'indole et du 3-méthylindole (figure IV. 11, c). L'intensité de courant obtenue suite à la déconvolution des courbes enregistrées lors de la détection simultanée des deux contaminants est égale à celle obtenue lors de la détection de l'indole seul (figure IV. 11, b).

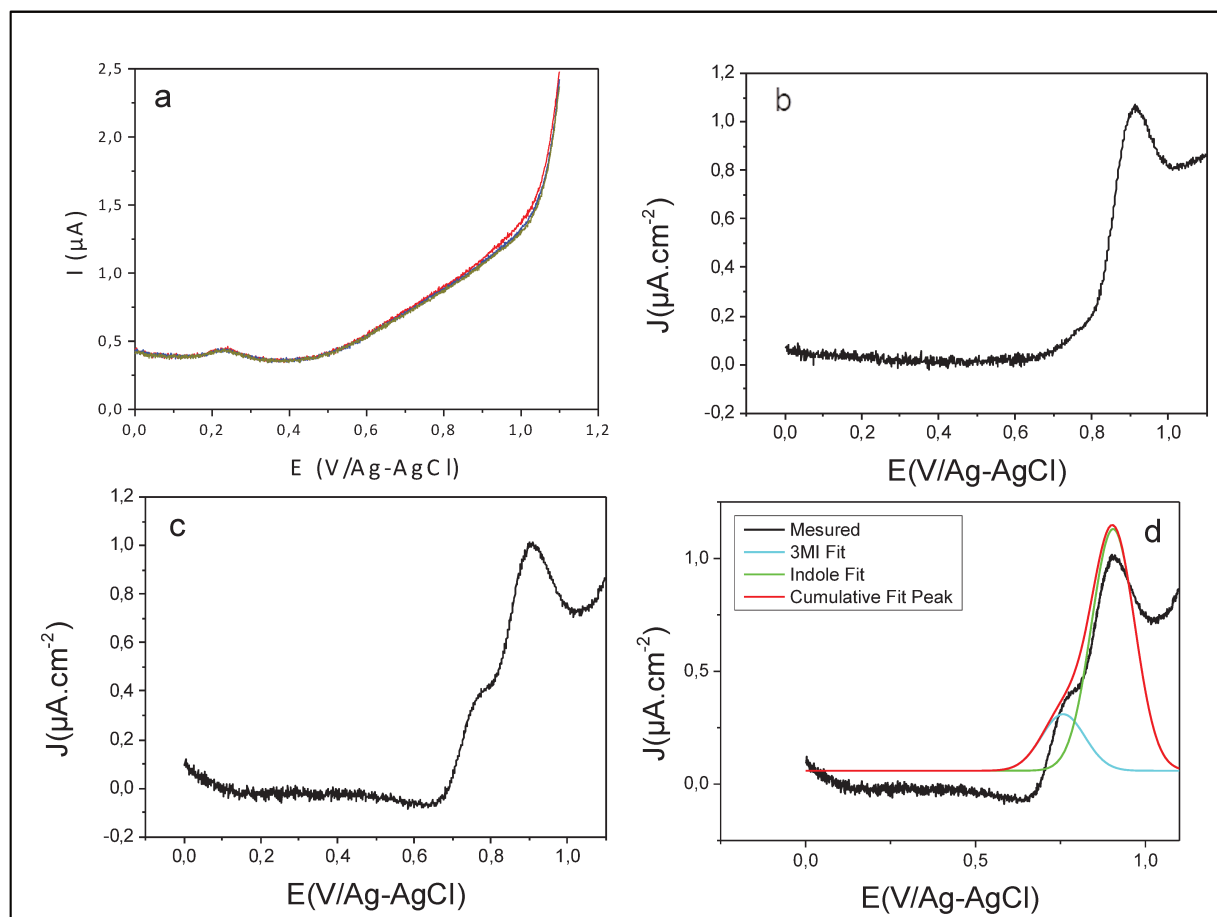


Figure IV. 11 : Caractérisation par SWV(a) du milieu analytique contenant du  $\text{NaSO}_4$  et du méthanol dans de l'eau ultra déminéralisé (b) indole ( $4.27 \mu\text{M}$ ) extrait du gras de porc contaminé dans une solution contenant du  $\text{NaSO}_4$  et du méthanol dans de l'eau ultra déminéralisé (c) indole ( $4.27 \mu\text{M}$ ) et 3-méthylindole ( $3.76 \mu\text{M}$ ) extraits du gras de porc contaminé dans une solution de contenant du  $\text{NaSO}_4$  et du méthanol dans de l'eau ultra déminéralisée (d) déconvolution du signal obtenu par la détection de l'indole ( $4.27 \mu\text{M}$ ) et du 3-méthylindole ( $3.76 \mu\text{M}$ ) extraits du gras de porc contaminé dans une solution de contenant du  $\text{NaSO}_4$  et du méthanol dans de l'eau ultra déminéralisé.

En intégrant, les intensités de courant aux équations d'étalonnage pour l'indole et le 3-méthylindole obtenues précédemment, les concentrations des deux contaminants sont quantifiées à  $3,66$  et  $2,8 \mu\text{M}$  respectivement, ce qui correspond à  $85 \%$  et  $75 \%$  de la concentration d'indole et de 3-méthylindole respectivement ayant contaminés le gras de porc. Cet écart peut être expliqué potentiellement par un mauvais rendement de l'extraction des contaminants du gras de porc. Dans l'ensemble, ces résultats sont prometteurs et permettrons une détection et quantification plus aisées de l'indole et du 3-méthylindole dans les aliments. Nous avons comparé nos résultats à d'autres méthodes utilisées pour la détection de composés indoliques tels que donnés dans la littérature.

Comme le montre le tableau IV. 3, notre méthode électrochimique est généralement plus sensible, même si la quantification reste sujette à l'optimisation du protocole d'extraction.

En comparaison avec la méthode colorimétrique, notre méthode permet d'une part d'atteindre une limite de détection 100 fois plus basse et d'autre part de discriminer l'indole du 3-méthylindole. En outre, les capteurs électrochimiques cités dans le tableau montrent aussi des LDD clairement moins bonnes que celles qui ont pu être obtenues dans cette étude.

Tableau IV. 3: Comparaison de différentes techniques de détection d'indole et de 3-méthylindole

Méthode	Nombre d'utilisations du capteur	LDD ( $\mu\text{M}$ )	Sélectivité aux indoles
Méthode colorimétrique <sup>7</sup>	1	1	non
<b>Biocapteur</b> parasitoïde <sup>18</sup>	1	1	-
Electrode en <b>PO<sub>2</sub></b> <sup>28</sup>	Illimité	100	non
Electrode <b>BDD /CV</b> <sup>11</sup>	Illimité	50	non
Electrode en Pt <sup>19</sup>	1	100	non
Electrode <b>BDD</b> (cette étude)	<b>Illimité</b>	<b>5×10<sup>-2</sup></b>	<b>oui</b>

En comparant notre approche électrochimique à d'autres méthodes du même type proposées dans la littérature, nous fournissons la possibilité d'une utilisation illimitée de l'électrode grâce à l'activation de l'électrode en 10 s. De plus, notre approche offre potentiellement la possibilité de détecter sélectivement l'indole et le 3-méthylindole dans un milieu complexe, avec une bonne limite de détection au moins 100 fois inférieure à celles des autres méthodes citées. Par conséquent, bien que notre méthode puisse induire des erreurs pouvant atteindre des pourcentages élevés, elle peut être considérée comme un bon compromis pour test de dépistage rapide et efficace de la présence d'indole ou du 3-méthylindole dans des produits alimentaires.



#### 4. Détection de l'indole et du 3-méthylindole par les électrodes BDD modifiées

L'objectif de ces travaux est de comparer les réponses électrochimiques des électrodes modifiées par rapport à l'électrode de diamant nue et d'évaluer le gain d'information obtenu par la mesure simultanée des 4 électrodes par rapport aux mesures précédentes réalisées avec une électrode unique. L'objectif sur le long terme sera d'améliorer la sélectivité de telles mesures électrochimiques. Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, si l'électrode unique permet déjà via une déconvolution de spectres de séparer l'indole et le 3-méthylindole, une telle approche multi-capteurs sera probablement plus avantageuse dans le cas d'analyses complexes avec une grande variabilité d'échantillons, comme cela est souvent observé sur le terrain.

##### *a. Conditions opératoires*

Nous avons effectué la détection électrochimique en utilisant le potentiostat PALMSENS EmStat3 4WE. La cellule électrochimique est ici constituée de quatre électrodes de travail (Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD, BDD nue), une électrode de référence (Ag-AgCl) et une contre électrode (grille de platine). Deux solutions d'indole et de 3-méthylindole ont été préparées à 40  $\mu\text{M}$  dans de l'eau ultra-pure dé-ionisée à laquelle sont ajoutés 0,3 M de  $\text{LiClO}_4$  (sel de fond). Les mesures ont été effectuées par SWV à une fréquence de 20 Hz et une amplitude de 10 mV. La ligne de base a été enregistrée pour chaque électrode dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à 0,3 M, permettant de la soustraire aux données obtenues lors de la détection des contaminants.

##### *b. Résultats et discussions*

Les voltammogrammes sont présentés sur la figure IV. 12. et les potentiels d'oxydation d'indole et de 3-méthylindole ainsi que les densités de courant respectives sont récapitulées dans le tableau IV.4. Comme attendu, dans le cas des électrodes modifiées, deux pics bien distincts sont observés pour l'indole et le 3-méthylindole, le premier autour de 0,9 V/Ag-AgCl et le second autour de 0,7 V/Ag-AgCl. Cependant le maximum de courant est mesuré à des potentiels légèrement différents pour chaque composé et pour chaque électrode. De plus, la sensibilité de chaque électrode envers chaque composé varie également, pour des concentrations identiques des deux composés.

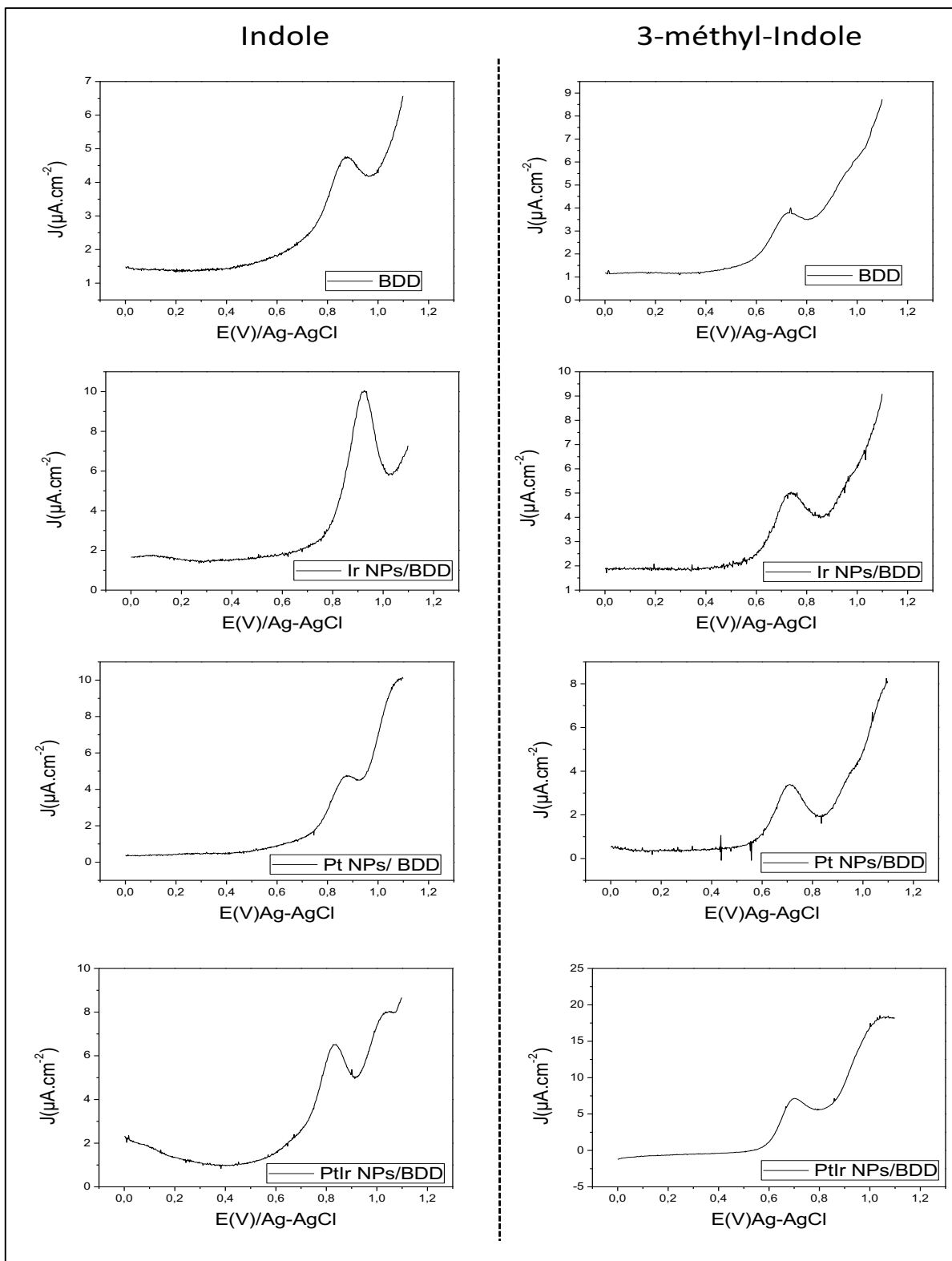


Figure IV. 12 : Caractérisation électrochimique de l'indole et du 3-méthylindole à une concentration de 40  $\mu\text{M}$  enregistrées par les quatre électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD, BDD.

Tableau IV. 4: Potentiel d'oxydation de l'indole et du 3-méthylindole en fonction des électrodes

	<b>BDD E(V)</b>	<b>Ir NPs/BDD E(V)</b>	<b>Pt NPs/BDD E(V)</b>	<b>PtIr NPs/BDD E(V)</b>
<b>Indole</b>	0,9	0,95	0,93	0,84
<b>3-méthylindole</b>	0,74	0,73	0,68	0,7

Pour mieux visualiser le comportement des différentes électrodes, un graphique sous forme de radar présente les mêmes résultats que dans le tableau IV.4, avec la densité de courant relevée à chaque électrode et pour chaque composé normalisée à 1 (Figure IV. 13 a). Cette représentation graphique permet de mettre en valeur le fait que chaque paramètre mesuré lorsque combiné aux autres paramètres permet d'obtenir une « signature chimique » différente pour l'indole et pour le 3-méthylindole, et que parmi ces paramètres, certains semblent plus discriminants que d'autres. C'est le cas par exemple de l'électrode BDD nue qui donne une intensité relative de courant de réponse très différente entre les deux composés, par contraste par exemple avec l'électrode Ir NPs/BDD pour laquelle l'intensité relative des courants mesurés est typiquement identique.

Afin de réduire le nombre de variables et de rendre l'information moins redondante, une analyse en composantes principales est réalisée<sup>29,30</sup>. L'objectif de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) est de revenir à un espace de dimension réduite (ici 2, PC1 et PC2). C'est la matrice des variances-covariances qui va permettre de réaliser ce résumé pertinent, parce qu'on analyse essentiellement la dispersion des données considérées. De cette matrice, on va extraire, par un procédé mathématique adéquat, les 2 facteurs que l'on recherche. Ils vont nous permettre de réaliser un graphique (Figure IV.13, b) dans cet espace de petite dimension en déformant le moins possible la configuration globale des individus (indole et 3-méthylindole) selon l'ensemble des variables initiales (ainsi remplacées par les facteurs) et ainsi nous permettre d'évaluer la capacité de notre réseau multi capteurs à discriminer les deux espèces chimiques. Pour cette analyse les mesures ont été répétées 6 fois et normalisées à 1 avant analyse. Le résultat de l'analyse ACP (Figure 13, b) montre en effet que deux groupes de points (« cluster ») très distincts sont identifiés sur le graphique qui permet très clairement de discriminer l'indole et le 3-méthylindole par cette approche. Comme évoqué précédemment, si cette approche n'apporte pas spécifiquement d'avantage par rapport à l'utilisation d'une électrode BDD unique déjà capable de discriminer les deux composés, La

démonstration de sa faisabilité ouvre la voie à des mesures plus sélectives dans le cas d'études présentant un plus grand nombre d'échantillons de plus grande variabilité.

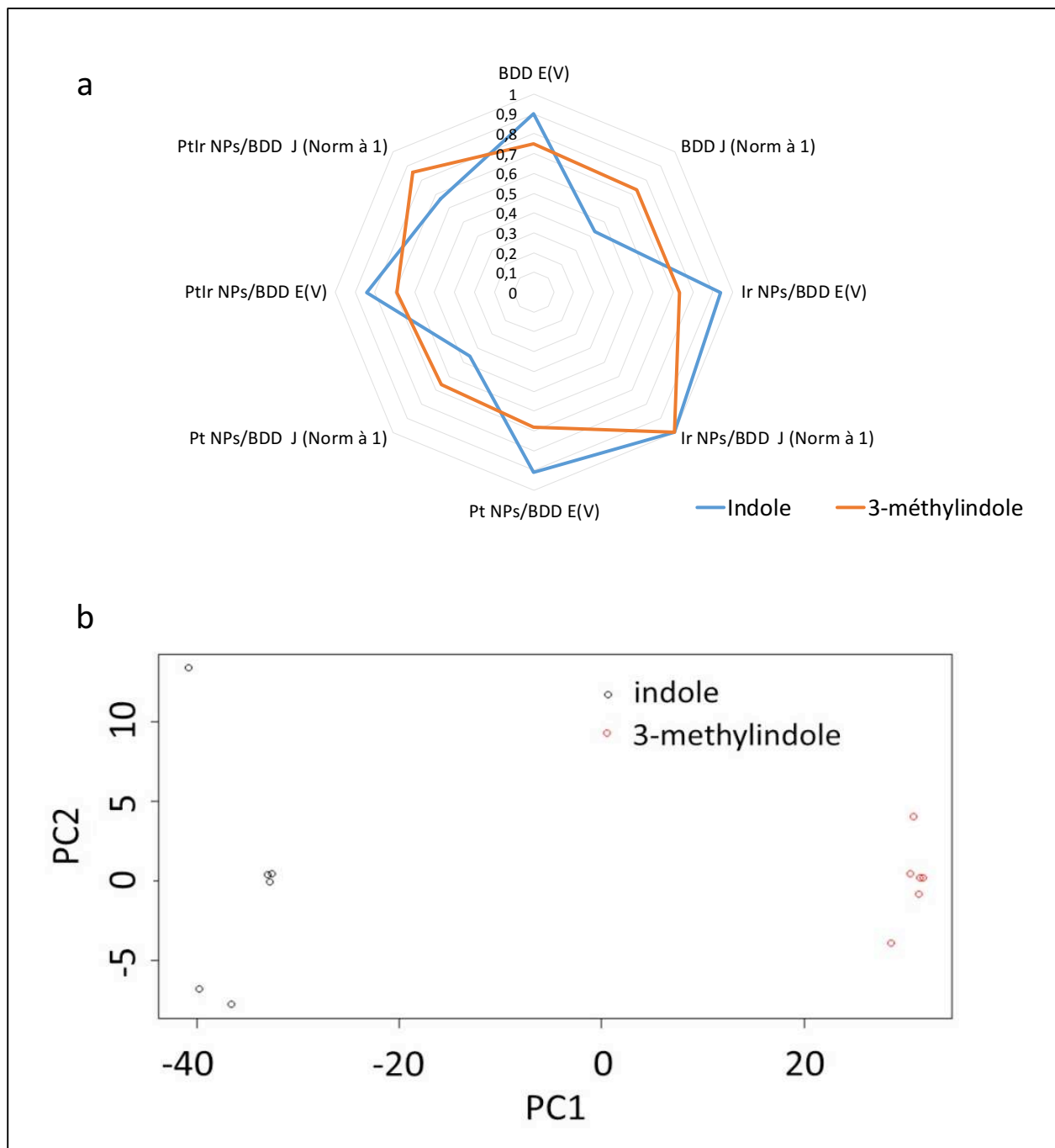


Figure IV. 13 : (a) Signature moléculaire de l'indole et du 3-méthylindole par détection ampérométrique (SWV) (b) Analyse en composantes principales pour l'indole et le 3-méthylindole

## 5. Conclusion

Ce travail a démontré qu'il est possible de mesurer simultanément l'indole et le 3-méthylindole par SWV, dans une gamme de concentration comprise entre 3 et 500  $\mu\text{M}$ , avec une grande précision en utilisant des électrodes BDD. Entre chaque mesure dans un milieu où la concentration en indole ou en 3-méthylindole est supérieure à 50  $\mu\text{M}$ , un nettoyage est nécessaire. En effet, l'électro-oxydation de l'indole et du 3-méthylindole est soumise à un mécanisme complexe et irréversible. Dans le cas de l'indole, cette oxydation induit une l'électro-polymérisation du composé. Il en résulte le dépôt d'un film mince de polymère sur la surface de l'électrode. En revanche, dans le cas du 3-méthylindole l'encrassement est plus faible. Il est dû à adsorption de dimères à la surface de l'électrodes BDD. Ces deux phénomènes provoquent l'encrassement de l'électrode et une perte de réactivité. Nous avons surmonté ce problème en adaptant la méthode d'activation développée par Kiran and *al*<sup>12,14</sup> à ce cas. Cela a permis de préserver la réactivité de l'électrode par un traitement nécessitant 10 s. L'électrode BDD pourrait être réutilisée indéfiniment grâce à l'utilisation du protocole d'activation.

D'autre part, nous avons été capables de détecter simultanément l'indole et le 3-méthylindole, tout en étant capables de différencier les deux molécules et de quantifier leur concentration dans un milieu simple ou complexe. L'utilisation du réseau de multi-électrodes a permis d'augmenter le nombre de paramètres pris en compte pour la discrimination de l'indole par rapport au 3-méthylindole. Les limites de détection (LOD) ont été calculées à  $3 \times 10^{-2}$   $\mu\text{M}$  pour l'indole et  $5 \times 10^{-2}$   $\mu\text{M}$  pour le 3-méthylindole. Elles sont 100 fois plus basses que celle des autres capteurs proposés dans la littérature. Nous pensons que ce travail pourrait constituer une percée vers la détection systématique de l'indole et 3-méthylindole dans la viande de porc ou dans la chair de crevette décomposée.

## II. Conception de la cellule électrochimique

Afin de réaliser aisément les détections électrochimiques par le réseau d'électrodes et de permettre d'obtenir des mesures reproductibles, une cellule électrochimique a été réalisée. En outre, cette cellule électrochimique permet d'effectuer la détection électrochimique simultanée par quatre électrodes de travail (Figure IV. 14).

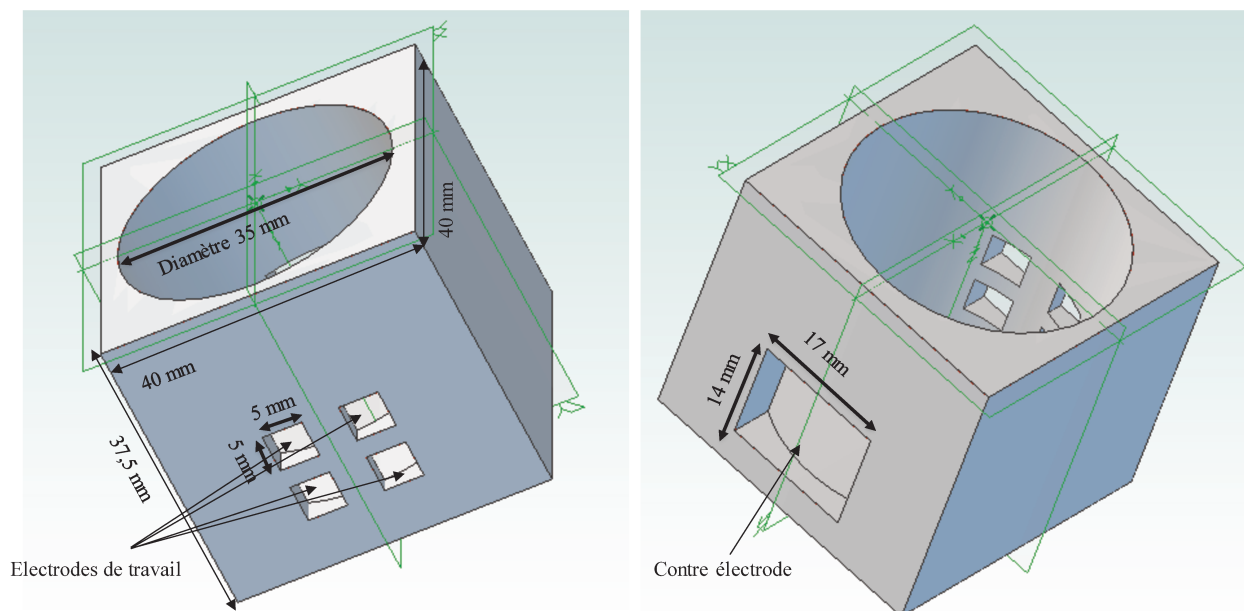


Figure IV. 14 : Cellule électrochimique développée pour effectuer des analyses électrochimiques simultanées par quatre électrodes de travail.

Le logiciel Cubify Design a été utilisé pour dessiner la cellule. Cette dernière comporte quatre emplacements prévus pour les électrodes de travail. Chaque électrode de travail possède son propre contact électrique. En face de ces électrodes, il est prévu un emplacement pour la contre électrode. Enfin l'électrode de référence est introduite par l'ouverture prévue pour l'introduction de la solution à analyser. Le volume total de la cellule est égal à 25 ml.

La cellule a été réalisée à l'aide d'une imprimante Formlabs2 avec une résine photo-polymérisable noire de référence FLGPBK02.

### III. Détection du peroxyde d'hydrogène

#### 1. Intérêt

La détection du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est particulièrement intéressante pour plusieurs domaines d'applications. Ce composé est utilisé dans nombre de procédés industriels, dans les domaines de l'alimentaire, du textile ou du blanchissement de papier<sup>31,32</sup>. Plus particulièrement aussi, la possibilité de détecter le peroxyde d'hydrogène présente un intérêt dans le domaine de la santé et notamment pour le diagnostic médical<sup>33-36</sup>. En effet, le  $H_2O_2$  est impliqué dans plusieurs événements biologiques. Il est le sous-produit de plusieurs oxydases mises en jeu dans des réactions enzymatiques, telles que la glucose oxydase, la cholestérol oxydase, la glutamate oxydase, l'urate oxydase, la lactate oxydase, l'alcool oxydase, D-amino acide, la lysine oxydase, ou encore l'oxalate oxydase<sup>31</sup>. Enfin, le  $H_2O_2$  est un agent oxydant puissant, utilisé par exemple dans les piles à combustible<sup>37</sup>. Plusieurs voies ont été explorées pour permettre une détection rapide, sélective et présentant une grande sensibilité. Certaines équipes ont proposé la détection de cette molécule par spectroscopie ou par luminescence chimique<sup>38,39</sup>. Hélas,  $H_2O_2$  n'est pas détectable directement par une électrode en diamant. Nous utiliserons donc ici notre réseau multi-électrodes en BDD.

#### 2. Conditions opératoires

Le potentiostat multivoies PALMSENS EmStat3 4WE a été utilisé pour la détection électrochimique. Cet appareil a été choisi car il permet d'utiliser jusqu'à 4 électrodes de mesures en parallèle. Notre cellule électrochimique va ainsi permettre la mesure sur un système couplant les quatre électrodes développées au chapitre précédent, i.e., Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD, PtIr NPs/BDD et BDD nue, avec une électrode de référence (Ag-AgCl) et une contre électrode (grille de platine). Les mesures ont été effectuées dans une solution aqueuse de 0,3 M de  $LiClO_4$ , dans laquelle le pH a été ajusté à 7,2 par l'addition d'une solution tampon (PBS). La solution est agitée pendant les mesures afin de réduire les effets de limitation du transport de masse dus à la diffusion. L'agitation est effectuée à 300 tr/min. Les quatre électrodes ont été activées par des impulsions de courant telles qu'optimisées au chapitre précédent et résumé au Tableau IV. 5.

Tableau IV. 5: Paramètres d'activation des électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD, PtIr NPs/BDD, et BDD nue

Electrodes	Fréquence d'application des pulses (Hz)	Densité de courant appliquée (mA.cm <sup>-2</sup> )	Nombre de pulses
BDD nue	10	+/- 50	40
BDD/NPs Ir	10	+/- 50	40
BDD/NPs Pt	10	+/- 50	40
BDD/NPs Pt/Ir	10	+/- 50	40

Les mesures de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été réalisées par chronoampérométrie. Le potentiel imposé a été choisi en s'inspirant de l'étude menée par Januzaj et al<sup>36</sup>, qui a montré qu'une détection à un potentiel compris entre -0,3 V et -0,5 V/Ag-AgCl permet d'obtenir un signal maximum et donc d'augmenter la sensibilité. Cependant à ces potentiels, des réactions de réduction d'interférents peuvent avoir lieu. Comme dans les travaux de cette équipe, les mesures ont été effectuées à un potentiel constant de - 0,1 V/Ag-AgCl.

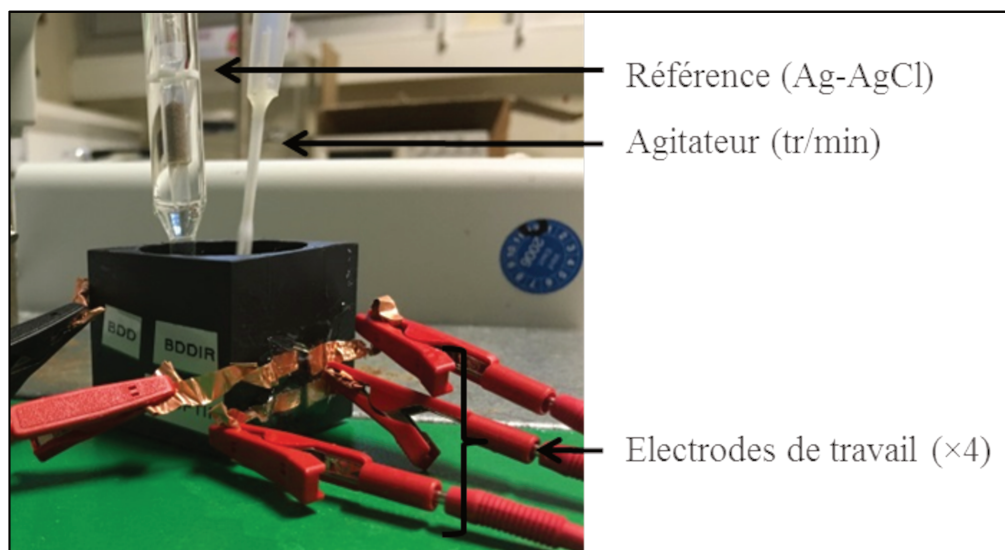


Figure IV. 15 : Cellule électrochimique à quatre électrodes de travail (Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD, PtIr NPs/BDD et BDD nue)

Avant de débuter les mesures, le relevé de la ligne de base est enregistré pour chaque électrode.



Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est ajouté au milieu analytique par volumes successifs de 10 µl jusqu'à une concentration de 6.7 mM. La fréquence d'addition est fixée à 30 s pendant une durée d'expérience de 300 s. Cette fréquence permet d'apprécier l'évolution de la densité du courant entre chaque ajout. Le Tableau IV. 6 regroupe cette évolution des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu d'analyse au cours de la mesure. Afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, l'expérience a été répétée 10 fois. Lors du calcul de la concentration finale du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le volume total prend en compte chaque ajout.

Tableau IV. 6 : Suivi de la concentration totale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la solution après chaque addition.

Goutte	Volume ajouté en µl	Concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans la solution (µM)
1	10	29
2	10	58
3	10	87
4	10	115
5	10	143
6	10	171
7	10	198
8	10	225
9	10	252
10	10	279
11	10	305
12	10	331

### 3. Résultats et discussions

La Figure IV. 16 montre l'évolution de la densité de courant en fonction du temps pour les électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD, PtIr NPs/BDD et BDD nue, en fonction des additions successives de quantités de 10 µl de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 6.7 mM dans un volume de 20 ml. La ligne de base de chaque électrode a été retranchée pour chacune des courbes.

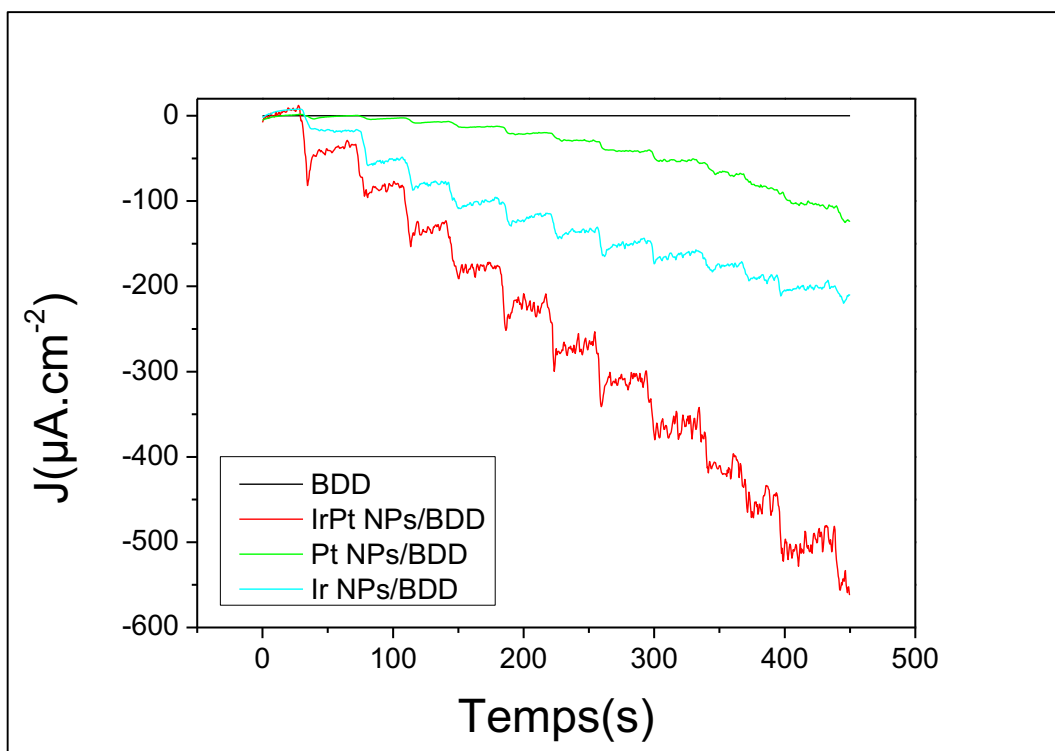


Figure IV. 16 : (Gauche) Densité de courant en fonction du temps obtenue par chronoampérométrie au potentiel de  $-0,1 \text{ V/Ag-AgCl}$  sur les électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD, PtIr NPs/BDD et BDD nue. Chaque ajout correspond à  $10 \mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $6.7 \text{ mM}$ ) ( $\text{pH } 7,2$ ).

L'électrode BDD nue ne montre aucune sensibilité au  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les trois autres électrodes répondent à chaque ajout : la variation de la densité de courant évolue vers une valeur négative, puis se stabilise rapidement à une valeur de plateau. L'intensité de réponse de chacune des électrodes est différente des autres. On remarque aussi que le bruit augmente significativement au fur et à mesure des ajouts pour l'électrode PtIr NPs/BDD. Enfin, en fonction de l'électrode, les temps de réponse ( $T_{90\%}$ ) varient, avec des temps de réponse de 10, 15 et 7s respectivement pour les électrodes Pt NPs/ BDD, Ir NPs/ BDD, Pt/Ir NPs /BDD (Figure IV. 16).

La figure IV. 17 présente les courbes de calibration issues de ces mesures pour les quatre électrodes pour la détection de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un intervalle de concentration compris entre  $30$  et  $330 \mu\text{M}$ .

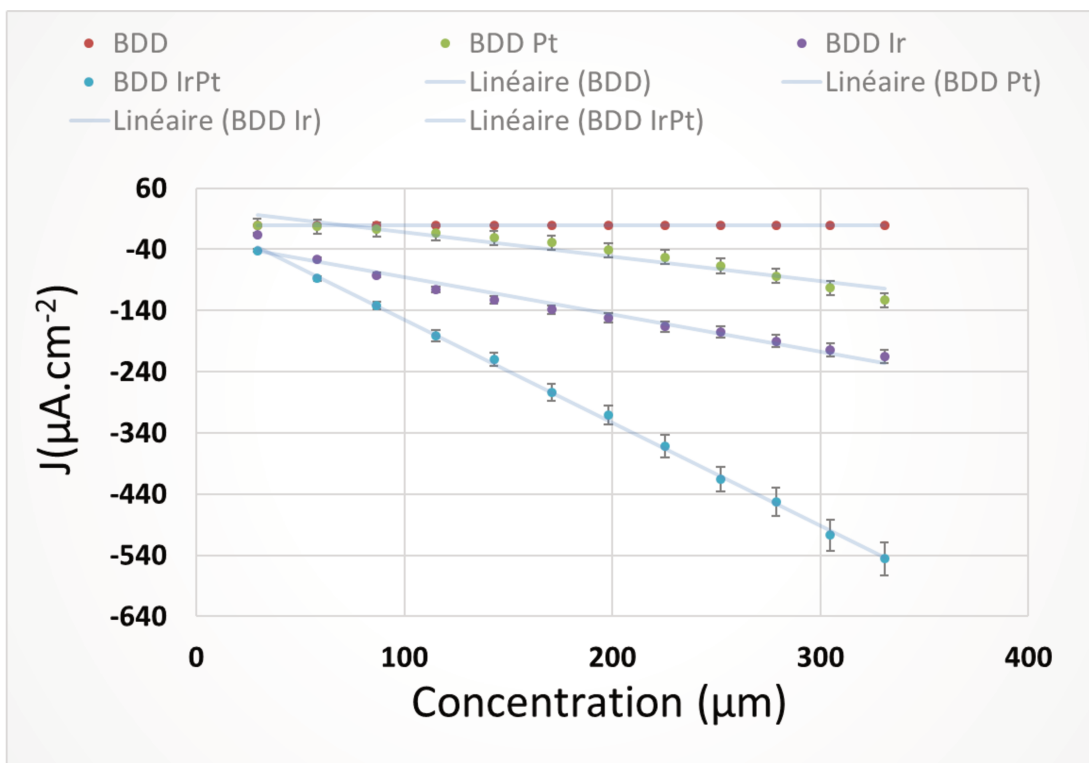


Figure IV. 17 : Evolution des densités de courant en fonction de la concentration sur les 4 électrodes étudiées, et après ajouts successifs de 10  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6.7 mM) (pH 7,2).

Les courbes de calibration suivent une évolution quasi-linéaire, et peuvent être approximées par les équations suivantes :

- Pt NPs/BDD :  $\Delta j$  ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) =  $-0.4004c + 27.659$  ( $R^2 = 0,933$ )
- Ir NPs/BDD :  $\Delta j$  ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) =  $-0.61c - 23.907$  ( $R^2 = 0,968$ )
- PtIr NPs/BDD :  $\Delta j$  ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) =  $-1.684c + 13.579$  ( $R^2 = 0,999$ )

A partir des courbes de calibration, nous avons pu évaluer les sensibilités des 4 électrodes. Les valeurs sont données dans le tableau IV.7.

Tableau IV. 7: Paramètres de performances des électrodes BDD, Pt NPs/ BDD, Ir NPs/ BDD et Pt/Ir NPs /BDD lors de la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Electrode	LDD (nM)	Temps de réponse (s)	Sensibilité ( $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	R <sup>2</sup>	Ecart type ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
<b>BDD</b>	-	-	-	-	-
<b>Pt NPs/ BDD</b>	20	10	0.40	0.933	5.54
<b>Ir NPs/ BDD</b>	50	15	0.61	0.968	9.53
<b>Pt/Ir NPs /BDD</b>	10	7	1.68	0.999	6.27

Les limites de détection (LDD) ont été calculées pour les conditions de l'Equation IV. 1.

$$\frac{S}{N} = 3 \quad \text{Equation IV. 1}$$

Où S est le signal et N représente le bruit.

Les limites de détection ainsi déterminées sont regroupées dans le tableau IV. 7. Les électrodes BDD modifiées par des NPs présentent une limite de détection pour le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de l'ordre de la dizaine de nano-molaire. Les électrodes Pt/Ir NPs /BDD présentent à la fois une plus grande sensibilité et une plus faible limite de détection. A l'inverse, l'électrode BDD ne montre pas de sensibilité : comme attendu, la réaction de réduction du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la surface d'une électrode carbonée présente une vitesse cinétique proche de zéro<sup>31,35,40,41</sup>. Lorsque les électrodes BDD sont modifiées par les nanoparticules, une réaction de catalyse est engendrée, permettant la détection du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le Pt par exemple catalyse la réduction de réduction du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et en permet la détection comme décrit dans la littérature<sup>42-44</sup>. Comme observé ci-dessus, l'électrode PtIr NPs/BDD présente une meilleure réactivité en comparaison avec les deux autres électrodes : en effet, il a été démontré que l'alliage du Pt avec des métaux du groupe platiné (Ru, Rh, Pd, Os, Ir) améliore les propriétés catalytiques du platine vis-à-vis de la réaction de réduction du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>40</sup>. Cette amélioration de l'activité électrocatalytique a été attribuée à la contraction de la liaison Pt-Pt par formation d'un alliage. Cela induit une forte interaction de leur bande de valence 5 d<sup>45</sup>. En comparaison avec d'autres métaux tels que les métaux de transition, les métaux du groupe du platine démontrent une excellente stabilité chimique en particulier quand ils forment un alliage.

On peut à partir des résultats précédents évaluer la limite de détection du réseau d'électrodes BDD développé ici, et notamment la comparer avec les valeurs de la littérature (Tableau IV.8). Clairement, nos électrodes semblent présenter des performances remarquables par rapport à l'état de l'art en termes de limite de détection, et surtout avec une stabilité notable.

Tableau IV. 8: LDD et stabilité de capteurs électrochimiques pour la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Capteur électrochimique	Limite de détection (mol.l <sup>-1</sup> )	Stabilité
Pt/Ppyhybrid microsphères/CGE <sup>46</sup>	1×10 <sup>-6</sup>	–
Pt NPs-PPy GCE/nanofilaments <sup>47</sup>	1×10 <sup>-6</sup>	90 % (2 semaines)
PVA-MWCNTs-PtNPs/GCE <sup>48</sup>	7×10 <sup>-7</sup>	87 % (1 mois)
Pt/CNF électrode <sup>49</sup>	6×10 <sup>-7</sup>	97 % (1 mois)
GN-Pt/GCE <sup>50</sup>	5×10 <sup>-7</sup>	–
Pt/MWCNTs-PANI/GCE <sup>51</sup>	2×10 <sup>-6</sup>	95 % (1 mois)
Pt <sub>1</sub> Pd <sub>1</sub> /LMC/GCE <sup>52</sup>	3×10 <sup>-7</sup>	-
PNEGHNs/GCE <sup>53</sup>	8×10 <sup>-8</sup>	90 % (1 mois)
Réseau d'électrode en Pt, Ir, PtIr NPs/BDD (cette étude)	5×10 <sup>-8</sup>	98 % 4 mois

Enfin, en normalisant les densités de courant à 1 pour chaque électrode pour une même concentration, il est possible de déduire une empreinte moléculaire pour le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figure IV. 18).

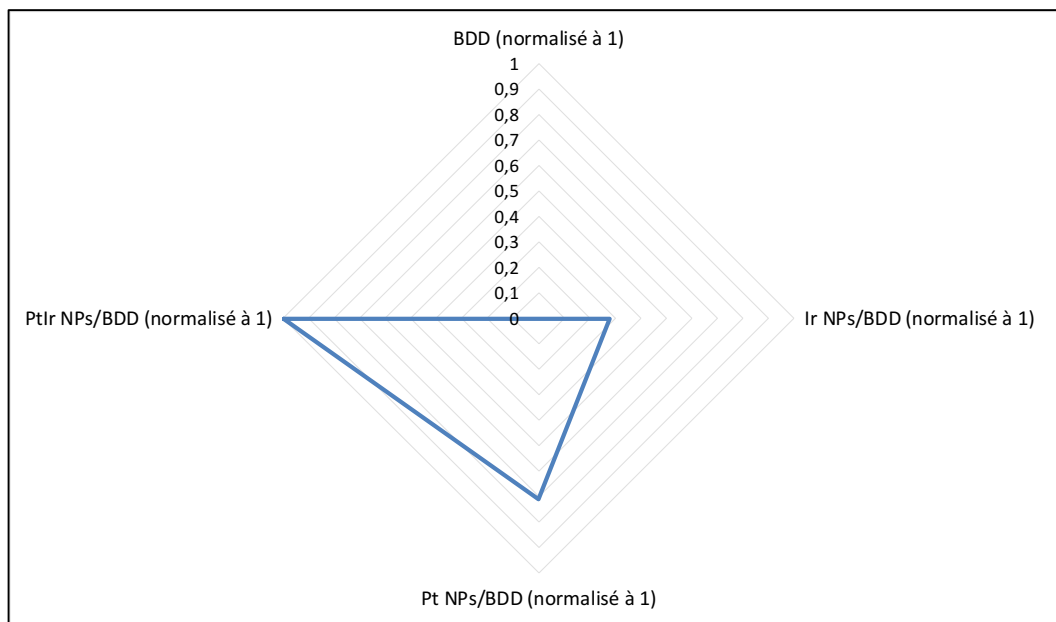


Figure IV. 18 : Empreinte moléculaire du peroxyde d'hydrogène obtenu par le réseau d'électrode en Pt, Ir, PtIr NPs/BDD.

#### 4. Conclusion

A partir d'un réseau d'électrodes composé des 4 électrodes présentées au chapitre précédent, la mesure dans une cellule électrochimique multivoies a permis la détection du  $H_2O_2$ , et l'obtention de réponses très différentes pour chacune des électrodes. L'intérêt de fonctionnaliser les électrodes BDD par des nanoparticules de Pt, Ir ou Pt/Ir pour augmenter la réponse envers le  $H_2O_2$  a été démontré. Les NPs d'alliage de Pt/Ir, jamais réalisées avant cette étude, ont montré la plus grande sensibilité. En regroupant l'ensemble des réponses électrochimiques des 4 électrodes, une signature chimique caractéristique du  $H_2O_2$  a été obtenue.

## **IV. Détection de pesticides dans l'eau potable**

### **1. Intérêts**

L'approvisionnement en eau potable est une nécessité pour l'ensemble des citoyens. Or, les systèmes de distribution d'eau potable sont vulnérables à des contaminations délibérées, accidentelles ou naturelles. Un réseau de distribution présente de nombreux points d'entrée potentiels pour une diffusion rapide et extensive de substances nocives pour la santé de l'Homme. Dans le cadre du projet européen ISIS (pour « Integrated intelligent Sensor system for Improved Security of water supply») nous avons cherché à renforcer la sécurité publique pour la distribution en eau potable, en développant un système de suivi avancé pour cette dernière. Ce projet a été financé par le programme « FP7 » de la Commission Européenne et a rassemblé 13 partenaires académiques et industriels.

Dans le cadre de ce projet, nous avons comme objectif de développer un capteur électrochimique capable de suivre en continu et en temps réel tout éventuel changement de la composition de l'eau potable distribuée qui serait dû à une contamination. La possibilité d'identifier le contaminant chimique dans le milieu serait par ailleurs un avantage permettant de prendre les dispositions sanitaires nécessaires. Une liste de produits toxiques susceptibles d'être rencontrés dans les réseaux d'eau potable a été établie par des experts durant la première phase du projet. Parmi les composés de cette liste, il a été choisi de focaliser cette étude sur l'imidaclopride et le paraoxon. Ces deux molécules sont des pesticides qui peuvent présenter un danger pour la santé.

L'imidaclopride est une molécule intervenant dans la composition d'un grand nombre de pesticides commercialisés. Une étude menée par le comité de coordination de toxicovigilance<sup>54</sup> sur 428 cas d'exposition aux CAPTV a montré que toutes les expositions accidentelles à l'imidaclopride présentent une gravité faible à modérée. Certaines ingestions volontaires (à visée suicidaire) ont été à l'origine de troubles neurologiques et cardiovasculaires graves ayant pour nécessité une prise en charge en unité de soins intensifs. Les doses supposées ingérées à l'origine de ces cas graves pouvaient être relativement faibles (dès 5 g soit environ 30 mL). Ils impliquent une surveillance médicalisée. Le paraoxon est beaucoup plus toxique et fait partie des organophosphorés. Selon le CADUCEE, les intoxications par les inhibiteurs de cholinestérases de type organophosphoré, qu'ils

soient des agents de guerre, neurotoxiques organophosphorés (soman par exemple), ou des organophosphorés pesticides (paraaxon par exemple), constituent toujours un danger notable pour la population militaire et civile. Une intoxication sévère par ces agents affecte les sphères cardiovasculaire, respiratoire ainsi que le système nerveux central (SNC) où elle peut aboutir à un état de mal épileptique (EME) et une urgence médicale.

Afin de parvenir à notre objectif, je me suis appuyée sur le capteur multi-électrodes développé dans le cadre de cette étude. Le capteur permettra d'une part de détecter toute variation de la composition de l'eau potable et d'autre part de reconnaître spécifiquement le type de contaminant. L'objectif sur le long terme serait en effet de créer une base de donnée des signatures électrochimiques des composées de cette liste et par des approches algorithmiques d'apprentissage/reconnaissance de les reconnaître sur le terrain.

## 2. Conditions opératoires

La détection électrochimique à multiélectrodes a été effectuée dans les mêmes conditions citées dans la section III.3. L'analyse est faite par SWV et chronoampérométrie à une concentration de 500  $\mu\text{M}$  pour chaque composé. Les densités de courant sont enregistrées, ainsi que le potentiel de réduction à chaque électrode et pour chaque composé. Par la suite, les densités de courant seront normalisées à 1. Cela permet de définir l'empreinte moléculaire des deux composés.

## 3. Résultats et discussions

Les potentiels de réduction de l'imidaclopride et du paraaxon sont compris dans une plage de potentiels compris entre 0 et -0.9 V selon l'électrode utilisée<sup>55-57</sup>. La SWV a été effectuée dans une gamme de potentiel comprise entre 0 et -1.1 V/Ag-AgCl. Les potentiels de réduction ont été enregistrés à -0.2 pour l'imidaclopride et à -0,64 V/Ag-AgCl pour le paraaxon sur l'ensemble des électrodes.

Sur la figure IV.19 sont regroupées les valeurs de densité de courant mesurées pour l'imidaclopride et le paraaxon à la concentration de 500  $\mu\text{M}$ . Tout d'abord, on observe que les quatre électrodes ne présentent pas la même sensibilité vis-à-vis d'un même produit. L'électrode BDD nue est par



exemple insensible à l'imidaclopride. Seules les électrodes BDD modifiées par les nanoparticules enregistrent une variation du courant par réduction de ce dernier. Aussi, on observe que l'électrode IrPt NPs/BDD est typiquement 6 fois plus sensible à la détection de l'imidaclopride que les électrodes Pt NPs/BDD et Ir NPs/BDD.

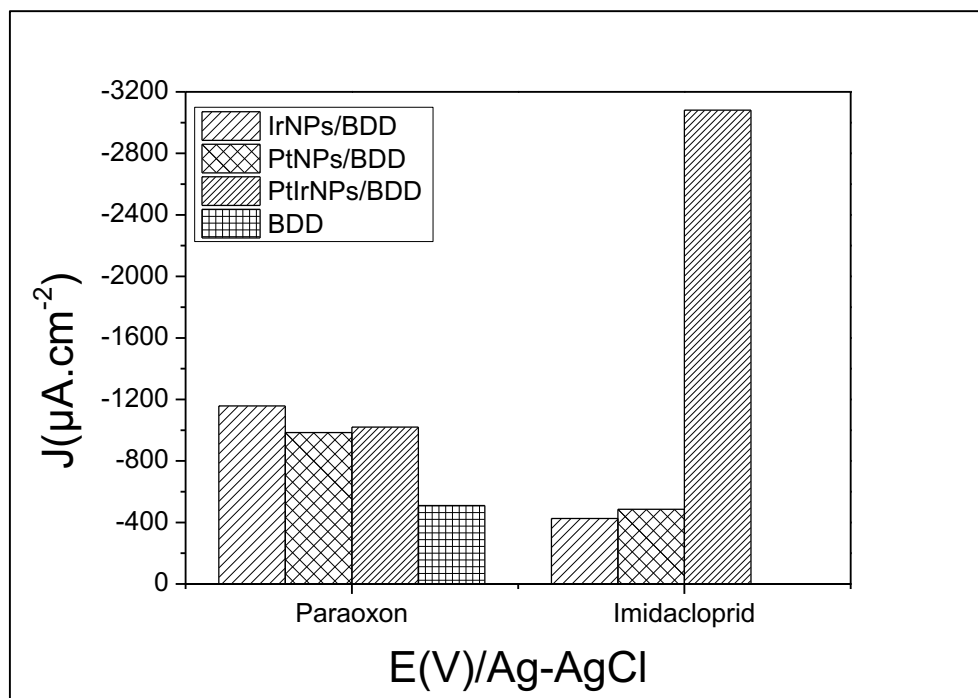


Figure IV. 19 : Densités de courant de réduction de l'imidaclopride et du paraoxon enregistrées par les quatre électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD, BDD.

D'autre part, on observe que les quatre électrodes sont sensibles à la réduction du paraoxon. Les électrodes présentent des sensibilités proches les unes des autres. Cependant, il est à noter que l'électrode BDD est significativement moins sensible alors que l'électrode Ir NPs/ BDD présente la sensibilité la plus élevée.

Le tableau IV. 9 regroupe les LDD calculées pour les deux contaminants pour l'ensemble des électrodes. Les LDD sont de l'ordre du μM voir du nM. Ces LDD sont satisfaisantes car elles sont bien en dessous des concentrations pouvant présenter un danger pour la santé de l'Homme.

Tableau IV. 9 : Limite de détection pour l'indole et le 3-méthylindole en fonction des électrodes

<b>Electrodes</b>	<b>LDD Imidaclopride (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	<b>LDD Paraoxon (<math>\mu\text{M}</math>)</b>
<b>BDD</b>	-	0,946
<b>IrPt NPs/BDD</b>	0,0020	0,26
<b>Pt NPs/BDD</b>	0,4171	0,009
<b>Ir NPs/BDD</b>	0,0859	0,024

Le temps de réponse pour notre capteur pour la détection de ces composés est de l'ordre de la dizaine de seconde. Cela permet une détection quasi-systématique de ces produits en cas de contamination de l'eau potable et permet aux autorités sanitaires d'agir rapidement pour la protection des citoyens. Enfin, grâce au relevé des densités de courant et des potentiels d'oxydation, on trace les radars (Figure IV. 20) constituants les signatures chimiques du paraoxon et de l'imidaclopride. Les densités de courant ont été normalisées à 1 à partir de la valeur la plus haute pour chaque composé. Les potentiels sont présentés en valeur absolue. Une analyse statistique multi-variables telle que l'ACP réalisé dans le cas de l'indole et le 3-méthylindole pourrait être appliquée dans une telle recherche de discrimination entre les deux espèces. Cette analyse n'a pas été réalisée dans le cas présent car la quantité de données disponible était jugée insuffisante pour obtenir une validité statistique satisfaisante. Les radars de la figure IV.20 laissent présager cependant que les signatures chimiques des deux molécules sont très différentes et donc les deux composés pourraient être discriminés aisément par une telle approche.

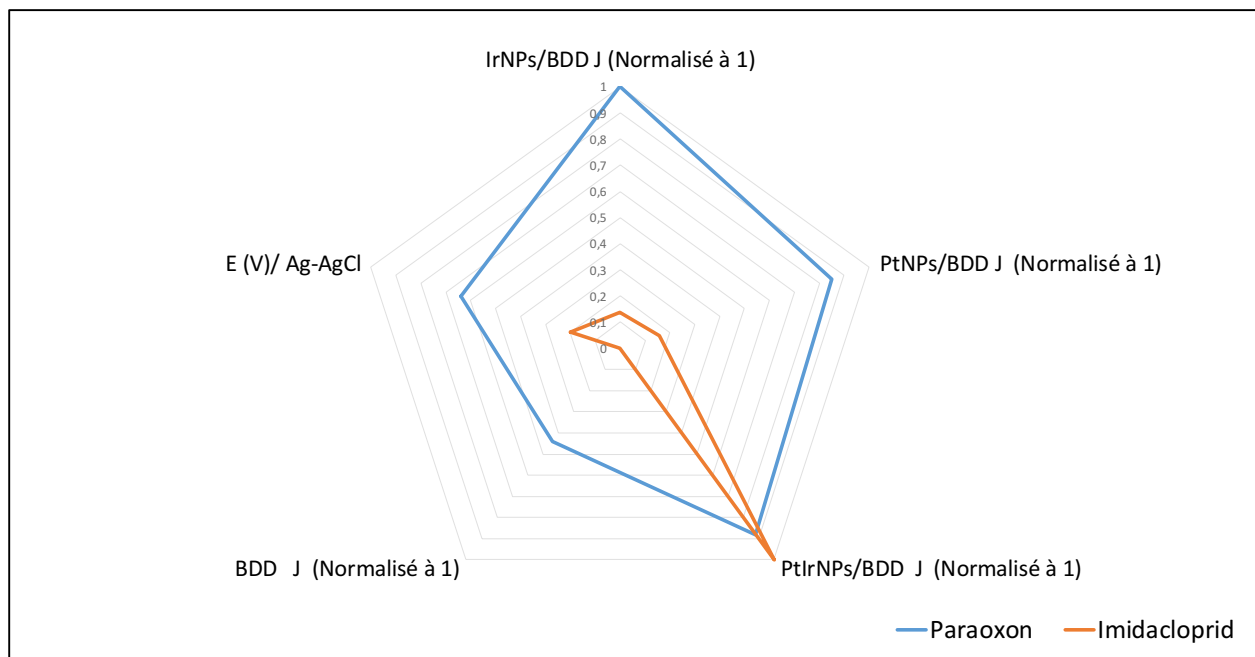


Figure IV. 20 : Empreintes moléculaires pour le paraoxon et l'imidaclopride obtenues par le réseau d'électrodes en diamant modifiées (Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD, BDD)

#### 4. Conclusion

L'utilisation du réseau de multi-électrodes BDD modifiées par des nanoparticules a permis de répondre aux attentes du projet ISIS. En effet, nous avons été capables de détecter des contaminants dans l'eau potable. La LDD calculée pour l'ensemble des électrodes et vis-à-vis des deux produits est satisfaisante et bien en dessous de la dose létale. Le temps de réponse du capteur est de l'ordre de la dizaine de seconde, permettant un suivi en temps réel de la composition de l'eau. Enfin, nous avons été capables de discriminer les deux produits. On peut imaginer étendre cette étude à d'autres composés par une amélioration du traitement de données.

## V. Conclusion

Par l'application à des cas choisis, ce chapitre a permis de démontrer l'intérêt des électrodes en BDD pour la détection de composés spécifiques dans des milieux complexes. Le cas d'école de la détection électrochimique de l'indole et du scatole a permis de montrer que la possibilité de nettoyer les électrodes en diamant leur confère un avantage déterminant. Nous avons ainsi démontré qu'il devenait possible de détecter ces espèces mal-odorantes directement dans des aliments contaminés tels que la viande de porc. Le principe de détection optimum repose sur la voltammétrie à vagues carrées, et la méthode a permis l'obtention de limites de détection meilleures que celles de l'état de l'art, et avec une très bonne reproductibilité. Cette approche a aussi ouvert la voie à la détection simultanée de l'indole et du scatole dans des échantillons très complexes. Aussi, afin de préparer le développement de systèmes de détection multiélectrodes, les électrodes fonctionnalisées au chapitre précédent ont individuellement été utilisées pour la détection de l'indole et du scatole, et ainsi permettant de démontrer la pertinence d'une approche multivoies.

A partir de cette démonstration, une cellule électrochimique multi-électrodes a été développée, et le système utilisé pour la détection de quelques cas particulier, et notamment de l' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il est notamment apparu que les électrodes fonctionnalisées avec des NPs d'alliage de Pt/Ir permettent d'atteindre des limites de détection bien supérieures à celles de la littérature. En combinant ces électrodes aux 3 autres systèmes étudiés, et notamment par NPs d'alliage de Pt, d'Ir, et brutes, nous avons montré qu'il était possible de prédéterminer une signature électrochimique caractéristique de l' $\text{H}_2\text{O}_2$ , permettant sa détection rapide et avec une LOD plus basse qu'avec les techniques conventionnelles. Une étude de cas a ainsi tiré avantage du système multiélectrodes développé, en permettant la détection de deux pesticides contaminants, notamment du paraoxon et de l'imidaclopride, tels que définis comme exemple dans le cadre d'un projet Européen qui a financé une partie de mes travaux. Le succès de ces études ont démontré la pertinence de l'approche. Il apparaît réaliste de pouvoir, dorénavant, envisager d'utiliser ce type de réseaux d'électrodes pour la détection électrochimique de composés complexes.

## VI. Références

1. Plieninger, H. The Chemistry of Indoles. Organic Chemistry, a Series of Monographs, Vol. 18. Von R. J. Sundberg. Academic Press, New York–London 1970. 1. Aufl., X, 489 S., s229/—. *Angew. Chemie* **83**, 338 (1971).
2. Zhang, M.-Z., Chen, Q. & Yang, G.-F. A review on recent developments of indole-containing antiviral agents. *Eur. J. Med. Chem.* **89**, 421–441 (2015).
3. Wang, X., He, H., Lu, Y., Ren, W., Teng, K., Chiang, C., Yang, Z., Yu, B., Hsu, S., Jacob, S. T., Ghoshal, K. & Lee, L. J. Indole-3-carbinol inhibits tumorigenicity of hepatocellular carcinoma cells via suppression of microRNA-21 and upregulation of phosphatase and tensin homolog. *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Res.* (2014). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.bbamcr.2014.10.017
4. Santner, A., Calderon-Villalobos, L. I. A. & Estelle, M. Plant hormones are versatile chemical regulators of plant growth. *Nat Chem Biol* **5**, 301–307 (2009).
5. Wäckers, F., Olson, D., Rains, G., Lundby, F. & Haugen, J.-E. Boar Taint Detection Using Parasitoid Biosensors. *J. Food Sci.* **76**, S41--S47 (2011).
6. van Nuenen, M. H. M. C., Venema, K., van der Woude, J. C. J. & Kuipers, E. J. The metabolic activity of fecal microbiota from healthy individuals and patients with inflammatory bowel disease. *Dig. Dis. Sci.* **49**, 485–91 (2004).
7. Snellings, S. L., Takenaka, N. E., Kim-Hayes, Y. & Miller, D. W. Rapid Colorimetric Method to Detect Indole in Shrimp with Gas Chromatography Mass Spectrometry Confirmation. *J. Food Sci.* **138**, 1346–1352 (2003).
8. Mathur, P. K., ten Napel, J., Bloemhof, S., Heres, L., Knol, E. F. & Mulder, H. A. A human nose scoring system for boar taint and its relationship with androstenone and skatole. *Meat Sci.* **91**, 414–422 (2012).
9. Lundström, K., Matthews, K. R. & Haugen, J.-E. Pig meat quality from entire males. *animal* **3**, 1497–1507 (2009).
10. Gonzalez-cortes, A., Agur, L., Yaïiez-sedeïio, P. & Jose, M. Voltammetric behaviour of indole at carbon fibre microelectrodes in organic solvents : Application to the determination of indole in food samples. *Indian J. Chem.* **41A**, 727–732 (2003).
11. Foord, J. S., & Chatterjee, A. Electrochemical detection of indoles at diamond electrodes. *Phys. status solidi* **202**, 2110–2115 (2005).
12. Kiran, R., Scorsone, E., de Sanoit, J., Arnault, J.-C., Mailley, P. & Bergonzo, P. Boron Doped Diamond Electrodes for Direct Measurement in Biological Fluids: An In Situ Regeneration Approach. *J. Electrochem. Soc.* **160**, H67–H73 (2013).
13. Kiran, R., Scorsone, E., Mailley, P. & Bergonzo, P. Quasi-Real Time Quantification of Uric Acid in Urine Using Boron Doped Diamond Microelectrode with in Situ Cleaning. *Anal. Chem.* **84**, 10207–10213 (2012).
14. Duran, B., Brocenschi, R. F., France, M., Galligan, J. J. & Swain, G. M. Electrochemical activation of diamond microelectrodes: implications for the in vitro measurement of serotonin in the bowel. *Analyst* **139**, 3160–6 (2014).

15. Goyal, R. N., Kumar, N. & Singhal, N. K. Oxidation chemistry and biochemistry of indole and effect of its oxidation product in albino mice. *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **45**, 47–53 (1998).
16. HINMAN, R. L., & SHULL, E. R. The Structure of Diskatole1. *J. Org. Chem.* **26**, 2339–2342 (1961).
17. Hodson, H. F., & Smith, G. F. 702. Indoles. Part II. The structure of indole dimer. *J. Chem. Soc.* 3544–3545 (1957). doi:10.1039/JR9570003544
18. Porter, M. G., Hawe, S. M. & Walker, N. Method for the determination of indole and skatole in pig fat. *J. Sci. Food Agric.* **49**, 203–209 (1989).
19. Keech, P. G., Chartrand, M. M. G. & Bunce, N. J. Oxidation of simple indoles at a platinum anode. *J. Electroanal. Chem.* **534**, 75–78 (2002).
20. Maesa, J.-M., Muñoz-Pascual, F.-X. & Baldrich, E. Voltammetric discrimination of skatole and indole at disposable screen printed electrodes. *Analyst* **138**, 1346–1352 (2013).
21. Hyde, M. E., Jacobs, R. M. J. & Compton, R. G. An AFM Study of the Correlation of Lead Dioxide Electrocatalytic Activity with Observed Morphology. *J. Phys. Chem. B* **108**, 6381–90 (2004).
22. Terashima, C., Rao, T. N., Sarada, B. V, Spataru, N. & Fujishima, A. Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor applications. *J. Electroanal. Chem.* **544**, 65–74 (2003).
23. Treetepvijit, S., Preechaworapun, A., Praphairaksit, N., Chuanuwatanakul, S., Einaga, Y. & Chailapakul, O. Use of nickel implanted boron-doped diamond thin film electrode coupled to HPLC system for the determination of tetracyclines. *Talanta* **68**, 1329–35 (2006).
24. Salimi, A., Hyde, M. E., Banks, C. E. & Compton, R. G. Boron doped diamond electrode modified with iridium oxide for amperometric detection of ultra trace amounts of arsenic(iii). *Analyst* **129**, 9–14 (2004).
25. Mahé, E., Devilliers, D. & Comminellis, C. Electrochemical reactivity at graphitic microdomains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes. *Electrochim. Acta* **50**, 2263–2277 (2005).
26. Oliveira, S. C. B., & Oliveira-Brett, A. M. Boron doped diamond electrode pre-treatments effect on the electrochemical oxidation of dsDNA, {DNA} bases, nucleotides, homopolynucleotides and biomarker 8-oxoguanine. *J. Electroanal. Chem.* **648**, 60–66 (2010).
27. Granger, M. C., & Swain, G. M. The Influence of Surface Interactions on the Reversibility of Ferri / Ferrocyanide at Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes. **146**, 4551–4558 (1999).
28. Keech, P. G., & Bunce, N. J. Electrochemical oxidation of simple indoles at a PbO<sub>2</sub> anode. *J. Appl. Electrochem.* **33**, 79–83 (2003).
29. Besse, P. PCA stability and choice of dimensionality. *Stat. Probab. Lett.* **13**, 405–410 (1992).
30. Jolliffe, I. T., Trendafilov, N. T. & Uddin, M. A Modified Principal Component Technique

- Based on the LASSO A Modified Principal Component Technique Based on the LASSO. *J. Comput. Graph. Stat.* **12**, 531–547 (2003).
31. Chen, S., Yuan, R., Chai, Y. & Hu, F. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: A review. *Microchim. Acta* **180**, 15–32 (2013).
  32. Sitnikova, N. A., Borisova, A. V., Komkova, M. A. & Karyakin, A. A. Superstable advanced hydrogen peroxide transducer based on transition metal hexacyanoferrates. *Anal. Chem.* **83**, 2359–2363 (2011).
  33. Shieh, Y., Tsai, Y. & Twu, Y. Electrocatalytic Behavior and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection of Carbon Nanotube / Chitosan Nanocomposites Prepared via Different Acidic Aqueous Solutions. *Hindawi Publ. Corp.* **8**, 831–845 (2013).
  34. Karam, P., & Halaoui, L. I. Sensing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at low surface density assemblies of Pt nanoparticles in polyelectrolyte. *Anal. Chem.* **80**, 5441–5448 (2008).
  35. Kong, L., Ren, Z., Zheng, N., Du, S., Wu, J., Tang, J. & Fu, H. Interconnected 1D Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires on reduced graphene oxide for enzymeless H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection. *Nano Res.* **8**, 469–480 (2014).
  36. Maria Muresan, L., L. Turdean, G., Mula, V. & Januzaj, V. Composite Electrodes with Carbon Supported Ru Nanoparticles for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection. *Acta Chim. Slov.* **62**, 28–34 (2015).
  37. Raoof, J. B., Ojani, R., Hasheminejad, E. & Rashid-Nadimi, S. Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles supported on glassy carbon electrode by means of p-isopropyl calix[6]arene matrix and its application for electrocatalytic reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 2788–2795 (2012).
  38. Belding, S. R., Campbell, F. W., Dickinson, E. J. F. & Compton, R. G. Nanoparticle-modified electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11208–21 (2010).
  39. Welch C.M. Banks C.E. Compton, R. G. Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for the electro-analytical detection of hydrogen peroxide. *Anal. Bioanal. Chem.* **382**, 12–21 (2005).
  40. Goran, J. M., Phan, E. N. H., Favela, C. a & Stevenson, K. J. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection at Carbon Nanotubes and Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Oxidation, Reduction, or Disproportionation? *Anal. Chem.* **87**, 5989–96 (2015).
  41. Raoof, J. B., Ojani, R., Hasheminejad, E. & Rashid-Nadimi, S. Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles supported on glassy carbon electrode by means of p-isopropyl calix[6]arene matrix and its application for electrocatalytic reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 2788–2795 (2012).
  42. Zhang, Y., Janyasupab, M., Liu, C.-W., Lin, P.-Y., Wang, K.-W., Xu, J. & Liu, C.-C. Improvement of Amperometric Biosensor Performance for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection based on Bimetallic PtM (M = Ru, Au, and Ir) Nanoparticles. *Int. J. Electrochem.* **2012**, 1–8 (2012).
  43. Mukerjee, S., Srinivasan, S. & Appleby, A. J. Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* **38**, 1661–1669 (1993).

44. Radev, I., Topalov, G., Ganske, G., Lefterova, E., Tsoitridis, G. & Schnakenberg, U. Catalytic activity of co-sputtered PtIr thin films toward oxygen reduction. *Bulg. Chem. Commun.* **45**, 179–185 (2013).
45. Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M. P. & McBreen, J. Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction - XRD, XAS, and Electrochemical Studies. *J. Phys. Chem.* **99**, 4577–4589 (1995).
46. Bian, X., Lu, X., Jin, E., Kong, L., Zhang, W. & Wang, C. Fabrication of Pt/polypyrrole hybrid hollow microspheres and their application in electrochemical biosensing towards hydrogen peroxide. *Talanta* **81**, 813–818 (2010).
47. Li, J., Yuan, R., Chai, Y., Zhang, T. & Che, X. Direct electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at a glassy carbon electrode modified with polypyrrole nanowires and platinum hollow nanospheres. *Microchim. Acta* **171**, 125–131 (2010).
48. Fang, Y., Zhang, D., Qin, X., Miao, Z., Takahashi, S., Anzai, J. I. & Chen, Q. A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on poly(vinyl alcohol)-multiwalled carbon nanotubes-platinum nanoparticles hybrids modified glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta* **70**, 266–271 (2012).
49. Liu, Y., Wang, D., Xu, L., Hou, H. & You, T. A novel and simple route to prepare a Pt nanoparticle-loaded carbon nanofiber electrode for hydrogen peroxide sensing. *Biosens. Bioelectron.* **26**, 4585–4590 (2011).
50. Xu, F., Sun, Y., Zhang, Y., Shi, Y., Wen, Z. & Li, Z. Graphene-Pt nanocomposite for nonenzymatic detection of hydrogen peroxide with enhanced sensitivity. *Electrochem. commun.* **13**, 1131–1134 (2011).
51. Zhong, H., Yuan, R., Chai, Y., Zhang, Y., Wang, C. & Jia, F. Non-enzymatic hydrogen peroxide amperometric sensor based on a glassy carbon electrode modified with an MWCNT/polyaniline composite film and platinum nanoparticles. *Microchim. Acta* **176**, 389–395 (2012).
52. Wang, H., Bo, X., Bai, J., Wang, L. & Guo, L. Electrochemical applications of platinum-palladium alloy nanoparticles/large mesoporous carbon. *J. Electroanal. Chem.* **662**, 281–287 (2011).
53. Guo, S., Wen, D., Zhai, Y., Dong, S. & Wang, E. Platinum Nanoparticle Ensemble-on-Rapid Synthesis, and Used as New Sensing. *ACS Nano* **4**, 3959–3968 (2010).
54. Boels, D., & Chataigner, D. Expositions aux spécialités à base d'imidaclopride : synthèse des cas signalés aux centres antipoison français de 1999 à 2012. (2012).
55. Kumaravel, A., & Chandrasekaran, M. Electrochemical determination of imidacloprid using nanosilver Nafion®/nanoTiO<sub>2</sub> Nafion® composite modified glassy carbon electrode. *Sensors Actuators, B Chem.* **158**, 319–326 (2011).
56. Guzsvány, V. J., Gaál, F. F., Bjelica, L. J. & Ökrész, S. N. Voltammetric determination of imidacloprid and thiamethoxam. *J. Serbian Chem. Soc.* **70**, 735–743 (2005).
57. Hu, S.-Q., Xie, J.-W., Xu, Q.-H., Rong, K.-T., Shen, G.-L. & Yu, R.-Q. A label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles for detection of paraoxon. *Talanta* **61**, 769–77 (2003).



## **Chapitre 5 : Électrode en diamant poreux modifiée par des NPs**

Au cours des chapitres précédents nous avons modifié des électrodes BDD par des NPs en métaux de transitions (Ir, Pt). Cela nous a permis de développer un réseau de multi-électrodes capable de détecter des molécules d'intérêt dans un milieu complexe et en eau potable. Néanmoins, la possibilité d'exalter les performances des électrodes BDD par rapport à des électrodes planaires apparaît comme une voie permettant l'augmentation de leur sensibilité, par l'augmentation de leur surface active. Ce chapitre traite de l'utilisation d'électrodes en diamant fabriquées à partir de matériaux à fort rapport d'aspect, permettant l'amélioration des performances en détection. Nous tirerons parti des performances électrochimiques de ces électrodes BDD de nouvelle génération pour la détection de composés spécifiques.

## **I. Le diamant poreux**

Des travaux connexes à mes travaux de thèse ont permis le développement d'un matériau de type diamant dopé au bore présentant une structure de surface non plane. Ce matériau, développé dans le cadre d'un projet Européen<sup>1</sup> présente une structure 3D à fort rapport d'aspect (le SPDia<sup>TM</sup>)<sup>2,3</sup>. Ce matériau présente la particularité d'être extrêmement poreux, sans altération de ses propriétés électrochimiques qui restent similaires aux électrodes BDD planaires, et notamment offrant une large fenêtre de potentiel de l'ordre de 2,8 V dans des milieux aqueux et une inertie chimique élevée. Les électrodes SPDia possèdent une capacité de double couche importante qui est typiquement augmentée d'un facteur 500 par rapport à une électrode BDD plane<sup>2</sup>. Cela est dû à la haute porosité du film. Ces propriétés en font un matériau très prometteur pour les applications de super-capacitance ou de stimulation neurale. Par ailleurs, la sensibilité d'un capteur ampérométrique est également liée à sa surface active. Nous pouvons donc nous attendre à ce que la porosité du SPDia<sup>TM</sup> apporte des avantages significatifs en termes de sensibilité électrochimique par rapport aux électrodes BDD planes. Dans ce chapitre nous étudierons la possibilité d'améliorer la sensibilité de nos électrodes BDD modifiées par des Nps métalliques par l'utilisation d'électrodes de ce type. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur le cas des NPs de platine.

## **II. Synthèse des électrodes BDD de type SPDia<sup>TM</sup> et caractérisations**

La synthèse des électrodes poreuses SPDia<sup>TM</sup> nécessite plusieurs étapes. Leur synthèse repose sur une première étape de polymérisation in-situ d'une couche de polypyrrole (PPy) à la surface d'un film BDD. Ensuite, des NPs de diamant sont déposées électrostatiquement sur le polymère<sup>4</sup>, qui permettront l'initiation de la croissance du BDD à la surface du polymère poreux. Enfin, la croissance du SPDia<sup>TM</sup> est effectuée dans un réacteur MPCVD (Figure V. 1) afin de permettre la synthèse d'un matériau diamant à forte porosité 3D.

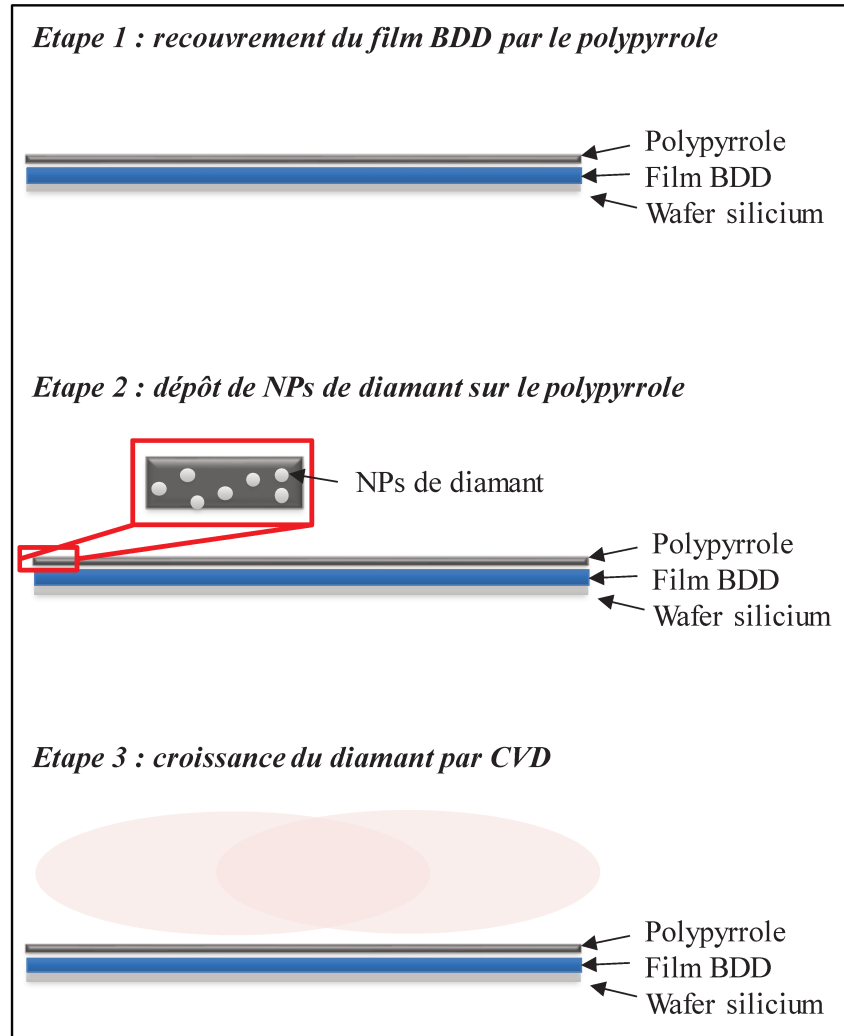


Figure V. 1 : Etapes de synthèse du SPDia<sup>TM</sup>

### 1. Synthèse des électrodes BDD type SPDia<sup>TM</sup>

La croissance du SPDia<sup>TM</sup> débute par le dépôt d'un polymère hautement poreux à la surface d'un film en BDD. Les niveaux de concentration de dopant sont les mêmes que pour les électrodes diamant conventionnel : le taux de dopage est ajusté autour d'environ  $2.10^{21} \text{ atm.cm}^{-3}$ .

#### *a. Dépôt du polypyrrole sur une surface BDD*

Afin d'être sûr que la surface sous la couche poreuse de SPDia ne risque pas d'être perturbée électrochimiquement par la présence d'une couche non diamant, la préparation du film SPDia est réalisée sur une couche mince de diamant. Ainsi, sur un wafer de diamètre 4 pouces, nous faisons

préalablement croître un film BDD à  $2.10^{21}$  atomes de bore par  $\text{cm}^3$ . Nous étalons alors à l'aide d'une tournette une solution contenant de 4 M  $\text{FeCl}_3$  dans du polyéthylène glycol. Ici le  $\text{FeCl}_3$  est utilisé comme un agent oxydant et dopant. La vitesse de rotation lors de l'étalement de la solution est de 3000 tr / min pendant 20 secondes. Ceci permet de déposer une couche uniforme de solution à la surface du BDD. Nous exposons ensuite l'échantillon à une vapeur saturante de pyrrole sous flux d'azote et à température ambiante pendant 4 heures. Après polymérisation du pyrrole dans la solution de polyéthylène glycol, le substrat est rincé plusieurs fois dans de l'acétonitrile jusqu'à ce que la solution de lavage devienne incolore. Cette opération a pour but d'éliminer le  $\text{FeCl}_3$  et le polyéthylène glycol. Le substrat est finalement séché sous flux d'azote.

***b. Dépôt de nanoparticules en diamant sur le polypyrrole***

Le polymère est revêtu de nanoparticules de diamant en utilisant un procédé de dépôt électrostatique « couche par couche ». Le substrat est plongé trois fois dans une solution aqueuse de Poly(diallyl diméthyl ammonium chlorure) (PDDAC) et trois fois dans une solution colloïdale à 0,1% en masse de nano-diamant dans de l'eau déminéralisé<sup>2</sup>. Les nanoparticules de diamant utilisées sont de type Syndia SYP 0-0,02 GAF, commercialisées par Van Moppes (Suisse). Ce procédé est très efficace pour déposer les nanoparticules sur la totalité de la surface de telles nanostructures 3D et est la clé du développement d'un film de diamant continu sur ce polymère hautement poreux<sup>2</sup>.

***c. Conditions de croissance du SPDia™***

La synthèse du diamant est effectuée dans un réacteur industriel développé par la société SEKI Technotron et commercialisé sous l'appellation AX6500x. Le tableau V.1 regroupe les conditions imposées pour la croissance du matériau poreux. La durée de la croissance typique dans le cadre de cette étude est de 3 heures.

Tableau V 1 : Conditions de croissance du diamant dopé au bore utilisées pour la croissance des électrodes BDD SPDia™

Pression (mbar)	Puissance microonde (kW)	C/H	Température	TMB/CH <sub>4</sub>
20	3	0.8 %	760°C	98 ppm

## 2. Caractérisation du film poreux SPDia<sup>TM</sup>

### a. *Caractérisation au MEB du SPDia<sup>TM</sup> durant les différentes étapes de synthèse*

A chaque étape de la synthèse du film SPDia<sup>TM</sup> une caractérisation par imagerie MEB (ZEISS Supra-40) a été effectuée<sup>2</sup>, afin de vérifier le bon déroulement des différentes étapes du procédé.

La figure V. 2 montre les caractérisations MEB du film de polypyrrole (PPy) déposé sur une surface en BDD après l'étape de polymérisation et de lavage par solvant organique. Les images révèlent un substrat entièrement recouvert par le polymère et présentant des tailles de pores comprises entre 500 nm et 1  $\mu$ m.

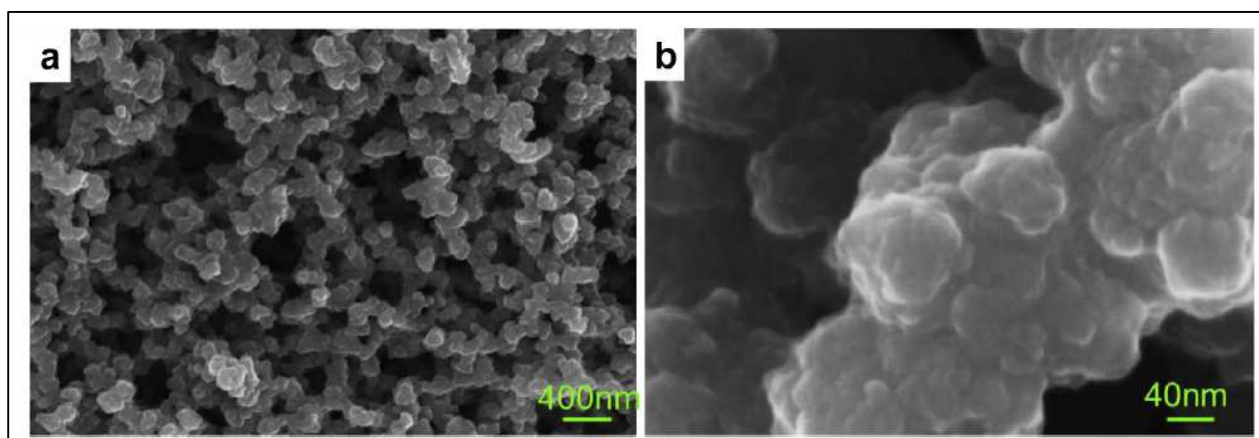


Figure V. 2 : Caractérisation par MEB du film de PPy déposé sur une surface BDD<sup>2</sup>. L'image b sur la figure V.2 est un agrandissement de l'image a. Elle permet d'apprécier la structure du polymère composé de nanosphères dont le diamètre moyen est estimé à 100 nm.

La Figure V.3 (a) montre les images MEB enregistrées après dépôt de nanoparticules de diamant. Les nanoparticules présentent une très haute densité. Cela permettra de protéger le PPy d'une éventuelle gravure qui peut être induite par le plasma lors de la croissance du diamant par CVD. En effet lors de la croissance, une compétition s'établit entre la gravure du polymère et la croissance du diamant. Plus la densité de nanoparticules de diamant est importante plus une couche continue de diamant sera synthétisée rapidement à la surface du polymère et viendra protéger le polymère de la gravure.

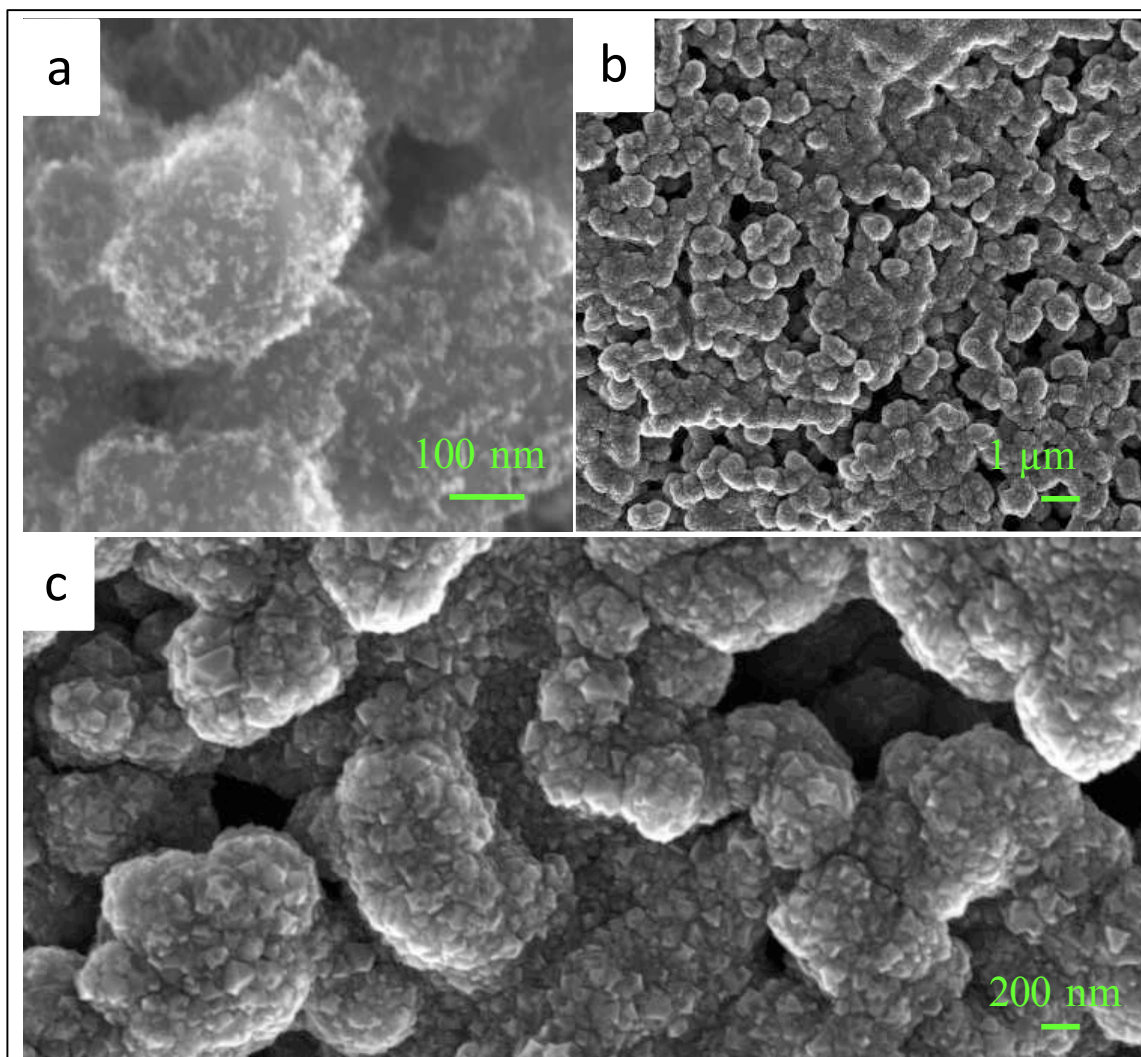


Figure V. 3 : caractérisation MEB (a) des NPs de diamant déposées à la surface du PPy (b et c) du BDD à la surface du PPy après croissance dans un réacteur MPCVD

La figure V.3 (b) montre la caractérisation MEB après croissance du diamant dans le réacteur CVD. Le film de diamant polycristallin présente une texture similaire à celle du film PPy : une structure hautement poreuse est obtenue, et en restant très homogène sur l'ensemble du wafer. Sur la figure V.3 c, il est possible de distinguer les cristaux de diamant. Ces derniers ont typiquement une taille moyenne de 80 nm. Il est possible d'observer sur la figure V. 3 que l'ensemble du polymère est recouvert du film BDD et cela même à l'intérieur des pores. La figure V. 4 permet de mieux apprécier la structure du film SPDia™.

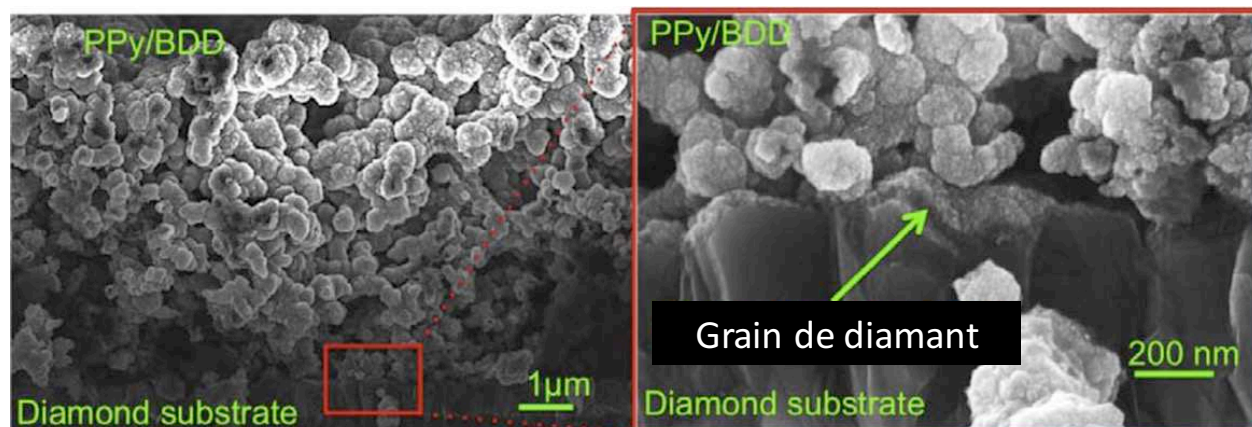


Figure V. 4 : caractérisation MEB du film SPDia™ par coupe transverse<sup>2</sup>

La figure V.4 montre une coupe transversale du revêtement de diamant sur PPy. Cette image révèle que le PPy a été revêtu sur toute son épaisseur par le film en diamant. De plus, une couche de diamant granulaire est également observée sur la couche en diamant polycristallin support. Un tel recouvrement a été possible par les conditions de basse pression à l'intérieur du réacteur CVD lors de la croissance du diamant. Il en résulte une augmentation du libre parcours moyen des espèces actives dans le plasma avant leur recombinaison<sup>5</sup>.

Avant cette étude, le matériau SPDia™ avait été également analysé par spectroscopie Raman (figure V. 4). En résumé, le spectre Raman obtenu par la caractérisation du SPDia™ semble être le résultat d'une superposition des spectres caractéristiques du BDD et du PPy. Deux pics peuvent être clairement distingués et attribués. Le pic à  $480\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du BDD. Le pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du carbone  $\text{sp}^2$  sous forme aliphatique ou cyclique<sup>6,7</sup>. Ce même pic est par ailleurs observé dans les deux autres spectres obtenus par caractérisation du film BDD classique et du PPy. Deux autres pics apparaissant à  $1314\text{ cm}^{-1}$  et  $1240\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux pics semblent être communs au film BDD et au PPy. Une analyse plus fine des échantillons serait nécessaire pour attribuer ces pics. D'autre part, sur le spectre obtenu par l'analyse du SPDia™ nous observons deux autres particularités. La première est l'absence des pics caractéristiques des vibrations cationiques du PPy. La deuxième est le décalage des pics caractéristiques du carbone  $\text{sp}^2$ . Cela peut tout d'abord être expliqué par la dégradation partielle du PPy lors de son exposition au plasma. Su et al<sup>7</sup> ont pu démontrer que le PPy peut subir des changements ou une dégradation allant jusqu'à 50 % pour des températures inférieures à  $450^\circ\text{C}$ . Cela peut induire une cassure des liaisons entre le

carbone et l'hydrogène d'où l'absence des vibrations cationiques. Les pics caractéristiques des liaisons  $sp^2$  présentent quant à eux une intensité trop élevée pour pouvoir être assignés aux joints de grain du diamant souvent composés de carbone  $sp^2$ . Ils sont certainement dus à la présence d'une partie du PPy non détruite à l'intérieur de la structure SPDia<sup>TM2</sup>.

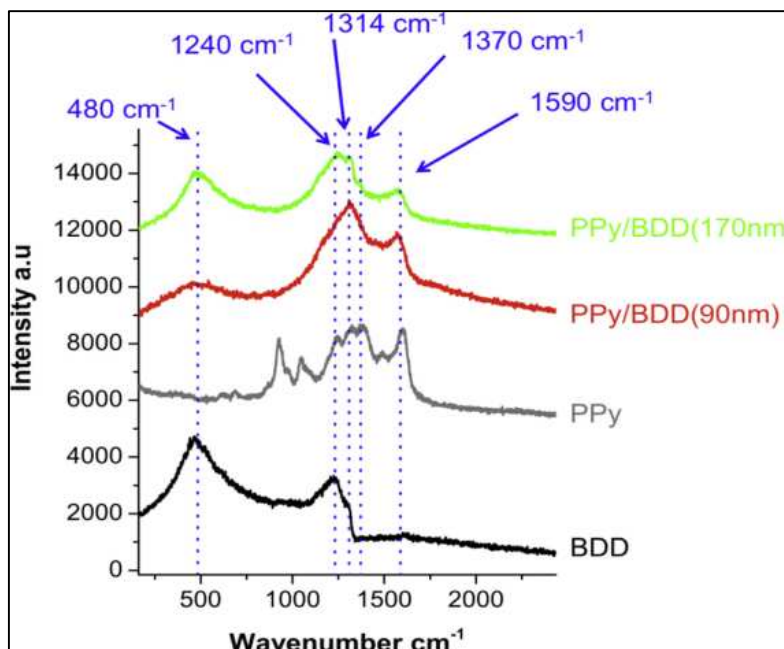


Figure V. 5 : Caractérisation par spectroscopie RAMAN d'un film de BDD, de PPy, et de PPy revêtu d'un film de BDD de différentes épaisseurs<sup>2</sup>

### *b. Caractérisation par mesures d'angle de contact*

Le film SPDia<sup>TM</sup> synthétisé présente une structure rugueuse et poreuse. Ce type de structure présente une grande hydrophobicité<sup>2,8</sup>, qui peut être un frein pour l'électrochimie. En effet, le matériau d'électrode étant peu mouillable à l'eau, de l'air peut rester piégé dans la structure et seulement une partie de l'électrode vient alors en contact avec l'électrolyte. Un traitement d'exposition des surfaces diamant à l'ozone a ainsi été optimisé et permet d'oxyder la surface des électrodes et d'améliorer leur mouillabilité<sup>9</sup>. En effet l'ozone est un oxydant fort. De plus, Wang *et al.* ont démontré que l'oxydation par ozonation est la plus performante dans le cas de traitements de surface pour le diamant<sup>10</sup>.

Afin de caractériser la mouillabilité du matériau SPDia<sup>TM</sup> nous avons procédé à des mesures d'angle de contact avant et après traitement par ozonation. La mesure d'angle de contact rend



compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec sa surface. Elle permet de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Si l'on considère l'eau, on parle de substrats hydrophobes si  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$  et de substrats hydrophiles si  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ . Lorsque  $\theta$  est supérieur à  $150^\circ$ , on parle de substrats super-hydrophobes, alors que pour des valeurs comprises entre  $10$  et  $30^\circ$ , on parle de substrats super-hydrophiles<sup>8</sup>.

- **Conditions opératoires :**

Afin de mesurer l'angle de contact, le montage schématisé sur la figure V. 6 a été utilisé.

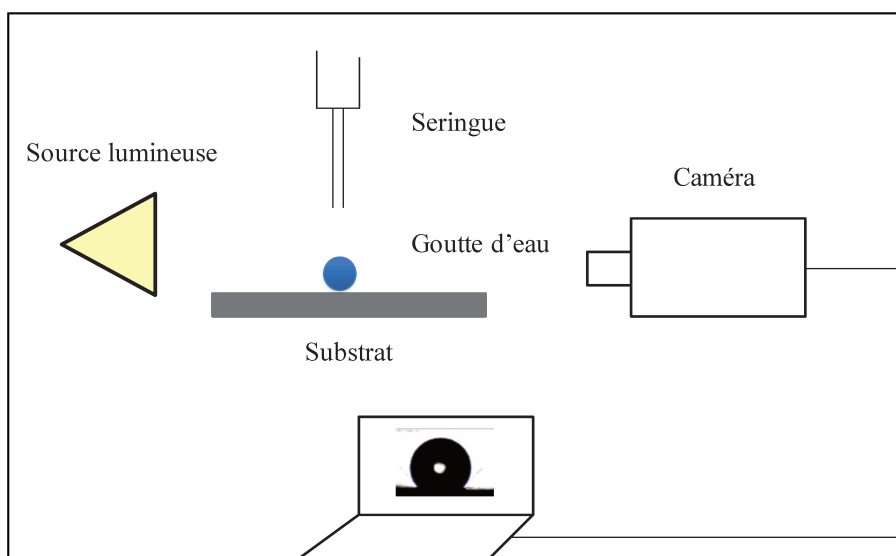


Figure V. 6 : Montage permettant d'effectuer la mesure de l'angle de contact

Il comprend une source lumineuse permettant d'éclairer le substrat. La seringue a pour rôle de déposer une goutte d'eau sur le substrat en test. Typiquement  $2 \mu\text{l}$  d'eau sont déposés à la surface de l'échantillon à caractériser. La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par une caméra et enregistrées sur un PC. Le logiciel Image J permet de numériser le contour de la goutte. Le logiciel utilise ensuite les méthodes d'interpolation par polynôme ou par arcs de cercles pour déterminer l'angle de contact.

L'ozone est obtenu par irradiation d'oxygène à l'aide d'une lampe excimère. Les conditions d'exposition à l'ozone sont présentées dans le tableau V. 1.

Tableau V. 1 : conditions d'exposition du SPDia™ à l'ozone

Gaz	Pression (mbar)	Longueur d'onde (nm)	Durée d'exposition
O <sub>2</sub>	400	185	1 h

- Résultats et discussions

Les premières caractérisations ont été effectuées sur 5 échantillons de SPDia™ après croissance dans le réacteur CVD. La figure V.7 (a) en montre une illustration. La moyenne des angles de contact mesurée est égale à 130° (Figure V.7, a). Comme attendu, cette valeur est caractéristique d'un matériau remarquablement hydrophobe.

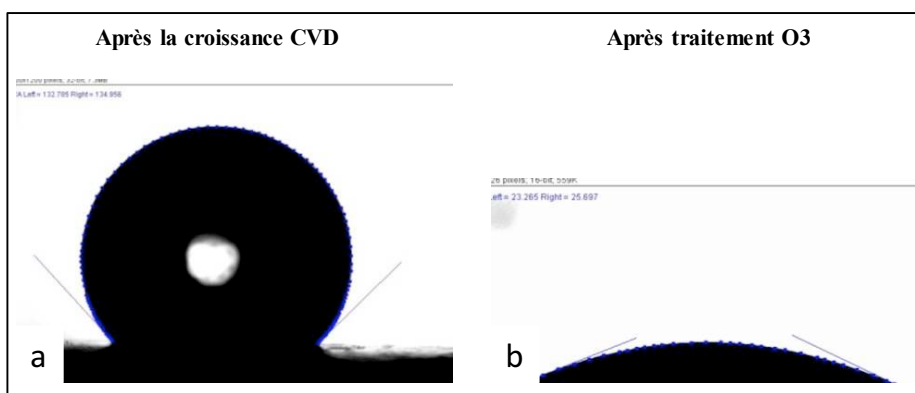


Figure V. 7 : caractérisation de la mouillabilité de SPDia™ par mesure d'angle de contact (a) sans traitement (b) après traitement par ozonation.

Après traitement à l'ozone des 5 échantillons, la figure V. 7 (b), montre un étalement de la goutte d'eau sur la surface. Cela traduit une amélioration de la mouillabilité de la surface. La moyenne de mesure des angles de contact est égale ici à 25°, soit une valeur caractéristique d'une surface super-hydrophile.

Il apparait que l'électrode à base de BDD SPDia™ sans traitement présente les particularités d'un matériau très hydrophobe. Afin de ne pas limiter l'échange électrochimique, il est nécessaire d'effectuer sur l'électrode un traitement par l'ozonation qui permet d'oxyder la surface du diamant le rendant super-hydrophile. Ce nouvel état super-hydrophile permet d'envisager l'utilisation du matériau comme électrode dans un électrolyte aqueux.

### III. Caractérisations électrochimiques des électrodes BDD SPDia™

#### 1. Conditions opératoires

L'électrode BDD poreuse SPDia™ a été caractérisée avant et après oxydation de sa surface par ozonation afin de vérifier le gain en performances de l'électrode oxydée. L'électrode SPDia™ a également été comparée par rapport à une électrode BDD planaire. Cette étude a été réalisée par voltammétrie cyclique dans une solution contenant un couple redox rapide  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}]$  à une concentration de  $10^{-3}$  M et le KCl à 0.3 M en tant qu'électrolyte support. Les mesures ont été effectuées en se basant sur une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de référence Ag-AgCl, une électrode BDD poreuse SPDia™ (oxydée ou pas) ou une électrode BDD planaire comme électrode de travail, et une grille de Pt en tant qu'électrode auxiliaire. Le potentiostat utilisé ici est l'Autolab PGSTAT. Afin de déterminer le régime de diffusion des électrodes, la même caractérisation est effectuée en faisant varier cette fois la vitesse de balayage de 10 mV/s à 1 V/s.

#### 2. Effet de l'ozonation sur la réponse électrochimique

La figure V.8 montre les voltammogrammes obtenus par CV d'une électrode BDD poreuse SPDia™ avant et après ozonation.

La figure permet d'observer que le traitement par ozonation a permis d'améliorer significativement la réponse de l'électrode envers l'oxydation (pic à 0,27 V/Ag-AgCl) et la réduction (pic à 0,2 V/Ag-AgCl) du couple redox. En effet, l'électrode présente une meilleure réponse en densité de courant après traitement. La densité de courant du pic d'oxydation et de réduction du couple redox est augmentée dans le cas de l'électrode oxydée par un facteur 1,7.

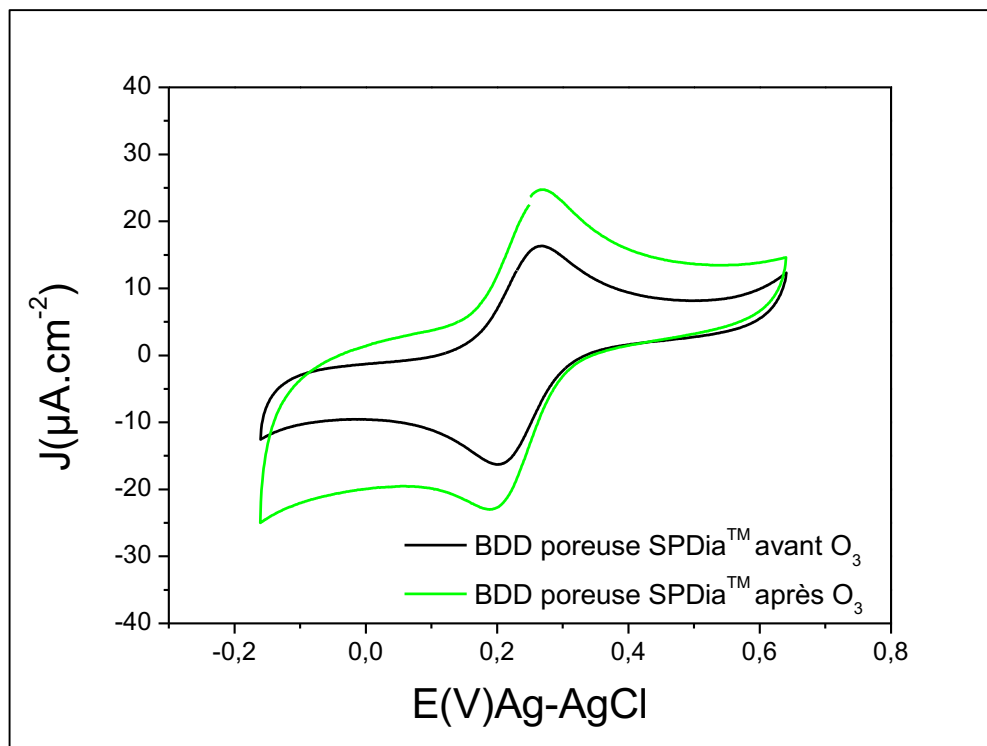


Figure V. 8 : caractérisation de l'électrode BDD poreuse SPDia<sup>TM</sup> avant et après traitement par l'ozone. Pour la suite de l'étude, le traitement par ozonation sera effectué systématiquement après chaque synthèse du matériau SPDia.

### 3. Caractérisation du régime de diffusion

La figure V.9 présente les densités de courant relevées pour les pics d'oxydation et de réduction du couple redox par l'électrode BDD SPDia<sup>TM</sup> en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, dans un intervalle compris entre 0,1 et 1  $\sqrt{\text{V}\cdot\text{s}^{-1}}$ . Les courbes obtenues sont caractéristiques d'un transfert électrochimique quasi-réversible. En effet on note une symétrie entre les pics d'oxydation et de réduction du couple redox. En outre, les courbes d'intensité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sont presque linéaires. En accord avec l'équation de Randles-Sevcik (eq.V.1) une telle courbe est linéaire lorsque le transport des charges vers la surface de l'électrode se fait uniquement par diffusion.

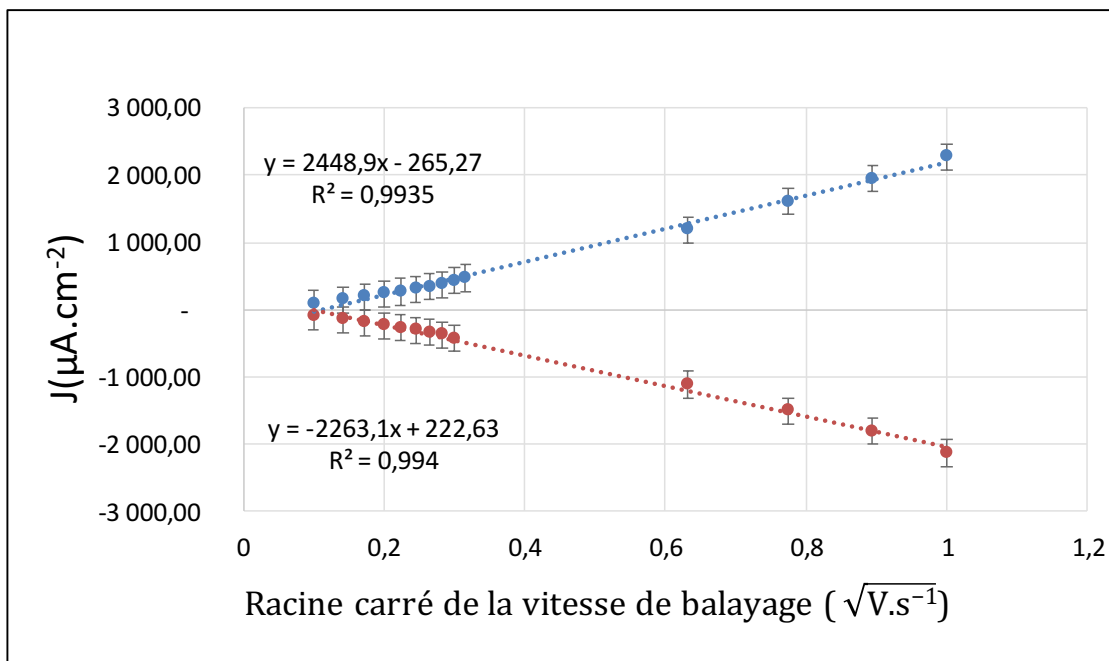


Figure V. 9 : Courbe de variation de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse. La faible non-linéarité dans notre cas, en particulier pour des vitesses de balayages rapides peut être traduite par une limitation de la diffusion des espèces dans l'électrode due à sa grande porosité. En effet à faibles vitesses de balayage typiquement entre  $0.01$  à  $0.08 \text{ mV.s}^{-1}$ , les courbes de densité de courant en fonction de la racine carrée présentent une meilleure linéarité (Figure V. 10). Cela peut s'expliquer par le fait qu'à de faibles vitesses de balayage les espèces ont davantage le temps de diffuser à l'intérieur de l'électrode.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A D_0^{1/2} n^{3/2} C_0 v^{1/2} \quad \text{Equation V. 1}$$

où  $I_p$  est l'intensité de courant du pic d'oxydation d'une espèce,  $A$  est la surface active de l'électrode,  $D_0$  le coefficient de diffusion,  $n$  le nombre d'électrons échangés lors de la réaction et  $v$  la vitesse de balayage.

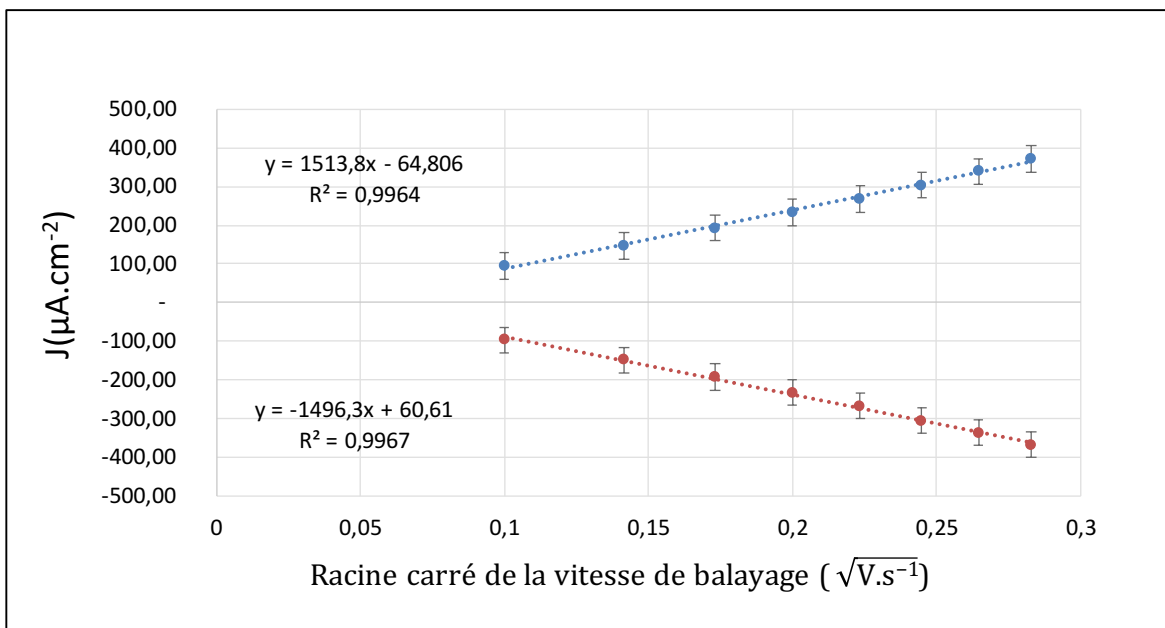


Figure V. 10 : Courbe de variation de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse dans un intervalle compris entre 0.1 et 0.28  $\sqrt{V \cdot s^{-1}}$

#### 4. Comparaison entre une électrode BDD plane et une électrode poreuse SPDia<sup>TM</sup>

C. Herbert et *al*<sup>2</sup> avaient procédé à une comparaison de la capacitance de l'électrode BDD plane et poreuse SPDia<sup>TM</sup>. Ils avaient démontré qu'une électrode BDD SPDia<sup>TM</sup> présente une capacitance en moyenne 500 fois plus élevée qu'une électrode BDD plane. Néanmoins, dans cette étude,  $\Delta E_{p_{max}}$  et le rapport  $I_a/I_c$  pour ces deux électrodes n'avaient pas été évalué. Ainsi, la figure V. 11 présente les voltammogrammes obtenus à partir de la caractérisation en voltammétrie cyclique des électrodes BDD et SPDia<sup>TM</sup>. A partir de ces graphiques, il a été possible de calculer la différence de potentiel pic à pic  $\Delta E_{p_{max}}$  pour l'électrode ainsi que le rapport  $I_a/I_c$ . Ces paramètres nous permettront de comparer la sensibilité de l'électrode BDD SPDia<sup>TM</sup> à celle d'une électrode plane par rapport au couple redox utilisé.

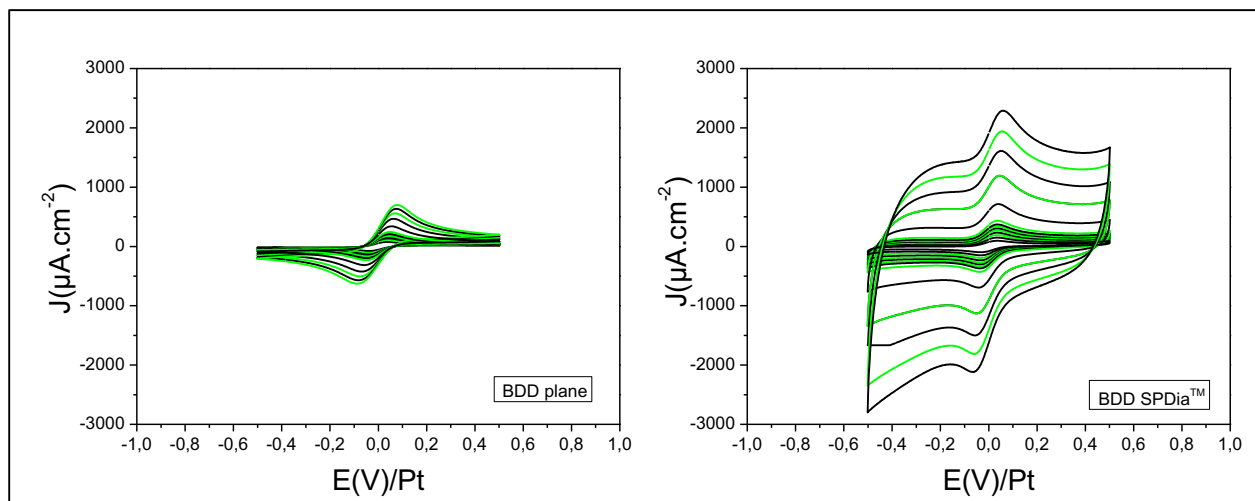


Figure V. 11 : Caractérisation par CV des électrodes BDD plane et SPDia<sup>TM</sup> dans une gamme de potentiel comprise entre 0.5 et -0.5 V.

Il est possible de noter que l'électrode BDD SPDia<sup>TM</sup> présente une différence de  $\Delta E_{p_{max}}$  inférieure à celle l'électrode BDD plane. Cela traduit une meilleure réactivité de la part de l'électrode<sup>11,12</sup>. Les deux électrodes présentent le même rapport  $I_a/I_c$ . Cela confirme la réversibilité de la réaction observée sur la figure V. 9.

Tableau V 2 : Valeurs de  $\Delta E_{p_{max}}$  et du rapport  $I_a/I_c$  calculés pour les électrodes BDD et BDD SPDia<sup>TM</sup>

	$\Delta E_{p_{max}}$	$I_a/I_c$
<b>BDD</b>	97,2	1
<b>BDD SPDia<sup>TM</sup></b>	66	1

Les densités de courants enregistrées pour les pics d'oxydation et de réduction du couple redox sont supérieures pour l'électrode BDD SPDia<sup>TM</sup>. Une comparaison de la surface active a donc été effectuée en se basant sur l'équation de Randles-Sevcik (Equation.V.1). Afin de rendre compte de l'évolution de la surface active de l'électrode SPDia<sup>TM</sup>, l'hypothèse selon laquelle les deux électrodes ont la même constante de diffusion a été émise. Or, nous avons pu voir que l'électrode SPDia<sup>TM</sup> présente une limite en diffusion des espèces à des vitesses de balayages élevées. Cependant à des vitesses de balayage comprises entre 0.01 et 0.8  $mV.s^{-1}$ , nous avons pu observer que la courbe d'intensité de courant en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage est linéaire. En effet, sur la figure V. 12, il est possible d'observer que les deux courbes de régressions sont linéaires avec un  $R^2$  égal à 0.999 et 0.996 pour l'électrode BDD plane et SPDia<sup>TM</sup> respectivement. A partir de ce constat nous avons calculé le coefficient de diffusion de l'électrode

BDD puis déduit la surface active de l'électrode SPDia<sup>TM</sup>. Cette dernière s'est avérée 6 fois supérieure à celle d'une électrode BDD plane.

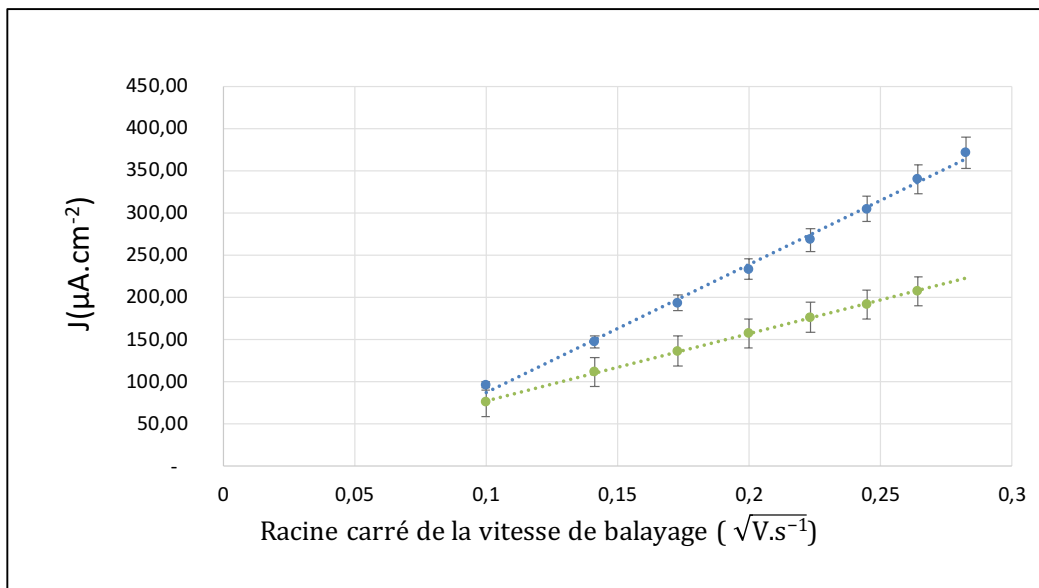


Figure V. 12 : Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse pour les électrodes BDD SPDia<sup>TM</sup> (courbe en bleu) et plane (courbe en vert).

Il a été montré que l'augmentation de la porosité de l'électrode BDD a pour effet l'augmentation de sa capacitance d'un facteur 500. La surface active quant à elle a été augmentée de 6 fois. Cela s'explique par le fait que le courant capacitif et faradique ne résultent pas des mêmes phénomènes électrochimiques. Dans le cas du courant capacitif, le transfert de charge est rapide et l'absence de réaction chimique permet de s'affranchir des limitations dues à la réactivité de l'électrode et de la résistance de transfert.

Tableau V. 2 : Equations des courbes de tendance anodique pour les électrodes BDD plane et SPDia<sup>TM</sup>

Electrode	Equation de la courbe de tendance	R <sup>2</sup>
BDD plane	$y = 784,5x - 0,83$	0.999
BDD SPDia <sup>TM</sup>	$y = 1513,8x - 64,80$	0.996



#### IV. Modification des électrodes BDD SPDia™

Afin de vérifier la possibilité de modification des électrodes SPDia™ par des métaux de transition, nous avons choisi de démontrer la faisabilité avec des NPs de platine, en utilisant les retours d'expériences obtenus précédemment sur électrodes BDD planaires.

##### 1. Modification par NPs

Les tableaux V. 3 et 4 regroupent les conditions de dépôt du film mince et du démoillage respectivement, du film de Pt à la surface d'une électrode BDD SPDia™. Les mêmes conditions opératoires telles que définies pour la modification des électrodes BDD planaires ont été utilisées.

Tableau V. 3 : conditions de dépôt du film mince de Pt par PVD

Etape	Cathode	Gaz (Ar)	Puissance (W)	Pression (mBar)	Tension (V)	Température (°C)	Temps
<b>Nettoyage de la cible</b>	Platine	30 %	50	10 <sup>-3</sup>	400	25	10 min
<b>Dépôt du film métallique</b>	Iridium ou platine	30 %	50	10 <sup>-3</sup>	400	25	7 s

Tableau V. 4 : conditions de démoillage du film en Pt

Pression (mbar)	Puissance (W)	Température (°C)	Gaz	Durée d'exposition au plasma (min)
40	900	750	H <sub>2</sub>	10

##### 3. Caractérisation par imagerie MEB

Après démoillage du platine, les électrodes ont été observées au MEB (ZEISS Gemini Supra-40) La tension du faisceau d'électron a été définie à 6 keV. Il est possible d'observer sur la figure V.13 la formation des NPs de Pt à la surface des électrodes BDD SPDia™.

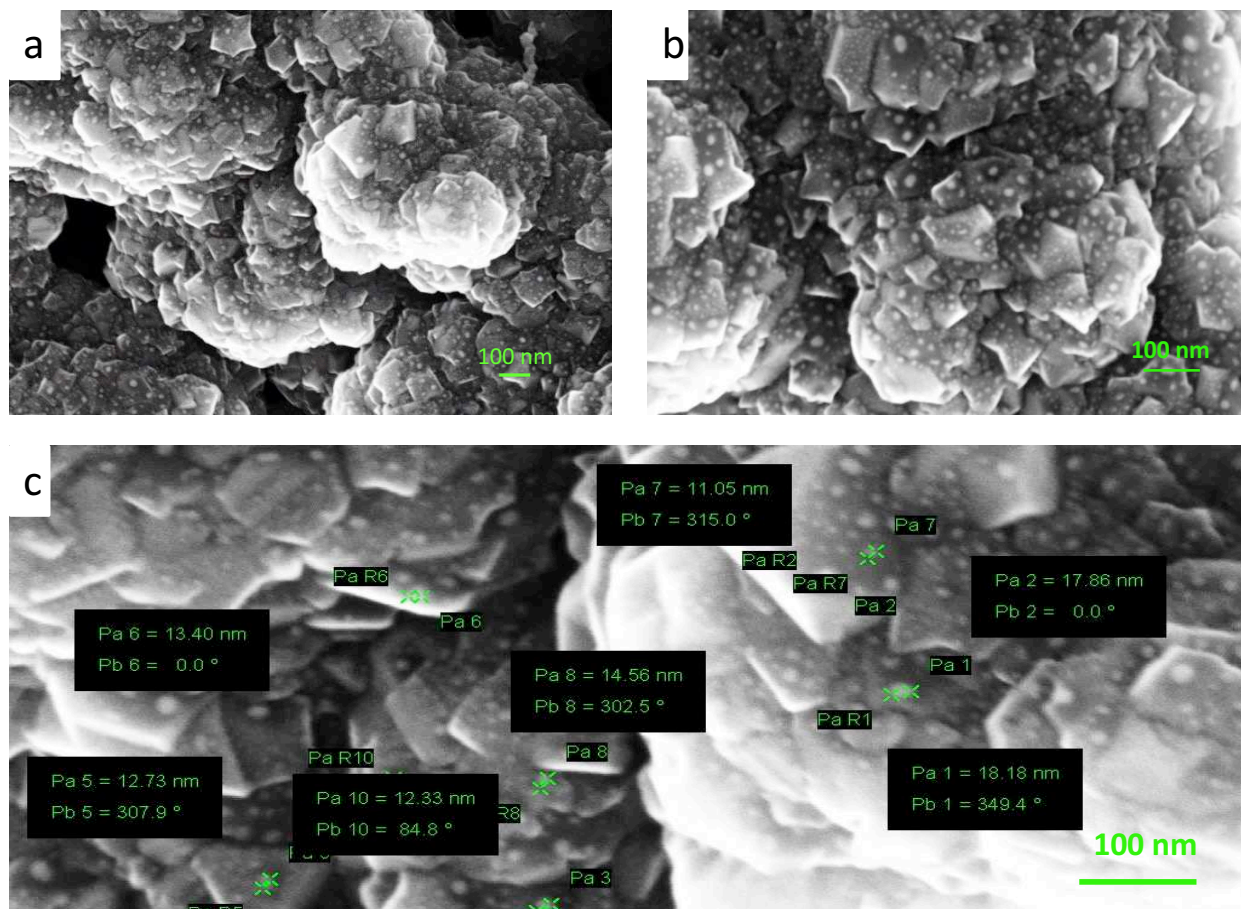


Figure V. 13 : caractérisation par MEB d'une électrode Pt NPs/BDD SPDia™

Un zoom a été effectué au niveau des cavités (Figure V.13). L'étude par Image J n'étant pas accessible du fait du haut contraste des images obtenues, la mesure de la taille des NPs a été estimée par un outil de mesure proposé par le logiciel de contrôle du MEB (ZEISS Supra-40). La taille moyenne des NPs de Pt est estimée à 13 nm. Cette valeur est similaire à celle estimée par le même logiciel pour les NPs obtenues à la surface de l'électrode BDD planaire. D'autre part il est possible d'observer que la dispersion des NPs semble être homogène sur l'ensemble du matériau. Aucune agglomération des NPs de Pt n'est observée sa surface. En outre la figure V. 13 (b) montre des Nps dans les cavités. La méthode de dépôt des NPs à la surface des électrodes BDD planaires semble donc efficace également pour les BDD SPDia™.

## V. Caractérisations électrochimiques de l'électrode BDD type SPDia™ modifiée

### 1. Régime de diffusion

#### a. Conditions opératoires

Afin de déterminer le régime de diffusion des électrodes, une caractérisation par voltammétrie cyclique a été effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites dans la section (III. 1). Par ailleurs la linéarité des courbes de tendances pour les électrodes BDD SPDia™ a été observée dans un intervalle de vitesse de balayage compris entre 0.01 et 0.08 V.s<sup>-1</sup>. Afin de procéder à une comparaison de l'électrode BDD SPDia™ avec celle modifiée par des NPs, la voltammétrie cyclique sera effectuée dans les mêmes conditions.

#### b. Résultats et discussions

La figure V. 14 présente les résultats obtenus par caractérisation électrochimique. Les courbes obtenues sont caractéristiques d'un transfert électrochimique réversible. En effet le rapport pic à pic ( $I_a/I_b$ ) est égal à 1. De plus le graphique représentant la variation de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage montre une symétrie parfaite entre la réaction d'oxydoréduction du couple redox rapide  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-/4-}]$  et une linéarité caractéristique du transfert de masse régi par la diffusion des espèces dans la gamme des vitesses de balayages étudiées.

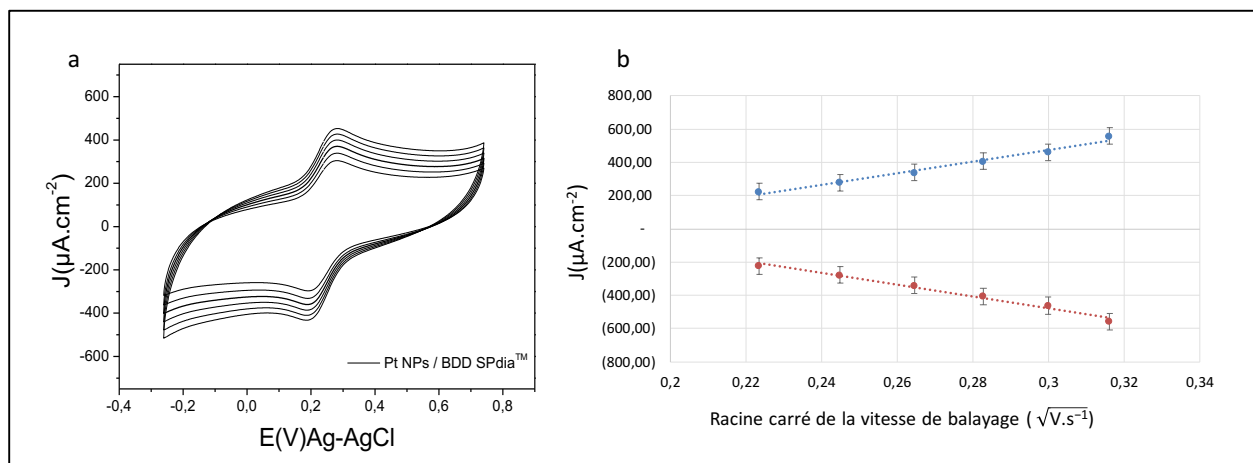


Figure V. 14 : (gauche) caractérisation de l'électrode Pt NPs/BDD SPDia™ par CV (droite) courbes de densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

Par ailleurs il a été possible de comparer la réactivité de l'électrode Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup> vis-à-vis de l'oxydoréduction du couple redox utilisé en calculant le  $\Delta E_{p_{max}}$ . L'électrode Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup> présente la plus basse valeur de  $\Delta E_{p_{max}}$ . Plus la différence  $\Delta E_{p_{max}}$  est élevée plus la réaction à la surface de l'électrode est lente<sup>11</sup>. Ainsi l'électrode Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup> possède la meilleure réactivité vis-à-vis de l'oxydoréduction du couple  $[Fe(CN_6)^{3-/4-}]$ .

Tableau V 3 : calcul de la différence de potentiel pic à pic  $\Delta E_{p_{max}}$  pour les électrodes BDD, Pt NPs/BDD, BDD SPDia<sup>TM</sup> et Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup>

Electrodes	$\Delta E_{p_{max}}$
BDD	97,2
Pt NPs/BDD	82,08
BDD SPDia <sup>TM</sup>	66
Pt NPs/BDD SPDia <sup>TM</sup>	51

Enfin, il est possible de discerner sur le voltammogramme de l'électrode Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup> une distorsion de la courbe du côté cathodique et anodique (Figure V. 14, a). Pour l'électrode Pt NPs / BDD cette distorsion a été imputée aux courants résiduels. Cette distorsion a été imputée à la réduction de l'oxygène dissout. Cependant dans le cas d'une électrode SPDia<sup>TM</sup> sans NPs ce phénomène est aussi observé (figure V.11). Il est possible de supposer que ce phénomène est dû au fait que la fenêtre de potentiel de l'électrode SPDia<sup>TM</sup> est plus étroite que celle d'une électrode BDD plane<sup>2</sup>.

#### 4. Fenêtre de potentiel et courant capacitif

##### a. Conditions opératoires

La cellule électrochimique a été montée sur la base d'un système à trois électrodes : (1) une électrode de référence : Ag-AgCl<sub>3M</sub>, (2) une contre électrode (grille de platine) et (3) une électrode de travail (Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup>). La mesure a été effectuée dans une solution aqueuse contenant un électrolyte support, le perchlorate de sodium à la concentration de 0.3 M. Cet électrolyte a été choisi car son potentiel d'oxydoréduction est supérieur à celui de l'eau. Le pH a été ajusté à 7.2 en

utilisant une solution tampon de phosphate salin (PBS). L'expérience a été menée par un potentiostat type Autolab PGSTAT.

La fenêtre de potentiel a été calculée pour une densité de courant égale à +/- 500  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une vitesse de balayage de 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (Equation V.2). Le courant capacitif ( $i_{\text{cap}}$ ) a été calculé à un potentiel de 0 V où aucun courant faradique n'est observé (Equation V.3).

$$\Delta E_{(100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})} = E_{i_{\text{max}}} + |E_{c_{\text{max}}}| \quad \text{Equation V. 2}$$

$$i_{\text{cap}} = i a_{Ea} + |i b_{Eb}| \quad \text{Equation V. 3}$$

### b. Résultats et discussions

La figure V.15 présente le voltammogramme enregistré pour l'électrode Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup>. L'observation montre que l'électrode présente un courant capacitif élevé. En effet, ce dernier est 100 fois supérieur à celui de l'électrode Pt NPs/BDD.

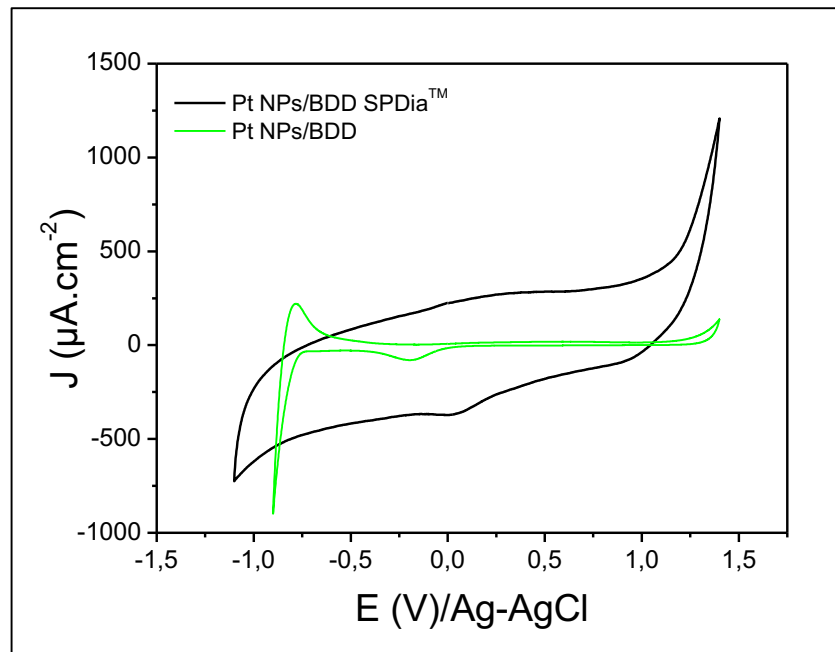


Figure V. 15 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à pH 7,2 à une vitesse de balayage de 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'électrode Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup>

Aussi comme attendu, la présence des NPs de Pt à la surface de l'électrode SPDia<sup>TM</sup> augmente le courant capacitif de l'électrode BDD SPDia<sup>TM</sup>. En effet, ici le courant capacitif est 100 fois supérieur à celui d'une électrode Pt NPs/BDD (Tableau V. 4). Par ailleurs, il est possible de noter que le pic enregistré en cathodique pour l'électrode Pt NPs/BDD à -0.25 V/Ag-AgCl est déplacé dans le cas de l'électrode Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup> à + 0.05 V/Ag-AgCl. L'augmentation de la surface développée d'un matériau peut induire des phénomènes de transfert de charges différents d'une électrodes plane induisant une modification de sa réactivité. De plus, ce résultat est en accord avec la caractérisation en CV faite dans la section 4.a. En effet, une réduction du  $\Delta E_{p_{max}}$  de l'électrode Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup> par rapport à une électrode Pt NPs/BDD a été observé traduisant une meilleure réactivité de l'électrode.

Tableau V 4 : Courants capacitifs et fenêtres de potentiel calculés pour les électrodes en : BDD, BDD SPDia<sup>TM</sup>, Pt NPs/BDD, Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup>

Electrode	Courant capacitif ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	Fenêtre de potentiel (V/Ag-AgCl)
BDD	2	-
BDD SPDia <sup>TM</sup>	600	3 <sup>2</sup>
Pt NPs/BDD	10	-
Pt NPs/ BDD SPDia <sup>TM</sup>	1000	2.25

Le dépôt des NPs à la surface de l'électrode BDD SPDia<sup>TM</sup> a aussi pour effet réduire la fenêtre de potentiel de l'électrode BDD SPDia<sup>TM</sup>.

## VI. Application

Dans cette partie nous testerons l'électrode Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup> pour la détection du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Une comparaison avec l'électrode Pt NPs/ BDD sera effectuée.

### 1. Détection du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par Pt NPs/BDD poreux

#### a. Conditions opératoires

Les mesures sont effectuées par chronoampérométrie dans de l'eau ultra-pure déionisée contenant 0,3 M de LiClO<sub>4</sub> (sel de fond). Le pH a été ajusté à 7,2 par l'addition d'une solution tampon (PBS). La solution est agitée pendant les mesures permettant de réduire les effets de limitation du transfert de charge dues à la diffusion. L'agitation est effectuée à 300 tr/min. Les mesures ont été effectuées en se basant sur une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de référence (Ag-AgCl), l'électrode de travail (Pt NPs/BDD ou Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup>) une électrode et une électrode auxiliaire (grille de Pt). Le système est contrôlé par le potentiostat type Autolab PGSTAT. Le potentiel a été fixé à - 0.1 V/Ag-AgCl<sup>13</sup>.

Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été additionné au milieu analytique par volume de 10 µl à une concentration de 6.7 mM. Le temps d'addition de la goutte est fixé à peu près à 50 s pendant une durée de 300 s. Le tableau V.5 regroupe l'évolution des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu d'analyse au cours de la mesure. Afin de nous assurer de la reproductibilité des mesures, l'expérience a été répétée 3 fois. Lors du calcul de la concentration finale du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le volume additionné a été pris en compte.

Tableau V. 5 : suivi de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la solution après ajout de chaque goutte

Goutte	Volume ajouté en µl	Concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans la solution (µM)
1	10	29
2	10	58
3	10	87
4	10	115
5	10	143

#### b. Résultats et discussions

La figure V.18 montre l'évolution de la densité de courant en fonction du temps pour les électrodes Pt NPs/BDD et Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup>, lors de l'addition successive de 10 µl de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 6.7 mM

dans un volume de 20 ml. La ligne de base de chaque électrode a été retranchée avant de tracer les courbes.

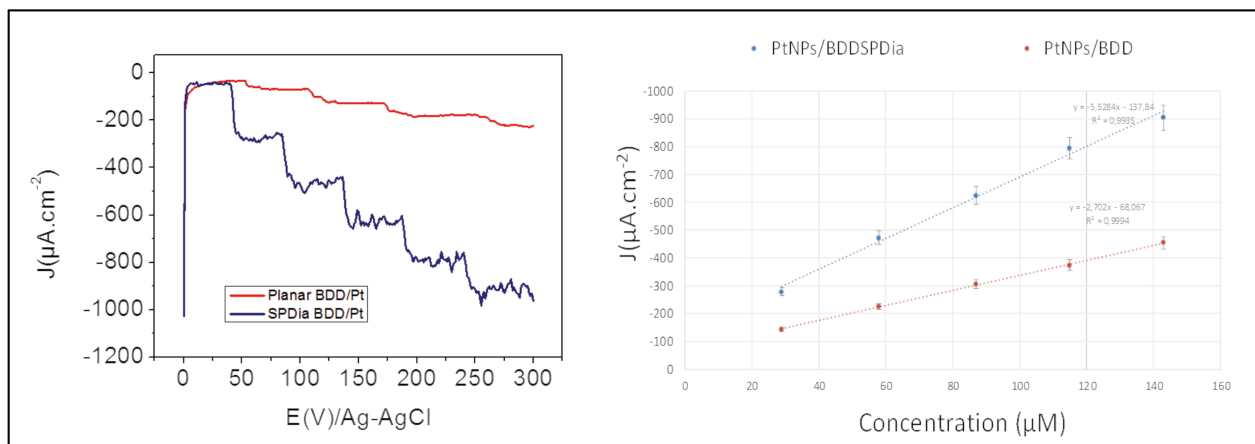


Figure V. 16 : Evolution des densités de courant en fonction de la concentration sur les 2 électrodes étudiées, et après ajouts successifs de 10  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6.7 mM) (pH 7,2).

L'électrode Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup> présente une meilleure sensibilité à la réduction du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En effet, la densité de courant enregistré pour l'électrode Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup> est deux fois supérieure à celle de l'électrode Pt NPs/BDD.

Les courbes de calibration suivent une évolution quasi-linéaire. Ici elles sont le résultat de mesures effectuées pour les deux électrodes séparément dans un intervalle de concentration compris entre 30 et 330  $\mu\text{M}$  et peuvent être approximées par les équations suivantes :

$$\text{Pt NPs/ BDD SPDia}^{\text{TM}} : \Delta j (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}) = -5.5284c - 137.84 (R^2 = 0,993)$$

$$\text{Pt NPs/ BDD} : \Delta j (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}) = -2.702c - 68.067 (R^2 = 0,999)$$

A partir des courbes de calibration, nous avons pu évaluer les sensibilités des 2 électrodes. Les valeurs sont données dans le tableau V.6, et les écarts types  $\sigma$  évalués suivant l'équation V. 4.



$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n}}$$

Equation V. 4

Où x représente la valeur mesurée,  $\bar{x}$  la moyenne et n le nombre d'observation.

Tableau V 6 : paramètres de performances des électrodes Pt NPs/ BDD et Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup> lors de la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Electrode	LDD (nM)	Sensibilité ( $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	R <sup>2</sup>	Ecart type ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Pt NPs/ BDD	25	2.70	0.999	5.5
Pt NPs/ BDD SPDia <sup>TM</sup>	9	5.53	0.993	10

L'augmentation de la surface active a permis l'amélioration des performances de l'électrode quant à la détection du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En effet, l'électrode Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup> s'avère significativement plus sensible que l'électrode plane, avec en outre, une meilleure limite de détection ( $\times 2.77$ ). L'augmentation de la surface active de l'électrode d'un facteur 6 a permis le dépôt d'une quantité supérieure de NPs à la surface de l'électrode BDD améliorant ainsi sa sensibilité. Cependant l'augmentation de la sensibilité n'est pas proportionnellement égale à l'augmentation de la surface active. Cela peut être dû un non recouvrement total de la surface BDD SPDia<sup>TM</sup> par les NPs de platine (effet de masquage lors du dépôt de la couche métallique par PVD). De plus, le calcul de la surface active a été évalué par CV alors que la détection du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par chronoampérométrie. Dans ces deux méthodes électrochimiques le transport de masse à proximité de l'électrode est différent puisque dans le cas de la chronoampérométrie le potentiel appliqué à l'électrode est fixe, les espèces sont consommées par l'électrode en permanence, alors qu'en voltammétrie cyclique les espèces ne sont consommées (oxydées ou réduites,) que lorsque le potentiel appliqué pendant le balayage est suffisant pour causer la réaction d'oxydoréduction<sup>14</sup>. Ces derniers peuvent expliquer les différences relevées entre les caractérisations effectuées dans la section 4.

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à améliorer les électrodes BDD en augmentant leur surface active. Pour cela j'ai utilisé le BDD SPDia<sup>TM</sup> développé au sein du laboratoire LCD. Ce matériau présente une capacitance 500 fois supérieure à celle du BDD plan. De ce fait, il a d'abord été utilisé dans le cadre d'études antérieures pour des applications telles que les prothèses neuronales. Dans le cadre de la présente étude, le traitement par ozonation a permis d'améliorer la mouillabilité des électrodes, ouvrant ainsi la voie à leur utilisation pour la fabrication d'électrodes pour la détection ampérométrique. En effet, la caractérisation par CV après traitement par l'ozone a montré une nette amélioration de la densité de courant enregistré lors de l'oxydoréduction du couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Cette structure poreuse a permis de multiplier par 6 la surface active de l'électrode BDD. En outre, l'immobilisation des NPs à la surface de cette nouvelle électrode BDD. SPDia<sup>TM</sup> a permis d'effectuer des mesures de détection du peroxyde d'hydrogène. Ces derniers ont constitué un test pour la comparaison des performances de l'électrode BDD plane et l'électrode BDD SPDia<sup>TM</sup>. Cette dernière s'est montrée plus sensible et présente une amélioration significative des performances électrochimiques. En effet, la LDD par rapport au  $\text{H}_2\text{O}_2$  a réduite d'un facteur de 2.77 et la sensibilité augmenté d'un facteur 2.

### VIII. Références

1. Neurocare. at <<http://neurocare-project.eu/>>
2. Hébert, C., Scorsone, E., Mermoux, M. & Bergonzo, P. Porous diamond with high electrochemical performance. *Carbon N. Y.* **90**, 102–109 (2015).
3. Piret, G., Hébert, C., Mazellier, J. P., Rousseau, L., Scorsone, E., Cottance, M., Lissorgues, G., Heuschkel, M. O., Picaud, S., Bergonzo, P. & Yvert, B. 3D-nanostructured boron-doped diamond for microelectrode array neural interfacing. *Biomaterials* **53**, 173–183 (2015).
4. Girard, H. A., Perruchas, S., Gesset, C., Chaigneau, M., Vieille, L., Arnault, J. C., Bergonzo, P., Boilot, J. P. & Gacoin, T. Electrostatic grafting of diamond nanoparticles: A versatile route to nanocrystalline diamond thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 2738–2746 (2009).
5. Hei, L. F., Liu, J., Li, C. M., Song, J. H., Tang, W. Z. & Lu, F. X. Fabrication and characterizations of large homoepitaxial single crystal diamond grown by DC arc plasma jet CVD. *Diam. Relat. Mater.* **30**, 77–84 (2012).
6. May, P. W., Ludlow, W. J., Hannaway, M., Heard, P. J., Smith, J. A. & Rosser, K. N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diam. Relat. Mater.* **17**, 105–117 (2008).
7. Su, N., Li, H. B., Yuan, S. J., Yi, S. P. & Yin, E. Q. Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes. *Express Polym. Lett.* **6**, 697–705 (2012).
8. REIS, F. M. M. Dynamique d'une goutte sur une surface à mouillabilité hétérogène : Application à l'intensification des transferts de chaleur avec changement d'état. *thèse* (2012).
9. Volpe, P. N., Arnault, J. C., Tranchant, N., Chicot, G., Pernot, J., Jomard, F. & Bergonzo, P. Boron incorporation issues in diamond when TMB is used as precursor: Toward extreme doping levels. *Diam. Relat. Mater.* **22**, 136–141 (2012).
10. Wang, M., Simon, N., Decorse-Pascanut, C., Bouttemy, M., Etcheberry, A., Li, M., Boukherroub, R. & Szunerits, S. Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes. *Electrochim. Acta* **54**, 5818–5824 (2009).
11. Vanhove, E. Electrodes en diamant B-NCD: Optimisation du matériau pour la stabilisation d'une réactivité élevée. *thèse* (2010).
12. Kiran, R., Scorsone, E., de Sanoit, J., Arnault, J.-C., Mailley, P. & Bergonzo, P. Boron Doped Diamond Electrodes for Direct Measurement in Biological Fluids: An In Situ Regeneration Approach. *J. Electrochem. Soc.* **160**, H67–H73 (2013).
13. Maria Muresan, L., L. Turdean, G., Mula, V. & Januzaj, V. Composite Electrodes with Carbon Supported Ru Nanoparticles for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection. *Acta Chim. Slov.* **62**, 28–34 (2015).
14. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and applications*. (2001). doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.117

## Conclusion :

Le but de cette thèse a été d'étudier et de concevoir un ensemble d'électrodes en diamant dopé au bore (BDD) pour la détection de composés spécifiques dans des environnements complexes. L'approche qui a été mise au point repose sur l'utilisation d'un jeu d'électrodes BDD présentant chacune une fonctionnalisation spécifique reposant sur des nanoparticules métalliques qui permettent la catalyse de réactions d'oxydo-réduction de manière différenciée. Il a été montré qu'il est possible de mettre en réseau de telles électrodes modifiées chacune par des NPs d'un métal de nature différente afin de conférer à chaque électrode du réseau une sensibilité différente envers des molécules ou mélanges. Cela permettra par traitement multiparamétrique des réponses individuelles de chaque électrode de pouvoir apprendre et reconnaître une signature chimique, à l'image des technologies existantes dans le domaine du « nez électronique ». Cette approche se propose comme système multi-capteurs de détection en milieux liquides. Une attention particulière a été portée notamment à la robustesse des électrodes en termes de stabilité de fonctionnalisation et de résistance à l'encrassement. L'approche a aussi privilégié la rapidité de réponse afin de proposer un système électrochimique simple, rapide et sélectif. Un tel système se propose en réponse à plusieurs besoins couvrant des domaines variés, tels l'industrie agroalimentaire, du textile, voire pour des mesures environnementales et dans le domaine du diagnostic médical.

Au démarrage de la thèse, une des seules données d'entrées était de s'appuyer sur le mode de détection par transduction électrochimique, qui outre une bonne sensibilité attendue, présente surtout des avantages remarquables par la faible consommation en énergie, la simplicité de mise en œuvre et la fiabilité. Les techniques de mesures électrochimiques disponibles sont vastes et les potentiostats multivoies sont des systèmes qui peuvent être intégrés à coûts relativement modérés.

La thèse se déroulant au « Laboratoire Capteurs Diamant » du CEA, notre choix de matériau d'électrode s'est naturellement porté sur l'utilisation du diamant de synthèse dopé au bore (BDD). En effet ce matériau présente plusieurs avantages pour la conception d'électrodes, ce qui permet de dépasser plusieurs limites rencontrées lors de l'utilisation de matériaux conventionnels en électrochimie. Tout d'abord le BDD présente une large fenêtre de potentiel supérieure à celle du platine, de l'or, de l'iridium ou encore de celui du carbone vitreux communément utilisés pour la conception d'électrode. Cette caractéristique permet d'accéder à la détection d'un plus large spectre de molécules dont le potentiel d'oxydoréduction est proche

ou supérieur à celui de l'électrolyse de l'eau pour les électrodes énumérées ci-dessus. Ensuite, du fait de l'arrangement particulier des atomes de carbone dans le diamant, il présente une structure compacte hautement résistante à tout type d'encrassement ou vieillissement de l'électrode par absorption d'espèces en son sein. Cependant, malgré ces avantages incontestables, les propriétés catalytiques de surface du diamant dopé au bore sont très médiocres, c'est ce qui explique en particulier la difficulté de ces électrodes à dissocier les molécules d'eau.

J'ai donc développé trois électrodes fonctionnalisées par des NPs de métaux de transitions. Parmi les candidats éventuels, notre choix s'est orienté sur les métaux les plus conventionnels mais aussi ceux dont le dépôt était maîtrisé au sein de notre laboratoire. Les métaux identifiés parmi ceux qui ont été testés sont le platine et l'iridium. Ces métaux ont été choisis car ils sont largement reconnus dans la communauté comme présentant d'excellentes propriétés catalytiques, et une bonne stabilité dans le temps. Ils ont été préparés à la surface du diamant sous forme de nanoparticules (NPs). Aussi, nous avons démontré que la méthode de dépôt utilisée permet aussi de préparer des NPs d'alliages, donc dans notre cas un alliage de Pt/Ir.

L'immobilisation des nanoparticules à la surface du diamant a nécessité une étude comportant plusieurs volets, en commençant par le choix de la méthode d'immobilisation des NPs. Je l'ai effectuée en deux étapes : le dépôt d'un film mince de métal à la surface du BDD par PVD puis le démouillage du film par chauffage sous plasma d'hydrogène. Cette approche d'immobilisation des NPs a permis de s'affranchir de plusieurs inconvénients relatés par des études antérieures. Pour en citer quelques-uns : le manque d'adhérence des NPs, l'hétérogénéité de la dispersion des NPs à la surface des électrodes, l'agglomération des NPs au niveau des arrêtes et des joints de grain du BDD dans le cas d'une électrodéposition, ou encore le non contrôle de leur taille dans le cas de la déposition ionique. Enfin, une autre problématique se posait, celle de l'obtention d'un alliage en métaux de transitions sous forme de nanoparticules. Des solutions existaient, cependant elles nécessitent une mise en œuvre fastidieuse. La première étape de dépôt du film mince effectuée par PVD a permis de s'affranchir du problème d'adhésion. En effet, grâce au bombardement ionique à basse pression, la PVD permet d'obtenir une excellente adhésion des NPs à la surface des BDD. Ensuite l'étude de l'optimisation des conditions de démouillage des films m'a permis de vérifier cette démarche. J'ai pu obtenir grâce à cette méthode d'immobilisation, la possibilité de contrôler la taille des NPs déposées à la surface des électrodes BDD. Les différentes caractérisations physiques (MEB, analyse d'image et SAXS) ont montré que la taille des NPs optimale présente un diamètre typiquement compris

entre 5 et 10 nm et une dispersion en taille faible. Au final, la densité de recouvrement de surface des BDD atteinte est de l'ordre de 20%, valeur décrite comme optimale dans la littérature dans le cas de capteurs ampérométriques. Enfin la dispersion des NPs à la surface des BDD est parfaitement homogène et n'est pas dépendante de la structure cristallographique du diamant. Une analyse XPS a montré que les métaux déposés présentent une très haute pureté et sont sous forme métallique non oxydée. Dans le cas de l'alliage Pt/Ir, l'XPS a aussi permis de démontrer la formation d'un alliage, obtenu en effectuant successivement les deux dépôts successifs avant leur démontage sous plasma d'hydrogène.

Une fois les NPs immobilisées sur la surface du diamant, il faut les oxyder pour accéder à leur forme active. La méthode la plus efficace qui a été optimisée repose sur l'application d'impulsions de courants anodiques et cathodiques de  $\pm 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Elle permet d'obtenir une oxydation rapide d'une dizaine de seconde et une stabilisation du signal émis par les électrodes.

L'analyse électrochimique a montré que les NPs induisent une modification de la fenêtre de potentiel et de la capacité de double couche électrochimique, qui varie en fonction de la nature métallique des NPs. Les électrodes offrent néanmoins une fenêtre de potentiel qui reste supérieure à celle des électrodes métalliques conventionnelles. Dans le but de tester la résilience des électrodes, des tests ont été réalisés en appliquant par exemple de fortes densités de courant, afin d'évaluer la stabilité des NPs : aucune modification n'a été observée concernant leur évolution ou une éventuelle perte d'adhérence. Notre équipe avait développé une méthode de nettoyage des électrodes par un procédé purement électrochimique permettant de les réactiver après encrassement, et notamment dans le milieu d'analyse. Ici la stabilité des NPs confère un réel avantage puisqu'il devient possible de réactiver ces électrodes fonctionnalisées.

Des cas particuliers ont été testés quant à l'utilisation de ces électrodes. Dans une première étude visant la détection de l'indole et du scatole, j'ai montré qu'avec une électrode BDD nue il était possible de mesurer simultanément ces deux espèces et de régénérer électrochimiquement l'électrode après chaque mesure. L'électrode BDD nue permet d'atteindre une LDD de  $3 \times 10^{-2} \mu\text{M}$  pour l'indole et  $5 \times 10^{-2} \mu\text{M}$  pour le 3-méthylindole, une limite de détection meilleure d'un facteur 100 par rapport à l'état de l'art. Il est aussi possible de discriminer l'indole (un interférent du scatole) par déconvolution spectrale. Cependant il est raisonnable d'anticiper que cette méthode est délicate à mettre en œuvre dans un milieu complexe (superposition de plusieurs vagues d'oxydation), ce qui nous a conduit à évaluer

l'approche multi-électrodes avec un ensemble de 4 électrodes : BDD, BDD/Pt, BDD/Ir et BDD/PtIr. L'utilisation du réseau de multi-électrodes a permis d'augmenter le nombre de paramètres pris en compte pour la discrimination de l'indole par rapport au 3-méthylindole. Nous avons montré qu'avec un traitement multi variable des réponses des 4 électrodes (ici analyse en composantes principales), il est également possible de discriminer aisément les deux composés offrant un accès à une détection sélective de ces deux composés. Nous pensons que ce travail ouvre la voie à la possibilité de détecter systématiquement et rapidement de l'indole et 3-méthylindole dans des produits alimentaires, et notamment dans la viande de porc ou dans la chair de crevette décomposée où la question est d'actualité.

Ces développements ont motivé la conception, le développement, la fabrication et le test d'une cellule électrochimique où a été intégré un réseau de multi-électrodes. Les prototypes ont été fabriqués par impression 3D et au bout de quelques itérations ont donné entière satisfaction. Cette cellule a été testée pour la détection du peroxyde d'hydrogène et de pesticides dans l'eau potable.

Dans le cas du  $H_2O_2$ , le capteur développé a permis d'atteindre des limites de détection meilleures que l'état de l'art par des approches similaires. La signature électrochimique l' $H_2O_2$  est caractéristique, et la cellule en permet la détection rapide et avec une LDD 1,6 fois plus basse et une stabilité au moins 4 fois supérieure à celle de techniques conventionnelles.

Dans le cas des pesticides, cette étude a été menée dans le cadre du projet Européen ISIS pour « Integrated intelligent Sensor system for Improved Security of water supply » et a visé la détection du Paraoxon et de l'Imidaclopride. Le réseau multi-électrode a permis d'identifier une signature moléculaire pour chaque composé. Les limites de détection sont de l'ordre de 100nM pour l'ensemble du système. Cette LDD est satisfaisante et bien en dessous des concentrations présentant un danger pour la santé de l'Homme. De plus, le système émet une réponse très rapidement, de l'ordre de la dizaine de seconde après contamination du milieu. Cela permet potentiellement d'identifier en temps réel une contamination de l'eau potable et d'intervenir pour sécuriser la distribution de cette dernière. Il apparaît réaliste d'envisager l'utilisation de ce type de réseaux d'électrodes pour la détection électrochimique de composés complexes dans différents milieux.

Les résultats exposés ci-dessus sont encourageants et ouvrent de nouveaux axes de développement. A la fin de mes travaux de thèse, j'ai notamment eu l'occasion d'explorer la possibilité d'améliorer la surface active de l'électrode en utilisant du diamant hautement poreux

et hydrophobe, le SPDiaTM. Ce matériau développé au laboratoire pour d'autres applications présente une surface active plus importante qui motive son usage pour la détection. Après optimisation pour rendre ce matériau hydrophile, puis optimisation de l'étape de fonctionnalisation de NPs par démouillage (dans le cas du Pt notamment), les performances sont meilleures, avec par exemple une réduction de la LDD d'un facteur 2,8 dans le cas du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En résumé, cette étude m'a permis de démontrer la possibilité de répondre à la problématique d'une détection sélective, stable et rapide de divers produits et pour plusieurs applications. La solution proposée réside dans le développement d'un réseau de multi-électrodes dont le signal global donne accès à une réponse spécifique et stable pour un composé d'intérêt. Ici des métaux de transitions assez conventionnels ont été utilisés, le Pt et l'Ir, et un alliage Pt/Ir. D'autres évolutions pourraient être proposées, avec par exemple d'autres métaux couramment utilisés comme catalyseurs (e.g. Cérium, Nickel, Titane, Vanadium etc.).

Ce réseau multi-capteurs a démontré une excellente sensibilité et a permis d'atteindre sur les composés testés, des limites de détection meilleures que l'état de l'art. La détection des composés est quasi-instantanée et permet d'envisager plusieurs applications pour l'analyse en temps réel dans des domaines variés tels la sécurité ou la santé, pour la détection dans des milieux complexes voire corrosifs ou très encrassants (sodas, vins, boissons, etc.).



# **Annexes**

## I. Liste des publications, brevet et conférences

### 1. Brevet :

**Langue électronique pour la détection sélective de composés chimiques dans des milieux complexes**; Dépôt de brevet 2015. auteurs : Emmanuel Scorsonne, Dounia Kamouni Belghiti.

### 2. Publications:

**Boron doped diamond/metal nanoparticle catalysts hybrid electrode array for the detection of pesticides in tap water**, Procedia Engineering (2016) pp. 428-431, 10.1016/j.proeng.2016.11.536, auteurs: *D.K. Belghiti, M. Zadeh-Habchi, E. Scorsonne, P. Bergonzo*

**Simultaneous detection of indole and 3-methylindole using boron-doped diamond electrodes**, Physica status solidi, a (2016) 10.1002/pssa.201600187. auteurs: *Dounia K. Belghiti, Emmanuel Scorsonne, Jacques de Sanoit, Philippe Bergonzo*

**Diamond micro-cantilevers as transducers for olfactory receptors - based biosensors: Application to the receptors M71 and OR7D4**, Sensors and Actuators B: Chemical (2016) 10.1016/j.snb.2016.07.013, auteurs: *R. Manai, M. Habchi, D. Kamouni-Belghiti, M.A. Persuy, L. Rousseau, M. Possas Abreu, D. Grebert, K. Badonnel, P. Bergonzo, E. Pajot-Augy, G. Sanz, E. Scorsonne*.

**Metal Nanoparticles/BDD Hybrid Electrodes for Analytical Detection of Pollutants in Water**. MRS Advances, Materials Research Society, 10.1557/adv.2016.17, auteurs: *D. Belghiti, E. Scorsonne, P. Bergonzo*

### 3. Conferences:

**Electrochemical Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Using Highly Porous Diamond Electrodes with Pt Nanoparticles as Catalyst**. Talk given at the MRS Fall meeting, Boston, November 2016. Auteurs: *Dounia K. Belghiti, Philippe Bergonzo, Emmanuel Scorsonne*.

**Detection of pesticides in tap water using Boron doped diamond coated with metal catalysts**, Talk given at the eMRS Fall meeting, Warsaw, September 2016. Auteurs: *Dounia K. Belghiti, Philippe Bergonzo, Emmanuel Scorsonne*.

**Boron doped diamond/metal nanoparticle catalysts hybrid electrode array for the detection of pesticides in tap water**. Poster presented at Eurosensors 2016, Budapest, September 2016. Auteurs: *D. K. Belghiti, M. Zadeh-Habchi, E. Scorsonne, P. Bergonzo*.

**Array of boron doped diamond electrodes functionalized with transition metal nano-dots for safety application**. Poster presented at International conference SBDD XXI, Hasselt, Belgium. Auteurs : *D. Belghiti, E. Scorsonne, P. Bergonzo*

**Simultaneous detection of indole and 3-methylindole using Boron doped diamond electrodes**. Poster presented at International conference SBDD XXI, Hasselt, Belgium. Auteurs : *D. Belghiti, E. Scorsonne, P. Bergonzo*

**Multisensor array based on Boron doped Diamond electrodes modified with metal nano-particle catalysts.** Poster presented at 8ème Franco-Spanish Workshop IBERNAM-CMC2 – 13-14th October 2016, Toulouse, France. *Autors: D. K. Belghiti, M. Habchi, P. Bergonzo, E. Scorsone.*

**Diamond micro-cantilevers as transducers for Olfactory Receptors - based biosensors,** Poster presented at ICONAN 2016, September 2016, Paris. *Autors: Raafa Manai (CEA), Dounia Kamouni-Belghiti (CEA), Marie-Annick Persuy (INRA), Massiel Habchi (CEA), Lionel Rousseau (ESIEE), Maira Possas Abreu (ESIEE), Philippe Bergonzo (CEA), Edith Pajot-Augy (INRA), Guenhaël Sanz (INRA), Emmanuel Scorsone (CEA),*

**Metal nanoparticles/BDD hybrid electrodes for electronic tongue application.** International conference on diamond and carbon materials 2015, Talk given at Bad Homburg, Germany. *Autors : D. Belghiti, E. Scorsone, P. Bergonzo*

**Metal nanoparticles/BDD hybrid electrodes for analytic detection of pollutants in water :** Talk given at International materials research Fall Meeting and exhibit 2015 Boston, USA. *Autors: D. Belghiti, E. Scorsone, J. De Sanoit, F. Dini, R. Paolesse, E. Martinelli, C. Di Natale, P. Bergonzo*

**Diamond micro-cantilevers MEMS for bio-sensing in water.** Poster presented at XXIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, Cancun, Mexico 2014. *Autors: D. Kamouni Belghiti, E. Scorsone, R. Manai, A. Bongrain, C. Hebert, P. Bergonzo.*

## **II. Prix et distinctions :**

- **3 minutes pour convaincre BFM Business**, Novembre 2016
- **Prix meilleure Présentation Orale**, Ecole doctorale physique et chimie des matériaux UPMC. Decembre 2015
- **Premier prix du public**, Concours Art et sciences 2015, UPMC, Decembre 2015
- **Prix le plus favorable à l'emploi des docteurs**, ANDès initiative, Novembre 2015

### III. Liste des figures

<i>Figure I. 1 : Maille élémentaire du diamant</i>	6
<i>Figure I. 2 : Diagramme de phase du carbone<sup>2</sup></i>	7
<i>Figure I. 3: Schéma du principe de croissance du diamant par méthode CVD</i>	10
<i>Figure I. 4: Schéma d'un réacteur de croissance de films de diamant MPCVD<sup>6</sup></i>	13
<i>Figure I. 5: Schéma de principe du procédé Magnétron</i>	15
<i>Figure I. 6: Effet de la cathode à magnétron</i>	16
<i>Figure I. 7: Régime de diffusion dans le cas d'une électrode millimétrique et dans le cas d'une électrode nanométrique</i>	21
<i>Figure I. 8: Double couche électrochimique en régime cathodique à l'interface électrode/solution</i>	23
<i>Figure I. 9: Variation du potentiel imposé à une électrode en fonction du temps : le cas de la cyclovoltammétrie</i>	24
<i>Figure I. 10: Voltamogramme obtenu par voltammétrie cyclique dans le cas d'une réaction réversible</i>	25
<i>Figure I. 11: Variation du potentiel en fonction du temps dans le cas de la voltammétrie à vague carrée</i>	26
<i>Figure I. 12: Voltammogramme obtenu par voltammétrie à vague carrée</i>	26
<i>Figure I. 13: Variation du potentiel en fonction du temps dans le cas de la chronoampérométrie</i>	28
<i>Figure I. 14: Evolution de la fenêtre de potentiel de différents types d'électrodes diamant. En bleu : film monocristallin intrinsèque hydrogéné. En rouge : film polycristallin dopé, <math>[B] = 5.10^{19} B.cm^{-3}</math>. En vert : film polycristallin dopé, <math>[B] = 5.10^{20} B.cm^{-3}</math> et en noir : film monocristallin dopé, <math>[B] = 3.10^{20} B.cm^{-3}</math>. Les domaines électroactifs des électrodes usuelles (or, platine, carbone vitreux) sont présentés à titre de comparaison (à partir de Nebel et al.,<sup>30</sup>).</i>	30
<i>Figure I. 15: (a,b) Images obtenues par microscopie optique d'une électrode encrassée par un biofilm respectivement avant et après activation (c,d) images obtenues par microscopie électronique d'une électrode encrassée respectivement avant et après activation<sup>43</sup></i>	32
<i>Figure I. 16: Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes contrôlées par un potentiostat</i>	32

<i>Figure I. 17: Schéma de mise en parallèle des fonctionnements du sens gustative et d'un capteur à multi-électrodes.</i>	38
<i>Figure I. 18 : Illustration des différents modes de diffusion possibles selon la distribution des nanoparticules (NPs) sur une électrode plane (d'après Compton et al., <sup>101</sup>)</i>	42
<i>Figure I. 19: (a) CV dans 0.1 M de PBS à pH 4 et à une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup> en présence et en l'absence de 1 mM arsenic (III) (a) BDD électrode, (b) électrode métallique en Ir, et (c) Ir-BDD électrode (d'après Ivandini et al.,<sup>105</sup>)</i>	43
<i>Figure I. 20: Imagerie MEB (i) d'une électrode en diamant nue ii) d'une électrode modifiée par des nanoparticules de Ni (d'après Toghil et al. <sup>113</sup>)</i>	46
<i>Figure II. 1 : Réacteur de croissance MPCVD, AX6500x</i>	60
<i>Figure II. 2: Image MEB de la surface du film diamant obtenu par croissance MPCVD</i>	61
<i>Figure II. 3: étapes de réalisation des électrodes BDD modifiées par des nanoparticules</i>	64
<i>Figure II. 4: Réacteur RF Magnétron commercialisé par PLASSYS</i>	65
<i>Figure II. 5: Photo de la cavité du réacteur PVD magnétron lors de la génération d'un plasma</i>	66
<i>Figure II. 6: test de démouillage de films métalliques à la surface des électrodes BDD</i>	71
<i>Figure II. 7: Caractérisation MEB du démouillage (a) du film Pt refroidi à l'air libre (b) du film Ir refroidi à l'air libre (c) du film Pt refroidi progressivement dans le réacteur CVD (d) du film Ir refroidi progressivement dans le réacteur CVD</i>	73
<i>Figure II. 8: Image MEB d'un échantillon de NPs d'Ir sur électrode BDD divisé en 15 images de 100*100 nm et présentation des étapes d'analyse d'images par le logiciel Image J</i>	76
<i>Figure II. 9 : Graphique représentant l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction de l'épaisseur de la couche du film métallique initialement déposé.</i>	78
<i>Figure II. 10: Caractérisation MEB de l'électrode (a) Pt NPs/BDD (b) Ir NPs/BDD (c) Pt/Ir NPs /BDD.</i>	81
<i>Figure II. 11: Exemples de masques de NPs d'Ir sur BDD généré à partir d'une image MEB puis isolement des NPs d'Ir en fonction de leur surface</i>	83
<i>Figure II. 12: Distribution des nanoparticules en fonction de leur taille sur un même échantillon</i>	83
<i>Figure II. 13 : Principe de la mesure SAXS</i>	88
<i>Figure II. 14 : Spectre de diffusion SAXS des QRs obtenu sur la ligne SWING pour (a) du BDD (b) Pt NPs/BDD (c) PtIrNPs/BDD (d) IrNPs/BDD.</i>	90

---

Figure II. 15 : : Schéma de principe de fonctionnement de l'XPS	93
Figure II. 16: Spectre XPS représentant l'analyse des échantillons Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD	94
Figure III. 1 : Mécanisme d'oxydation de l'iridium proposé par R. Koitz et al <sup>1</sup> .	102
Figure III. 2 : Voltammétrie cyclique effectuée sur une BDD modifiée par des NPs d'Ir dans une solution contenant du LiClO <sub>4</sub> à une concentration de 0.3 M et un électrolyte support : le KCl à une concentration de 0.3 M et à une vitesse de balayage de 100 mV.s <sup>-1</sup> .	104
Figure III. 3 : Voltammétrie cyclique effectuée sur une BDD modifiée par des NPs de Pt dans une solution contenant du LiClO <sub>4</sub> à une concentration de 0.3 M et un électrolyte support le KCl à une concentration de 0.3 M et à une vitesse de balayage de 100 mV.s <sup>-1</sup> .	106
Figure III. 4: Spectre obtenu par application d'impulsions de courant à l'électrode BDD à une fréquence de 100 Hz et une densité de courant de 50 mA.cm <sup>-2</sup>	108
Figure III. 5: Réponses obtenues par application d'impulsions de courant aux électrodes BDD modifiées par des NPs (A) NPs Ir à une fréquence de 100 Hz et une densité de courant de +/-10 mA.cm <sup>-2</sup> (B) NPs Pt à une fréquence de 100 Hz et une densité de courant de +/-10 mA.cm <sup>-2</sup> (C) NPs Ir à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 10 mA.cm <sup>-2</sup> (D) NPs Pt à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 10 mA.cm <sup>-2</sup> (E) NPs Ir à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 50 mA.cm <sup>-2</sup> (F) NPs Pt à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 50 mA.cm <sup>-2</sup> .	110
Figure III. 6: (i)réponses obtenues par application de courant pulsé aux électrodes BDD modifiées par des NPs (A) d'Ir à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 50 mA.cm <sup>-2</sup> (B) ) de Pt à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 50 mA.cm <sup>-2</sup> (C) de Pt/Ir à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de +/- 50 mA.cm <sup>-2</sup> (chaque scan correspondant à 10 pulses successives)(ii) 10 voltammogrammes superposés obtenus par balayage de potentiel entre 1,4 à -0.9 V/Ag-AgCl à une vitesse de 100 mV.s <sup>-1</sup> à des électrodes BDD modifié par des Nps (D) d'Ir (E) de Pt (F) de Pt/Ir	113
Figure III. 7: Spectres XPS représentant l'analyse des échantillons Ir NPs/BDD, Pt NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD	116
Figure III. 8 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de LiClO <sub>4</sub> à pH 7,2 à une vitesse de balayage de 50 mV.s <sup>-1</sup> pour des électrodes en : Ir brut, Pt brut, en BDD, en BDD/NPs Pt, en BDD/NPs Ir, BDD/NPs Pt/Ir. Les voltammogrammes sont décalés verticalement pour plus de clarté.	121

- Figure III. 9 : Voltammétrie cyclique effectuée par les quatre électrodes (BDD, Pt NPs /BDD, Ir NPs /BDD, PtIr NPs /BDD) dans une solution contenant un couple redox rapide  $[Fe(CN_6)^{3-/4-}]$  à une concentration de  $10^{-3}$  M et un électrolyte support le KCl à une concentration de 0.3 M et à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . \_\_\_\_\_ 124
- Figure III. 10: Courbe de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse pour une électrode en dimant dopé au bore, plongée dans une solution contenant un couple redox rapide  $[Fe(CN_6)^{3-/4-}]$  à une concentration de  $10^{-3}$  M et un électrolyte support le KCl à une concentration de 0.3 M et à une vitesse de balayage variant de 0.01 à  $1 \text{ V.s}^{-1}$ . \_\_\_\_\_ 126
- Figure III. 11: Caractérisation par imagerie MEB des électrodes BDD modifiées avant et après tests d'adhérence. \_\_\_\_\_ 127
- Figure III. 12: Densité de courant enregistrée en fonction du temps pour un potentiel imposé de 0,7 V/Ag-AgCl à pH 11.95, 7 et 5.6 pour les électrodes BDD, BDD, Pt NPs /BDD, Ir NPs /BDD, PtIr NPs /BDD \_\_\_\_\_ 128
- Figure III. 13: Images obtenues par imagerie optique (agrandissement  $\times 10$ ) des électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD encrassées avant et après activation par impulsions de courant à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$  \_\_\_\_\_ 129
- Figure III. 14: Réponses obtenues par application d'impulsions de courant aux électrodes BDD modifiées par des NPs de Pt, d'Ir et de PtIr à une fréquence de 10 Hz et une densité de courant de  $\pm 50 \text{ mA.cm}^{-2}$  \_\_\_\_\_ 130
- Figure IV. 1 : Caractérisation par voltammétrie cyclique d'une solution contenant (a)  $500 \mu\text{M}$  d'indole dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à pH 7 (b)  $500 \mu\text{M}$  de 3-méthylindole dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à pH 7. \_\_\_\_\_ 139
- Figure IV. 2 : Proposition d'un mécanisme pour l'oxydation et la polymérisation de l'indole et du 3-méthylindole \_\_\_\_\_ 141
- Figure IV. 3 : Mode opératoire utilisé pour le suivi de l'encrassement de l'électrode BDD à différentes concentrations pour l'indole et le 3-méthylindole \_\_\_\_\_ 143
- Figure IV. 4 : Scans successifs effectués par voltammétrie cyclique dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  à pH 7 contenant  $250 \mu\text{M}$  de (a et b) indole (c et d) 3-méthylindole (scatole). \_\_\_\_\_ 144
- Figure IV. 5 : (a) Caractérisation EIS d'une électrode BDD avant et après encrassement (b) suivie de l'évolution de la résistance de transfert des électrodes BDD au cours des cycles de mesures dans une solution d'indole ou de scatole à  $250 \mu\text{M}$ . \_\_\_\_\_ 145
- Figure IV. 6 : (a) Densités de courant relevées pour la détection d'indole et de 3-méthylindole à  $500 \mu\text{M}$  après l'application des scénarios d'activation par courant pulsé. (b) Caractérisation de la  $R_T$  par EIS dans une solution équimolaire de potassium ferricyanide et



- potassium hexacyanoferrate (i) pour une électrode neuve (ii) une électrode encrassée après 3 scans dans une solution d'indole ou de 3-méthylindole (iii) après activation dans une solution de LiClO<sub>4</sub> par 10 courants pulsés en anodique et cathodique à 50 mA.cm<sup>-2</sup>. \_\_\_\_\_ 147*
- Figure IV. 7 : Voltammogrammes obtenu par détection en SWV d'indole à  $\mu\text{M}$  dans une solution de LiClO<sub>4</sub> en variant la fréquence de l'impulsion de potentiel et son amplitude \_\_ 149*
- Figure IV. 8 (a) Caractérisation par SWV de l'indole dans une gamme de concentrations comprise entre 50 et 500  $\mu\text{M}$  dans une solution contenant du LiClO<sub>4</sub> à 0.3 M. (b) Caractérisation par SWV du 3-méthylindole dans une gamme de concentrations comprise entre 50 et 500  $\mu\text{M}$  dans une solution contenant du LiClO<sub>4</sub> à 0.3 M. (c) Variation de la densité de courant en fonction de la concentration pour l'indole. (d) Variation de la densité de courant en fonction de la concentration pour le scatole. \_\_\_\_\_ 150*
- Figure IV. 9 : (a) Caractérisation simultanée par SWV d'une solution équimolaire d'indole et de 3-méthylindole dans une gamme de concentrations comprises de 50 à 250  $\mu\text{M}$  (b) Déconvolution du spectre obtenu suite à la caractérisation par SWV d'un mélange d'indole et de 3-méthylindole à des concentrations de 10 et 50  $\mu\text{M}$  respectivement. \_\_\_\_\_ 152*
- Figure IV. 10 : Caractérisation EIS avant et après caractérisation successives en SWV du milieu analytique sans contaminant \_\_\_\_\_ 155*
- Figure IV. 11 : Caractérisation par SWV(a) du milieu analytique contenant du NaSO<sub>4</sub> et du méthanol dans de l'eau ultra déminéralisé (b) indole (4.27  $\mu\text{M}$ ) extrait du gras de porc contaminé dans une solution contenant du NaSO<sub>4</sub> et du méthanol dans de l'eau ultra déminéralisé (b) indole (4.27  $\mu\text{M}$ ) et 3-méthylindole (3.76  $\mu\text{M}$ ) extraits du gras de porc contaminé dans une solution de contenant du NaSO<sub>4</sub> et du méthanol dans de l'eau ultra déminéralisée (c) déconvolution du signal obtenu par la détection de l'indole (4.27  $\mu\text{M}$ ) et du 3-méthylindole (3.76  $\mu\text{M}$ ) extraits du gras de porc contaminé dans une solution de contenant du NaSO<sub>4</sub> et du méthanol dans de l'eau ultra déminéralisé. \_\_\_\_\_ 157*
- Figure IV. 12 : Caractérisation électrochimique de l'indole et du 3-méthylindole à une concentration de 40  $\mu\text{M}$  enregistrées par les quatre électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD, BDD. \_\_\_\_\_ 160*
- Figure IV. 13 : (a) Signature moléculaire de l'indole et du 3-méthylindole par détection ampérométrique (SWV) (b) Analyse en composantes principales pour l'indole et le 3-méthylindole \_\_\_\_\_ 162*
- Figure IV. 14 : Cellule électrochimique développée pour effectuer des analyses électrochimiques simultanées par quatre électrodes de travail. \_\_\_\_\_ 164*

<i>Figure IV. 15 : Cellule électrochimique à quatre électrodes de travail (Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD, PtIr NPs/BDD et BDD nue)</i>	166
<i>Figure IV. 16 : (Gauche) Densité de courant en fonction du temps obtenue par chronoampérométrie au potentiel de -0,1 V/Ag-AgCl sur les électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD, PtIr NPs/BDD et BDD nue. Chaque ajout correspond à 10 µl de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6.7 mM) (pH 7,2).</i>	168
<i>Figure IV. 17 : Evolution des densités de courant en fonction de la concentration sur les 4 électrodes étudiées, et après ajouts successifs de 10 µl de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6.7 mM) (pH 7,2).</i>	169
<i>Figure IV. 18 : Empreinte moléculaire du peroxyde d'hydrogène obtenu par le réseau d'électrode en Pt, Ir, PtIr NPs/BDD.</i>	172
<i>Figure IV. 19 : Densités de courant de réduction de l'imidaclopride et du paraoxon enregistrées par les quatre électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD, BDD.</i>	175
<i>Figure IV. 20 : Empreintes moléculaires pour le paraoxon et l'imidaclopride obtenues par le réseau d'électrodes en diamant modifiées (Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD et PtIr NPs/BDD, BDD)</i>	177
<i>Figure V. 1 : Etapes de synthèse du SPDia<sup>TM</sup></i>	185
<i>Figure V. 2 : Caractérisation par MEB du film de PPy déposé sur une surface BDD<sup>2</sup>. L'image b sur la figue V.2 est un agrandissement de l'image a. Elle permet d'apprécier la structure du polymère composé de nano-sphères dont le diamètre moyen est estimé à 100 nm.</i>	187
<i>Figure V. 3 : caractérisation MEB (a) des NPs de diamant déposées à la surface du PPy (b et c) du BDD à la surface du PPy après croissance dans un réacteur MPCVD</i>	188
<i>Figure V. 4 : caractérisation MEB du film SPDia<sup>TM</sup> par coupe transverse<sup>2</sup></i>	189
<i>Figure V. 5 : Caractérisation par spectroscopie RAMAN d'un film de BDD, de PPy, et de PPy revêtu d'un film de BDD de différentes épaisseurs<sup>2</sup></i>	190
<i>Figure V. 6 : Montage permettant d'effectuer la mesure de l'angle de contact</i>	191
<i>Figure V. 7 : caractérisation de la mouillabilité de SPDia<sup>TM</sup> par mesure d'angle de contact (a) sans traitement (b) après traitement par ozonation.</i>	192
<i>Figure V. 8 : caractérisation de l'électrode BDD poreuse SPDia<sup>TM</sup> avant et après traitement par l'ozone</i>	194
<i>Figure V. 9 : Courbe de variation de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse</i>	195
<i>Figure V. 10 : Courbe de variation de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse dans un intervalle compris entre 0.1 et 0.28 V.s - 1</i>	196

---

<i>Figure V. 11 : Caractérisation par CV des électrodes BDD plane et SPDia<sup>TM</sup> dans une gamme de potentiel.</i>	197
<i>Figure V. 12 : Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse pour les électrodes BDD SPDia<sup>TM</sup> et plane.</i>	198
<i>Figure V. 13 : caractérisation par MEB d'une électrode Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup></i>	200
<i>Figure V. 14 : (gauche) caractérisation de l'électrode Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup> par CV (droite) courbes de densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage</i>	201
<i>Figure V. 15 : Voltammogrammes enregistrés dans une solution de LiClO<sub>4</sub> à pH 7,2 à une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup> pour l'électrode Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup></i>	203
<i>Figure V. 16 : Evolution des densités de courant en fonction de la concentration sur les 2 électrodes étudiées, et après ajouts successifs de 10 µl de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6.7 mM) (pH 7,2).</i>	206

#### IV. Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1 : Classement des différentes catégories de synthèse CVD du diamant en fonction de leurs sources d'ionisation et des gammes de pression<sup>6,10</sup>.</i>	8
<i>Tableau II. 1 Conditions de croissance du diamant dopé au bore utilisées pour la croissance des électrodes de cette étude</i>	61
<i>Tableau II. 2: Conditions de dépôt du film métallique à la surface de l'électrode BDD</i>	67
<i>Tableau II. 3: Condition expérimentales de dépôt des films Pt et Ir sur l'électrode BDD</i>	69
<i>Tableau II. 4: Conditions expérimentales de démouillage des films métalliques dans le réacteur CVD.</i>	72
<i>Tableau II. 5: condition de dépôt de la couche métallique de Pt et d'Ir sur l'électrode BDD</i>	79
<i>Tableau II. 6: Conditions de démouillage des films métalliques dans le réacteur CVD.</i>	80
<i>Tableau II. 7: Ecart type de la distribution en taille des nanoparticules en fonction de leur nombre</i>	85
<i>Tableau II. 8 : Ratio de l'aspect sphéroïde et diamètre des NPs et Pt, d'Ir et de PtIr sur du BDD</i>	91
<i>Tableau III. 1 : Fenêtre de potentiel de l'électrode BDD modifiée par des nanoparticules d'Ir</i>	105
<i>Tableau III. 2 : Fenêtre de potentiel de l'électrode BDD modifiée par des nanoparticules du Pt</i>	107
<i>Tableau III. 3: Paramètres imposés aux électrodes BDD modifiées par des nanoparticules de Pt et d'Ir permettant leur activation</i>	109
<i>Tableau III. 4: paramètres imposés aux électrodes BDD modifiées par des nanoparticules de Pt, d'Ir et de Pt/Ir et permettant leur activation</i>	112
<i>Tableau III. 5: Informations relatives aux spectres XPS obtenus pour les électrodes Ir NPs/BDD, Pt NPs/BDD et Pt/Ir NPs/BDD : énergie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (FWHM) et concentration en atomique de chaque espèce en (%).</i>	117
<i>Tableau III. 6: Courants capacitifs et fenêtres de potentiel calculés pour les électrodes en : Ir brut, Pt brut, en BDD, en BDD/NPs Pt, en BDD/NPs Ir, BDD/NPs Pt/Ir</i>	122
<i>Tableau III. 7: Calcul de la différence de potentiel pic à pic <math>\Delta E_{p_{max}}</math> ainsi que le rapport <math>I_a/I_c</math> pour les électrodes BDD, Ir NPs/BDD, Pt NPs/BDD, PtIr NPs/BDD</i>	125
<i>Tableau III. 8: Equations des courbes de tendance anodique et cathodique pour les électrodes BDD, BDD, Pt NPs /BDD, Ir NPs /BDD, PtIr NPs /BDD</i>	126
<i>Tableau III. 9: Type de molécules dans la solution détériorant les électrodes</i>	129
	226

---

<i>Tableau IV. 1: Conditions imposées aux électrodes BDD pour des tests de réactivation</i>	146
<i>Tableau IV. 2: Détection simultanée d'indole et de 3-méthylindole</i>	153
<i>Tableau IV. 3: Comparaison de différentes techniques de détection d'indole et de 3-méthylindole</i>	158
<i>Tableau IV. 4: Potentiel d'oxydation de l'indole et du 3-méthylindole en fonction des électrodes</i>	161
<i>Tableau IV. 5: Paramètres d'activation des électrodes Pt NPs/BDD, Ir NPs/BDD, PtIr NPs/BDD, et BDD nue</i>	166
<i>Tableau IV. 6 : Suivi de la concentration totale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la solution après chaque addition.</i>	167
<i>Tableau IV. 7: Paramètres de performances des électrodes BDD, Pt NPs/ BDD, Ir NPs/ BDD et Pt/Ir NPs /BDD lors de la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	170
<i>Tableau IV. 8: LDD et stabilité de capteurs électrochimiques pour la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</i>	171
<i>Tableau IV. 9 : Limite de détection pour l'indole et le 3-méthylindole en fonction des électrodes</i>	176
<i>Tableau V 1 : Conditions de croissance du diamant dopé au bore utilisées pour la croissance des électrodes BDD SPDia<sup>TM</sup></i>	186
<i>Tableau V 2 : Valeurs de <math>\Delta E_{p_{max}}</math> et du rapport <math>I_a/I_c</math> calculés pour les électrodes BDD et BDD SPDia<sup>TM</sup></i>	197
<i>Tableau V 3 : calcul de la différence de potentiel pic à pic <math>\Delta E_{p_{max}}</math> pour les électrodes BDD, Pt NPs/BDD, BDD SPDia<sup>TM</sup> et Pt NPs/BDD SPDia<sup>TM</sup></i>	202
<i>Tableau V 4 : Courants capacitifs et fenêtres de potentiel calculés pour les électrodes en : BDD, BDD SPDia<sup>TM</sup>, Pt NPs/BDD, Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup></i>	204
<i>Tableau V. 5 : suivi le la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la solution après ajout de chaque goutte</i>	205
<i>Tableau V 6 : paramètres de performances des électrodes Pt NPs/ BDD et Pt NPs/ BDD SPDia<sup>TM</sup> lors de la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	207

# Réseaux d'électrodes en diamant fonctionnalisées par des nanoparticules à base de métaux de transitions pour des applications analytiques

Kamouni Belghiti Dounia  
ED 397 : Physique et chimie des matériaux  
CEA Tech, Laboratoire Capteurs Diamant  
Directeur de thèse : Pr. Philippe Bergonzo  
Encadrant : Dr. Emmanuel Scorsone

## Résumé

Les électrodes en diamant polycristallin dopé au bore (BDD) présentent beaucoup d'intérêts et notamment une large fenêtre de potentiel supérieure à 3 V en milieux aqueux, un faible courant résiduel et une excellente résistance à la corrosion et à l'encrassement. Ces propriétés en font donc un matériau de choix pour le développement de capteurs chimiques. Afin d'exalter la réactivité des électrodes BDD envers certains composés, notre approche a consisté à déposer sur la surface des électrodes des nanoparticules à base de métaux de transition comme le platine ou l'iridium. Ces nanoparticules présentent une activité électro catalytique intéressante, ce qui ouvre la voie à la détection de produits dérivés de réactions enzymatiques, de pesticides ou de bien d'autres espèces non électro-actives sur les électrodes en BDD nues. L'objectif de mes travaux a été de mettre au point une nouvelle méthode de dépôt de nanoparticules métalliques sur la surface d'électrodes et de les caractériser d'un point de vue à la fois structural et électrochimique. L'objectif est de développer un système de détection multi-capteurs composé d'électrodes BDD chacune fonctionnalisée par un catalyseur métallique différent sous forme de nanoparticules. Le système de détection permet ainsi d'obtenir une signature chimique caractéristique du composé à détecter. Par couplage des différents capteurs, des méthodes algorithmiques d'apprentissage / reconnaissance permettent alors d'apporter de la sélectivité au système de détection, à la manière d'une « langue électronique ». La technique a été appliquée à plusieurs composés d'intérêt, et notamment à l'eau oxygénée, l'indole, le scatol, le paraoxon, et l'imidaclopride.

## Abstract

Boron-doped polycrystalline diamond electrodes (BDD) exhibit a number of advantages, including a wide potential window above 3V in aqueous media, a low background current, and excellent resilience to corrosion and fouling. These properties make it a very interesting material for the development of chemical sensors. In order to enhance the reactivity of the BDD electrodes towards a wider range of chemical compounds, we have studied the possibility to deposit on the electrode surface nanoparticles based on transition metals such as platinum or iridium. These nanoparticles exhibit an interesting electro-catalytic activity and open the way to the detection of products derived from enzymatic reactions, pesticides or many other electrochemically non-active species. The aim of this thesis work has been to propose a new method for the deposition of metallic nanoparticles on the diamond surface and to characterize them from a structural and electrochemical point of view. The objective is to develop a multi-sensor detection system composed of several BDD electrodes each functionalized using a different metal catalyst in the form of nanoparticles. The detection system thus enables to obtain a characteristic chemical fingerprint of the product to detect. By assembling several of such sensors, and coupling them with algorithmic learning / recognition methods, the system provides an improved selectivity, in a similar way to an "electronic tongue". This was applied to several case studies, including the detection of hydrogen peroxide, scatol, indole, paraoxon and imidaclopride.