



Design et optimisation d'une interface fonctionnalisée par des nanoparticules métalliques et des couches organiques électroformées pour la détection de métaux lourds à l'état de traces dans les eaux

Emelyne Gervais

► To cite this version:

Emelyne Gervais. Design et optimisation d'une interface fonctionnalisée par des nanoparticules métalliques et des couches organiques électroformées pour la détection de métaux lourds à l'état de traces dans les eaux. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30258 . tel-01933466

HAL Id: tel-01933466

<https://theses.hal.science/tel-01933466>

Submitted on 23 Nov 2018

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 24/11/2017 par :
Emelyne GERVAIS

Design et optimisation d'une interface fonctionnalisée par des nanoparticules métalliques et des couches organiques électroformées pour la détection de métaux lourds à l'état de traces dans les eaux

JURY

SABINE SZUNERITS	Professeure, Université de Lille I	Rapporteur
DOMINIQUE LUCAS	Professeur, Université de Bourgogne	Rapporteur
MARTINE MEIRELES	DR CNRS, Université de Toulouse III	Examinatrice
MARIE-LOUISE TERCIER - WAEBER	Ingénieur de Recherche, Université de Genève	Examinatrice
LAURENT AUTHIER	MdC, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examineur
PIERRE GROS	Professeur, Université de Toulouse III	Membre invité
DAVID EVRARD	MdC, Université de Toulouse III	Directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de Recherche :

Laboratoire de Génie Chimique

Directeur de Thèse :

David EVRARD

Rapporteurs :

Sabine SZUNERITS et Dominique LUCAS

Le Duc tient bon.

Jeffrey LEBOWSKI

Remerciements

Cette page de remerciements pourrait constituer à elle seule un chapitre entier si je pouvais exprimer entièrement toute la gratitude que je ressens pour les personnes qui m'ont entourée de près ou de loin durant ces trois années de thèse. Malheureusement je ne peux me permettre cette extravagance et je vais donc tenter de faire preuve d'esprit de synthèse pour cette partie-ci aussi.

Je souhaite donc remercier Sabine SZUNERITS et Dominique LUCAS d'avoir accepté d'endosser le rôle de rapporteurs ainsi que Marie-Louise TERCIER-WAEBER et Laurent AUTHIER d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci de même à Martine MEIRELES d'avoir accepté de présider ce jury de thèse, mais également pour les discussions amicales ou scientifiques que nous avons pu avoir durant ces trois années. De manière générale je voudrais remercier tous les membres du jury pour leur bienveillance et leur implication lors de la lecture de ce manuscrit et de la soutenance, qui a donné lieu à une discussion pleine de promesses pour l'avenir de ce sujet.

Je souhaite adresser un merci tout particulier à David EVRARD. Depuis le temps que l'on se connaît... Difficile pour moi de résumer en quelques lignes toute la gratitude que je te dois. Depuis 2010 nous nous suivons de près ou de loin au gré de mon parcours universitaire ou de mon chômage, et depuis tout ce temps tu n'as pas lâché l'affaire. Si j'ai pu aller jusqu'au bout de ce long parcours, c'est en grande partie grâce à toi. Je te suis extrêmement reconnaissante de la confiance et de l'amitié que tu m'as toujours accordées et qui m'ont poussée à aller jusqu'au bout. J'ai eu beaucoup de chance de trouver un directeur qui soit sur la même longueur d'onde que moi, qui me fasse confiance et me laisse mener ma barque sans jamais me perdre de vue. Nous n'avons pas toujours été d'accord sur tout (admettons-le, nous sommes tous les deux un peu têtus), mais nous avons toujours pu le dire et confronter nos points de vue. Pour moi c'est cette communication qui a fait notre force et qui nous a permis d'avancer. Je retire une certaine fierté d'avoir pu être la première personne que tu as encadré seul, et je suis convaincue que ta future HDR (obtenue avec grand enthousiasme) te permettra d'encadrer tout un tas d'autres personnes pour travailler sur tout un tas d'autres sujets prometteurs.

Je souhaite bien évidemment remercier Pierre GROS, qui même s'il n'est pas nommé sur le papier, aura été comme un second directeur pour moi. Merci d'avoir suivi ce projet de si près pendant tout ce temps, même si vous ne saviez pas toujours exactement de quoi on parlait ("Mais là, la couche organique elle est greffée ou pas?"). Merci d'avoir joué l'avocat du diable pendant les réunions, parce que même si nos échanges étaient parfois animés, vos remarques ont fait énormément avancer la réflexion et permis d'amener le sujet plus loin. Merci aussi de votre grande rigueur qui m'a rappelé à maintes reprises que les mots ont un sens bien précis et qu'ils doivent être utilisés correctement; je ne dirais plus jamais que l'acide sulfurique est un milieu agressif pour les interfaces, promis.

Je tiens également à remercier Laure LATAPIE, Brigitte DUSTOU et Sandrine DESCLAUX pour l'aide technique mais aussi pour leur gentillesse et leur disponibilité. Je vous ai souvent sollicitées et vous m'avez toujours apporté toute l'aide nécessaire, merci beaucoup. À ce titre je souhaiterais aussi remercier Jean-Christophe ROUCH pour son aide sur le tensiomètre et Patrick COLOMBIES pour la fabrication des supports d'embouts d'électrode pour la polisseuse.

J'adresse aussi mes remerciements à François GUERIN de l'AIME pour son aide et la formation qu'il m'a prodigué sur le MEB-FEB. Merci pour la rapide confiance que tu m'as accordé sur l'appareil. Un grand merci également à Childerick SEVERAC de l'ITAV qui a mis un point d'honneur à obtenir des images AFM et des valeurs exploitables, malgré les difficultés que représentaient les échantillons que je lui ai amenés. Merci à Lucien DATAS du Centre de microcaractérisation Raimond Castaing pour les images TEM. Merci enfin à Lars-Eric HEIMBÜRGER pour ses précieux conseils sur tout ce qui concerne la détection du mercure et les milliards de précautions qu'il faut prendre quand on travaille à de si faibles concentrations ; je n'ai probablement jamais autant changé de gants pendant les manipulations que durant ces trois années de thèse.

Malgré une période de solitude de plusieurs mois, j'ai pu partager mon bureau avec de super personnes qui ont su donner au bureau 123 une ambiance toujours conviviale, parfois même un peu bruyante : William, Nadia, Guillaume, Claire, Luca, Samir, Cédric et Fatma, merci pour tous ces bons moments partagés. Je souhaite également remercier chaleureusement les trois stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer, Thomas, Salma et Marie, qui en plus d'avoir fourni un super travail qui m'a beaucoup fait avancer, sont des personnes incroyablement sympathiques avec qui j'ai passé de très bons moments.

Bien évidemment je remercie toutes les personnes du LGC avec qui j'ai pu échanger, les permanents comme les non-permanents. À ce titre je voudrais saluer et remercier tous les (post-) doctorants et (post-) doctorantes que j'ai pu rencontrer depuis 2014, et il y en a eu tellement ! Je ne me risquerais pas à tous et toutes les lister ici de peur d'en oublier. However, I cannot resist to send a special thank you to Grekos Makarronis and Queen B Loulou. You guys were by my side all along this lonnnng journey, always available for some rooftop confidences, cigarette breaks, silly conversations and even sometimes scientific problems (but mostly gossip time). It would not have been the same without you, the Little Flower is very grateful to have been part of your time here.

Un énorme merci à tous mes amis, ceux qui sont là depuis quelques mois comme ceux qui sont à mes côtés depuis plusieurs années : Nina (mon millier d'étoiles), Antoine, Laura, Jeff, Mathilde, Léo, Ariane, Éric, Marine, Brice, Cori, Bobby, Caroline, Simon, Marc, Mérédith, Dosto, Cyril. Petite mention spéciale à mes Bobbys de colocs, Alexis et Albin(g), Florichou et Guigui. Et merci aussi à tous ceux que j'ai oubliés.

Je profite de ces quelques lignes pour remercier la famille Flourez d'être présente depuis si longtemps pour moi, de m'accueillir avec toujours autant de gentillesse et de bienveillance et de me soutenir quoi qu'il arrive. Merci merci merci.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille, tout particulièrement mes parents et mon frère, qui me soutiennent depuis toujours malgré les difficultés. Merci d'être aussi présents pour moi, de m'aider quoi qu'il arrive et d'être à mes côtés quoi que je puisse entreprendre.

Table des matières

Liste des abréviations	4
Introduction générale	9
1 Le mercure : contamination environnementale et stratégies de détection	17
1 Généralités	19
1.1 Dispersion, empoisonnement, toxicité	19
1.2 Réglementations	22
1.3 Dissémination dans les eaux, les sols, la faune	22
1.3.1 Eaux	23
1.3.2 Sols	25
1.3.3 Animaux	28
1.3.4 Humains	31
2 Méthodes d'analyse de référence	32
2.1 ICP-MS / ICP-OES	32
2.1.1 ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif	32
2.1.2 ICP-OES Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - spectrométrie d'émission optique avec plasma induit	33
2.2 CV-AAS / CV-AFS	34
2.2.1 CV-AAS Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy - spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide . .	34
2.2.2 CV-AFS Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectro- scopy - spectroscopie à fluorescence atomique à vapeur froide	35

2.3	Comparaison des techniques	35
2.4	Amélioration des performances	37
3	Méthodes d'analyse alternatives - techniques non électrochimiques	39
3.1	Capteurs fluorimétriques	39
3.2	Capteurs colorimétriques	40
4	Méthodes d'analyse alternatives - techniques électrochimiques	41
4.1	Sans AuNPs	41
4.2	Avec AuNPs	46
5	Contexte des travaux de thèse	49
6	Les diazoniums : présentation et intérêt	51
6.1	Présentation	51
6.2	Synthèse	51
6.3	Greffage	52
7	Conclusion	55
8	Références	57
2	Fonctionnalisation de surface et comportement physico-chimique	79
1	Note liminaire	81
2	Synthèse de nanoparticules d'or	81
2.1	Les principales voies de synthèse	81
2.1.1	Approche Top-down : synthèse par ablation laser	82
2.1.2	Approches Bottom-up : synthèse par voie chimique, biologique et électrochimique	82
2.2	Protocole de synthèse par la méthode de Turkevich	84
2.3	Caractérisations physico-chimique des AuNPs	86
3	Modification de la surface carbonée : greffage des diazoniums et dépôt des particules	88
3.1	Étape préliminaire : polissage des électrodes	88
3.2	Greffage des couches organiques	89
3.3	Dépôt des AuNPs	90
4	Suivi de la fonctionnalisation et caractérisation des interfaces	95
4.1	Suivi de la fonctionnalisation par des sondes redox	95
4.2	Caractéristiques physiques finales	104
4.2.1	AFM Atomic Force Microscopy - Microscopie à force atomique	104
4.2.2	MEB Microscopie Électronique à Balayage	110
5	Activation et surface électroactive d'or (SEA)	114

5.1	Présentation	114
5.2	Voltammétrie cyclique en milieu acide	115
5.2.1	Électroxydation de l'or	115
5.2.2	Dissolution et redépôt de l'or	122
5.2.3	Détermination de la SEA par voltammétrie cyclique . . .	123
5.2.4	Comportement des électrodes modifiées durant l'activation dans H ₂ SO ₄	123
5.3	UPD du Pb	126
5.3.1	Présentation	126
5.3.2	Activation par UPD des électrodes modifiées	131
6	Stabilité électrochimique des interfaces	136
7	Méthode alternative de dépôt des AuNPs : Dip coating	137
8	Conclusion	142
9	Références	145
3	Performances analytiques pour la détection de traces de mercure	159
1	Présentation générale	161
2	Précautions de manipulation	163
3	Performances analytiques du capteur	164
3.1	Activation dans H ₂ SO ₄	164
3.2	Interférents	173
3.3	Activation par UPD du Pb	174
4	Étude de la stabilité du capteur opérationnelle et au stockage	177
5	Conclusion	183
6	Références	185
A	Annexe	199
	Références	203

Liste des abréviations

ACN	Acétonitrile
AFM	Atomic Force Microscopy - Microscopie à force atomique
AuNPs	Nanoparticules d'or
CV	Carbone vitreux
CV-AAS	Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy - Spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide
CV-AFS	Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy - Spectrométrie à fluorescence atomique à vapeur froide
CV/AuNPs	Carbone vitreux + dépôt d'AuNPs
CV/diaz	Carbone vitreux + couche organique de diazonium indifférencié
CV/diaz/AuNPs	Carbone vitreux + couche organique de diazonium indifférencié + dépôt d'AuNPs
CV/NBD	Carbone vitreux + couche organique NBD
CV/NBD/AuNPs	Carbone vitreux + couche organique NBD + dépôt d'AuNPs
CV/SH	Carbone vitreux + couche organique SH
CV/SH/AuNPs	Carbone vitreux + couche organique SH + dépôt d'AuNPs
DHg	Mercure dissous
DLS	Dynamic Light Scattering - Diffusion Dynamique de la Lumière
DLVO	Théorie Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek
DMeHg	Diméthylmercure
DPASV	Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry - Voltammétrie à redissolution anodique à impulsions différentielle
DPV	Differential Pulse Voltammetry - Voltammétrie à impulsions différentielle
ECS	Électrode au calomel saturée
ESH	Électrode standard à hydrogène
EUP	Eau ultrapure
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy - Analyse Dispersive en Énergie
GC	Gas Chromatography - Chromatographie en phase gazeuse
GF-AAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry - Spectrométrie d'absorption atomique au four graphite
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite - Graphite pyrolytique hautement orienté
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography - Chromatographie en phase liquide à haute performance
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases theory - Théorie des acides et des bases durs et mous
ID	Isotope Dilution - Dilution isotopique
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy - Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy - Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit
IHg	Mercure inorganique
LOD	Limite de détection
LSASV	Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry - Voltammétrie à redissolution anodique à balayage linéaire

Mⁿ⁺	Cations métalliques
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MeHg	Méthylmercure
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MMeHg	Monométhylmercure
MWCNTs	Multi Walled Carbon Nanotubes - Nanotubes de carbone multiparois
NBD	4-nitrobenzène diazonium
NPs	Nanoparticules
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
SAM	Self Assembled Monolayer - Monocouche auto-assemblée
SEA	Surface électroactive
SH	4-thiophénol diazonium
SPCE	Screen-Printed Carbon Electrode - Électrode de carbone sérigraphiée
SWASV	Square Wave Anodic Stripping Voltammetry - Redissolution anodique à vague carrée
SWCNTs	Single Walled Carbon Nanotubes - Nanotubes de carbone à paroi simple
TDI	Tolerable Daily Intake - Dose journalière tolérable
THg	Mercure total
TMA	Total Mercury Analyzer - Analyseur à mercure total
TWI	Tolerable Weekly Intake - Dose hebdomadaire tolérable
UE	Union Européenne
UPD	Underpotential Deposition - Dépôt sous potentiel
USEPA	United States Environmental Protection Agency
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry - Spectrométrie de photoélectrons X
XRF	X-ray Fluorescence - Spectrométrie de fluorescence X

Introduction générale

Minamata, 1949. Pour la première fois, des médecins japonais décrivent l'étrange maladie – qui portera le nom de cette petite ville côtière du Japon – qui sévit chez les pêcheurs des environs : des symptômes variés et diffus, indiquant des atteintes neurologiques, sensorielles et motrices, qui aboutissent à des centaines de morts et des milliers de personnes invalides à des degrés divers. Il faudra dix ans et de nombreuses expérimentations sur des animaux pour identifier une intoxication au méthylmercure et mettre un nom scientifique sur cette maladie : l'hydrargyrisme. Il en faudra presque dix de plus pour en identifier la source et mettre fin à cette contamination. Entre 1932 et 1966, ce sont près de 400 tonnes de dérivés de mercure qui ont été rejetées dans la baie de Minamata par un industriel local qui utilisait un oxyde de ce métal comme catalyseur pour ses synthèses.

Si elle n'a pas laissé dans l'inconscient collectif des pays occidentaux des traces aussi indélébiles que Three Mile Island ou Tchernobyl, qui toutes deux alimentent et se nourrissent de la peur de l'atome, la catastrophe de Minamata est l'illustration parfaite des ravages causés par une intoxication au mercure. Elle attire toutefois l'attention du grand public sur la contamination de masse, évidemment dangereuse mais surtout rarissime. Car avec le mercure, comme avec nombre d'autres métaux lourds, le véritable danger est ailleurs : outre les émissions naturelles, relativement faibles et principalement dues au volcanisme, il est rejeté par les gaz d'échappement automobiles, la combustion du charbon, les incinérateurs de déchets, les procédés d'extraction minière ou les industries lourdes telles que fonderies ou usines pétrochimiques, et est présent dans tous les milieux naturels – eaux, air et sols – dans des proportions variées. Une fois dispersé dans la nature, ce mercure, généralement rejeté sous sa forme inorganique Hg(II) , subit des transformations et devient organomercurien, son plus célèbre – et dangereux – représentant étant le méthylmercure qui a sévi à Minamata. S'enclenche alors un processus appelé bioaccumulation : les organomercuriens sont absorbés par les plantes, les algues ou le plancton ; ces derniers sont consommés par des petits poissons, qui eux-mêmes nourriront des poissons plus gros ; ce faisant, les dérivés du mercure se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire, et atteignent à des concentrations non négligeables dans nos assiettes. Ainsi, le mercure représente un problème environnemental et sanitaire majeur et ce, dès les teneurs les plus faibles.

Détecter la présence de mercure, dès ces faibles concentrations, est donc un enjeu sociétal et de santé publique crucial. Les normes drastiques édictées par divers organismes internationaux montrent l'intérêt prégnant suscité par cette problématique : l'Organisation Mondiale de la Santé recommande ainsi une teneur maximale de $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ en mercure dans les eaux de consommation, tandis que l'Union Européenne, par le biais de la Directive Cadre de l'Eau, impose à tous ses états membres de contrôler la teneur en mercure dans toutes les eaux continentales – de surface ou souterraines – et côtières. Cette dernière direc-

tive a depuis été complétée par la Directive Cadre de la Stratégie Marine qui étend l'effort de contrôle aux domaines maritimes sous pavillon européen. Par ailleurs, 128 pays ont à ce jour signé la « Convention de Minamata sur le mercure » et se sont engagés à réduire au maximum leur utilisation du mercure.

Détecter le mercure présent en faibles concentrations, c'est-à-dire à l'état de traces, suppose de disposer d'appareillages et de méthodes analytiques dédiées et suffisamment sensibles et sélectives. Les méthodes de référence à l'heure actuelle sont spectrométriques. Les plus couramment utilisées sont basées sur des plasmas à couplage inductif, qu'il s'agisse de spectrométrie de masse pour l'ICP-MS ou de spectrométrie d'émission optique pour l'ICP-OES. La plus sensible reste toutefois la spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide CV-AFS, qui permet d'atteindre des concentrations en mercure de l'ordre de 10^{-13} mol·l⁻¹. Toutes ces méthodes souffrent néanmoins d'un certain nombre de défauts qui en limitent l'utilisation à des laboratoires spécialisés et condamnent *de facto* toute mesure sur le terrain. En premier lieu, il s'agit d'appareillages très lourds et encombrants, impossibles à déplacer, et qui nécessitent des bouteilles de gaz sous pression à proximité. Outre le fait qu'ils sont souvent très onéreux, ces appareillages requièrent la plupart du temps la présence d'un opérateur spécialisé et hautement qualifié qui seul pourra réaliser l'analyse dans les conditions répondant à une norme ou une certification. Ces conditions remplies, il faut encore amener l'échantillon à analyser du lieu de collecte jusqu'à la machine, ce qui suppose des procédures de conditionnement, de transport et de conservation maîtrisées pour éviter toute contamination ou modification physico-chimique qui altérerait la qualité de la mesure. Dans le cas précis du mercure, cette problématique de la conservation de l'échantillon est rendue cruciale par sa grande volatilité, qui oblige à prendre des précautions drastiques pour limiter au maximum la contamination.

Dans un tel contexte, l'électrochimie apparaît comme une alternative de choix au regard des nombreux avantages qu'elle présente. Relativement bon marché si l'on compare le prix d'un potentiostat (associé aux accessoires indispensables que sont la cellule et les électrodes) à celui d'un spectromètre, elle est en outre facilement miniaturisable, grâce aux techniques de microfluidiques ou aux désormais fameux "lab-on-chip", ouvrant ainsi la porte à des dispositifs transportables et déployables à l'envi sur le terrain. Par ailleurs, elle peut délivrer un résultat à une échelle de temps beaucoup plus courte – quelques minutes voire quelques secondes – que les méthodes spectrométriques de référence, laissant augurer des études de variation journalière de concentrations, auparavant inenvisageables. Enfin, la réalisation de la mesure électrochimique se fait sans ajout de réactifs, et ne nécessite pas *a priori* l'intervention d'un opérateur qualifié.

L'enjeu principal de l'élaboration d'un capteur électrochimique concerne l'étape de

fonctionnalisation de l'électrode, qui doit assurer la sélectivité et la sensibilité, étant entendu que celles-ci ne peuvent être obtenues avec une électrode non-fonctionnalisée telle qu'une électrode métallique ou en carbone vitreux. Aussi, l'équipe "Capteurs Electrochimiques et Procédés" du Laboratoire de Génie Chimique développe depuis 2009 un capteur pour le dosage des traces de Hg(II) basé sur une électrode de carbone vitreux fonctionnalisée par des nanoparticules d'or. Ces dernières ont été choisies pour tirer parti à la fois des nombreuses propriétés des nano-objets, telles que l'augmentation de la surface active et l'accélération de la vitesse de transport de matière, et de l'affinité particulière qu'ont l'or et le mercure entre eux, et qui doit permettre d'améliorer la sensibilité. Les premiers travaux, réalisés avec des nanoparticules électrodéposées sur le carbone vitreux, ont permis de montrer que la sensibilité et la limite de détection du capteur sont corrélées à la morphologie des dépôts, c'est-à-dire à la densité et au diamètre moyen des nanoparticules. L'électrodépôt s'est par ailleurs révélé être un moyen relativement efficace de contrôler cette morphologie. En optimisant la procédure de détection, il a été possible de détecter une concentration en Hg(II) de 19 pmol.l^{-1} dans une eau naturelle du sud de la France. Cependant, le capteur a montré ses limites en termes de stabilité, les dépôts de nanoparticules évoluant rapidement au cours du temps et ne permettant plus aucune détection après trois jours d'analyse.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés depuis 2009, en essayant d'apporter une réponse au problème de la stabilité. Pour ce faire, la stratégie retenue a consisté à intercaler une couche de diazonium entre le substrat carboné et les nanoparticules. Ces couches organiques étant relativement isolantes, il a été choisi de recourir à un dépôt physico-chimique des nanoparticules plutôt qu'à leur électrodépôt.

Le manuscrit s'articule en trois chapitres :

Le premier chapitre est l'occasion d'un point bibliographique sur le mercure, son omniprésence dans l'environnement et les diverses conséquences sur la santé humaine qui peuvent en découler, ainsi que d'un état de l'art comparatif sur les différentes méthodes de détection et d'analyse de référence. Cet état de l'art est complété par une présentation des méthodes d'analyse alternatives, avec une emphase sur les méthodes électrochimiques. Le chapitre se termine par une présentation des sels de diazonium et la chimie qui leur est associée, en termes de synthèse et de greffage sur une surface.

Le deuxième chapitre est dévolu à l'élaboration des interfaces fonctionnalisées ainsi qu'à leur caractérisation par voies microscopiques et électrochimiques. La synthèse des nanoparticules ainsi que le greffage des sels de diazonium seront ainsi présentés, et l'évolution de la réponse ampérométrique des interfaces au cours des différentes étapes de la fonctionnalisation décrite et discutée. L'activation des interfaces, au préalable de la détection du

mercure, sera également envisagée selon deux méthodes distinctes qui seront comparées, à savoir l'électroxydation et l'Underpotential Deposition du plomb. Une méthode de dépôt alternative des nanoparticules est également proposée.

Le troisième et dernier chapitre aborde la détection du mercure à l'état de traces et les performances analytiques des trois capteurs élaborés. Ces performances sont présentées, discutées et comparées pour les trois interfaces et les deux méthodes d'activation utilisées. L'influence d'interférents métalliques potentiels est également examinée, ainsi que la stabilité au stockage des interfaces. Enfin, les résultats obtenus sont mis en perspective et commentés par rapport à ceux relevés dans la bibliographie.

Le mercure : contamination environnementale et stratégies de détection

1

1 Généralités

1.1 Dispersion, empoisonnement, toxicité

Le mercure (Hg) est un élément chimique faisant partie de la famille des Éléments-Traces Métalliques (anciennement désignés par le terme "métaux lourds") dont quelques caractéristiques physiques sont rassemblées dans le Tableau 1.1.

Numéro atomique	80
Masse volumique à 20 °C (g·cm ⁻³)	13,546
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	200,6
Rayon atomique (pm)	150
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Abondance crustale (ppm)	0,085 [?]

TABLEAU 1.1 – Caractéristiques physiques de l’élément Hg.

Il est présent sur toute la planète dans les sols, les eaux et l’atmosphère. Il est naturellement rejeté via des phénomènes géologiques tel le volcanisme, ou par émissions de sols de certaines parties du monde naturellement riches en mercure (l’ouest de l’Amérique du Nord, l’Europe Centrale et le sud de la Chine). Il est estimé que ces émissions naturelles sont d’environ 500 Mg par an¹. Les rejets anthropogéniques sont quant à eux bien plus élevés, entre 2200 et 4000 Mg par an. La majorité de ces émissions provient de la combustion de combustibles fossiles et des rejets de certaines industries². L’Amérique du Nord, l’Europe et l’Asie sont les régions du monde où les émissions sont les plus importantes (Figure 1.1b), cette dernière étant celle dont proviennent presque 75 % des émissions atmosphériques (Figure 1.1a). Cette tendance s’explique par la forte industrialisation de l’Inde et de la Chine conséquence des forts développements économiques de ces deux pays.

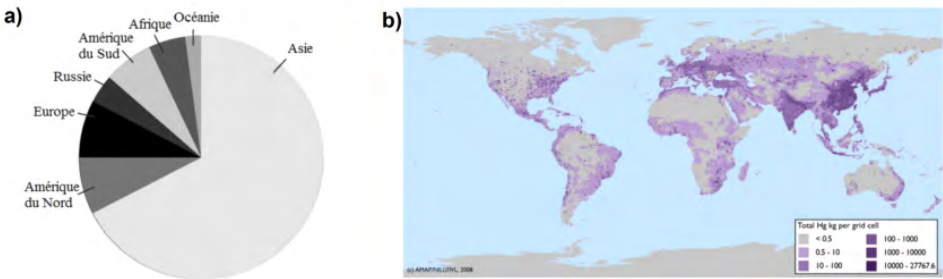


FIGURE 1.1 – (a) Répartition mondiale des émissions globales anthropogéniques de mercure dans l’air en 2005 ; (b) Distribution globale des émissions anthropogéniques de mercure en 2005. Adapté de la bibliographie³.

Le mercure se retrouve naturellement sous trois formes⁴⁻⁷ :

Mercure élémentaire Sous son degré d'oxydation 0, le mercure est peu toxique. Il n'a qu'une faible capacité à être absorbé à travers la barrière gastrointestinale, mais peut passer dans le sang, le cerveau et le placenta. Il est liposoluble et s'accumule dans le système nerveux central. Son élimination via l'urine et les selles se fait en deux temps, d'abord rapidement puis en suivant une cinétique plus lente. Une fois présent dans l'organisme, il peut s'oxyder aux degrés d'oxydation +I et +II causant alors des dommages propres à ces composés. Sa demi-vie est de 30 à 60 jours dans le corps et de 20 ans dans le cerveau.

Mercure inorganique Cette forme de mercure (IHg) est considérée comme étant particulièrement toxique. Les composés inorganiques du mercure sont absorbés de manière non négligeable par la barrière gastrointestinale et par la peau. Contrairement à Hg(0), ils ne sont pas liposolubles ce qui les empêche de passer dans le sang, le cerveau et le placenta. Son élimination se fait également en deux temps par l'urine et les selles. Sa demi-vie est de 60 jours.

Mercure organique Les organomercuriens sont caractérisés par la présence d'une liaison Hg-C au sein de la molécule. Le plus connu et le plus toxique d'entre eux est le méthylmercure (MeHg). Ces composés sont liposolubles et peuvent passer la barrière gastrointestinale. Ils s'accumulent dans le cerveau et sont éliminés principalement dans les selles. Le MeHg possède un temps de demi-vie de 70 jours dans le corps.

Le Tableau 1.2 résume les principaux modes d'empoisonnement de ces trois formes de mercure, ainsi que les principaux organes touchés et les tests de diagnostic adéquats. En cas d'empoisonnement aigu (lors d'une injection accidentelle ou intentionnelle par exemple⁸), les effets immédiats peuvent être très prononcés et particulièrement dangereux⁴. Peuvent être touchés (liste non exhaustive) :

- Les poumons : embolie pulmonaire, infiltrats alvéolaires inflammatoires, pneumothorax⁹
- Le cœur : arythmie maligne, insuffisance cardiaque
- Les reins : néphropathie¹⁰
- Le foie : cytolysse, nécrose
- Le cerveau : dommages sur les cortex visuel et auditif et sur les centres moteurs et sensoriels
- Les glandes salivaires : salivation excessive
- Les glandes mammaires : contamination du lait maternel
- La rate
- Le pancréas

- Le colon
- Les glandes sébacées

Cependant les dommages peuvent aussi se faire ressentir sur des temporalités plus longues en raison de la lente diffusion du mercure vers les organes périphériques¹¹. Des symptômes tel que des tremblements, de l'ataxie, des troubles visuels et de la coordination ou des troubles du sommeil peuvent apparaître^{12,13}. On recense aussi des cas d'hypertension pulmonaire, d'insuffisance cardiaque chronique, d'asthénie, de perte de poids ou d'avortements spontanés. L'empoisonnement au mercure a également été étudié sur des femmes enceintes. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre les taux de mercure prénataux et le poids des bébés à la naissance¹⁴, mais des associations ont été observées entre des taux importants pendant la grossesse et des comportements autistiques chez les enfants^{15,16}.

	Mercure élémentaire	Mercure inorganique	Mercure organique (MeHg)
Exposition			
Majeure	Inhalation	Ingestion	Ingestion
Mineure	Injection, ingestion	Cutanée, inhalation	Inhalation
Organes cibles			
Principaux	A : Poumons C : Cerveau	A : Intestin C : Cerveau	A et C : Cerveau
Autres	Reins	Reins	Reins, foie
Tests de diagnostic	A : Sang, Urine C : Urine	A : Sang, Urine C : Urine	A : Sang C : Sang, Urine
Toxicité			
Exposition majeure (décès)	Vapeurs menant à des taux dans le sang de 0,4-0,9 mg·l ⁻¹	1-4 g (HgCl ₂)	10-60 µg·kg ⁻¹
Exposition chronique	>1,0 mg·m ⁻³	/	10 µg·kg ⁻¹ par jour

TABLEAU 1.2 – Résumé de quelques données concernant l'empoisonnement au mercure sous ses différentes formes. A : Contamination aiguë ; C : Contamination chronique. Adapté de la bibliographie⁶.

Au vu de la toxicité importante du mercure et de ses composés, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a publié des valeurs d'ingestion maximales quotidiennes et hebdomadaires à ne pas dépasser pour éviter des intoxications dues à des expositions chroniques. Ces recommandations ont été proposées pour IHg et le MeHg qui sont les deux formes les plus toxiques pour l'organisme. Ces valeurs, disponibles dans le Tableau 1.3, ont été reprises par

l'Union Européenne (UE), avec une valeur maximale pour le MeHg légèrement plus faible. L'USEPA (United States Environmental Protection Agency) est, de son côté, la seule agence gouvernementale de référence à avoir proposé une valeur d'ingestion journalière maximale pour le MeHg.

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	OMS ^{17,18}		UE ¹⁹		USEPA ²⁰
	IHg	MeHg	IHg	MeHg	MeHg
TWI	4	1,6	4	1,3	/
TDI	2	/	/	/	0,1

TABLEAU 1.3 – Doses d'ingestion maximales conseillées par l'OMS, l'UE et l'USEPA par mois et par jour pour IHg et MeHg. TWI : Tolerable Weekly Intake - dose hebdomadaire tolérable ; TDI : Tolerable Daily Intake - dose journalière tolérable

1.2 Réglementations

Afin de pouvoir limiter la propagation du mercure dans l'environnement via les activités humaines, des réglementations ou à défaut des lignes directrices ont été émises par les états et les organismes de santé partout dans le monde. Dans le Tableau 1.4 sont regroupées ces valeurs limites émises par l'UE (réglementation), l'OMS (lignes directrices) et l'USEPA. Les recommandations émises par ces deux dernières sont considérées comme des lignes directrices de référence dans le monde entier, même si elles diffèrent des réglementations de chaque état. En ce qui concerne l'UE par exemple, la réglementation est particulièrement fournie et restrictive, notamment sur les taux autorisés dans les eaux de surface. Ceci est légitimé par la dangerosité précédemment évoquée du mercure sous ses différentes formes dans l'organisme.

1.3 Dissémination dans les eaux, les sols, la faune

Au vu de la toxicité accrue du mercure et de ses composés sur la faune et la flore et les risques qu'ils représentent pour la santé humaine, un nombre très important d'études ont été réalisées pour déterminer le taux de mercure dans l'ensemble de l'écosystème. Cette partie a pour but de dresser un état des lieux non exhaustif de l'exposition au mercure chez les animaux (et plus particulièrement les poissons), dans les eaux, les sols et chez les humains. La nomenclature suivante a été utilisée :

Hg Mercure inorganique (Hg^{2+}) ou non spécifié.

THg Mercure total

DHg Mercure dissous

MeHg Méthylmercure

MMeHg Monométhylmercure**DMeHg** Diméthylmercure.

	UE ²¹⁻²⁴	OMS ^{25,26}	USEPA ^{27,28}
Air ambiant ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	/	1 ^a	/
Poissons - produits de la pêche ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,5 ^b	/	0,3 ^c
Compléments alimentaires ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,1	/	/
Sols ^d ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1,0 -1,5	/	/
Eaux ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,07	1	2

a. Moyenne annuelle*b.* Exceptions : $1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ *c.* Pour le MeHg*d.* Valable pour $6 < \text{pH} < 7$ **TABEAU 1.4** – Normes ou recommandations concernant les taux de mercure préconisées par l'UE, l'OMS et l'USEPA.

1.3.1 Eaux

À la lumière des réglementations internationales sur la quantité de mercure autorisée ou conseillée dans les eaux, aucune étude citée ici ne montre d'échantillons suffisamment pollués pour dépasser ces recommandations. Cependant, à la lecture des résultats compilés dans le Tableau 1.5, on constate que parmi les eaux les plus concentrées se retrouvent sans surprise celles issues du continent asiatique, et plus particulièrement de la Chine^{29,30}. Ce pays est actuellement parmi les plus polluants de la planète à cause de son industrialisation massive, et ces taux sont la parfaite illustration de ce phénomène. Une étude menée en Arabie Saoudite³¹ a également montré une grande pollution de la région dont l'origine pourrait être, selon les auteurs, une usine située aux alentours de la zone de prélèvement.

Echantillon Localisation	Méthode de détection	Analyte	Résultats (ng·l ⁻¹)
Eaux de surface Eaux souterraines Nigeria ³²	ICP-MS	Hg	<0,01-0,4 ^a <0,01-0,3 ^a
Eau de surface Mexique ³³	CV-AFS	THg MeHg	0,9-10,7 0,006-0,119
Eau de mer Alaska ³⁴	CV-AFS	THg d ^b	0,16-1,40
Eau de surface Canada ³⁵	CV-AFS ID-GC-ICP-MS	THg MeHg	0,47-2,0 0,016-4,3
Eau de mer Antarctique ³⁶	AFS	DHg	0,007-0,075
Eau de mer Chine ³⁷	CV-AFS GC-CV-AFS	THg MeHg	1,159-7,871 0,026-0,074
Eau de mer Japon ³⁸	CV-AAS CV-AFS GC-CV-AFS	THg DHg MMeHg	1,130-2,680 0,094-0,137 0,010-0,024
Eau de mer Chine ²⁹	CV-AFS	THg DHg	1,34-5,50 0,006-0,130
Eau de mer Chine ³⁰	AFS	Hg	0,01-0,59 ^a
Eau de mer France ³⁹	AFS	THg DHg	0,22-0,30 0,16-0,19
Eau de mer Arabie Saoudite ³¹	ICP-MS	Hg	0,19-0,44 ^a
Eau de mer Océan Atlantique ⁴⁰	CV-AFS GC-CV-AFS	THg MeHg	0,21-3,60 0,09-0,56
Eau de mer Océan Pacifique ⁴¹	CV-AFS GC-CV-AFS	THg DHg MMeHg DMeHg	0,014-0,582 0,005-0,028 0,008-0,019 0,0002-0,022

a. µg·l⁻¹

b. dissous

TABLERAU 1.5 – Concentrations en mercure sous différentes formes dans des eaux selon plusieurs études bibliographiques.

1.3.2 Sols

Une partie des données discutées dans cette partie est résumée dans le Tableau 1.6.

Le taux de mercure maximal recommandé dans les sols n'est pas unifié au niveau mondial, que ce soit par l'OMS ou un autre organisme. Les résultats présentés ici sont donc commentés à la lumière de la réglementation européenne qui autorise un taux de 1,0 à 1,5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans les sols. Le terme de sols désigne tous les composés solides sur lesquels poussent des végétaux et vivent les animaux terrestres ; cette définition inclut donc la terre, les sédiments ou même la neige. Sans grande surprise, des taux très importants (120-1440 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) ont été retrouvés dans des échantillons de terre au niveau de mines d'or artisanales en Bolivie⁴². L'extraction de l'or se fait en utilisant l'affinité qu'ont les deux métaux et leur capacité à s'amalgamer. Le composite est alors récupéré puis l'or est séparé du Hg. Les zones minières sont donc des lieux où de fortes concentrations en Hg se retrouvent dans tout l'environnement. Ce fait est d'autant plus avéré dans les exploitations artisanales où les précautions et les réglementations qui incombent aux grandes industries ne sont pas toujours suivies. De telles quantités dans les sols peuvent avoir des conséquences très importantes sur l'exploitation agricole et la consommation de denrées issues du sol tel que les céréales ou certains végétaux^{43,44}. Des prélèvements faits en Afrique du Sud près de mines d'or où l'extraction se faisait par amalgame jusque dans les années 1920 ont montré eux aussi des taux dépassant les recommandations⁴⁵, bien que dans des proportions bien moindres que ceux des mines boliviennes. En Chine, des échantillons de terre prélevés près d'une usine de pesticides abandonnée ont présenté des quantités de THg dépassant largement les recommandations, jusqu'à 44,3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ⁴⁶. En Europe, l'étude LUCAS commandée par l'UE a permis d'établir des cartes du continent répertoriant les concentrations de plusieurs métaux lourds (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, Sb, Co et Ni) dans les sols. En ce qui concerne le mercure (Figure 1.2a), les zones présentant les taux les plus importants ($> 0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) sont l'est des Alpes, le nord des Carpathes et la province de Lazio près de Rome, régions où se trouvaient des mines d'or et de mercure⁴⁷. Une étude similaire faite en République Tchèque (Figure 1.2b) montre des taux très faibles sauf dans la région nord-est s'expliquant par la nature géologique des sols de cette partie du pays⁴⁸.

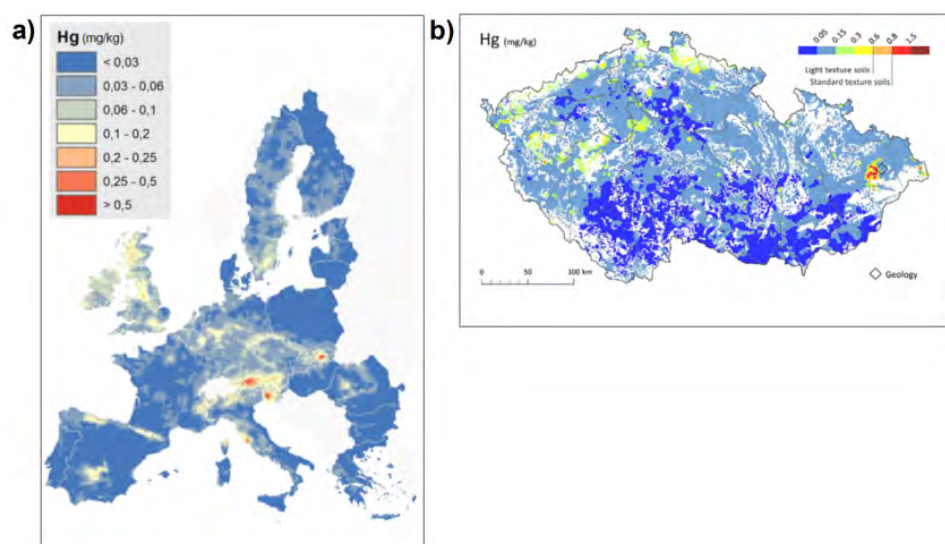


FIGURE 1.2 – (a) Carte de l'Europe et (b) Carte de la République Tchèque présentant les taux de mercure dans les sols. (a) Adapté de la bibliographie⁴⁷; (b) Reproduit de la bibliographie⁴⁸.

Echantillon Localisation	Méthode de détection	Analyte	Résultats (mg·kg ⁻¹)
Terre Nigeria ⁴⁹	AAS	Hg	0,037-0,26
Terre Afrique du Sud ⁴⁵	CV-AAS	THg	0,471-1,019
Mines d'or Bolivie ⁴²	XRF	Hg	120-1440
Neige Canada ⁵⁰	CV-AFS	Hg	0,98-1,45 ^a
Neige Antarctique ⁵¹	AFS	Hg THg	0,015-1,900 ^a 8,3-41 ^a
Terre Tibet ⁵²	CV-AFS	THg MeHg	0,04-0,135 ^b 0,002-0,058 ^b
Terre Chine ⁴⁶	AFS	THg	0,0250-44,3
Sédiments Chine ⁵³	ICP-OES	Hg	0,02-0,10
Terre Rép. Tchèque ⁴⁸	TMA	THg	0,02-9,88
Sédiments France ⁵⁴	AAS	Hg	sld ^c -0,37
Sédiments Iran ⁵⁵	AAS	Hg	0,06-0,14

^{a.} ng·l⁻¹

^{b.} ng·g⁻¹

^{c.} Sous la limite de détection

TABEAU 1.6 – Concentrations en mercure sous différentes formes dans des sols selon plusieurs études bibliographiques.

1.3.3 Animaux

Une partie des données discutées dans cette partie est résumée dans le Tableau 1.7.

Le taux de mercure autorisé dans les animaux destinés à l'alimentation est régulé en Europe à $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, à l'exception d'une trentaine d'espèces pour lesquelles le maximum autorisé est de $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, notamment le thon et le requin. Au niveau international, la valeur émise par l'USEPA concernant le MeHg ($1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) est souvent prise comme référence pour ce composé. Les espèces marines sont particulièrement contrôlées. En effet, le mercure a pour particularité de pouvoir se bioaccumuler dans les organismes au fur et à mesure de la chaîne alimentaire. Les espèces de petits poissons contiennent alors généralement peu de mercure dans leur chairs, alors que les espèces prédatrices peuvent parfois dépasser les plafonds de la législation. Évidemment cela pose un problème sanitaire puisque ces espèces sont très présentes dans l'alimentation humaine.

Des échantillons de poissons élevés en cage en milieu marin sur les côtes sud de la Chine montrent des taux en THg dépassant les recommandations européennes⁵⁶. De plus, la consommation de certaines espèces de cette cohorte expose la population à des TDI en MeHg supérieures à celle recommandée par l'USEPA. Des spécimens de perches provenant de différents lacs de Finlande ont donné des résultats excédant les limites européennes sur certains échantillons⁵⁷; les auteurs ont pu établir que les poissons contenant le plus de mercure proviennent de lacs humiques par opposition aux lacs dit "clairs". Toujours en Europe, ont été répertoriés dans les Îles Baléares des échantillons de poissons maigres pêchés en Mer Méditerranée, dont un nombre important excède la limite européenne⁵⁸. Au niveau mondial, une étude a analysé des spécimens de thon provenant de différentes régions du monde⁵⁹ et a pu démontrer que les taux de THg obtenus sont en grande partie dûs à la contribution du MeHg. Les taux obtenus ont été corrélés à la localisation géographique de pêche et dépassent pour certains échantillons la recommandation de l'USEPA concernant le MeHg (Figure 1.3).

Les espèces marines restent les sources alimentaires les plus contaminées en mercure comme le montre cette autre étude menée dans l'île de Minorque en Espagne⁶⁰, où en moyenne les échantillons de poissons et de crustacés présentent des taux en Hg de $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, certains échantillons présentant même des taux jusqu'à trois fois supérieurs. Il a également été calculé que le Hg ingéré quotidiennement par les enfants vivant sur l'île provient pour 93 % de la consommation de poissons et de crustacés. Le processus de cuisson a également été souligné comme un facteur aggravant les proportions de Hg présentes dans des homards pêchés en Mer Adriatique⁶¹. Enfin, une récente étude sur le régime alimentaire des enfants et des nourrissons en France a montré que le THg n'était pas détecté dans 92,4 % des échantillons (ou à des taux inférieurs à $0,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) mais que

le poisson restait l'aliment présentant la plus grande concentration en THg⁶².



FIGURE 1.3 – Carte donnant les taux de MeHg dans des échantillons de thon en fonction des zones de pêches. Les acronymes désignent les noms des sites de prélèvement. Reproduit de la bibliographie⁵⁹.

Echantillon Localisation	Méthode de détection	Analyte	Résultats (mg·kg ⁻¹)
Poisson Afrique du Sud ⁶³	ICP-MS	Hg	0,10-0,29
Poisson, crevette ⁶⁴ Canada	CV-AAS	THg	0,01-0,27
Mollusque Chine ⁶⁵	ICP-MS	Hg	0,05-0,2
Poisson Chine ⁵⁶	CV-AAS	THg	0,059-0,949
Poisson Finlande ⁵⁷	AAS	THg	0,07-1,24
Poisson Baléares ⁵⁸	CV-AAS HPLC-ICP- MS	THg MeHg	0,05-3,1 0,04-3,0
Mouton Slovaquie ⁶⁶	CV-AAS	Hg	2,46-3,68 ^a
Requin Iran ⁶⁷	AAS	Hg	0,02-0,04
Oiseau N. Zélande ⁶⁸	ICP-MS	Hg	2,60-4,26

^a. µg·kg⁻¹

TABEAU 1.7 – Concentrations en mercure sous différentes formes dans des animaux selon plusieurs études bibliographiques.

1.3.4 Humains

Une partie des données discutées dans cette partie est résumée dans le Tableau 1.8.

Le mercure présente une toxicité importante et peut être la source de graves problèmes de santé (voir Section 1.1), il est donc nécessaire d'évaluer sa présence dans les organismes. Une étude réalisée sur la proportion de Hg dans le lait maternel dans différentes régions du monde a montré que les taux les plus élevés se retrouvaient dans les populations où la consommation de poisson est la plus importante⁶⁹. Ce résultat montre bien la part que l'alimentation peut avoir sur les contaminations par le mercure, mais aussi par d'autres composés toxiques. Une étude menée sur des dents extraites de patients malaisiens a montré chez certaines personnes des taux très élevés de Hg dans la dentine. Un taux de 115,40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a même été détecté dans la dent d'une femme fumeuse de 59 ans.

Echantillon Localisation	Méthode de détection	Analyte	Résultats ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
Urine Amazonie ⁷⁰	CV-AFS	Hg	2,14-3,08 ^a
Sang Chine ⁷¹	ICP-MS	Hg	3,17-5,58
Dentine Malaisie ⁷²	ICP-MS	Hg	0,05-115,40 ^a
Cheveux France ⁷³	CV-AAS	Hg	0,37-0,42 ^a
Sang ombilical Croatie ⁷⁴	AAS	THg	1,41-5,61 ^b
Sang Urine Italie ⁷⁵	ICP-MS	Hg	1,19-1,34 0,46-0,50

^{a.} $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
^{b.} $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

TABLEAU 1.8 – Concentrations en mercure sous différentes formes dans des échantillons d'origine humaine selon plusieurs études bibliographiques.

Le mercure est ainsi un composé dont la toxicité pour l'homme n'est plus à prouver : reins, poumons, cœur et cerveau sont les organes les plus touchés en cas d'empoisonnement, avec des conséquences graves sur la santé. En cas d'intoxication aiguë, des cas de décès ont été reportés. Si certaines précautions ont été prises au fil des ans pour limiter l'exposition à cet élément (interdiction des thermomètres à mercure, régulation drastique des échanges

commerciaux etc), la contamination reste importante, notamment via l'alimentation. Les animaux provenant de la pêche, et en particulier les poissons situés dans le haut de la chaîne alimentaire, présentent des taux de mercure très élevés dans leurs organismes du fait de la bioaccumulation. Les populations dont l'alimentation fait la part belle à la consommation de ces animaux sont exposées à des risques d'empoisonnement chronique. Celles vivant dans des régions où l'industrialisation est importante, notamment dans les pays en développement, sont également sujettes à de plus fortes expositions. En ce qui concerne les eaux de surface, des réglementations ont été mises en place ou proposées par différentes institutions sur le taux de mercure maximal autorisé et sont particulièrement drastiques. Les concentrations visées sont très basses, du domaine des traces voire des ultra-traces⁷⁶. Dès lors, des techniques de détection adaptées et fiables sont nécessaires pour le dosage du mercure dans les eaux.

2 Méthodes d'analyse de référence

Les méthodes d'analyse traditionnellement utilisées pour la détection du mercure et de ses composés sont :

- l'ICP-MS
- l'ICP-OES
- la CV-AAS
- la CV-AFS

Le but de cette partie est de les présenter en termes d'équipement, de coût et de performances. Les améliorations faisant à ce jour l'objet de recherche académique sont également évoquées.

2.1 ICP-MS / ICP-OES

2.1.1 ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

Introduite commercialement en 1983, cette technique repose sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma. Un schéma du dispositif est disponible sur la Figure 1.4.

Les éléments qui constituent l'appareillage sont les suivants :

Torche à plasma Un gaz est introduit dans la chambre de la torche et le plasma est formé par l'application d'une décharge électrique produite par un générateur à haute fréquence. Le gaz utilisé est très souvent l'argon de par ses propriétés intéressantes (monoatomique, faible réactivité) et son abondance (il représente environ 1 % de

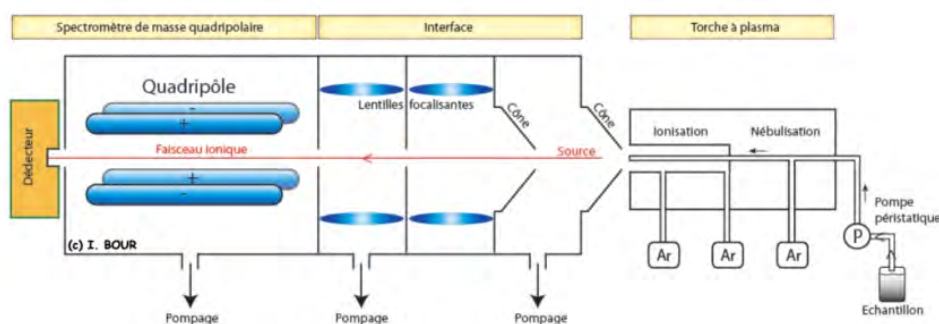


FIGURE 1.4 – Schéma de principe de l'ICP-MS. Reproduit de la bibliographie⁷⁷.

l'atmosphère terrestre) qui en fait un gaz bon marché. Ce dernier facteur est important à prendre en compte au vu des débits importants de gaz consommés par l'appareillage. Le plasma alors obtenu affiche une température entre 6000 et 8000 K.

Injecteur Pour les mesures, l'échantillon doit être sous forme de micro gouttelettes ou de fines particules solides. À cette fin un nébulisateur est utilisé pour injecter l'échantillon sous forme d'aérosol au cœur du plasma.

Interface Au contact du plasma les gouttelettes "sèchent" par évaporation du solvant, les molécules sont décomposées et les atomes finissent par se dissocier. L'énergie dans le plasma étant très importante, les atomes s'ionisent en perdant un électron. Ils sont alors extraits et dirigés vers une chambre sous vide. Cependant, des photons ou des espèces neutres peuvent avoir réussi à passer; un dispositif de lentilles permet alors de faire dévier vers le spectromètre de masse uniquement les espèces chargées.

Spectromètre de masse Utilisant très souvent un quadripôle, le spectromètre de masse sépare les ions en fonction de leur masse.

Détecteur

2.1.2 ICP-OES Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - spectrométrie d'émission optique avec plasma induit

Durant les mesures ICP-OES l'échantillon est ionisé suivant le même principe que l'ICP-MS, la différence se faisant sur le mode de détection des éléments. Pour cette technique-ci, le spectrophotomètre mesure l'intensité des raies d'émission de l'analyte précédemment excité dans le plasma. Cette mesure se fait à des longueurs d'onde précises et caractéristiques de l'élément observé qui se situent la majeure partie du temps dans le spectre UV-Visible (jusqu'à 800 nm). La sensibilité de la mesure peut donc être affectée par

des longueurs d'ondes caractéristiques très rapprochées entre l'analyte et d'autres éléments présents dans l'échantillon. Un schéma du dispositif est disponible sur la Figure 1.5.

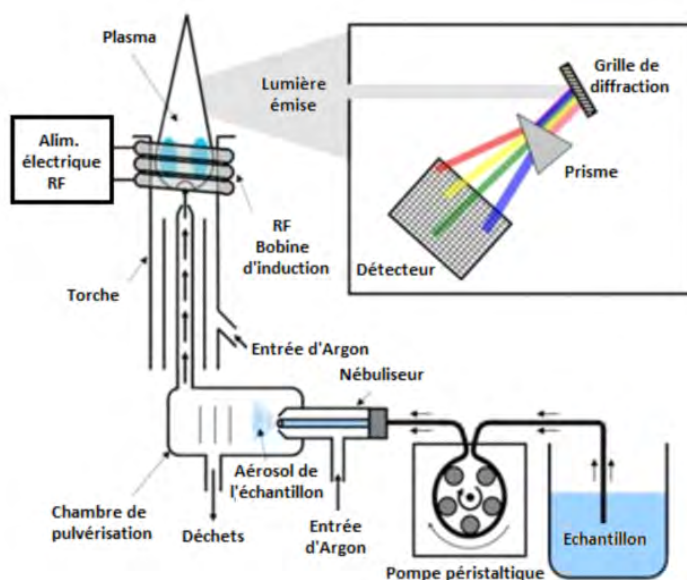


FIGURE 1.5 – Schéma de principe de l'ICP-OES. Adapté de la bibliographie⁷⁸.

2.2 CV-AAS / CV-AFS

2.2.1 CV-AAS Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy - spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide

Le principe de la spectroscopie d'absorption peut être vu comme l'inverse de celle d'émission. En absorption, une raie lumineuse de longueur d'onde fixe, et correspondant à l'une de celles absorbées par l'élément à analyser, est envoyée sur ce dernier. Le spectrophotomètre mesure alors l'intensité lumineuse restante après absorption. La concentration en analyte étant proportionnelle à l'absorbance, plus il y a d'analyte, plus l'absorbance est importante, plus l'intensité mesurée est faible. Cette technique nécessite que les éléments à doser se trouvent dans leur état énergétique fondamental. Or, de par sa volatilité importante, le mercure au degré d'oxydation 0 existe à température ambiante. C'est cette propriété qui est exploitée dans la technique "Cold Vapour".

Les éléments qui constituent l'appareillage sont les suivants :

Chambre de réduction Pour utiliser la technique "Cold Vapour", il faut que le mercure à doser soit solubilisé en solution aqueuse au préalable. Les ions mercuriques de l'échantillon sont alors réduits en $\text{Hg}(0)$ avec du SnCl_2 ou du NaBH_4 . Un gaz

inerte ou de l'air est mis à buller dans la solution pour purger le mercure (0) de la solution et le transporter jusqu'au spectrophotomètre. Avant de passer devant la source lumineuse, il transite parfois par une chambre remplie de dessicant pour assurer un bon séchage et donc diminuer la présence d'éventuels polluants.

Source de lumière Elle émet un spectre lumineux de longueur d'onde fixe caractéristique de l'analyte. Cela veut donc dire que les lampes utilisées sont monoélément, même si certaines ont été conçues pour être utilisées pour plusieurs analytes en simultané.

Chambre d'absorption Le mercure est placé devant la lumière monochromatique et absorbe une partie de l'énergie.

Détecteur

2.2.2 CV-AFS Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy - spectroscopie à fluorescence atomique à vapeur froide

Le principe est le même que celui de la spectrométrie AAS sauf que dans ce cas-ci, c'est l'intensité lumineuse émise par l'analyte par fluorescence à une longueur d'onde caractéristique qui est mesurée. Les éléments qui constituent un spectrophotomètre AFS sont similaires à ceux d'un spectrophotomètre AAS à la différence que la source lumineuse et le détecteur sont placés à angle droit l'un par rapport à l'autre.

Ces deux techniques utilisant le procédé de Cold Vapour, il est à noter que la détection des composés organiques du mercure (MeHg par exemple) est possible, mais implique de convertir ces composés en ions mercuriques avant la mesure. Cette étape amène de fait une source d'erreur puisqu'il faut s'assurer de transformer l'intégralité de l'analyte en Hg^{2+} afin de s'assurer de doser la totalité du mercure de l'échantillon.

Pour toutes ces techniques il est possible de connecter en amont un dispositif de séparation comme la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) ou la chromatographie en phase gazeuse (GC). De même, l'utilisation d'un piège d'or à mercure pour préconcentrer le mercure avant l'analyse permet d'abaisser les limites de détection des appareils.

2.3 Comparaison des techniques

Le Tableau 1.9 résume quelques avantages et inconvénients des techniques de détection présentées, ainsi que les limites de détection (LOD) de ces appareillages vis-à-vis du Hg. Le Tableau 1.10 donne quant à lui les coûts moyens à l'achat de ces différents appareils de spectrométrie.

La technique de l'ICP-OES est la moins utilisée pour la détection de traces de mercure à cause du coût du matériel assez élevé à l'achat, et de performances analytiques relativement moyennes. De plus, les spectres d'émission sont réputés pour être difficiles à interpréter et sources d'erreurs importantes à cause des nombreuses interactions pouvant avoir lieu entre l'analyte et le solvant (ou d'autres polluants présents en solution).

La CV-AAS est bien plus économique à l'achat que l'ICP-OES et offre des possibilités analytiques plus intéressantes. Ce rapport performances analytiques / prix en fait une technique plutôt populaire pour la détermination de taux de mercure de l'ordre de la trace. Son défaut principal est d'être monoélément à cause des lampes utilisées pour l'émission de la source lumineuse, cette technique est donc plus intéressante si elle est utilisée pour des mesures régulières.

Les deux techniques adaptées à la détection d'ultra traces de mercure sont l'ICP-MS et la CV-AFS. Les LOD que ces appareillages peuvent atteindre sont du même ordre de grandeur, et le paramètre qui peut faire pencher la balance est le coût : l'ICP-MS est environ 10 fois plus chère que la CV-AAS et présente des coûts de fonctionnement plus importants, notamment à cause des débits de gaz (argon) utilisés pendant les mesures pour générer le plasma.

De manière plus globale, le défaut principal de toutes ces techniques spectrométriques est la destruction nécessaire et systématique de l'échantillon ; les mesures ne peuvent donc pas être répétées ou reproduites en cas de problème quelconque.

	Avantages	Inconvénients	LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
ICP-MS	Coût du gaz porteur modéré Bonne ionisation donc destruction quasi totale des molécules de l'échantillon	Échantillons suffisamment dilués Destruction totale de l'échantillon	0,005 ⁷⁹
ICP-OES	Pas besoin de diluer les échantillons	Difficulté à discriminer les λ de l'analyte des polluants Destruction totale de l'échantillon	1 ⁸⁰
CV-AAS	Tout le mercure de l'échantillon est envoyé dans la flamme	Échantillons dilués Analyse monoélément Destruction totale de l'échantillon	0,2 ⁸¹
CV-AFS	Spectre plus simple à interpréter Ne nécessite pas une source lumineuse à raie spectrale étroite	Phénomène de quenching ^a Destruction totale de l'échantillon	0,05 ^{b 79}

a. Diminution de l'intensité de fluorescence d'un fluorophore due aux conditions expérimentales (nature du solvant, pH, force ionique etc.)

b. $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$

TABEAU 1.9 – *Avantages et inconvénients des techniques spectrométriques. Limites de détection associées (LOD) à la détection du mercure.*

	ICP-MS	ICP-OES	AAS	AFS
Coût (k€)	140-200	50-110	25-30	15-25

TABEAU 1.10 – *Comparaison du coût des techniques spectrométriques couramment utilisées pour la détection du mercure.*

2.4 Amélioration des performances

La recherche autour des techniques spectroscopiques pour la détection du mercure reste d'actualité et s'oriente vers la miniaturisation d'une part et l'amélioration des performances d'autre part. Avec pour objectif de proposer des appareillages plus compacts, Leng *et al.*⁸² ont mis au point un système CV-OES affichant des dimensions particulièrement raisonnables de 10,5 cm de long, 8,0 de large et 1,2 de haut. Contrairement à la technique Cold Vapor, le Hg(0) est ici généré par des mécanismes de plasma induit où un plasma est formé

autour du tube contenant la solution à analyser. Il est ensuite amené jusqu'à un OES miniaturisé. La consommation énergétique du dispositif a été évaluée à 10 W et la limite de détection (LOD) à $0,20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Dans un souci d'optimisation, Zhang *et al.*⁸³ ont mis au point un dispositif permettant l'analyse du mercure bioaccessible dans des échantillons solides contenant une forte teneur en matières organiques. Le système automatisé permet une mesure en ligne puisqu'il combine une étape de digestion des échantillons suivie d'un AFS pour la mesure. Quatre composés mercurés différents ont pu être analysés en même temps en utilisant quatre solutions extractantes différentes sur les échantillons. La méthode a montré son efficacité puisque la somme des quatre concentrations obtenues pour des échantillons de référence présente un écart aux valeurs théoriques de seulement 1,8 et 3,8 %.

Pour améliorer la sélectivité Kamyabi *et al.*⁸⁴ ont utilisé un procédé d'extraction électromembranaire. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant recouverte de fibres creuses ; la tension appliquée assure alors le transport des espèces chargées à travers les membranes pour une meilleure sélectivité. L'analyte est ensuite quantifié par GF-AAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy - Spectroscopie d'absorption atomique au four graphite), où l'échantillon est déposé dans un tube de graphite ou de carbone pyrolytique recouvert de graphite qui est ensuite chauffé pour vaporiser l'échantillon. La limite de détection de cette technique est de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Enfin, des avancées ont été faites en ce qui concerne l'étape de préconcentration de l'analyte, quasi indispensable pour l'analyse d'ultra traces. Des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par des molécules présentant une affinité particulière avec l'analyte sont notamment synthétisées⁸⁵⁻⁸⁷. Après préconcentration, la molécule d'intérêt est relarguée dans une solution acide avant d'être analysée. Les nanoparticules sont réutilisables et cette technique peut être multiéléments en fonction des groupements choisis pour décorer les particules. Les limites de détection sont inférieures à $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Une méthode tout à fait semblable mais utilisant de la silice mésoporeuse a été mise au point par Lopez Guerrero *et al.*⁸⁸ pour une limite de détection de $8 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Enfin, le même principe a été utilisé par Wang *et al.*⁸⁹ mais sur des membranes de nanofibres électrofilées décorées de n-dodecanethiol. La limite de détection de cette technique a été évaluée entre $0,0025$ et $0,15 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ en fonction du volume de l'échantillon.

Actuellement le dosage des traces de mercure dans les eaux se fait via des méthodes spectroscopiques fiables et utilisées au quotidien par de nombreux laboratoires dans le monde. Elles sont reconnues par les agences ou organisations de santé pour donner des résultats sûrs, et actuellement la CV-AAS est la méthode de référence préconisée par l'USEPA pour la détection de Hg dans les eaux. Cependant il apparaît évident, au vu des caractéris-

tiques présentées, que ces techniques souffrent toutes de plusieurs inconvénients non négligeables. Tout d'abord, ce sont des appareillages imposants et non transportables, ce qui limite fortement leur utilisation en conditions réelles *in situ*. Cela implique la prise d'échantillons en amont, devant être par la suite stockés et transportés. Au vu de la volatilité importante du Hg, il est reconnu que les échantillons contenant du mercure sont très sujets à la contamination et que de grandes précautions doivent être prises concernant les matériaux et le stockage des échantillons^{90,91}, ce qui peut être source d'erreurs importantes sur la mesure finale. De plus, les appareillages spectrophotométriques peuvent être coûteux à l'achat et à l'entretien (notamment pour les techniques impliquant l'utilisation d'une torche à plasma), ce qui peut poser problème principalement dans certaines régions du monde où la situation économique ne permet pas forcément l'acquisition de telles machines. Enfin, ces méthodes d'analyse fournissent en sortie des spectres complexes à interpréter qui nécessitent un bagage de connaissances théoriques important et donc un personnel qualifié pour les interpréter. Ces nombreux défauts ont amené à une réflexion sur des méthodes de détection alternatives.

3 Méthodes d'analyse alternatives - techniques non électrochimiques

La recherche dans le domaine des capteurs, en particulier à mercure, a pour objectif majeur de mettre au point des appareils faciles d'utilisation et d'interprétation, transportables et à coût modéré. Les approches sont très vastes et la bibliographie regorge d'études menées à ce sujet. Une première partie traitera des capteurs non électrochimiques et plus particulièrement fluorimétriques et colorimétriques. La seconde partie sera consacrée aux capteurs électrochimiques, en faisant la distinction entre ceux avec et sans nanoparticules d'or (AuNPs), ceci dans l'optique de pouvoir mettre en lumière les études qui ont une correspondance directe avec le sujet de cette thèse de doctorat. Au vu de la multitude d'études disponibles, cet exposé n'a pas pour but d'être exhaustif, mais simplement de donner une vue d'ensemble sur la question.

3.1 Capteurs fluorimétriques

Les capteurs par fluorescence pour la détection des ions métalliques sont probablement les plus étudiés dans la bibliographie. Ils reposent sur l'utilisation de molécules fluorophores qui sont capables d'émettre de la lumière en fluorescence. Celles-ci sont très souvent composées de cycles aromatiques ou de liaisons π conjugués. La détection du mercure avec ce type de sonde se fait grâce à des centres donneurs sulfurés ou azotés qui ont une affi-

nité avec le mercure et créent des interactions avec lui⁹². C'est ce mécanisme qui assure la sélectivité du capteur vis-à-vis du mercure, notamment via un déplacement de la longueur d'onde de fluorescence du fluorophore au contact de Hg⁹³. Ce décalage de longueur d'onde est notamment utilisé pour pouvoir visualiser la présence de mercure dans des cellules biologiques^{94,95}. Enfin, au fur et à mesure que la concentration en mercure augmente en solution, la valeur de l'intensité du signal augmente (puisque le nombre de molécules liées au mercure augmente) de manière linéaire⁹⁶.

Traditionnellement les fluorophores les plus utilisés sont des teintures organiques comme la rhodamine, la fluorescéine ou des cyanines, mais elles présentent une faible sensibilité vis-à-vis des ions métalliques et sont sujettes au photoblanchiment (perte de fluorescence) au cours d'une exposition prolongée à une source de lumière. Les deux stratégies actuelles consistent à synthétiser des molécules organiques plus robustes et sensibles que les teintures organiques classiques⁹⁷ ou à utiliser des nanomatériaux fonctionnalisés⁹⁸. Les limites de détection obtenues varient entre environ 1 et 10 nmol·l⁻¹ ce qui en fait des capteurs relativement sensibles. Un tableau résumant les performances de quelques-uns de ces fluorophores est disponible en Annexe (Tableau A.1).

3.2 Capteurs colorimétriques

De manière très simple, le principe des capteurs colorimétriques repose sur un changement de couleur instantané et visible à l'œil nu lors de la présence de l'analyte en solution. Le changement de couleur est alors mesuré par spectrophotométrie UV-Visible et l'intensité du signal varie linéairement avec la concentration.

Pour le mercure, l'utilisation d'AuNPs est particulièrement adaptée et bien documentée pour ce type de capteurs⁹⁹. La stratégie la plus utilisée consiste à provoquer un changement de couleur en présence de mercure par l'agrégation ou la dispersion d'AuNPs auparavant savamment fonctionnalisées. Les AuNPs peuvent être modifiées par des molécules organiques possédant des groupements soufrés (liaisons Au-S) ou par des oligonucléotides (coordination T-Hg²⁺-T). Ce genre de système a pour avantage de donner une réponse linéaire sur une gamme étendue de concentration, et avec des LOD oscillant entre 10 et 50 nmol·l⁻¹. D'autres types de nanoparticules sont également utilisés, notamment les nanoparticules d'argent (AgNPs)¹⁰⁰⁻¹⁰², de cuivre (CuNPs)¹⁰³ ou de platine (PtNPs)¹⁰⁴. Un tableau résumant les performances de quelques-uns de ces capteurs colorimétriques est disponible en Annexe (Tableau A.2).

4 Méthodes d'analyse alternatives - techniques électrochimiques

Une grande partie de la recherche actuelle dans le domaine des capteurs, et plus particulièrement ceux à mercure, s'oriente vers l'utilisation de techniques électrochimiques d'analyse. Les électrodes utilisées sont généralement en matériau métallique (or, platine etc.) ou carboné (carbone vitreux, graphite etc.); récemment les électrodes en diamant dopé au bore ont connu également un intérêt grandissant¹⁰⁵. Cependant ces dernières présentent des surfaces actives assez faibles, rendant la détection de faibles concentrations impossible avec ces matériaux seuls. La fonctionnalisation des électrodes est donc une étape nécessaire pour pouvoir à la fois augmenter la surface active, mais également apporter une sélectivité vis-à-vis de l'analyte. Les objets pouvant être utilisés pour la fonctionnalisation sont multiples : matériel biologique (ADN/ARN), nanoparticules métalliques, polymères conducteurs, matériaux carbonés nanométriques comme le graphène ou les nanotubes de carbone etc. Cette partie est donc consacrée à la présentation de quelques études reposant sur la fonctionnalisation d'une électrode pour la détection du mercure, en faisant la distinction entre celles avec et sans l'utilisation d'AuNPs. Cet exposé n'a pas pour vocation d'être exhaustif, mais de simplement pouvoir donner une vision d'ensemble des pistes suivies actuellement dans le domaine des capteurs électrochimiques.

4.1 Sans AuNPs

Les capteurs électrochimiques pour la détection du mercure basés sur la fonctionnalisation d'une électrode par du matériel biologique sont parmi les plus sensibles. Les oligonucléotides, qui sont des petits segments de brins d'ADN ou d'ARN, sont souvent utilisés^{106,107} : dans l'étude menée par Wordofa *et al.*¹⁰⁸, des SWCNTs (Single Walled Carbon Nanotubes - nanotubes de carbone monoparoï) sont fonctionnalisés par un oligonucléotide polyT puis mis au contact d'un autre oligonucléotide polyA afin qu'ils s'hybrident pour former un double brin d'ADN. En présence d'ions Hg^{2+} ces brins se détachent, des liaisons T- Hg^{2+} -T se forment entre polyT et Hg^{2+} , et polyA est relargué dans la solution. Le capteur est utilisé pour la détection de Hg^{2+} et de MeHg en mesurant la résistance du système électrochimique en fonction de la concentration en analyte. Pour une période d'incubation de 30 min, la gamme de linéarité pour Hg^{2+} va de 1 à 1000 nmol.l⁻¹, et de 0,5 à 100 nmol.l⁻¹ pour MeHg. De manière similaire, Zeng *et al.*¹⁰⁹ ont modifié une électrode en carbone vitreux avec de l'or nanoporeux qu'ils ont ensuite recouvert d'une sonde oligonucléotide P1 en forme d'épingle à cheveux. Mise au contact d'une solution contenant des ions Hg^{2+} et d'une seconde sonde P2, P1 et P2 s'hybrident via la création de liaisons T- Hg^{2+} -T. La gamme de concentrations atteinte par DPV (Differential Pulse Voltammetry - Voltammétrie

à impulsions différentielle) est très large, de 0,01 à 5000 nmol·l⁻¹ et la LOD est de 0,0036 nmol·l⁻¹. Ces résultats sont obtenus avec un temps d'incubation total d'1 h.

D'autres fonctionnalisations par du matériel biologique sont possibles. Elsebai *et al.*¹¹⁰ ont modifié une électrode en carbone vitreux avec de la catalase fixée par du glutaraldéhyde et de l'albumine de sérum bovin pour la détection indirecte du Hg(II); le capteur ampérométrique affiche une LOD de 35 pmol·l⁻¹ et une gamme de linéarité de 50 à 500 pmol·l⁻¹ pour une durée d'incubation de 10 min. Palanisamy *et al.* ont de leur côté utilisé des SPCE (Screen-Printed Carbon Electrodes - électrodes de carbone sérigraphiées) décorées d'un composite associant graphène, β -cyclodextrine et polypyrrole pour une LOD de 0,47 nmol·l⁻¹ (préconcentration de 180 s)¹¹¹ obtenue par DPV. Enfin, de manière semblable, Arulraj *et al.*¹¹² ont utilisé du graphène pour fonctionnaliser une électrode de carbone vitreux, ainsi que du polypyrrole et de la pectine. Leurs résultats sont particulièrement prometteurs puisqu'avec une préconcentration de 110 s, la LOD obtenue par DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry - Voltammétrie à redissolution anodique à impulsions différentielle) est de 6 pmol·l⁻¹ et atteint même les 4 fmol·l⁻¹ avec 210 s de préconcentration.

Au niveau des capteurs chimiques, les nanotubes de carbone sont largement utilisés dans la bibliographie en association avec d'autres éléments sensibles. Récemment Mao *et al.* ont mis au point un capteur voltammétrique (LSASV - Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry - Voltammétrie à redissolution anodique à balayage linéaire) constitué d'une électrode en carbone vitreux modifiée par un mélange de nanoparticules TiO₂, MWCNTs (Multi Walled Carbon Nanotubes - nanotubes de carbone multiparois) et DHAHPTMA (Chlorure de 3-déhydroabiéthylamine-2-hydroxypropyl triméthylammonium), un tensioactif utilisé pour ses propriétés de sensibilisation, d'enrichissement et de sélectivité. L'ensemble a montré une bonne sensibilité à la détection du Hg²⁺ avec une LOD de 0,025 μ mol·l⁻¹ pour une préconcentration de 240 s¹¹³. Le domaine de linéarité est à souligner puisqu'il couvre une large gamme de concentrations, de 0,1 à 100 μ mol·l⁻¹. Des SWCNTs fonctionnalisés par un polymère conducteur (PABS - Poly(acide aminobenzène sulfonique)) et connectés à une électrode d'or par une monocouche auto-assemblée SAM (Self Assembled Monolayer) de DMAET (Diméthylaminoéthanthiol) ont été utilisés par Matlou *et al.*¹¹⁴. Ce capteur voltammétrique (SWASV - Square Wave Anodic Stripping Voltammetry - Voltammétrie à redissolution anodique à vague carrée) n'atteint pas des performances parmi les plus spectaculaires (LOD de 0,06 μ mol·l⁻¹ et gamme de linéarité de 20 à 250 μ mol·l⁻¹), mais ne nécessite que 30 s de préconcentration, réduisant considérablement la durée d'analyse. Ce critère est rarement considéré dans l'optimisation des capteurs électrochimiques qui nécessitent généralement plus de 2 min de préconcentration. Cependant ce capteur souffre d'une sélectivité moyenne en présence d'autres ions métalliques en solution. Enfin, un capteur

Au-SWCNTs-PhSH (Thiophénol) mis au point par Wei *et al.* présente des performances intéressantes par SWASV avec une LOD de $3 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ et une linéarité sur une gamme allant de $5,0$ à $90 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Ce résultat est obtenu après 15 min d'immersion du capteur dans la solution contenant les ions Hg^{2+} suivies de 120 s de préconcentration, ce qui ramène le temps de mesure aux alentours de la vingtaine de minutes.

Le graphène est également un matériau largement utilisé pour la détection d'ions métalliques, et plus particulièrement lorsqu'il est fonctionnalisé par des assemblages soigneusement choisis. Par exemple, de l'oxyde de graphène fluoré a été utilisé par Thirupathi *et al.* pour modifier une électrode en carbone vitreux¹¹⁵. Cet assemblage a permis la détection simultanée par SWASV de quatre ions métalliques (M^{n+}), *ie.* Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} entre $1,0$ et $6,0 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Décoré de PEDOT (poly(3,4-éthylendioxythiophène)) puis déposé par drop casting sur une électrode en carbone vitreux (CV), l'oxyde de graphène a montré dans l'étude de Zuo *et al.*¹¹⁶ des performances tout à fait honorables par DPASV : LOD de $2,78 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ pour 360 s de préconcentration et une gamme de linéarité de $10,0 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ à $3,0 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Mais le résultat le plus remarquable est la longévité du capteur qui montre une perte du signal initial de moins de 6,4 % après 4 semaines d'utilisation en routine et de stockage en conditions ambiantes. Cette robustesse est à souligner car il est peu fréquent de trouver dans la bibliographie des études s'intéressant à la stabilité dans le temps et aux détections successives. Une autre stratégie de fonctionnalisation a été explorée par Ghanei-Motlagh *et al.*¹¹⁷ (Figure 1.6) : de l'oxyde de graphène réduit a été mis en contact avec du monomère MMA (acide méthacrylique), un agent de chélation DDBHCT (2,2'-(9E,10E)-1,4-dihydroxyanthracène-9,10-diylidène) bis(hydrazine-1-carbothioamide)) et du nitrate de mercure $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. En se polymérisant sur le graphène, le MMA emprisonne des ions Hg^{2+} au sein de sa structure qui seront ensuite redispersés en solution. Il reste alors sur le polymère les empreintes de ces ions qui ont la taille et la forme exacte de Hg^{2+} . Lors de l'analyse électrochimique les ions se réduisent dans ces cavités parfaitement adaptées, assurant une excellente sélectivité. Cette fonctionnalisation permet d'atteindre par SWASV une LOD de $99,7 \text{ pmol}\cdot\text{l}^{-1}$ et une gamme de linéarité de $0,35 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ à $0,40 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ vis-à-vis du mercure. Ces résultats sont contrastés par un temps d'incubation de 13 min auxquelles se rajoutent 50 s de préconcentration.

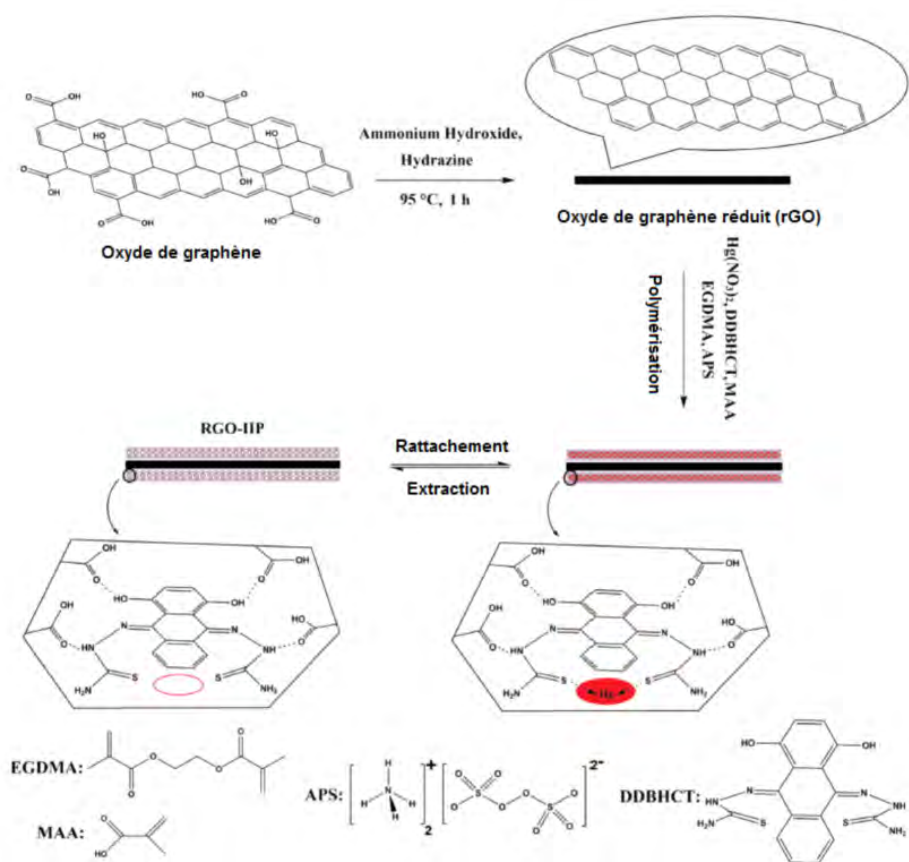


FIGURE 1.6 – Stratégie de modification du graphène suivie par Ghanei-Motlagh et al.. Adapté de la bibliographie¹¹⁷.

Quelques études ont également été menées sur la détection de différents M^{n+} de manière simultanée; certains résultats sont résumés dans le Tableau 1.11. Les trois capteurs présentés obtiennent des résultats comparables, mais il est à noter que la LOD vis-à-vis du mercure reste meilleure quand ces dispositifs sont utilisés pour la détection du mercure seul. La présence d'autres M^{n+} n'est donc pas sans conséquence sur les performances des capteurs. À noter que les domaines de linéarité sont très restreints en comparaison de capteurs spécialement conçus pour le mercure comme il a été décrit précédemment.

Fonctionnalisation	Ions détectés	Technique électrochimique	Préconcentration (s)	Linéarité ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
CV-TA ^a -Fe ₃ O ₄ NPs ¹¹⁸	Hg ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺	SWASV	120	I : 0,4-1,7	I : 0,1 S : 0,3
CV-RTIL/IAP ^b 119	Hg ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺	SWASV	120	I : 0,3-1,3 S : 0,03-0,5	I : 0,016 S : 0,06
CV-Ti ₃ C ₂ MXene ^c 120	Hg ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺	SWASV	150	I : 1,0-1,9 S : 0,1-1,5	I : 0,060 S : 0,130

a. Acide téréphtalique

b. RTIL/IAP : Liquide ionique à température ambiante / Attapulgite irradiée

c. MXene : Famille de composés inorganiques (carbures, nitrures et carbonitrures) en deux dimensions

TABEAU 1.11 – Performances de quelques capteurs issus de la bibliographie pour la détection simultanée d'ions métalliques ; les valeurs de gammes de linéarité et de LOD sont données pour le mercure. *I* : Détection individuelle du Hg²⁺, *S* : Détection simultanée de tous les Mⁿ⁺.

Une étude sort du lot de par ses performances particulièrement exceptionnelles. Ce capteur (Amiri *et al.* ^{121,122}, Figure 1.7) est constitué d'une électrode d'or modifiée par un oligonucléotide thiolé ssDNA (24 h d'incubation, étape (a)) mis au contact d'un oligonucléotide complémentaire cDNA pendant 2 h (étape (b)) ; les deux brins s'hybrident en un double brin d'ADN. En présence de Hg²⁺ ce double brin se dissocie et des structures en épingles à cheveux se forment via des liaisons T-Hg²⁺-T (étape(c)). La sonde redox utilisée est le système redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-}. Les performances obtenues par DPV relèvent presque de la détection mono-atomique puisque la gamme de linéarité est de 0,05 amol·l⁻¹ à 555 pmol·l⁻¹ et la LOD est de 26 zmol·l⁻¹. Le capteur montre une très bonne sélectivité face au mercure. Des échantillons naturels ont été testés mais aucune comparaison de résultats avec des méthodes de détection spectrophotométriques de référence n'a été menée. En effet, actuellement aucune technique n'est reconnue comme suffisamment sensible pour détecter de si faibles quantités d'ions métalliques, il est donc préférable de rester prudents face à de tels résultats. Cependant cette étude illustre les possibilités que peuvent apporter les capteurs électrochimiques dans le domaine de la détection de traces.

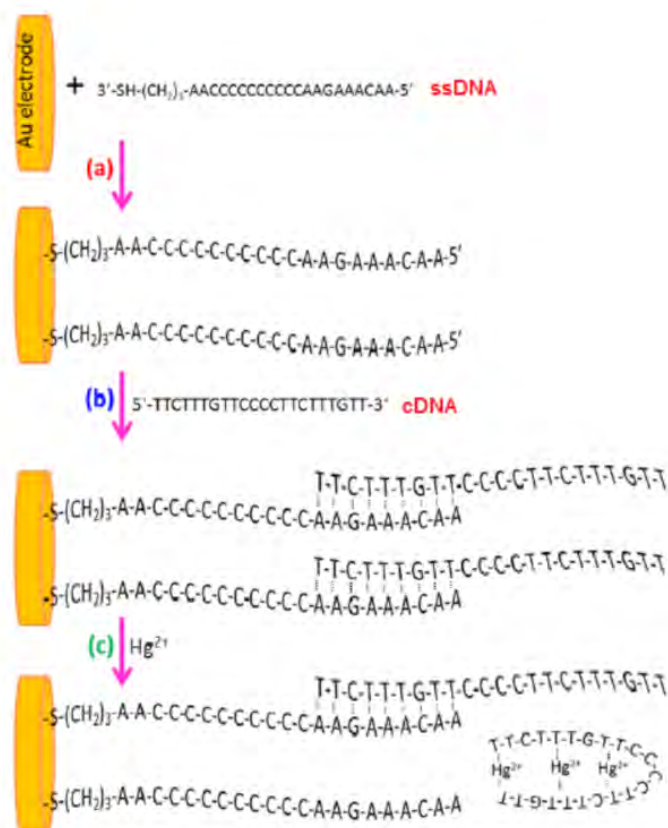


FIGURE 1.7 – Stratégie de modification d’une électrode d’or mise au point par Amiri et al.. Adapté de la bibliographie¹²¹.

4.2 Avec AuNPs

Les capteurs électrochimiques à mercure intégrant des AuNPs dans la stratégie de fonctionnalisation ne sont pas si répandus, malgré l’affinité connue entre le mercure et l’or qui pourrait participer à une bonne sélectivité du capteur. Dans les quelques études issues de la bibliographie, les AuNPs sont généralement déposées sur les électrodes par dépôt *in situ* (électrode immergée dans une solution colloïdale d’AuNPs pendant un certain temps), drop casting (une goutte de solution déposée sur l’électrode laissée à sécher) ou par électrodépôt (voltammétrie cyclique ou électrolyse à potentiel constant).

Abollino *et al.* travaillent depuis 2008 sur une électrode en carbone vitreux modifiée par des AuNPs électrodéposées^{123–125}. L’électrode montre trois domaines de linéarité par SWASV ($0,01\text{-}0,5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $1\text{-}5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ et $5\text{-}50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) pour une LOD de $0,15\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Il est à souligner que la répétabilité est très bonne, à tel point que l’électrode peut être utilisée pour 100 mesures avant de devoir être renouvelée. Utilisée pour mesurer des doses de

mercure dans des échantillons naturels (sédiments, cendre, fleur, thon, algue, eau potable), l'électrode a montré de très bonnes performances, comparables à celles obtenues avec des méthodes de référence comme la CV-AAS. Un capteur basé lui aussi sur un simple dépôt d'AuNPs sur du carbone vitreux a été réalisé par Xu *et al.*¹²⁶ en synthétisant les AuNPs par ablation laser et en décorant le substrat par dépôt électrophorétique. Ce dispositif a été utilisé pour la détection simultanée de Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} par DPASV et offre pour le mercure une LOD de $0,3 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Malheureusement il n'est pour l'instant pas optimisé puisque les différents M^{n+} interfèrent les uns avec les autres lors de la détection. Une électrode à tapis de fibres de carbone fonctionnalisée par dépôt *in situ* d'AuNPs a été utilisée par Li *et al.*¹²⁷ pour des mesures de DPASV dans une gamme de concentrations de 0,2 à $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ et pour une LOD de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Ding *et al.*¹²⁸ et Gong *et al.*¹²⁹ ont utilisé du graphène décoré d'AuNPs pour fonctionnaliser des électrodes en carbone vitreux avec des LOD de $0,6 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ et $30 \text{ fmol}\cdot\text{l}^{-1}$ respectivement obtenues par LSASV et SWASV. Zhou *et al.*¹³⁰ ont utilisé la même stratégie mais en rajoutant une couche de liquide ionique entre le graphène et les AuNPs, ce qui a permis d'obtenir par mesures DPV une LOD de $0,03 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ et une gamme de concentration de 0,1 à $100 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Les capteurs intégrant du matériel biologique sont actuellement les plus prometteurs en terme de performances analytiques à l'image de celui développé par Zhang *et al.*¹³¹. Il est fabriqué comme suit : du graphène et de l'or sont électrodéposés sur un substrat en carbone vitreux, puis décorés d'une couche de sonde thiolée d'oligonucléotide P1. Le capteur est ensuite mis au contact de la solution de Hg^{2+} contenant une deuxième sonde oligonucléotide P2 pendant 30 min. P1 et P2 sont deux brins qui ne peuvent s'associer en l'absence de Hg^{2+} . Par contre, lorsque ce cation est présent en solution, ils peuvent former un double brin d'ADN dépareillé grâce à des liaisons de coordination $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$. En parallèle une troisième sonde P3 est auto assemblée sur des AuNPs puis décorée de bleu de méthylène qui sert d'indicateur électrochimique. Les sondes P2 et P3 se hybrident pour former un double brin d'ADN, la solution de P3 modifiée est donc déposée sur l'électrode après incubation de la solution Hg^{2+} /P2 pendant 30 autres min. Enfin, la détection électrochimique par SWASV peut se faire. Les performances affichées sont très bonnes : gamme de linéarité de $1 \text{ amol}\cdot\text{l}^{-1}$ à $100 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$, LOD de $0,001 \text{ amol}\cdot\text{l}^{-1}$ et une bonne sélectivité vis-à-vis du mercure. Des analyses sur des eaux naturelles montrent une bonne sensibilité et les résultats obtenus ont été confirmés par analyses AFS. Cependant la stabilité du capteur n'a pas été évaluée.

D'autres résultats prometteurs ont été résumés dans le Tableau 1.12.

Enfin, d'autres matériaux comme les nanotubes de carbone ou des polymères conducteurs se retrouvent également dans la bibliographie et sont résumés dans le Tableau 1.13.

Fonctionnalisation	Technique électrochimique	Préconcentration (min)	Linéarité (nmol·l ⁻¹)	LOD (nmol·l ⁻¹)
CV-SPAN ^a -OMC ^b -AuNPs-ADN-ADQS ^c 132	DPV	60	10 ^d -1000	0,6 ^d
CV-AuNPs-H1 ^e -sDNA-P1-P2 ^f 133	Impédance	120	0,0001-10	0,042 ^g
Au-ADN1-AuNPs/ADN3-ADN2-MB ^h 134	Impédance	/	0,1-200	0,05
CV-GO-BSA ⁱ -AuNPs-ADN-AuNPs/cDNA 135	DPASV	30	0,1-130	0,03

a. Polyaniline dopée

b. Carbone mésoporeux ordonné

c. Disodium-anthraquinone-2,6-disulfonate

d. fmol·l⁻¹

e. Oligonucléotide en tête d'épingle

f. Chaînes polyacrylamide modifiées par de l'ADN

g. pmol·l⁻¹

h. Bleu de méthylène

i. Albumine de sérum bovin

TABEAU 1.12 – Performances de quelques capteurs électrochimiques pour la détection de Hg²⁺ faisant intervenir des AuNPs et du matériel biologique.

Fonctionnalisation	Technique électrochimique	Préconcentration (s)	Linéarité (nmol·l ⁻¹)	LOD (nmol·l ⁻¹)
CV-PEDOT-AuNPs 136	DPASV	150	2,5 ^a -15 ^a	4,1 ^a
SPE ^b -CBNP ^c -AuNPs 137	SWASV	400	0-300	15
CV-CNT ^d -AuNPs 138	LSASV	120	0,5-1250	0,3
CV-AuNPs-Nafion 139	CA ^e	/	25-224	19
CV-Nafion-S/C-AuNPs ^f 140	DPASV	180	20-15 ^g	7
CV-AuNPs-GQD ^h 141	LSASV	120	0,02-15	0,02

a. pmol·l⁻¹

b. Électrode sérigraphiée

c. Nanoparticules de noir de carbone

d. Nanotubes de carbone

e. Chronoampérométrie

f. AuNPs/PEDOT carbonisées

g. μmol·l⁻¹

h. Quantum dots de graphène

TABEAU 1.13 – Performances de quelques capteurs électrochimiques pour la détection de Hg²⁺ avec diverses fonctionnalisations.

Ce rapide état de l'art sur la détection du mercure par des capteurs électrochimiques a mis en lumière les performances que peuvent atteindre ce type d'assemblage. Ils affichent des limites de détection très basses tout en restant sélectifs du mercure avec des temps de détection faibles (sauf pour les capteurs incluant du matériel biologique type ADN qui nécessitent des préconcentrations importantes). Un autre avantage indéniable est la praticité de ces capteurs puisqu'ils ne nécessitent pas d'appareillage encombrant ; certains ont déjà été testés sur site grâce à l'utilisation d'électrodes miniaturisées et de potentiostats portables. Par ailleurs, les coûts d'investissements sont généralement très faibles par rapport à ceux des appareillages spectrophotométriques. Cependant, deux points viennent contraster cette vue d'ensemble. Certaines fonctionnalisations sont fastidieuses et nécessitent de nombreuses étapes rendant l'industrialisation du procédé plus délicate. La plupart de ces capteurs complexes comptent parmi les plus performants, un compromis entre mise en œuvre et performances doit donc être trouvé. Le deuxième point d'ombre concerne la durée de vie de ces capteurs. Le fait est que les équipes de recherche ont montré leur aptitude à réaliser des capteurs électrochimiques pouvant détecter des concentrations de l'ordre de la trace voir de l'ultra trace de mercure, mais peu d'études se sont penchées sur la stabilité de ces interfaces sur du long terme. La résistance aux conditions de stockage est un paramètre que l'on retrouve dans certaines études, mais la durée de vie opérationnelle (intégrant des mesures quotidiennes ou hebdomadaires par exemple) n'est pas un critère primordial pour le moment. C'est donc la prochaine étape sur le chemin de l'élaboration de capteurs électrochimiques performants et utilisables sur le terrain.

5 Contexte des travaux de thèse

L'équipe Capteurs Électrochimiques et Procédés du Laboratoire de Génie Chimique a initié en 2009 des travaux sur l'élaboration d'un capteur à traces de mercure dans les milieux aqueux dans l'objectif de mettre en place un dispositif facile à fabriquer, simple d'utilisation et bien évidemment performant. De par les compétences internes à l'équipe, le choix s'est porté vers l'élaboration d'une électrode en carbone vitreux modifiée par des AuNPs électrodéposées. Des résultats prometteurs ont été obtenus en utilisant la chronoampérométrie pour le dépôt des AuNPs, avec une LOD de $0,40 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ et une préconcentration de 300 s ^{142,143}. L'ajout d'une étape de désorption des ions chlorures durant le protocole de détection a permis d'améliorer la LOD du capteur ($80 \text{ pmol}\cdot\text{l}^{-1}$) pour un même temps de préconcentration. Un échantillon naturel provenant d'une exsurgence sous-marine d'eaux souterraines (Font Estramar, Salses-le-Chateau, France) a pu être analysé et une valeur de $19 \text{ pmol}\cdot\text{l}^{-1}$ déterminée. Ce résultat a été confirmé par des mesures AFS. Il est à noter que cette analyse a été faite avec pour unique préparation de l'échantillon une acidification. Une

nouvelle stratégie a ensuite été envisagée, dans l'optique d'améliorer les performances tout en gardant un protocole de modification simple. Le dépôt physique des AuNPs par drop casting a donc été étudié et a révélé que la réactivité des particules synthétisées chimiquement est bien différente de celle des AuNPs électrodéposées, notamment au regard de l'activation dans l'acide sulfurique¹⁴⁴. Ces points seront développés de manière plus précise dans les chapitres suivants. Néanmoins, ce nouveau capteur a montré des performances comparables à certains capteurs biologiques de la bibliographie avec une LOD de seulement $1 \text{ pmol}\cdot\text{l}^{-1}$ pour une préconcentration de 300 s. Cependant, ce bilan est fortement contrasté par la durée de vie du capteur et sa stabilité au cours des mesures. Au cours du temps les AuNPs ne tiennent pas sur la surface carbonée et le signal analytique en souffre. Il est possible d'envisager l'utilisation de polymères comme le PEDOT¹³⁶ pour encapsuler les AuNPs et éviter leur décrochage de l'électrode, mais cela implique de s'assurer que la surface des particules reste disponible pour la détection du mercure, ce qui peut s'avérer compliqué si elles sont enchevêtrées dans un réseau organique. Une autre solution consisterait plutôt à lier de manière covalente les AuNPs sur la surface en utilisant par exemple des monocouches auto-assemblées SAM pour créer un "pont" entre les particules et le carbone. Les SAM sont des molécules organiques qui s'organisent de manière spontanée en une monocouche sur le substrat d'intérêt (Figure 1.8). Le choix du groupement de tête est primordial pour assurer une interaction forte avec le substrat. Pour une application avec des AuNPs, l'utilisation de SAM thiolées est généralement la plus répandue compte tenu de l'affinité or-soufre^{145,146}. Cependant, la liaison Au-S est labile, sujette à l'oxydation et dégradable thermiquement¹⁴⁷ ce qui limite l'utilisation des SAM pour des applications analytiques. Ainsi, la stratégie proposée dans ces travaux de thèse repose sur l'utilisation de diazoniums, dont l'intérêt sera mis en lumière dans cette partie-ci.

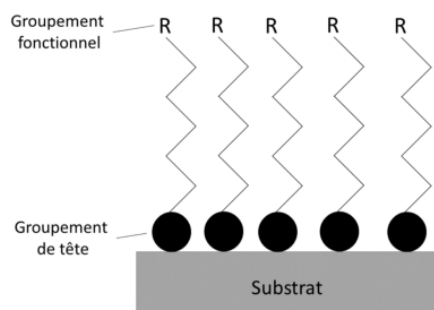


FIGURE 1.8 – *Structure et assemblage des SAM.*

6 Les diazoniums : présentation et intérêt

6.1 Présentation

En tant que tel, le mot diazonium désigne le groupement N_2^+ , mais est utilisé par abus de langage pour qualifier les ions de type $\text{R}-\text{N}_2^+$ ou $\text{Ar}-\text{N}_2^+$; on parle alors de sels de diazonium ou de cations diazonium. Cependant les composés $\text{R}-\text{N}_2^+$ sont instables et ce sont donc les $\text{Ar}-\text{N}_2^+$ qui sont les plus utilisés. Ceux-ci sont constitués dans une grande majorité des cas d'un cycle aromatique phényl lié à un groupement X dont la nature dépend de l'application souhaitée. La Figure 2.8 résume ces différentes subtilités sur la structure des sels de diazonium. Dans un souci de clarté, le mot "diazonium" sera ici utilisé pour désigner les sels de phényldiazonium porteurs d'un groupement X (Figure 2.8c) en précisant leur nom exact si besoin.

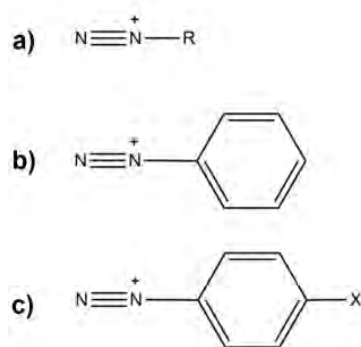
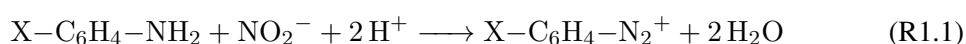


FIGURE 1.9 – Structure moléculaire d'un sel de diazonium; (a) Formule générale d'un sel de diazonium, (b) Si le groupement R est un cycle aromatique on parle de cation phényldiazonium, (c) Le cycle aromatique peut porter un groupement X dont la nature est au choix de l'utilisateur.

6.2 Synthèse

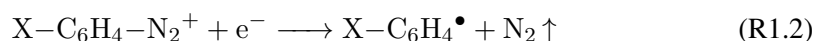
Comme il n'existe que quelques diazoniums disponibles dans le commerce, la majeure partie du temps ils doivent être synthétisés avant utilisation. La réaction met en jeu l'aniline substituée ou non ($\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$) correspondante au diazonium souhaité ($\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+$) mise au contact d'un composé nitrite (souvent NaNO_2) en milieu acide ($\text{pH} < 3$). Il est également possible de conduire cette synthèse en milieu organique acétonitrile. La réaction R1.1 se déroule selon un mécanisme de diazotation qui est une variante de la réaction de Sandmeyer.



Cette réaction se fait à basse température, généralement dans un bain de glace pour obtenir une température de moins de 5 °C. En milieu organique le rendement réel de la réaction n'est généralement pas de 100 % en raison d'une réaction parasite entre l'amine et le diazonium¹⁴⁸. En milieu acide, l'amine est protonée ce qui empêche cette seconde réaction d'avoir lieu. Il est par ailleurs possible d'isoler les sels de diazonium ainsi synthétisés, mais cette étape se heurte à des problèmes importants comme leur instabilité à température ambiante mais surtout leur caractère explosif. Dans la plupart des cas les équipes de recherche préfèrent donc les générer *in situ* juste avant de les greffer sur un substrat d'intérêt.

6.3 Greffage

Le greffage des diazoniums synthétisés *in situ* se fait dans une grande majorité des cas par voie électrochimique via la réduction des ions diazonium précédemment synthétisés en un radical phényle selon la réaction R1.2.



Le radical phényle réagit ensuite avec le substrat pour former une liaison selon la réaction R1.3.



La nature de la liaison carbone aromatique-substrat ainsi formée est maintenant admise comme étant de nature covalente¹⁴⁹ sur les substrats présentant une certaine rugosité (CV, graphite etc.) : de fait, la couche organique résiste à des traitements sévères comme le passage aux ultra-sons dans différents solvants ou des températures pouvant aller jusqu'à 200 °C. Des potentiels anodiques ou cathodiques importants (± 2 V/ECS) peuvent être appliqués sur le matériau modifié mais ne suffisent pas à enlever totalement la couche organique. De plus, des mesures XPS (X-ray photoelectron spectroscopy - spectrométrie photoélectronique X) et Raman montrent des bandes caractéristiques d'une liaison forte. Le seul moyen connu pour enlever de manière efficace et totale la couche organique reste le polissage mécanique qui permet de renouveler entièrement la surface.

Plusieurs études sur le greffage spontané ont également montré la possibilité d'immobiliser une couche de diazonium par simple mise en contact entre le substrat et la solution de sel pendant un temps donné¹⁵⁰. La nature du substrat et du groupe X porté par le noyau aromatique semblent avoir un impact sur le mécanisme de formation de la couche¹⁵¹, mais le processus exact du greffage spontané n'est pas encore entièrement connu^{152,153}.

D'autres techniques de greffage peuvent être utilisées; irradiation par une lumière blanche afin de générer des plasmons de surface localisés¹⁵⁴; utilisation d'un SECM

(Scanning Electrochemical Microscopy - microscopie électrochimique à balayage) pour fonctionnaliser localement une surface¹⁵⁵ ; génération des ions diazonium et greffage en une seule étape^{156,157}. Il est également possible de greffer des diazoniums portant des groupements X différents afin d'obtenir des couches organiques mixtes^{158,159}.

En ce qui concerne le greffage par voie électrochimique, il est prouvé que sa croissance n'est pas contrôlée et donne lieu à des assemblages de type multicouches. Un mécanisme décrivant l'attaque radicalaire des radicaux phényles sur les cycles aromatiques des diazoniums greffés fut d'abord proposé pour expliquer la formation d'une telle structure (Figure 1.10). Cependant ce processus n'expliquait pas la présence de liaisons azo dans les structures mises en lumière par de nombreuses équipes de recherche grâce à des mesures XPS. Un mécanisme plus complet fut donc proposé par Dopplet *et al.* et est reporté sur la Figure 1.11. Les réactions de R1 à R5 sont celles déjà avancées par le mécanisme d'attaque radicalaire. La nouveauté ici est la réaction R6 qui propose l'attaque d'un cation diazonium sur le radical cyclohexadiène généré lors de l'attaque des radicaux diazoniums. Suivent ensuite des transferts d'électrons qui amènent la couche finale à contenir des liaisons N=N. Pour se prémunir de la croissance d'une telle structure, il est par exemple possible d'utiliser un piège à radicaux qui va inhiber l'attaque radicalaire ou des diazoniums portant un groupement X encombrant afin de limiter la croissance par gêne stérique¹⁶⁰.

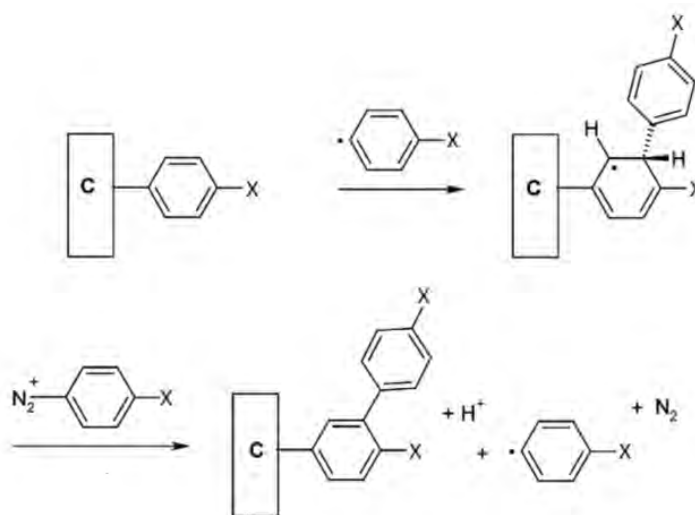


FIGURE 1.10 – Mécanisme de formation de multicouches selon une attaque radicalaire ; C = substrat carboné. Adapté de la bibliographie¹⁶¹.

La technique la plus fréquemment utilisée pour greffer de manière électrochimique les diazoniums reste la voltammétrie cyclique en milieu aqueux acide ou organique (acétonitrile ACN). Le plus grand avantage de cette méthode est de donner l'occasion de pouvoir obser-

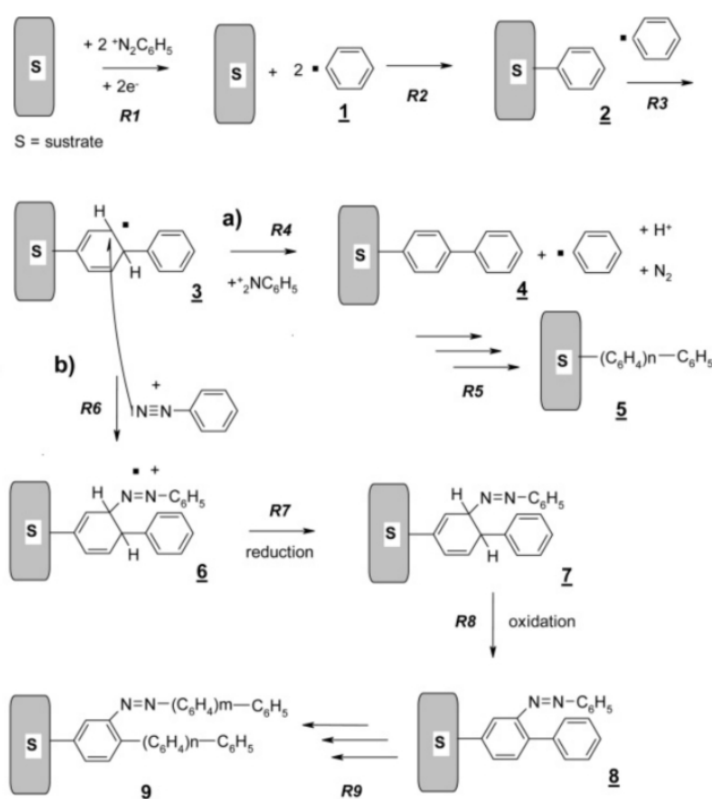


FIGURE 1.11 – Mécanisme de formation de multicouches selon une attaque radicalaire ; *S* = substrat. Reproduit de la bibliographie¹⁶².

ver les phénomènes réactionnels mis en jeu durant la fonctionnalisation de la surface. En fonction du groupement porté par le phényle et du substrat sur lequel est greffé le diazonium, deux comportements peuvent être observés. Le premier est illustré par la Figure 1.12a où au premier balayage de potentiel on observe le pic de réduction correspondant au greffage qui disparaît totalement dès le second scan. Ce comportement est typique d'un phénomène d'auto-inhibition dû au caractère non conducteur de la couche organique greffée au premier balayage. Le signal électrique est alors bloqué et les balayages suivants ne présentent pas de pic de réduction. Le deuxième cas possible est illustré par la Figure 1.12b où le pic de réduction apparaît au premier cycle et diminue en intensité au cours des cycles suivants. Cela indique soit que le greffage se fait de manière plus graduelle, soit que la couche greffée ne bloque pas le passage des électrons. Il est possible d'obtenir plusieurs pics de réduction en fonction du diazonium utilisé et du matériau de la surface modifiée.

L'électrolyse à potentiel constant est aussi utilisée pour greffer la couche organique avec pour avantage de prodiguer un meilleur contrôle de l'énergie envoyée à l'électrode. De plus, faire varier le temps d'électrolyse peut être un autre moyen de contrôler l'épaisseur de la

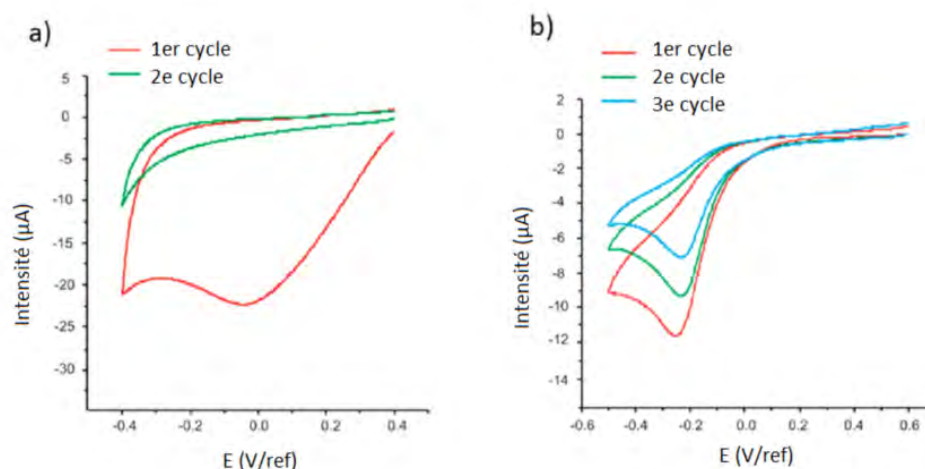


FIGURE 1.12 – Voltammogrammes cycliques enregistrés pendant le greffage de diazonium sur du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite - graphite pyrolytique hautement ordonné); (a) : 4-nitrobenzènediazonium dans HClO_4 , (b) 3,5-bis-tert-butylbenzènediazonium dans HCl . Adapté de la bibliographie¹⁶³.

couche afin de pouvoir obtenir des monocouches. La différence majeure entre ces deux façons de greffer les diazoniums réside dans la croissance des multicouches. En voltammétrie cyclique, la croissance est continue (même si la couche est auto-inhibitrice) alors qu'en électrolyse la croissance est limitée et finit par atteindre un palier^{164,165}.

7 Conclusion

Ce chapitre a pour but de dresser un tableau général au sujet de la répartition du mercure dans l'environnement et des moyens alloués pour sa détection. Hg est un composé toxique qui peut avoir de graves conséquences sur la santé en fonction de la forme sous laquelle il est ingéré et de la quantité. Avec l'arrivée de l'industrialisation massive, les taux de mercure rejetés dus aux activités humaines ont explosé, et posent de gros problèmes de pollution et de contamination qui s'illustrent à tous les niveaux. C'est dans les pays en développement que les rejets de mercure sont les plus importants et les conséquences se font sentir sur la population. Les régions Asie (en particulier la Chine) et Amazonie sont ainsi les endroits du monde les plus pollués du fait des activités humaines. Du fait de son cycle biogéochimique, le mercure émis finit par se retrouver dans les eaux de surface et au contact de la faune dont c'est l'environnement naturel. En se bioaccumulant tout le long de la chaîne alimentaire, il se retrouve à des taux très importants dans les denrées maritimes ingérées par l'homme. Il est donc fortement conseillé de limiter sa consommation de poissons et de produits de la

pêche, et en particulier des espèces prédatrices qui présentent généralement les plus forts taux en Hg.

En Europe, la réglementation concernant le mercure est drastique, surtout en ce qui concerne les eaux. Les taux autorisés sont de l'ordre de la trace et nécessitent des instruments analytiques très performants. Actuellement ce sont les appareils de spectrophotométrie qui sont utilisés, mais ils posent des problèmes de coût et de portabilité. Des alternatives doivent être trouvées pour pouvoir proposer des appareillages tout aussi performants, mais moins chers et capables de mesures *in situ*. Cette problématique est actuellement largement étudiée par différentes équipes de recherche dans le monde suivant diverses stratégies. Parmi elles, les capteurs électrochimiques présentent de nombreux avantages qui pourraient en faire les candidats les plus prometteurs.

La meilleure façon d'obtenir un capteur électrochimique sensible et sélectif est de fonctionnaliser une électrode avec des matériaux judicieusement choisis : molécules fluorophores, brins d'ADN, graphène, polymère conducteur, nanotubes de carbone etc. Les nanoparticules d'or font partie de ces éléments sensibles couramment utilisés pour modifier des électrodes et obtenir des capteurs performants. Les résultats obtenus jusque-là par différentes équipes sont très encourageants. Néanmoins, la question de la durée de vie des capteurs élaborés n'est que rarement soulevée et constitue probablement le prochain défi à relever pour l'obtention de capteurs viables. C'est pour répondre à cette problématique que les diazoniums ont été étudiés durant ces travaux de thèse afin d'évaluer leur pouvoir stabilisant vis-à-vis de nanoparticules d'or fonctionnalisant une électrode en carbone vitreux pour la détection de traces de mercure dans les eaux. Cependant, ces couches organiques présentant un caractère isolant, le dépôt des AuNPs par voie physique a été préféré à l'électrodépôt, stratégie jusqu'alors suivie par l'équipe Capteurs Électrochimiques et Procédés.

8 Références

- [1] Noelle E. SELIN : Global biogeochemical cycling of mercury : a review. *Annual Review of Environment and Resources*, 34:43–63, 2009.
- [2] Elisabeth G. PACYNA, Jozef M. PACYNA, Frits STEENHUISEN et Simon WILSON : Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, 40(22):4048–4063, 2006.
- [3] Elisabeth G. PACYNA, J.M. PACYNA, K. SUNDSETH, J. MUNTHE, K. KINDBOM, Steenhuisen WILSON, F. STEENHUISEN et P. MAXSON : Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment*, 44(20):2487–2499, 2010.
- [4] Ugo DA BROI, Carlo MORESCHI, Antonio COLATUTTO, Barbara MARCON et Sivia ZAGO : Medico legal aspects of self-injection of metallic mercury in cases of suicide or self-harming. *Journal of Forensic and Legal Medicine*, 50:12–19, 2017.
- [5] Amparo GIVICA-PÉREZ, José M. SANTANA-MONTESDEOCA, Myriam DÍAZ-SÁNCHEZ, Francisco J. MARTÍNEZ-LAGARES et Wilfrido R. CASTANEDA : Deliberate, repeated self-administration of metallic mercury injection : case report and review of the literature. *European Radiology*, 11(8):1351–1354, 2001.
- [6] Richard C. DART : *Medical toxicology*. Lippincott Williams & Wilkins, 2004.
- [7] Robin A. BERNHOFT : Mercury toxicity and treatment : a review of the literature. *Journal of Environmental and Public Health*, 2012:460508, 2011.
- [8] Daniel DIAS, José BESSA, Susana GUIMARÃES, Maria Elisa SOARES, Maria de LOURDES BASTOS et Helena M. TEIXEIRA : Inorganic mercury intoxication : a case report. *Forensic Science International*, 259:e20–e24, 2016.
- [9] Zhenyan GAO, Xiaolan YING, Jin YAN, Ju WANG, Shizhong CAI et Chonghuai YAN : Acute mercury vapor poisoning in a 3-month-old infant : a case report. *Clinica Chimica Acta*, 465:119–122, 2017.
- [10] Hafizurrahman KHAN, Radha Dutt SINGH, Ratnakar TIWARI, Siddhartha GANGOPADHYAY, Somendu Kumar ROY, Dharendra SINGH et Vikas SRIVASTAVA : Mercury exposure induces cytoskeleton disruption and loss of renal function through epigenetic modulation of MMP9 expression. *Toxicology*, 386:28–39, 2017.

- [11] Tadashi NINOMIYA, Keiko IMAMURA, Misako KUWAHATA, Michiaki KINDAICHI, Mari SUSA et Shigeo EKINO : Reappraisal of somatosensory disorders in methylmercury poisoning. *Neurotoxicology and Teratology*, 27(4):643–653, 2005.
- [12] Stephan BOSE-O'REILLY, Rudolf SCHIERL, Dennis NOWAK, Uwe SIEBERT, Joseph Frederick WILLIAM, Fradico Teorgi OWI et Yuyun Ismawati IR : A preliminary study on health effects in villagers exposed to mercury in a small-scale artisanal gold mining area in Indonesia. *Environmental Research*, 149:274–281, 2016.
- [13] Tadashi NINOMIYA, Hiroyuki OHMORI, Kiyomi HASHIMOTO, Kazuhito TSURUTA et Shigeo EKINO : Expansion of methylmercury poisoning outside of Minamata : An epidemiological study on chronic methylmercury poisoning outside of Minamata. *Environmental Research*, 70(1):47–50, 1995.
- [14] B.M. KIM, M.H. CHEN, P.C. CHEN, H. PARK, M. HA, Y. KIM, Y.C. HONG, Y.J. KIM et E.H. HA : Path analysis of prenatal mercury levels and birth weights in Korean and Taiwanese birth cohorts. *Science of the Total Environment*, 605:1003–1010, 2017.
- [15] Jia RYU, Eun-Hee HA, Boong-Nyun KIM, Mina HA, Yangho KIM, Hyesook PARK, Yun-Chul HONG et Kyoung-Nam KIM : Associations of prenatal and early childhood mercury exposure with autistic behaviors at 5 years of age : the mothers and children's environmental health (MOCEH) study. *Science of The Total Environment*, 605:251–257, 2017.
- [16] Brooks B. GUMP, Matthew J. DYKAS, James A. MACKENZIE, Amy K. DUMAS, Bryce HRUSKA, Craig K. EWART, Patrick J. PARSONS, Christopher D. PALMER et Kestutis BENDINSKAS : Background lead and mercury exposures : psychological and behavioral problems in children. *Environmental Research*, 158:576–582, 2017.
- [17] WHO *et al.* : *Evaluation of certain contaminants in food : Seventy-second report of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*. World Health Organization, 2011.
- [18] WHO *et al.* : *Evaluation of certain contaminants in food : Seventy-seventh report of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*. World Health Organization, 2007.
- [19] EFSA Panel on Contaminants in the FOOD CHAIN (CONTAM) : Scientific opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, 10(12):2985, 2012.

-
- [20] US EPA : Reference dose for Methylmercury. *NCEA-s-0930 External Review Draft*, 2000. <https://unites.uqam.ca/gmf/globalmercuryforum/files/articles/divers/USEPA>
- [21] Union EUROPÉENNE : Directive 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. *Journal officiel de l'Union Européenne*, 23:3–16, 2005.
- [22] Union EUROPÉENNE : Règlement (CE) N° 1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. *Journal officiel de l'Union Européenne*, 364:5–24, 2006.
- [23] Union EUROPÉENNE : Directive 86/278/CEE du Conseil du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture. *Journal officiel de l'Union Européenne*, 181:6–12, 1986.
- [24] Union EUROPÉENNE : Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. *Journal officiel de l'Union Européenne*, 226:1–17, 2013.
- [25] World Health ORGANIZATION : Air quality guidelines for europe, second edition. 2000.
- [26] World Health ORGANIZATION : Guidelines for drinking-water quality, Fourth Edition. *WHO Chronicle*, 38:104–8, 2011.
- [27] US EPA : Guidance for implementing the January 2001 methylmercury water quality criterion. *EPA 823-R-10-001*, 2010.
- [28] United States Environmental Protection AGENCY : National primary drinking water regulations EPA 816-F-09-004. 2009. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> Consulté le 15 Août 2017.
- [29] Zhijia CI, Xiaoshan ZHANG et Zhangwei WANG : Elemental mercury in coastal sea-water of Yellow Sea, China : Temporal variation and air–sea exchange. *Atmospheric environment*, 45(1):183–190, 2011.

- [30] Anguo ZHANG, Lili WANG, Shilan ZHAO, Xiaolong YANG, Qian ZHAO, Xuehui ZHANG et Xiutang YUAN : Heavy metals in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay of China : levels, distribution and potential risks. *Regional Studies in Marine Science*, 11:32–42, 2017.
- [31] Mohamed YOUSSEF, Abdelbaset EL-SOROGY et Khaled AL-KAHTANY : Distribution of mercury in molluscs, seawaters and coastal sediments of Tarut Island, Arabian Gulf, Saudi Arabia. *Journal of African Earth Sciences*, 124:365–370, 2016.
- [32] Adewale M. TAIWO et Julius A. AWOMESO : Assessment of trace metal concentration and health risk of artisanal gold mining activities in Ijeshaland, Osun State Nigeria-Part 1. *Journal of Geochemical Exploration*, 177:1–10, 2017.
- [33] Evan A. MALCZYK et Brian A. BRANFIREUN : Mercury in sediment, water, and fish in a managed tropical wetland-lake ecosystem. *Science of the Total Environment*, 524:260–268, 2015.
- [34] Austin L. FOX, Emily A. HUGHES, Robert P. TROCINE, John H. TREFRY, Susan V. SCHONBERG, Nathan D. MCTIGUE, Brenda K. LASORSA, Brenda KONAR et Lee W. COOPER : Mercury in the northeastern Chukchi Sea : distribution patterns in seawater and sediments and biomagnification in the benthic food web. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 102:56–67, 2014.
- [35] Claire J. OSWALD et Sean K. CAREY : Total and methyl mercury concentrations in sediment and water of a constructed wetland in the Athabasca Oil Sands Region. *Environmental Pollution*, 213:628–637, 2016.
- [36] Jiancheng WANG, Zhouqing XIE, Feiyue WANG et Hui KANG : Gaseous elemental mercury in the marine boundary layer and air-sea flux in the Southern Ocean in austral summer. *Science of The Total Environment*, 603:510–518, 2017.
- [37] H.C. TAO, K.Y. ZHAO, W.Y. DING, J.B. LI, P. LIANG, S.C. WU et M.H. WONG : The level of mercury contamination in mariculture sites at the estuary of Pearl River and the potential health risk. *Environmental Pollution*, 219:829–836, 2016.
- [38] Kohji MARUMOTO et Shoko IMAI : Determination of dissolved gaseous mercury in seawater of Minamata bay and estimation for mercury exchange across air–sea interface. *Marine Chemistry*, 168:9–17, 2015.
- [39] Daniel COSSA, Xavier Durrieu de MADRON, Jörg SCHÄFER, Stéphane GUÉDRON, Nicolas MARUSCZAK, Sabine CASTELLE et Jean-Jacques NAUDIN : Sources and

- exchanges of mercury in the waters of the Northwestern Mediterranean margin. *Progress in Oceanography*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.05.002>.
- [40] João CANÁRIO, Juan SANTOS-ECHEANDIA, Ana PADEIRO, Eduardo AMARO, Volker STRASS, Christine KLAAS, Mario HOPPEMA, Sharyn OSSEBAAR, Boris P. KOCH et Luis M. LAGLERA : Mercury and methylmercury in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 138:52–62, 2017.
- [41] Katlin L. BOWMAN, Chad R. HAMMERSCHMIDT, Carl H. LAMBORG, Gretchen J. SWARR et Alison M. AGATHER : Distribution of mercury species across a zonal section of the eastern tropical South Pacific Ocean (US GEOTRACES GP16). *Marine Chemistry*, 186:156–166, 2016.
- [42] Brian PAVILONIS, Jean GRASSMAN, Glen JOHNSON, Yilmael DIAZ et Jack CARAVANOS : Characterization and risk of exposure to elements from artisanal gold mining operations in the Bolivian Andes. *Environmental Research*, 154:1–9, 2017.
- [43] Qin JIA, Xuemei ZHU, Yaqiong HAO, Ziliang YANG, Qi WANG, Haihui FU et Hongjin YU : Mercury in soil, vegetable and human hair in a typical mining area in China : implication for human exposure. *Journal of Environmental Sciences*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.05.018>.
- [44] Ka-Ming WAI, Jiulan DAI, K.N. PETER, Xuehua ZHOU et Charles M.S. WONG : Public health risk of mercury in China through consumption of vegetables, a modelling study. *Environmental Research*, 159:152–157, 2017.
- [45] Tshia MALEHASE, Adegbenro P. DASO et Jonathan O. OKONKWO : Determination of mercury and its fractionation products in samples from legacy use of mercury amalgam in gold processing in Randfontein, South Africa. *Emerging Contaminants*, 2(3):157–165, 2016.
- [46] Haochen DONG, Zhijia LIN, Xiang WAN et Liu FENG : Risk assessment for the mercury polluted site near a pesticide plant in Changsha, Hunan, China. *Chemosphere*, 169:333–341, 2017.
- [47] Gergely TÓTH, Tamás HERMANN, Gábor SZATMÁRI et László PÁSZTOR : Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. *Science of The Total Environment*, 565:1054–1062, 2016.

- [48] Zdenka BEDNÁŘOVÁ, Jiří KALINA, Ondřej HÁJEK, Milan SÁŇKA et Klára KOMPRDOVÁ : Spatial distribution and risk assessment of metals in agricultural soils. *Geoderma*, 284:113–121, 2016.
- [49] Agomuo Emmanuel NNABUGWU et Amadi Peter UCHENNA : Accumulation and toxicological risk assessments of heavy metals of top soils from markets in Owerri, Imo state, Nigeria. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8: 121–126, 2017.
- [50] Christian ZDANOWICZ, Jiancheng ZHENG, E. KLIMENKO et P.M. OUTRIDGE : Mercury and other trace metals in the seasonal snowpack across the subarctic taiga-tundra ecotone, Northwest Territories, Canada. *Applied Geochemistry*, 82:63–78, 2017.
- [51] Michelle G. NERENTORP MASTROMONACO, Katarina GARDFELDT, Sarka LANGER et Aurélien DOMMERGUE : Seasonal study of mercury species in the Antarctic sea ice environment. *Environmental Science & Technology*, 50(23):12705–12712, 2016.
- [52] Yu-Rong LIU, Ji-Xin DONG, Qiang-Gong ZHANG, Jun-Tao WANG, Li-Li HAN, Jun ZENG et Ji-Zheng HE : Longitudinal occurrence of methylmercury in terrestrial ecosystems of the Tibetan Plateau. *Environmental Pollution*, 218:1342–1349, 2016.
- [53] Rui ZHANG, Fan ZHANG, Minglei GUAN, Yujie SHU et Tiegang LI : Sources and chronology of combustion-derived pollution to Shilianghe Reservoir, eastern China : evidences from PAHs profiles, As, Hg, Pb and Pb isotopes. *Catena*, 149:232–240, 2017.
- [54] Alexandra COYNEL, Laureline GORSE, Cécile CURTI, Jörg SCHAFER, Cécile GROBOIS, Guia MORELLI, Emmanuelle DUCASSOU, Gérard BLANC, Grégoire M. MAILLET et Meryem MOJTAHID : Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire Estuary, France) : source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *Journal of Sea Research*, 118:77–91, 2016.
- [55] Neda MOLAMOHEYEDDIN, Hossein GHAFOURIAN et Seyed Mohamadtaghi SADATIPOUR : Contamination assessment of mercury, lead, cadmium and arsenic in surface sediments of Chabahar Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 2017.
- [56] Xiaoyu XU et Wen-Xiong WANG : Mercury exposure and source tracking in distinct marine-caged fish farm in southern China. *Environmental Pollution*, 220:1138–1146, 2017.

- [57] Ursula STRANDBERG, Marjo PALVIAINEN, Aslak ERONEN, Sirpa PIIRAINEN, Ari LAURÉN, Jarkko AKKANEN et Paula KANKAALA : Spatial variability of mercury and polyunsaturated fatty acids in the European perch (*Perca fluviatilis*)-Implications for risk-benefit analyses of fish consumption. *Environmental Pollution*, 219:305–314, 2016.
- [58] Rosa Maria LLULL, Mercè GARÍ, Miquel CANALS, Teresa REY-MAQUIEIRA et Joan O. GRIMALT : Mercury concentrations in lean fish from the Western Mediterranean Sea : dietary exposure and risk assessment in the population of the Balearic Islands. *Environmental Research*, 158:16–23, 2017.
- [59] Sascha C.T. NICKLISCH, Lindsay T. BONITO, Stuart SANDIN et Amro HAMDOUN : Mercury levels of yellowfin tuna (*thunnus albacares*) are associated with capture location. *Environmental Pollution*, 229:87–93, 2017.
- [60] Eva JUNQUÉ, Mercè GARÍ, Anna ARCE, Maties TORRENT, Jordi SUNYER et Joan O. GRIMALT : Integrated assessment of infant exposure to persistent organic pollutants and mercury via dietary intake in a central western Mediterranean site (Menorca Island). *Environmental Research*, 156:714–724, 2017.
- [61] Monia PERUGINI, Daniela ZEZZA, Serena Maria Rita TULINI, Maria Cesarina ABETE, Gabriella MONACO, Annamaria CONTE, Vincenzo OLIVIERI et Michele AMORENA : Effect of cooking on total mercury content in Norway lobster and European hake and public health impact. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1):521–525, 2016.
- [62] Thierry GUÉRIN, Rachida CHEKRI, Claude CHAFEY, Christian TESTU, Marion HULLIN et Laurent NOËL : Mercury in foods from the first french total diet study on infants and toddlers. *Food Chemistry*, 239:920 – 925, 2018.
- [63] Adina C. BOSCH, Bernadette O’NEILL, Sven E. KERWATH, Gunnar O. SIGGE et Louwrens C. HOFFMAN : Metal concentrations and toxicity in South African snoek (*Thyrsites atun*) and yellowtail (*Seriola lalandi*). *Marine Pollution Bulletin*, 122:360–365, 2017.
- [64] Sara PEDRO, Aaron T. FISK, Gregg T. TOMY, Steven H. FERGUSON, Nigel E. HUSSEY, Steven T. KESSEL et Melissa A. MCKINNEY : Mercury and persistent organic pollutants in native and invading forage species of the Canadian Arctic : consequences for food web dynamics. *Environmental Pollution*, 229:229–240, 2017.

- [65] Miho TANAKA, Yoshitaka YAMAGUCHI, Yono HARADA, Kotaro TSUCHIYA et Yui-chi TAKAKU : As, Cd and Hg in the organs of *Todarodes pacificus*, *Sepia longipes* and *Sepia madokai* in the East China Sea. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145:103–110, 2017.
- [66] Anton KOVACIK, Julius ARVAY, Eva TUSIMOVA, Lubos HARANGOZO, Eva TVRDA, Katarina ZBYNOVSKA, Peter CUPKA, Stefania ANDRASCIKOVA, Jan TOMAS et Peter MASSANYI : Seasonal variations in the blood concentration of selected heavy metals in sheep and their effects on the biochemical and hematological parameters. *Chemosphere*, 168:365–371, 2017.
- [67] Milad ADEL, Gea Oliveri CONTI, Maryam DADAR, Masoud MAHJOUB, Chiara COPAT et Margherita FERRANTE : Heavy metal concentrations in edible muscle of whitetcheek shark, *Carcharhinus dussumieri* (elasmobranchii, chondrichthyes) from the Persian Gulf : a food safety issue. *Food and Chemical Toxicology*, 97:135–140, 2016.
- [68] Phil O'B. LYVER, S.P. ALDRIDGE, A.M. GORMLEY, S. GAW, S. WEBB, R.T. BUXTON et C.J. JONES : Elevated mercury concentrations in the feathers of grey-faced petrels (*Pterodroma gouldi*) in New Zealand. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1):195–203, 2017.
- [69] Fernanda Maciel REBELO et Eloisa Dutra CALDAS : Arsenic, lead, mercury and cadmium : toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants. *Environmental Research*, 151:671–688, 2016.
- [70] Jena WEBB, Oliver T. COOMES, Nancy ROSS et Donna MERGLER : Mercury concentrations in urine of amerindian populations near oil fields in the Peruvian and Ecuadorian Amazon. *Environmental Research*, 151:344–350, 2016.
- [71] Yanqiu OU, Michael S. BLOOM, Zhiqiang NIE, Fengzhen HAN, Jinzhuang MAI, Jimei CHEN, Shao LIN, Xiaoqing LIU et Jian ZHUANG : Associations between toxic and essential trace elements in maternal blood and fetal congenital heart defects. *Environment International*, 106:127–134, 2017.
- [72] Khandoker ASADUZZAMAN, Mayeen Uddin KHANDAKER, Nurul Atiqah Binti BAHARUDIN, Yusoff Bin Mohd AMIN, Mohideen Salihu FAROOK, D.A. BRADLEY et Okba MAHMOUD : Heavy metals in human teeth dentine : a bio-indicator of metals exposure and environmental pollution. *Chemosphere*, 176:221–230, 2017.
- [73] Clémentine DEREUMEAUX, Abdesattar SAOUDI, Marie PECHEUX, Bénédicte BERAT, Perrine de CROUY-CHANEL, Cécile ZAROS, Serge BRUNEL, Corinne DELA-

- MAIRE, Alain le TERTRE, Agnès LEFRANC *et al.* : Biomarkers of exposure to environmental contaminants in French pregnant women from the Elfe cohort in 2011. *Environment International*, 97:56–67, 2016.
- [74] Igor PRPIĆ, Ana MILARDOVIĆ, Inge VLAŠIĆ-CICVARIĆ, Zdravko ŠPIRIC, Jelena Radić NIŠEVIĆ, Petar VUKELIĆ, Janja Snoj TRATNIK, Darja MAZEJ et Milena HORVAT : Prenatal exposure to low-level methylmercury alters the child's fine motor skills at the age of 18 months. *Environmental Research*, 152:369–374, 2017.
- [75] Beatrice BOCCA, Simona CICCARELLI, Rocco AGOSTINO et Alessandro ALIMONTI : Trace elements, oxidative status and antioxidant capacity as biomarkers in very low birth weight infants. *Environmental Research*, 156:705–713, 2017.
- [76] Jacek NAMIEŚNIK : Trace analysis-challenges and problems. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 32(4):271–300, 2002.
- [77] Ivan BOUR : *Histoire thermique des massifs ardennais et bohémien : Conséquences sur la dynamique de l'Europe de l'Ouest au méso-cénozoïque*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud. Faculté des Sciences d'Orsay (Essonne), 2010.
- [78] Concordia COLLEGE : Analytical chemistry lab manual - simultaneous determination of manganese and nickel in steel by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, s.d. <http://sites.cord.edu/chem-330-lab-manual/experiments/icp-aes>.
- [79] Kerstin LEOPOLD, Michael FOULKES et Paul WORSFOLD : Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters — A review. *Analytica Chimica Acta*, 663(2):127–138, 2010.
- [80] Perkin ELMER : Atomic spectroscopy : A guide to selecting the appropriate technique and system. *PerkinElmer Inc., US*, 2008. http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPM SICPMS.pdf Consulté le 15 Août 2017.
- [81] Maria CSUROS et Csaba CSUROS : *Environmental sampling and analysis for metals*. CRC Press, 2016.
- [82] An-Qin LENG, Yun-Fei TIAN, Ming-Xuan WANG, Li WU, Kai-Lai XU, Xian-Deng HOU et Cheng-Bin ZHENG : A sensitive and compact mercury analyzer by integrating dielectric barrier discharge induced cold vapor generation and optical emission spectrometry. *Chinese Chemical Letters*, 28(2):189–196, 2017.

- [83] Yanlin ZHANG, Manuel MIRÓ et Spas D. KOLEV : An automatic flow assembly for on-line dynamic fractionation of trace level concentrations of mercury in environmental solids with high organic load. *Analytica Chimica Acta*, 975:1–10, 2017.
- [84] Mohammad Ali KAMYABI et Ali AGHAEI : A simple and selective approach for determination of trace Hg (II) using electromembrane extraction followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 128:17–21, 2017.
- [85] Wenjing JIANG, Xin JIN, Xinhui YU, Weihua WU, LiangJun XU et FengFu FU : Ion-imprinted magnetic nanoparticles for specific separation and concentration of ultra-trace methyl mercury from aqueous sample. *Journal of Chromatography A*, 1496:167–173, 2017.
- [86] Qingxiang ZHOU, Man LEI, Yongli LIU, Yalin WU et Yongyong YUAN : Simultaneous determination of cadmium, lead and mercury ions at trace level by magnetic solid phase extraction with Fe@Ag@Dimercaptobenzene coupled to high performance liquid chromatography. *Talanta*, 175:194–199, 2017.
- [87] Akram KERAMAT et Rouholah ZARE-DORABEI : Ultrasound-assisted dispersive magnetic solid phase extraction for preconcentration and determination of trace amount of Hg (II) ions from food samples and aqueous solution by magnetic graphene oxide ($Fe_3O_4@GO/2-PTSC$) : Central composite design optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38:421 – 429, 2017.
- [88] M.M. López GUERRERO, M.T. Siles CORDERO, E. Vereda ALONSO, A. García de TORRES et J.M. Cano PAVÓN : Cold vapour generation electrothermal atomic absorption spectrometry and solid phase extraction based on a new nanosorbent for sensitive Hg determination in environmental samples (sea water and river water). *Microchemical Journal*, 132:274 – 279, 2017.
- [89] Huaming WANG, Wenyao HUANG, Lin TANG, Ying CHEN, Ying ZHANG, Mengxi WU, Yi SONG et Sheng WEN : Electrospun nanofibrous mercury filter : efficient concentration and determination of trace mercury in water with high sensitivity and tunable dynamic range. *Analytica Chimica Acta*, 982:96–103, 2017.
- [90] Micheal H. BOTHNER et D.E. ROBERTSON : Mercury contamination of sea water samples stored in polyethylene containers. *Analytical Chemistry*, 47(3):592–595, 1975.

- [91] Gary A. GILL et William F. FITZGERALD : Mercury sampling of open ocean waters at the picomolar level. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 32(3):287–297, 1985.
- [92] Yao TANG et Guo-Fang JIANG : Toward a highly sensitive and selective indole-rhodamine-based light-up probe for Hg^{2+} . *Tetrahedron Letters*, 58:2846–2849, 2017.
- [93] Anna ALIBERTI, Patrizio VAIANO, Andrea CAPORALE, Marco CONSALES, Menotti RUVO et Andrea CUSANO : Fluorescent chemosensors for Hg^{2+} detection in aqueous environment. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 247:727–735, 2017.
- [94] Chuantao LIU, Ting XIAO, Yuchen WANG, Fang WANG et Xiaoqiang CHEN : Rhodamine based turn-on fluorescent sensor for Hg^{2+} and its application of microfluidic system and bioimaging. *Tetrahedron*, 73:5189–5193, 2017.
- [95] Yang JIAO, Xing LIU, Lu ZHOU, Haiyang HE, Peng ZHOU et Chunying DUAN : A schiff-base dual emission ratiometric fluorescent chemosensor for Hg^{2+} ions and its application in cellular imaging. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 247:950–956, 2017.
- [96] Chenjun WU, Jianbo WANG, Jinjin SHEN, Cheng BI et Hongwei ZHOU : Coumarin-based Hg^{2+} fluorescent probe : Synthesis and turn-on fluorescence detection in neat aqueous solution. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 243:678–683, 2017.
- [97] Di WU, Liyan CHEN, Woolin LEE, Gyeongju KO, Jun YIN et Juyoung YOON : Recent progress in the development of organic dye based near-infrared fluorescence probes for metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.011>.
- [98] JingJing ZHANG, FangFang CHENG, JingJing LI, Jun-Jie ZHU et Yi LU : Fluorescent nanoprobe for sensing and imaging of metal ions : recent advances and future perspectives. *Nano Today*, 11(3):309–329, 2016.
- [99] Yangjun DING, Shasha WANG, Jinhua LI et Lingxin CHEN : Nanomaterial-based optical sensors for mercury ions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 82:175–190, 2016.
- [100] Ting LIU, Jiang Xue DONG, Shi Gang LIU, Na LI, Shu Min LIN, Yu Zhu FAN, Jing Lie LEI, Hong Qun LUO et Nian Bing LI : Carbon quantum dots prepared with polyethyleneimine as both reducing agent and stabilizer for synthesis of Ag/CQDs

composite for Hg^{2+} ions detection. *Journal of Hazardous Materials*, 322:430–436, 2017.

- [101] Nawfel SAKLY, Wiem MARZOUK, Hafedh Ben OUADA et Hatem MAJDOUB : Enhancing performances of colorimetric response of carboxymethylcellulose-stabilized silver nanoparticles : a fully eco-friendly assay for Hg^{2+} detection. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 253:918–927, 2017.
- [102] Vijay KUMAR, Devendra K. SINGH, Sweta MOHAN, Daraksha BANO, Ravi Kumar GUNDAMPATI et Syed Hadi HASAN : Green synthesis of silver nanoparticle for the selective and sensitive colorimetric detection of mercury (II) ion. *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*, 168:67–77, 2017.
- [103] Kaushik ROY, Chandan K. GHOSH et Chandan K. SARKAR : Degradation of toxic textile dyes and detection of hazardous Hg^{2+} by low-cost bioengineered copper nanoparticles synthesized using impatiens balsamina leaf extract. *Materials Research Bulletin*, 94:257–262, 2017.
- [104] Yi-Wei WANG, Lixing WANG, Fengping AN, Hui XU, Zejin YIN, Shurong TANG, Huang-Hao YANG et Hongbo SONG : Graphitic carbon nitride supported platinum nanocomposites for rapid and sensitive colorimetric detection of mercury ions. *Analytica Chimica Acta*, 980:72–78, 2017.
- [105] Luca PUJOL, David EVRARD, Karine GROENEN-SERRANO, Mathilde FREYSSINIER, Audrey RUFFIEN-CIZSAK et Pierre GROS : Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water : the French groups' contribution. *Frontiers in chemistry*, 2, 2014.
- [106] Jiahao HUANG, Xuefen SU et Zhigang LI : Metal ion detection using functional nucleic acids and nanomaterials. *Biosensors and Bioelectronics*, 96:127 – 139, 2017.
- [107] Leila FARZIN, Mojtaba SHAMSIPUR et Shahab SHEIBANI : A review : Aptamer-based analytical strategies using the nanomaterials for environmental and human monitoring of toxic heavy metals. *Talanta*, 174:619 – 627, 2017.
- [108] Dawit N. WORDOFA, Pankaj RAMNANI, Thien-Toan TRAN et Ashok MULCHANDANI : An oligonucleotide-functionalized carbon nanotube chemiresistor for sensitive detection of mercury in saliva. *Analyst*, 141(9):2756–2760, 2016.
- [109] Guangming ZENG, Chen ZHANG, Danlian HUANG, Cui LAI, Lin TANG, Yaoyu ZHOU, Piao XU, Hou WANG, Lei QIN et Min CHENG : Practical and regenerable

- electrochemical aptasensor based on nanoporous gold and thymine- Hg^{2+} -thymine base pairs for Hg^{2+} detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 90:542–548, 2017.
- [110] Basant ELSEBAI, Mariana Emilia GHICA, Mohammed Nooredeen ABBAS et Christopher M.A. BRETT : Catalase based hydrogen peroxide biosensor for mercury determination by inhibition measurements. *Journal of Hazardous Materials*, 340:344 – 350, 2017.
- [111] Selvakumar PALANISAMY, Kokulnathan THANGAVELU, Shen-Ming CHEN, Vijayalakshmi VELUSAMY, Min-Hui CHANG, Tse-Wei CHEN, Fahad MA. AL-HEMAID, M. Ajmal ALI et Sayee Kannan RAMARAJ : Synthesis and characterization of polypyrrole decorated graphene/ β -cyclodextrin composite for low level electrochemical detection of mercury (II) in water. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 243:888–894, 2017.
- [112] Abraham Daniel ARULRAJ, Rajkumar DEVASENATHIPATHY, Shen-Ming CHEN, Vairathevar Sivasamy VASANTHA et Sea-Fue WANG : Femtomolar detection of mercuric ions using polypyrrole, pectin and graphene nanocomposites modified electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 483:268–274, 2016.
- [113] Airong MAO, Hongbo LI, Zhaosheng CAI et Xiaoya HU : Determination of mercury using a glassy carbon electrode modified with nano TiO_2 and multi-walled carbon nanotubes composites dispersed in a novel cationic surfactant. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 751:23–29, 2015.
- [114] Gauta Gold MATLOU, Duduzile NKOSI, Kriveshini PILLAY et Omotayo AROTIBA : Electrochemical detection of Hg(II) in water using self-assembled single walled carbon nanotube-poly(m-amino benzene sulfonic acid) on gold electrode. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 10:27–33, 2016.
- [115] Antony Raj THIRUPPATHI, Boopathi SIDHUREDDY, Werden KEELER et Aicheng CHEN : Facile one-pot synthesis of fluorinated graphene oxide for electrochemical sensing of heavy metal ions. *Electrochemistry Communications*, 76:42–46, 2017.
- [116] Yinxiu ZUO, Jingkun XU, Xiaofei ZHU, Xuemin DUAN, Limin LU, Yansha GAO, Huakun XING, Taotao YANG, Guo YE et Yongfang YU : Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods/graphene oxide nanocomposite as a new electrode material for the selective electrochemical detection of mercury (II). *Synthetic Metals*, 220:14–19, 2016.

- [117] Masoud GHANEI-MOTLAGH, Mohammad Ali TAHER, Abolfazl HEYDARI, Reza GHANEI-MOTLAGH et Vinod K. GUPTA : A novel voltammetric sensor for sensitive detection of mercury (II) ions using glassy carbon electrode modified with graphene-based ion imprinted polymer. *Materials Science and Engineering : C*, 63:367–375, 2016.
- [118] Sujit DESHMUKH, Ganeshlenin KANDASAMY, Ravi Kant UPADHYAY, Gourav BHATTACHARYA, Debosmita BANERJEE, Dipak MAITY, Marc A. DESHUSSES et Susanta Sinha ROY : Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 788:91–98, 2017.
- [119] Shiquan XIONG, Juncui XU, Fazhi XIE, Xianhai HU, Guohong GONG, Zhengyan WU et Liming YAO : Stripping analysis of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cu(II) based on irradiated attapulgite/Ionic liquid composites. *Chemical Engineering Journal*, 316:383–392, 2017.
- [120] Xiaolei ZHU, Bingchuan LIU, Huijie HOU, Zhenying HUANG, Kemal Mohammed ZEINU, Long HUANG, Xiqing YUAN, Dabin GUO, Jingping HU et Jiakuan YANG : Alkaline intercalation of Ti_3C_2 MXene for simultaneous electrochemical detection of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II). *Electrochimica Acta*, 248:46 – 57, 2017.
- [121] Shole AMIRI, Aso NAVAEE, Abdollah SALIMI et Rezgar AHMADI : Zeptomolar detection of Hg^{2+} based on label-free electrochemical aptasensor : one step closer to the dream of single atom detection. *Electrochemistry Communications*, 78:21–25, 2017.
- [122] Shole AMIRI, Aso NAVAEE, Abdollah SALIMI et Rezgar AHMADI : Corrigendum to “Zeptomolar detection of Hg^{2+} based on label-free electrochemical aptasensor : one step closer to the dream of single atom detection” *Electrochemistry Communications* 78 (2017) 21–25. *Electrochemistry Communications*, 2017.
- [123] Ornella ABOLLINO, Agnese GIACOMINO, Mery MALANDRINO, Giuseppina PISCIONIERI et Edoardo MENTASTI : Determination of mercury by anodic stripping voltammetry with a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 20(1):75–83, 2008.
- [124] Ornella ABOLLINO, Agnese GIACOMINO, Marco GINEPRO, Mery MALANDRINO et Isabella ZELANO : Analytical applications of a nanoparticle-based sensor for the determination of mercury. *Electroanalysis*, 24(4):727–734, 2012.

- [125] Agnese GIACOMINO, Andrea Ruò REDDA, Stefania SQUADRONE, Marco RIZZI, Maria Cesarina ABETE, Carmela LA GIOIA, Rosanna TONIOLO, Ornella ABOL-LINO et Mery MALANDRINO : Anodic stripping voltammetry with gold electrodes as an alternative method for the routine determination of mercury in fish. Comparison with spectroscopic approaches. *Food Chemistry*, 221:737–745, 2017.
- [126] Xiaoxia XU, Guotao DUAN, Yue LI, Guangqiang LIU, Jingjing WANG, Hongwen ZHANG, Zhengfei DAI et Weiping CAI : Fabrication of gold nanoparticles by laser ablation in liquid and their application for simultaneous electrochemical detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} . *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(1):65–71, 2013.
- [127] Dongyue LI, Jing LI, Xiaofang JIA et Erkang WANG : Gold nanoparticles decorated carbon fiber mat as a novel sensing platform for sensitive detection of Hg (II). *Electrochemistry Communications*, 42:30–33, 2014.
- [128] Liang DING, Yuping LIU, Jianping ZHAI, Alan M. BOND et Jie ZHANG : Direct electrodeposition of graphene-gold nanocomposite films for ultrasensitive voltammetric determination of mercury (II). *Electroanalysis*, 26(1):121–128, 2014.
- [129] Jingming GONG, Ting ZHOU, Dandan SONG et Lizhi ZHANG : Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury (II). *Sensors and Actuators B : Chemical*, 150(2):491–497, 2010.
- [130] Na ZHOU, Jinhua LI, Hao CHEN, Chunyang LIAO et Lingxin CHEN : A functional graphene oxide-ionic liquid composites–gold nanoparticle sensing platform for ultrasensitive electrochemical detection of Hg^{2+} . *Analyst*, 138(4):1091–1097, 2013.
- [131] Yi ZHANG, Guang Ming ZENG, Lin TANG, Jun CHEN, Yuan ZHU, Xiao Xiao HE et Yan HE : Electrochemical sensor based on electrodeposited graphene-Au modified electrode and nanoAu carrier amplified signal strategy for attomolar mercury detection. *Analytical Chemistry*, 87(2):989–996, 2015.
- [132] Lin TANG, Xia XIE, Yaoyu ZHOU, Guangming ZENG, Jing TANG, Yanan WU, Beiqing LONG, Bo PENG et Jingjing ZHU : A reusable electrochemical biosensor for highly sensitive detection of mercury ions with an anionic intercalator supported on ordered mesoporous carbon/self-doped polyaniline nanofibers platform. *Biochemical Engineering Journal*, 117:7–14, 2017.
- [133] Wei CAI, Shunbi XIE, Jin ZHANG, Dianyong TANG et Ying TANG : An electrochemical impedance biosensor for Hg^{2+} detection based on DNA hydrogel by coupling

with DNAzyme-assisted target recycling and hybridization chain reaction. *Biosensors and Bioelectronics*, 98:466 – 472, 2017.

- [134] Yanyan ZHANG, Cong ZHANG, Rui MA, Xin DU, Wenhao DONG, Yuan CHEN et Qiang CHEN : An ultra-sensitive Au nanoparticles functionalized DNA biosensor for electrochemical sensing of mercury ions. *Materials Science and Engineering : C*, 75:175–181, 2017.
- [135] Huan WANG, Yihe ZHANG, Hongmin MA, Xiang REN, Yaoguang WANG, Yong ZHANG et Qin WEI : Electrochemical DNA probe for Hg^{2+} detection based on a triple-helix DNA and multistage signal amplification strategy. *Biosensors and Bioelectronics*, 86:907–912, 2016.
- [136] Marco GIANNETTO, Giovanni MORI, Fabio TERZI, Chiara ZANARDI et Renato SEEGER : Composite PEDOT/Au nanoparticles modified electrodes for determination of mercury at trace levels by anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 23(2):456–462, 2011.
- [137] Stefano CINTI, Francesco SANTELLA, Danila MOSCONE et Fabiana ARDUINI : Hg^{2+} detection using a disposable and miniaturized screen-printed electrode modified with nanocomposite carbon black and gold nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(9):8192–8199, 2016.
- [138] He XU, Liping ZENG, Sujie XING, Guoyue SHI, Yuezhong XIAN et Litong JIN : Microwave-radiated synthesis of gold nanoparticles/carbon nanotubes composites and its application to voltammetric detection of trace mercury (II). *Electrochemistry Communications*, 10(12):1839–1843, 2008.
- [139] Gaurav BHANJANA, Neeraj DILBAGHI, Vijayender BHALLA, Ki-Hyun KIM et Sandeep KUMAR : Direct ultrasensitive redox sensing of mercury using a nanogold platform. *Journal of Molecular Liquids*, 225:598–605, 2017.
- [140] Yinxiu ZUO, Jingkun XU, Fengxing JIANG, Xuemin DUAN, Limin LU, Guo YE, Changcun LI et Yongfang YU : Utilization of AuNPs dotted S-doped carbon nanoflakes as electrochemical sensing platform for simultaneous determination of Cu (II) and Hg (II). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 794:71–77, 2017.
- [141] Siong Luong TING, Shu Jing EE, Arundithi ANANTHANARAYANAN, Kam Chew LEONG et Peng CHEN : Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions. *Electrochimica Acta*, 172:7–11, 2015.

- [142] Teddy HEZARD, Katia FAJERWERG, David EVRARD, Vincent COLLIÈRE, Philippe BEHRA et Pierre GROS : Influence of the gold nanoparticles electrodeposition method on Hg (II) trace electrochemical detection. *Electrochimica Acta*, 73:15–22, 2012.
- [143] Teddy HEZARD, Katia FAJERWERG, David EVRARD, Vincent COLLIÈRE, Philippe BEHRA et Pierre GROS : Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon using cyclic voltammetry : application to Hg (II) trace analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 664:46–52, 2012.
- [144] Eugénie GRANADO, Emelyne GERVAIS, Guillaume GOTTI, Sandrine DESCLAUX, Martine MEIRELES, Pierre GROS et David EVRARD : Mercury (II) trace detection using a glassy carbon electrode functionalized by chemically prepared gold nanoparticles. Influence of coating process on surface reactivity and analytical performances. *International Journal of Electrochemical Science*, 12:6092–6107, 2017.
- [145] Ahmad M. MOHAMMAD, Ahmed I. ABDELRAHMAN, Mohamed S. EL-DEAB, Takeyoshi OKAJIMA et Takeo OHSAKA : On the aggregation phenomena of Au nanoparticles : effect of substrate roughness on the particle size. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 318(1):78–83, 2008.
- [146] Ahmed I. ABDELRAHMAN, Ahmad M. MOHAMMAD, Takeyoshi OKAJIMA et Takeo OHSAKA : Fabrication and electrochemical application of three-dimensional gold nanoparticles : self-assembly. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(6):2798–2803, 2006.
- [147] C. VERICAT, M.E. VELA, G. BENITEZ, P. CARRO et R.C. SALVAREZZA : Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold : new challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews*, 39(5):1805–1834, 2010.
- [148] Stève BARANTON et Daniel BÉLANGER : In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface. *Electrochimica Acta*, 53(23):6961 – 6967, 2008.
- [149] Daniel BÉLANGER et Jean PINSON : Electrografting : a powerful method for surface modification. *Chemical Society Reviews*, 40(7):3995–4048, 2011.
- [150] Frédéric BARRIÈRE et Alison J. DOWNARD : Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(10):1231–1244, 2008.

- [151] Alain ADENIER, Nicole BARRÉ, Eva CABET-DELIRY, Annie CHAUSSÉ, Sophie GRIVEAU, Florence MERCIER, Jean PINSON et Christine VAUTRIN-UL : Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts. *Surface Science*, 600(21):4801–4812, 2006.
- [152] Avni BERISHA, Catherine COMBELLAS, Frédéric KANOUI, Philippe DECORSE, Nihal OTURAN, Jérôme MÉDARD, Mahamadou SEYDOU, François MAUREL et Jean PINSON : Some theoretical and experimental insights on the mechanistic routes leading to the spontaneous grafting of gold surfaces by diazonium salts. *Langmuir*, 33(35):8730–8738, 2017.
- [153] Mathieu TOUPIN et Daniel BÉLANGER : Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations. *Langmuir*, 24(5):1910–1917, 2008.
- [154] Van-Quynh NGUYEN, Yong AI, Pascal MARTIN et Jean-Christophe LACROIX : Plasmon-induced nanolocalized reduction of diazonium salts. *ACS Omega*, 2(5):1947–1955, 2017.
- [155] Paul M. KIRKMAN, Aleix G. GÜELL, Anatolii S. CUHARUC et Patrick R. UNWIN : Spatial and temporal control of the diazonium modification of sp² carbon surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 136(1):36–39, 2013.
- [156] Galyna SHUL, Robert PARENT, Hugo A. MOSQUEDA et Daniel BÉLANGER : Localized in situ generation of diazonium cations by electrocatalytic formation of a diazotization reagent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(4):1468–1473, 2013.
- [157] Charles COUGNON, Frédéric GOHIER, Daniel BÉLANGER et Janine MAUZEROLL : In situ formation of diazonium salts from nitro precursors for scanning electrochemical microscopy patterning of surfaces. *Angewandte Chemie*, 121(22):4066–4068, 2009.
- [158] Cheng JIANG, Saimon Moraes SILVA, Sanjun FAN, Yanfang WU, Muhammad Tanzirul ALAM, Guozhen LIU et J. Justin GOODING : Aryldiazonium salt derived mixed organic layers : from surface chemistry to their applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 785:265–278, 2017.
- [159] Dardan HETEMI, Hassan HAZIMEH, Philippe DECORSE, Anouk GALTAYRIES, Catherine COMBELLAS, Frédéric KANOUI, Jean PINSON et Fetah I. PODVORICA : One-step formation of bifunctional aryl/alkyl grafted films on conducting surfaces

- by the reduction of diazonium salts in the presence of alkyl iodides. *Langmuir*, 31(19):5406–5415, 2015.
- [160] Tony BRETON et Alison J. DOWNARD : Controlling grafting from aryldiazonium salts : A review of methods for the preparation of monolayers. *Australian Journal of Chemistry*, 70:960–972, 2017.
- [161] Catherine COMBELLAS, Frédéric KANOUEFI, Jean PINSON et Fetah I PODVORICA : Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy characterization of the covalent bonding between a carbon surface and aryl groups. *Langmuir*, 21(1):280–286, 2005.
- [162] Pascal DOPPELT, Géraldine HALLAIS, Jean PINSON, Fetah PODVORICA et Sylvie VERNEYRE : Surface modification of conducting substrates. existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts. *Chemistry of Materials*, 19(18):4570–4575, 2007.
- [163] John GREENWOOD, Thanh Hai PHAN, Yasuhiko FUJITA, Zhi LI, Oleksandr IVASSENKO, Willem VANDERLINDEN, Hans VAN GORP, Wout FREDERICKX, Gang LU, Kazukuni TAHARA *et al.* : Covalent modification of graphene and graphite using diazonium chemistry : tunable grafting and nanomanipulation. *ACS Nano*, 9(5):5520–5535, 2015.
- [164] Sarra BOUDEN, Jean PINSON et Christine VAUTRIN-UL : Electrografting of diazonium salts : a kinetics study. *Electrochemistry Communications*, 81:120 – 123, 2017.
- [165] Julien HACCOUN, Christine VAUTRIN-UL, Annie CHAUSSEÉ et Alain ADENIER : Electrochemical grafting of organic coating onto gold surfaces : influence of the electrochemical conditions on the grafting of nitrobenzene diazonium salt. *Progress in Organic Coatings*, 63(1):18–24, 2008.

Fonctionnalisation de surface et comportement physico-chimique

2

1 Note liminaire

L'ensemble des conditions et protocoles expérimentaux mis en place durant ces travaux seront détaillés à chaque paragraphe correspondant. Néanmoins, toutes les expériences électrochimiques ont été faites à l'aide d'un montage classique à trois électrodes avec :

- Électrode de travail : embout en carbone vitreux (CV) Radiometer (diamètre de 3 mm)
- Électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS) Radiometer
- Électrode auxiliaire : tige de carbone vitreux Metrohm

Le potentiostat utilisé est un PGSTAT 128N (Metrohm Autolab) piloté par un ordinateur équipé du logiciel NOVA 1.10. La cellule électrochimique est placée pour toutes les expériences dans une cage de Faraday afin de minimiser les interférences électriques. Enfin, avant toute acquisition, les solutions électrolytiques sont désaérées en y faisant buller un flux d'azote pendant 10 min.

2 Synthèse de nanoparticules d'or

2.1 Les principales voies de synthèse

Une nanoparticule est définie comme un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions est à l'échelle nanométrique, et qui montre des propriétés physiques ou physico-chimiques nouvelles ou différentes de celles du matériau massif. Les nanoparticules d'or sont utilisées notamment dans le domaine de la catalyse¹ et de la recherche biomédicale où leur caractère biocompatible est largement exploité, par exemple pour assurer le transport de molécules d'intérêt vers des cellules tumorales pour l'imagerie, le diagnostic ou le traitement². Les nanoparticules présentant des tailles particulièrement petites (généralement inférieures à 3 nm) sont appelées "clusters"; ces assemblages sont constitués d'un nombre spécifique et connu d'atomes métalliques et d'une couche de ligands^{3,4}. Ils possèdent des propriétés électroniques et optiques différentes de celles des nanoparticules plus grosses et sont utilisés dans les domaines de la catalyse ou encore de l'analyse⁵. Quelques voies de synthèse de nanoparticules sont ici présentées; cette liste n'a pas pour ambition d'être exhaustive, tant les techniques de synthèse que l'on retrouve dans la bibliographie sont diverses et variées. Ne seront traitées ici que celles les plus couramment employées ou faisant l'objet d'un intérêt grandissant. Elles sont classées en deux catégories : approche top-down, c'est à dire du matériau massif jusqu'aux nanoparticules, et approche bottom-up, de la molécule à la nanoparticule.

2.1.1 Approche Top-down : synthèse par ablation laser

La synthèse par ablation laser consiste à irradier un métal massif plongé dans un liquide avec un faisceau laser ; se forme alors un plasma à la surface du métal (Figure 2.1a). Le gradient de température généré entre la phase liquide et le plasma entraîne la formation d'une phase vapeur autour du plasma (Figure 2.1b) qui s'étend jusqu'à former une bulle dans laquelle le plasma se rétracte (Figure 2.1c) puis s'effondre en libérant des nanoparticules dans la bulle (Figure 2.1d). En éclatant, celle-ci va libérer les NPs dans le liquide⁶ (Figure 2.1d). Cette technique de synthèse est de plus en plus étudiée en raison de ses nombreux avantages : conditions de synthèse ambiantes, possibilité de moduler la taille⁷ et la forme des particules par simple variation des paramètres du laser ou de la nature du liquide utilisé, et capacité de synthèse de NPs "nues", c'est-à-dire sans ligands à la surface.

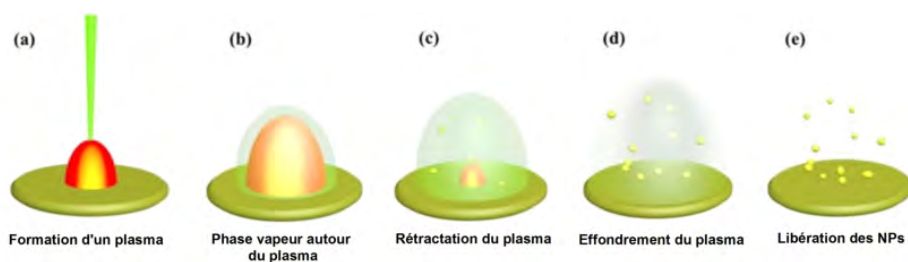


FIGURE 2.1 – Étapes de formation de nanoparticules par la technique de l'ablation laser. Adapté de la bibliographie⁶.

2.1.2 Approches Bottom-up : synthèse par voie chimique, biologique et électrochimique

La synthèse par réduction d'un sel d'or est actuellement la méthode la plus employée pour l'élaboration des AuNPs ; elle fut étudiée pour la première fois par Michael Faraday en 1857⁸. Cent ans plus tard, Turkevich mit au point la réduction d'un sel d'or au degré d'oxydation (III) HAuCl_4 par le citrate de sodium en milieu aqueux⁹, les AuNPs ainsi synthétisées présentant un diamètre autour de 20 nm (Figure 2.2).

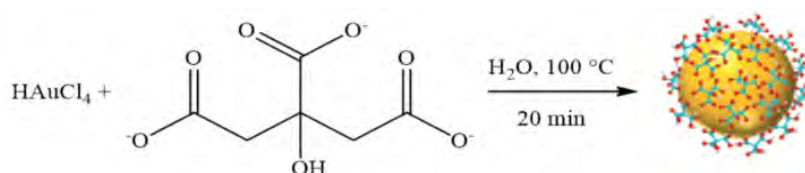


FIGURE 2.2 – Schéma de la réaction de synthèse d'AuNPs via la réduction d'un sel d'or par du citrate de sodium.

Cette voie de synthèse fut ensuite reprise par Frens qui, en faisant varier le rapport sel d'or / citrate, obtint des NPs entre 16 et 147 nm de diamètre¹⁰. Cette méthode possède comme avantage de ne pas nécessiter l'ajout de ligands dans le milieu réactionnel, le citrate faisant office à la fois de réducteur du sel d'or et de stabilisant des AuNPs. Il est à souligner que c'est également une synthèse rapide, simple et reproductible ce qui explique sa grande popularité encore aujourd'hui. Cependant, les mécanismes de croissance des AuNPs durant la réaction sont encore mal compris et sujets à étude, en particulier en ce qui concerne l'influence du pH et de la concentration en citrate¹⁰⁻¹².

La nature de l'agent réducteur ainsi que celle de l'agent stabilisant peuvent être changées, chaque changement de paramètre induisant des NPs de taille, forme et sphère de coordination différentes. Ainsi, l'utilisation de NaBH_4 , qui est un agent réducteur plus fort que le citrate, permet l'obtention de particules de plus petite taille (2-5 nm). Différents types de stabilisants tels que du polyvinyle alcool¹³, du polyméthyl méthacrylate¹⁴, du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)¹⁵ ou de la cystéine¹⁶ peuvent être également utilisés.

En 1994 Brust *et al.*¹⁷ mirent au point une synthèse en deux phases où le sel d'or est dissous dans du toluène en présence d'un agent de transfert de phase, puis réduit par du NaBH_4 . Le ligand utilisé est un composé thiolé qui se fixe de manière covalente sur les particules via une liaison Au-S permettant à la fois de stabiliser de manière durable les AuNPs en solution, mais aussi d'empêcher une trop grande croissance des particules en bloquant l'accès à la surface des NPs. Les AuNPs obtenues présentent des tailles particulièrement petites, entre 1 et 3 nm, ce qui en fait des assemblages se rapprochant de clusters.

Il est à noter que la synthèse par voie microbienne est également largement étudiée¹⁸ via l'utilisation de bactéries, de champignons ou d'autres matériels biologiques comme l'ADN. Ces techniques présentent l'avantage d'être plus propres en terme d'utilisation de solvants et de pouvoir produire des particules à des rendements importants.

Enfin, l'électrodépôt permet de faire croître des NPs directement sur un substrat d'intérêt à la condition que celui-ci soit conducteur. L'électrodépôt est donc une technique permettant à la fois de synthétiser et de déposer des NPs en se servant du substrat comme matériau d'électrode dans un montage électrochimique. Le principe repose sur la réduction par différentes méthodes d'un sel d'or dissous qui, en fonction des paramètres appliqués, peut donner des AuNPs de tailles et de morphologies différentes. Un voltammogramme représentatif d'un électrodépôt d'AuNPs sur du carbone vitreux est disponible sur la Figure 2.3. Au balayage aller (vers les potentiels négatifs) du premier scan, la réduction du AuCl_4^- se produit vers 0,5 V ; au balayage retour, un croisement ("crossover") apparaît vers 0,6 V. Ce comportement est typique d'un phénomène de nucléation-croissance : dans les premiers instants l'or se dépose sur le carbone vitreux, puis au balayage retour se dépose sur

les nuclei d'or déjà formés, ce qui est moins coûteux en énergie ; le potentiel de réduction se déplace donc vers des valeurs moins cathodiques. Au deuxième scan le pic de réduction se déplace encore légèrement vers des valeurs plus positives puisque la croissance des particules est thermodynamiquement plus favorable que leur nucléation. En fonction des paramètres appliqués tels que la vitesse de balayage, la concentration en sel d'or, le nombre de scans ou encore la température, la taille et la densité des AuNPs sur le matériau peuvent varier. D'autres techniques électrochimiques comme la chronoampérométrie ou l'électrolyse à double impulsion de potentiel peuvent être utilisées pour obtenir des particules adaptées à l'application souhaitée¹⁹. À noter que l'électrodépôt est également étudié pour la production à grande échelle de particules, en utilisant par exemple un post-traitement aux ultrasons pour décrocher les NPs du substrat²⁰.

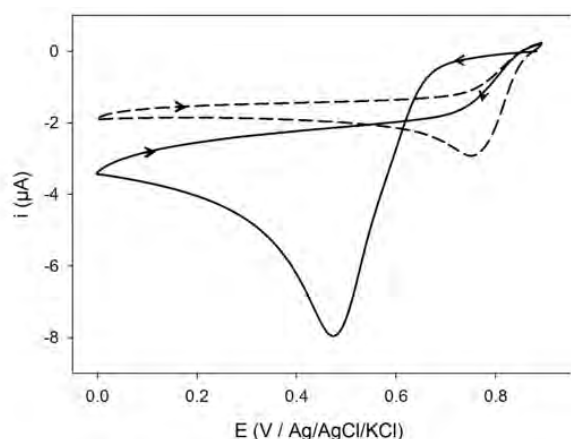


FIGURE 2.3 – *Electrodépôt d'AuNPs sur du carbone vitreux : voltammogrammes cycliques ($v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de HAuCl_4 $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans NaNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; 1^{er} scan en trait plein, 2^e scan en tirets. Reproduit de la bibliographie¹⁹.*

2.2 Protocole de synthèse par la méthode de Turkevich

La méthode de Turkevich a été choisie lors de cette étude pour la synthèse des AuNPs pour ses divers avantages : c'est une synthèse rapide, facile à mettre en oeuvre et qui nécessite peu de matériel et de réactifs. De plus, les solutions utilisées sont préparées en phase aqueuse, ce qui permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques polluants. Le dispositif expérimental (Figure 2.4a) utilise un simple montage à reflux avec agitation magnétique et contrôle thermique. Lors de précédents travaux²¹, il a été déterminé qu'un rapport molaire de 3,4 entre le citrate de sodium et l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) était adapté à la formation de particules majoritairement sphériques et de diamètre moyen de 20 nm.

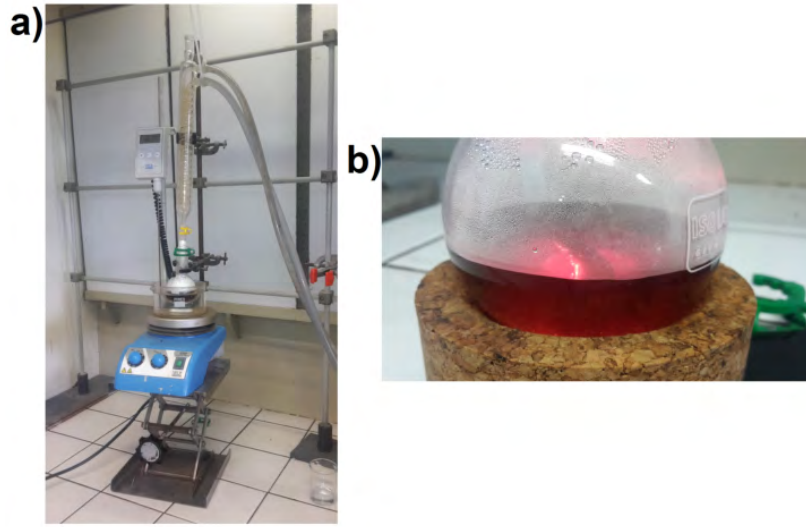


FIGURE 2.4 – (a) Montage à reflux utilisé pour la synthèse des AuNPs, (b) la solution colloïdale finale présente une couleur rouge rubis.

Après avoir nettoyé à l'eau régale (3 : 1 HCl/HNO₃) et rincé à l'eau ultrapure (EUP) la verrerie, la synthèse se déroule comme suit :

- 30 ml d'une solution aqueuse de citrate de sodium ($8,5 \times 10^{-5}$ mol) sont portés à ébullition sous reflux.
- 10 ml d'une solution aqueuse d'HAuCl₄ ($2,5 \times 10^{-5}$ mol) sont ensuite ajoutés dans le ballon, immédiatement suivis de 10 ml d'EUP afin de rincer la colonne.
- Le mélange est laissé à chauffer à 100 °C pendant 20 min. La solution change de couleur, de gris à violet jusqu'au rouge rubis (Figure 2.4b).

La concentration de la solution colloïdale finale est de $4,8 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$, calculée grâce à l'équation 2.1.

$$C_{AuNPs} = \frac{N_{AuNPs}}{V_{Sol}N_a} \quad (2.1)$$

Où V_{sol} est le volume de la solution, N_a le nombre d'Avogadro et N_{AuNPs} le nombre d'AuNPs en solution calculé grâce à l'équation 2.2.

$$N_{AuNPs} = \frac{V_{Au}}{V_{AuNP}} = \frac{m(Au)}{\rho_{Au}} \frac{3}{4\pi R_{AuNPs}^3} \quad (2.2)$$

Où V_{Au} est le volume d'or dans la solution et V_{AuNP} le volume occupé par une AuNP en considérant un diamètre de 15 nm (voir la Section 2.3). La solution est ensuite conservée à 4 °C.

2.3 Caractérisations physico-chimique des AuNPs

Les Figures 2.5a et 2.5b montrent des photographies de Microscopie Électronique en Transmission (MET) des AuNPs synthétisées prises avec un microscope JEOL JEM 1400 à une tension d'accélération de 120 kV. Les particules y apparaissent présentant une forme ellipsoïdale, quelques triangles pouvant être également observés. La distribution de taille est calculée en considérant les AuNPs sphériques. Afin de minimiser l'erreur inhérente à cette hypothèse de calcul, les photographies MET sont analysées avec le logiciel ImageJ afin d'obtenir à la fois le périmètre et la surface de chaque AuNP. Deux valeurs de diamètres sont alors extraites et la distribution de taille tracée en prenant la moyenne de ces deux résultats (Figure 2.5c). Il en ressort que les particules présentent une taille moyenne de 15 nm ce qui reste en accord avec les valeurs que l'on peut trouver dans la bibliographie.

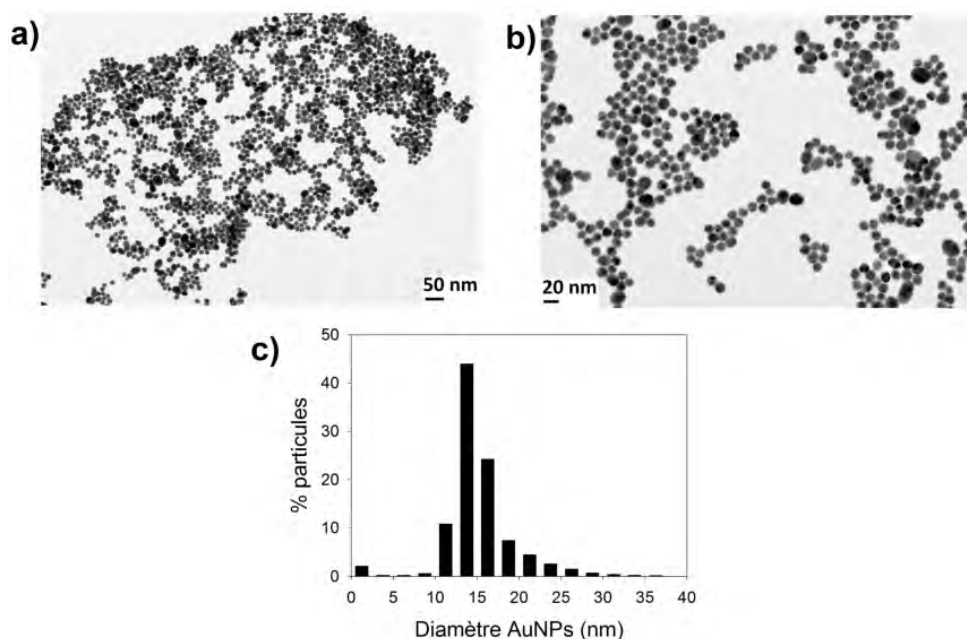


FIGURE 2.5 – (a),(b) Photographies MET des AuNPs synthétisées par la méthode de Turkevich et (c) la distribution de taille correspondante.

Des mesures DLS (Dynamic Light Scattering - Diffusion Dynamique de la Lumière) sont également menées avec un Zetasizer Nanoseries ZS90 de Malvern Instruments ; la distribution de taille correspondante est disponible sur la Figure 2.6. Le diamètre moyen calculé par le logiciel du constructeur est de 20 nm. Cette légère différence de résultats obtenues avec le MET et la DLS s'explique par le fait que cette dernière est une technique qui permet la mesure du diamètre hydrodynamique des particules, ce qui dans le cas de nos particules inclut l'épaisseur de la couche de ligands citrate sur les AuNPs. De plus la DLS est une technique dont le résultat repose sur certaines hypothèses de calcul, en particulier

le fait que les particules analysées soient sphériques. Ceci n'étant pas le cas de toutes nos AuNPs, un facteur d'erreur supplémentaire s'ajoute.

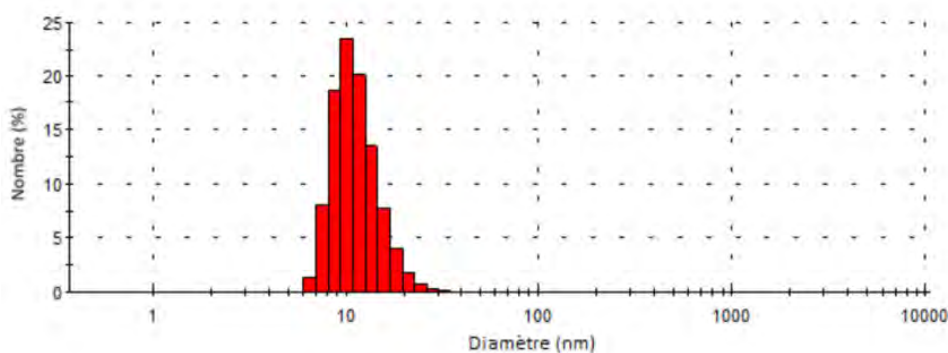


FIGURE 2.6 – Distribution de taille de la solution d'AuNPs obtenue par mesures DLS.

Enfin, le potentiel zéta (ζ) des particules est mesuré avec le même appareillage, et une valeur moyenne de -45 mV est obtenue. En première approximation, il est communément accepté de dire que des particules présentant un ζ de ± 30 mV sont stables en solution²², mais ceci reste une affirmation très générale car cette valeur ne prend pas en compte les caractéristiques propres à chaque système colloïdal. Lors de cette étude il est observé que les solutions d'AuNPs présentent une stabilité d'1 mois avant de montrer des signes d'évolution se traduisant par un changement de couleur vers le violet et la formation d'agrégats sombres (Figure 2.7). Cette instabilité s'explique par la présence en solution de sel de NaCl, les ions Na^+ et Cl^- étant des sous-produits de la réaction de synthèse. Or, selon la théorie Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)^{23,24}, plus la force ionique d'une solution est élevée, plus la barrière de potentiel à franchir pour que deux particules de même charge entrent en contact et mènent à l'agrégation est faible. Pour améliorer la stabilité de la solution colloïdale il suffit donc d'abaisser la concentration en sel. Pour cela il est possible de procéder à une dialyse de la solution ou bien de centrifuger cette dernière afin de séparer les NPs du reste des composés éventuellement présents. Une autre approche consiste à procéder à un échange de ligands à la surface des AuNPs²⁵ afin de remplacer les citrates par un autre composé plus gros (stabilisation stérique) ou ayant une charge électrostatique plus importante (stabilisation électrostatique)²⁶. L'objectif de cette présente étude n'étant pas l'élaboration de solutions d'AuNPs fortement stables, il a été décidé d'utiliser les solutions sans leur faire subir un quelconque post-traitement et de simplement reconduire une nouvelle synthèse dès que nécessaire ; celle-ci s'avère être reproductible, en terme de morphologie et de taille des particules, pour un opérateur donné.

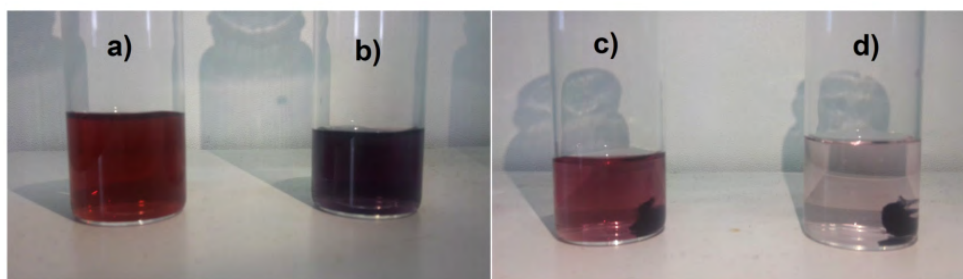


FIGURE 2.7 – *Changement de couleur de la solution d’AuNPs au fur et à mesure de l’agrégation : d’abord de rouge rubis à violet (a et b), jusqu’à ce que les AuNPs forment des agrégats qui parfois s’agglomèrent en un seul. Cela provoque la diminution de la concentration d’AuNPs dispersées en solution et se traduit par une décoloration (c et d).*

3 Modification de la surface carbonée : greffage des diazoniums et dépôt des particules

3.1 Étape préliminaire : polissage des électrodes

Le carbone vitreux est un matériau présentant une rugosité importante comparé à d’autres composés carbonés comme le HOPG par exemple. Il est donc fondamental de pouvoir contrôler cette rugosité tout au long des manipulations et des différentes électrodes utilisées. En effet, de l’état de surface vont dépendre l’efficacité et la reproductibilité des étapes de fonctionnalisation, notamment le greffage des couches organiques. Pour ce faire, une étape de polissage est obligatoire avant toute modification de surface.

En premier lieu un ponçage avec des papiers de granulométrie P1200 est réalisé afin de remettre l’électrode à nu ; les couches organiques étant greffées de manière covalente sur le CV, c’est l’un des seuls moyens de pouvoir retrouver une surface propre. Suivent ensuite les étapes de polissage effectuées sur des tapis appropriés en utilisant des solutions diamantées dont les particules sont de plus en plus fines : 9, 3, 1 et 0,25 μm . En pratique, le polissage est réalisé pendant 1 minute pour chaque taille de solution en faisant varier la vitesse de rotation du support : 400, 300, 200 et 100 rotations par minute respectivement. Les électrodes sont ensuite rincées 2 fois dans un bain d’éthanol aux ultra-sons pendant 5 min. La qualité du polissage a été testée par le tracé de voltammogrammes cycliques dans une solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$; l’obtention d’une courbe i/E caractéristique du système électrochimique rapide valide l’état de surface satisfaisant du carbone.

3.2 Greffage des couches organiques

Deux diazoniums différents sont utilisés lors de ces travaux de thèse, afin de pouvoir étudier l'influence du groupement terminal sur la stabilisation des AuNPs d'une part, et sur la détection du capteur vis-à-vis du mercure d'autre part.

Le premier diazonium sélectionné est le 4-nitrobenzène diazonium (NBD) (Figure 2.8a) car c'est l'un des diazoniums les plus couramment utilisés et étudiés dans la bibliographie. La fonction nitro (NO_2) située en para du groupe diazonium possède une densité électronique importante ce qui en fait un bon conducteur pour le transfert électronique dans la couche organique. Un autre avantage indéniable est qu'il est commercialisé; il n'est donc pas nécessaire de le synthétiser avant utilisation.

Le deuxième diazonium utilisé est le 4-thiophénol diazonium (SH) (Figure 2.8b) choisi pour la fonction thiol qu'il porte en position para. Il est souvent associé à des AuNPs dans la bibliographie à cause de l'affinité connue de l'or pour le soufre²⁷⁻²⁹, ce qui fait du SH un candidat prometteur au vu des interactions importantes qui pourraient s'établir entre les AuNPs et la fonction thiol, assurant une bonne stabilité des particules³⁰⁻³². Ce diazonium-ci n'est pas disponible commercialement et il est donc nécessaire de le synthétiser avant chaque modification de l'électrode en CV. La méthode *in situ* a été choisie pour conduire cette synthèse pour sa simplicité de mise en oeuvre. Pour ce faire, 120 μl d'une solution aqueuse de NaNO_2 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ sont ajoutés goutte à goutte à une solution d' HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ contenant 1 mg ($0,01 \text{ mmol}$) de 4-aminothiophénol à 4°C . La solution prend immédiatement une coloration jaune; la réaction met 10 min à être totale.

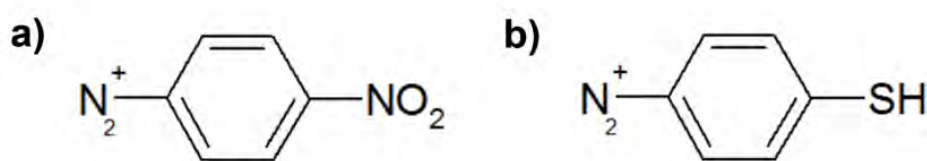


FIGURE 2.8 – Structure moléculaire des deux diazoniums utilisés pour cette étude : (a) : 4-nitrobenzène diazonium (NBD) et (b) 4-thiophénol diazonium (SH).

Dans un premier temps, les greffages sont réalisés par voltammétrie cyclique dans du HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ afin de pouvoir déterminer la cinétique de chaque diazonium ainsi que les potentiels de greffage correspondants. Les voltammogrammes obtenus sont reportés sur la Figure 2.9; ils montrent de grandes similarités. Au premier cycle une vague de réduction caractéristique du greffage de la couche organique apparaît, à $0,05 \text{ V}$ pour le NBD et $-0,15 \text{ V}$ pour le SH. Le groupement NO_2 étant électroattracteur et le groupement thiol électrodon-

neur, la densité électronique du cycle aromatique est moins stabilisante dans la molécule NBD vis-à-vis du groupement N_2^+ , qui est chargé positivement. Ainsi, la réduction de ce composé est facilitée par rapport à SH et NBD se réduit à un potentiel moins cathodique. Dès le second scan de voltammétrie la vague de réduction correspondant au greffage des diazoniums disparaît et laisse place à un voltammogramme plat. Ce comportement est une parfaite illustration du phénomène d'auto-inhibition caractéristique de ce type de couche organique.

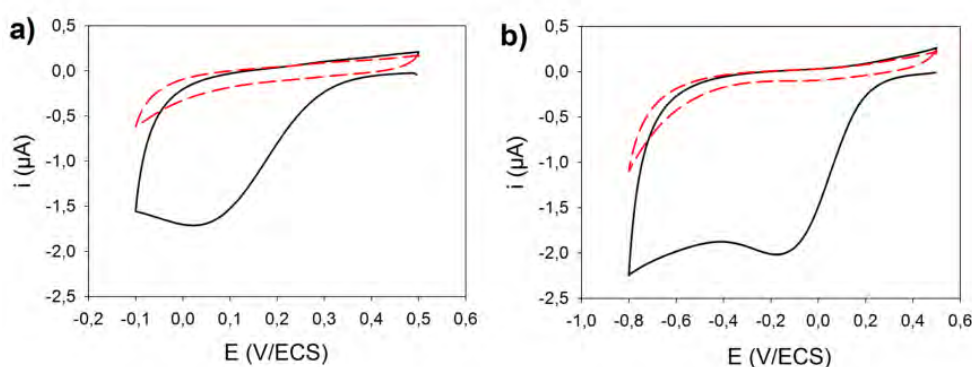


FIGURE 2.9 – Greffage des diazoniums : voltammétries cycliques ($v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) dans $\text{HCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de (a) NBD et (b) SH ($1,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) sur une électrode en CV; 1^{er} scan en trait plein noir, 2^e scan en tirets rouges.

Cependant, comme vu précédemment (Chap I, Section 6.3), greffer les diazoniums par électrolyse à potentiel constant assure un meilleur contrôle sur le dépôt et donc une meilleure reproductibilité. C'est pourquoi la couche organique fût par la suite greffée systématiquement par cette technique à **0 V** pour le NBD et **−0,3 V** pour le SH pendant une durée de **300 s**. Au vu de la durée de l'électrolyse, la formation de multicouches de diazonium est attendue. Enfin, les électrodes sont plongées post-greffage dans un bain d'éthanol aux ultra-sons pendant 5 min afin de débarrasser la surface des molécules de diazonium faiblement liées.

3.3 Dépôt des AuNPs

Tout comme il existe une multitude de voies de synthèse de particules possible, les techniques de dépôts de NPs sont d'une grande variété. Il est possible de distinguer 6 techniques principales qui sont illustrées sur la Figure 2.10. Toutes sont des techniques d'auto-assemblages de particules, c'est-à-dire que les NPs s'organisent de manière spontanée sous l'effet des interactions avec le substrat, le milieu réactionnel et également entre elles.

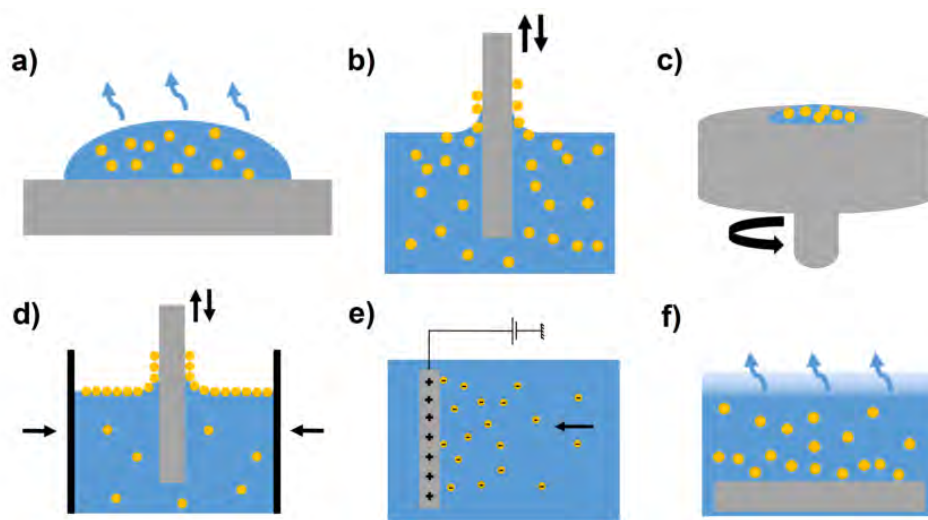


FIGURE 2.10 – Différents modes de dépôt de nanoparticules ; (a) Drop casting, (b) Dip coating, (c) Spin coating, (d) Technique de type Langmuir, (e) Dépôt électrophorétique et (f) Dépôt *in situ*.

Drop casting, Figure 2.10a Cette technique consiste à déposer une goutte de solution colloïdale de volume connu sur le substrat choisi comme support du dépôt, et attendre l'évaporation du solvant. Malgré l'apparente simplicité de cette méthode, les mécanismes de séchage de la goutte sont en réalité très complexes de par leur nature et leurs interactions.

Les trois mécanismes survenant lors du séchage sont résumés dans la Figure 2.11³³. En premier lieu intervient un phénomène d'accumulation des particules sur les bords de la goutte donnant lieu à des dépôts de type "goutte de café"^{34,35}. Durant l'évaporation, la ligne de contact liquide-substrat est accrochée sur la surface solide, ce qui implique que l'angle de contact diminue jusqu'à atteindre une valeur critique à partir de laquelle la ligne de contact va se décrocher et le rayon de la surface mouillée diminuer. Tant que la ligne de contact reste accrochée, le flux d'évaporation est plus important sur les bords qu'au milieu de la goutte, ce qui engendre un flux de liquide au sein de la goutte dirigé vers l'extérieur, entraînant les particules vers les bords. Les NPs s'y accumulent, entraînant la formation "d'anneaux" de particules une fois le dépôt sec. La ligne de contact pouvant s'accrocher et se décrocher plusieurs fois pendant le séchage, plusieurs anneaux de NPs peuvent se former sur le dépôt final³⁶. Dans un deuxième temps, les multiples interactions mises en jeu à l'intérieur de la goutte ont une influence sur l'auto assemblage des particules : les interactions interparticulaires modélisées par la théorie DLVO ont une influence sur l'agrégation des NPs durant le séchage et sont dépendantes du pH, des ligands portés par les

NPs et de la force ionique de la solution colloïdale ; les forces de capillarité gouvernent quant à elles les interactions particules-surface du liquide et s'opposent au flux de liquide responsable de l'accumulation des particules sur les bords ; enfin, l'affinité entre les particules et le substrat va affecter la tendance des particules à s'adsorber dessus. Le dernier mécanisme ayant une influence sur l'assemblage des particules est la recirculation de Marangoni. Pendant l'évaporation se crée un gradient de température à la surface de la goutte ayant pour conséquence un gradient de tension de surface. Un flux dit de Marangoni se forme alors à l'intérieur de la goutte qui entraîne une circulation des particules vers le haut (vers la surface de la goutte) ou bien vers le bas (vers la surface du substrat). Ce mécanisme s'oppose lui aussi à la formation d'anneaux de particules sur les bords du dépôt. Ces trois mécanismes rivalisent entre eux, s'opposent ou s'additionnent en fonction de nombreux paramètres comme la nature du substrat, des colloïdes et du solvant, la température ambiante, le taux d'humidité environnant ou le pH, ce qui en rend le contrôle particulièrement difficile. Pour des systèmes utilisant des solutions aqueuses, les dépôts obtenus montrent très souvent des anneaux de particules sur les bords, une inhomogénéité du dépôt au milieu (NPs réparties de manière non compacte) ainsi que des multicouches par endroit^{37,38}. En résumé, le dépôt par drop-casting est très simple à mettre en place mais conduit à la formation de dépôts inhomogènes, peu contrôlables et généralement peu reproductibles sans suivi et régulation des conditions de séchage.

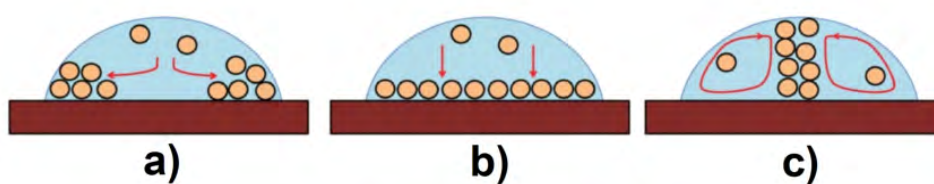


FIGURE 2.11 – Les trois mécanismes principaux durant l'évaporation du solvant pour le dépôt par drop-casting ; (a) Accumulation de particules sur le bord de la goutte due à l'évaporation du solvant, (b) Interactions particules-substrat, particules-surface du liquide et interparticules (c) Mouvement de circulation des particules causé par le flux de Marangoni. Reproduit de la bibliographie³³.

Dip coating, Figure 2.10b La technique du dip coating consiste à plonger verticalement le substrat d'intérêt dans une solution colloïdale puis à l'en retirer à vitesse constante et contrôlée, au fur et à mesure que les NPs se déposent à la surface³⁹⁻⁴¹. Deux mécanismes principaux modélisent les phénomènes en jeu durant le dépôt :

tout d'abord un flux convectif causé par l'évaporation du solvant au niveau de la surface verticale mouillée du substrat qui entraîne un déplacement des NPs de la solution vers le substrat ; puis dans un second temps, les interactions interparticulaires qui conditionnent l'assemblage des particules sur la surface. Par nature cette méthode est techniquement plus complexe à mettre en place que le drop casting puisqu'elle nécessite un appareillage pouvant contrôler la vitesse de retrait du substrat. Plusieurs conditions permettant d'obtenir une monocouche ont été déterminées, telles qu'une bonne mouillabilité du substrat vis-à-vis du solvant utilisé (avec idéalement une épaisseur de film mouillé légèrement plus faible que le diamètre des NPs déposées), l'utilisation d'une solution colloïdale stable qui présente une faible polydispersité, et un contrôle de la vitesse d'évaporation, de sorte qu'elle soit suffisamment faible pour éviter la rupture du film mouillé⁴². Il est également possible de concentrer les NPs à la surface de la solution colloïdale avant d'y plonger le substrat^{43,44} ; on se rapproche alors plus d'un dépôt de type Langmuir dont le principe est expliqué plus loin.

Spin coating, Figure 2.10c Le dépôt par spin coating se fait en déposant une goutte de solution colloïdale sur le substrat à décorer, que l'on fait ensuite tourner à une certaine vitesse afin que le liquide s'étale sur la surface sous l'action des forces centripètes. Une fois que le film est formé sur la surface désirée, le solvant s'évapore sous conditions ambiantes ou contrôlées afin que ne reste que l'assemblage de NPs⁴⁵⁻⁴⁷. L'avantage principal de cette technique est la possibilité de recouvrir de larges surfaces en des temps courts, de l'ordre de la dizaine de secondes.

Dépôt de type Langmuir, Figure 2.10d Cette technique repose sur l'utilisation d'un "film de Langmuir" pour le dépôt des NPs, c'est-à-dire une monocouche de particules à l'interface air/liquide de la solution colloïdale. Une fois obtenu, ce film est compressé à l'aide de barrières mobiles disposées dans le dispositif expérimental afin d'obtenir une monocouche compacte. Celle-ci est alors déposée durant la plongée ou le retrait du substrat à vitesse contrôlée. Si ce dernier est immergé verticalement par rapport à la monocouche, on parle de dépôt de Langmuir-Blodgett⁴⁸ ; s'il est incliné d'un certain angle ou parallèle à la monocouche on parle de dépôt de Langmuir-Schaefer⁴⁹. Des plongées successives permettent d'obtenir des multicouches contrôlées.

Dépôt électrophorétique, Figure 2.10e Cette méthode de dépôt consiste à appliquer une différence de potentiel au sein de la solution colloïdale afin de déplacer les NPs jusqu'au substrat que l'on souhaite décorer ; c'est l'électrophorèse. Les tensions à appliquer peuvent atteindre des valeurs autour de plusieurs dizaines de volts pendant

des échelles de temps allant de la dizaine de secondes à la dizaine de minutes^{50,51}. C'est donc un procédé coûteux en énergie mais qui présente l'avantage de donner des dépôts fortement adsorbés sur le substrat.

Dépôt *in situ*, Figure 2.10f La dernière technique présentée ici est le dépôt *in situ*. Deux cas sont possibles : soit le substrat est immergé dans la suspension colloïdale jusqu'à totale évaporation du solvant⁵², soit le substrat est plongé dans le milieu réactionnel où se déroule la synthèse des NPs⁵³ ce qui permet de s'affranchir d'une étape expérimentale.

Durant cette présente étude, il est décidé d'utiliser la méthode du drop-casting pour déposer les particules d'or sur le substrat en carbone vitreux en raison de sa simplicité de mise en oeuvre en termes de protocole expérimental et de moyens techniques. Les interfaces sont alors préparées en déposant **50 μ l** (voir Figure 2.12) de solution colloïdale d'AuNPs sur les embouts d'électrode précédemment fonctionnalisés ou non par les couches organiques greffées par électrolyse à potentiel constant (cf. Section 3.2). La goutte est ensuite laissée à sécher toute une nuit à température ambiante sous un b  cher afin d  viter la présence de poussières sur l'assemblage final.

Les interfaces finales obtenues seront nommées par la suite :

- CV/AuNPs (carbone vitreux + dépôt d'AuNPs)
- CV/NBD/AuNPs (carbone vitreux + couche organique NBD + dépôt d'AuNPs)
- CV/SH/AuNPs (carbone vitreux + couche organique SH + dépôt d'AuNPs)

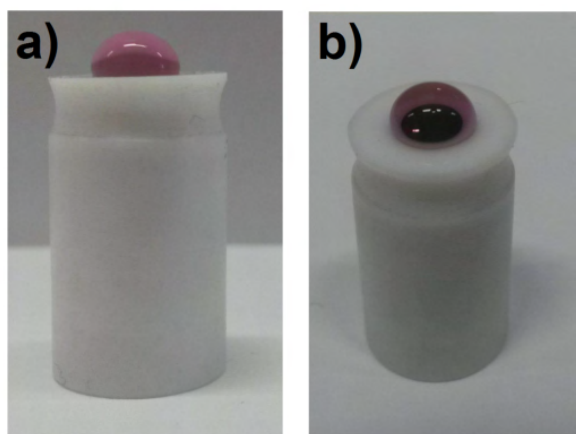


FIGURE 2.12 – Dépôt de 50 μ l de solution colloïdale sur un embout d  lectrode (a) vue de côté; (b) vue à 45  .

4 Suivi de la fonctionnalisation et caractérisation des interfaces

Les électrodes fonctionnalisées ont été caractérisées par voltammétrie cyclique, Microscopie à force atomique (AFM) et Microscopie Électronique à Balayage (MEB) afin de pouvoir à la fois suivre les différentes étapes de la modification des électrodes et déterminer leurs propriétés physico-chimiques.

4.1 Suivi de la fonctionnalisation par des sondes redox

Les sondes redox peuvent donner des informations très riches sur l'état de surface d'un matériau ainsi que sur ses propriétés électrocatalytiques. C'est pour ces raisons qu'elles sont largement utilisées pour caractériser et suivre l'avancement d'une fonctionnalisation d'électrode. Cependant, pour pouvoir interpréter correctement les courbes i/E obtenues avec ces sondes, il faut garder à l'esprit qu'un nombre important de paramètres entrent en jeu dans leur comportement. Dans le cadre de cette étude les critères suivants sont à prendre en compte :

Mécanisme de transfert électronique de la sonde redox Il en existe de deux sortes, le premier dit par sphère interne et l'autre par sphère externe. En sphère interne, le passage des électrons se fait à travers la couche de ligands entourant le centre métallique du complexe, la plupart du temps via des orbitales non-liantes ; les espèces qui réagissent selon ce mécanisme sont très sensibles aux modifications de surface⁵⁴ et donnent des informations sur l'état de surface des interfaces étudiées. Au contraire, en sphère externe, le transfert des électrons se fait via la couche de solvation sans forcément passer par les ligands ; le transfert électronique se fait donc à plus grande distance du centre métallique et ces espèces sont moins sensibles aux modifications de surface. Un schéma explicatif de ces mécanismes est donné sur la Figure 2.13.

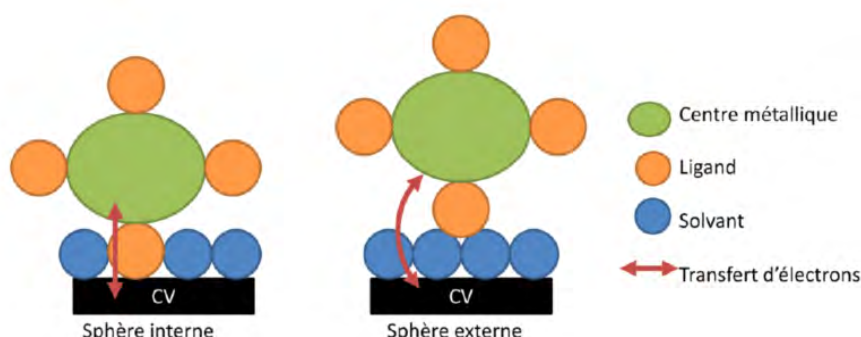


FIGURE 2.13 – Schéma illustrant le transfert électronique dans le cas d'un mécanisme par sphère interne et par sphère externe. Adapté de la bibliographie⁵⁵.

Interactions électrostatiques En fonction de la sonde utilisée et de la nature de la surface, des interactions électrostatiques attractives ou répulsives peuvent avoir un effet sur la réponse électrochimique de la sonde redox, en favorisant ou non l'approche de l'interface.

Structure de la couche organique Dans le cas d'une couche organique déposée sur un substrat, la morphologie obtenue peut avoir une influence sur la réponse donnée par la sonde redox. Des informations sur la compacité et l'homogénéité de la couche peuvent alors être extraites des courbes électrochimiques obtenues.

Régime de transfert électronique De récentes études, à la fois théoriques et expérimentales⁵⁶⁻⁵⁸, ont montré que le régime de transfert électronique des sondes redox sur des électrodes modifiées est fonction de l'épaisseur de la couche organique et/ou de la taille des NPs déposées par dessus. Ce point sera discuté plus en détails plus loin.

La fonctionnalisation des électrodes selon le protocole explicité dans la Section 3.3 a donc été suivie en utilisant deux sondes électrochimiques très couramment utilisées, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$. La première réagit selon un mécanisme sphère interne et la deuxième selon un mécanisme sphère externe. Les voltammogrammes cycliques de ces deux sondes tracés pour une concentration de $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans KNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ durant les différentes étapes de la fonctionnalisation des électrodes sont donnés sur les Figures 2.14 et 2.15.

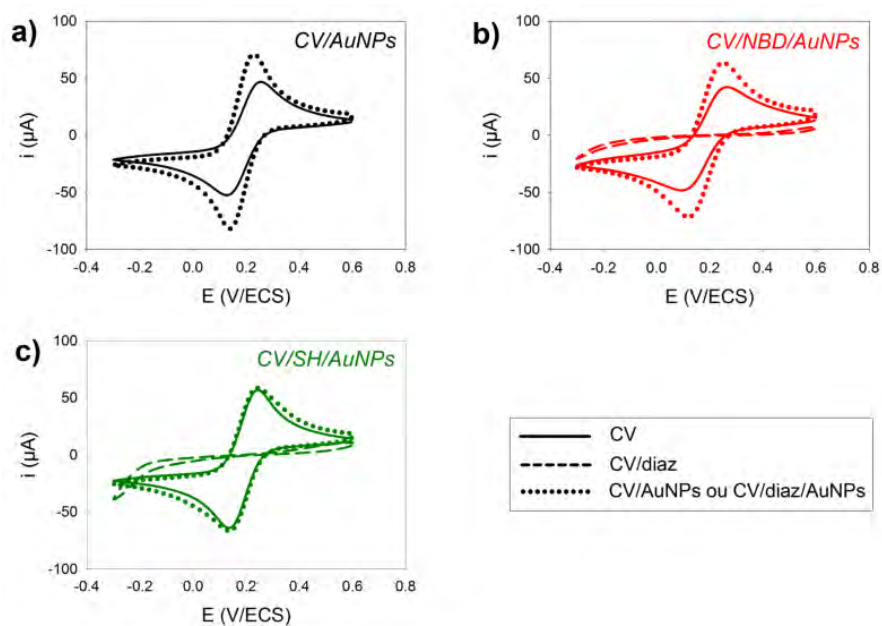


FIGURE 2.14 – Voltammogrammes cycliques tracés avec (a) CV/AuNPs, (b) CV/NBD/AuNPs et (c) CV/SH/AuNPs dans une solution KNO_3 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ contenant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

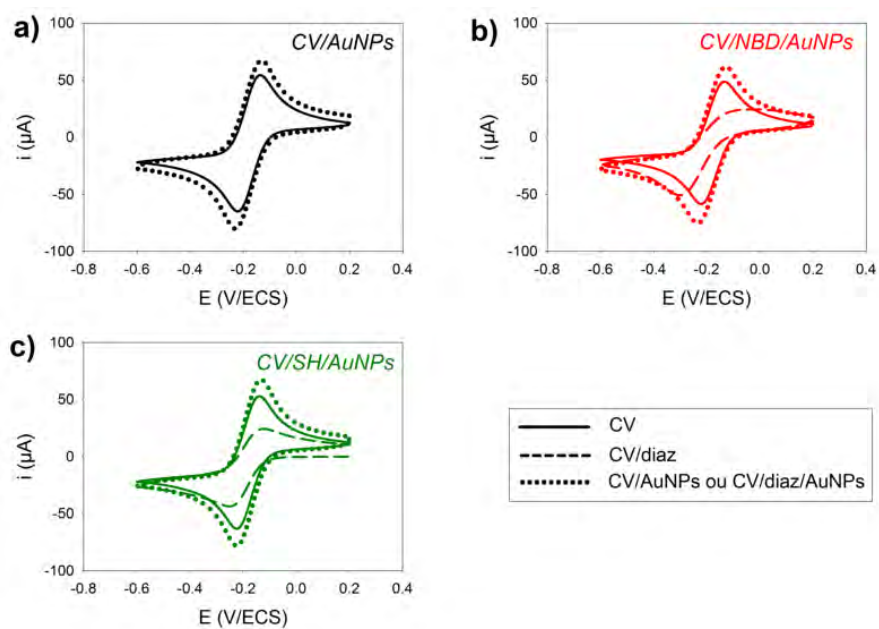


FIGURE 2.15 – Voltammogrammes cycliques tracés avec (a) CV/AuNPs, (b) CV/NBD/AuNPs et (c) CV/SH/AuNPs dans une solution KNO_3 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ contenant $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

• CV/AuNPs (Figures 2.14a et 2.15a ; Tableau 2.1)

	ΔE_p (mV)		$ i_{pic,ox} ; i_{pic,red} $ (μA)	
	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$
CV	119	79	50 ; 49	61 ; 62
CV/AuNPs	85	96	77 ; 79	70 ; 73

TABLEAU 2.1 – Valeurs des ΔE_p et des i_{pic} des sondes redox durant les différentes étapes de fonctionnalisation des interfaces CV/AuNPs.

Sur CV seul (courbes en traits pleins), les deux systèmes redox montrent des systèmes quasi-réversibles typiques sur ce type de substrat^{59–61}. Une fois les AuNPs déposées sur le substrat (courbes en pointillés), le ΔE_p , qui représente la différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction, reste similaire avec $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$ (de 79 à 96 mV) et diminue avec $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (de 119 à 85 mV), conséquence de l'effet électrocatalytique des AuNPs. L'augmentation des i_{pic} s'explique quant à elle par l'augmentation de la surface active apportée par l'ajout des AuNPs. L'utilisation des sondes redox nous permet donc de conclure que pour cette interface le dépôt des AuNPs est effectif et apporte une amélioration du transfert électronique et une augmentation de la surface active.

• CV/NBD/AuNPs (Figures 2.14b et 2.15b ; Tableau 2.2)

	ΔE_p (mV)		$ i_{pic,ox} ; i_{pic,red} $ (μA)	
	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$
CV	152	82	44 ; 42	54 ; 56
CV/NBD	/	189	/	24 ; 42
CV/NBD/AuNPs	121	98	66 ; 66	65 ; 68

TABLEAU 2.2 – Valeurs des ΔE_p et des i_{pic} des sondes redox durant les différentes étapes de fonctionnalisation des interfaces CV/NBD/AuNPs.

Sur CV seul (courbes en traits pleins), un comportement similaire à celui observé pour l'interface CV/AuNPs est observé pour les deux sondes. Après greffage de la couche NBD (courbes en tirets), les deux sondes réagissent différemment. Avec $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, le signal est totalement bloqué ; ce système réagissant selon un mécanisme sphère interne il est sensible aux modifications de surface et donc aux effets bloquants de la couche organique greffée sur le CV^{62,63}. De plus, le fait que le signal soit totalement bloqué avec cette sonde indique que la couche organique ne présente pas de défauts de type trous d'épingle (pin-hole) par lesquels la sonde aurait pu atteindre le substrat où le transfert électronique est bien

meilleur. Enfin, il ne faut pas oublier que les interactions électrostatiques jouent aussi un rôle et qu'elles sont, entre le $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et la couche NBD riche en groupements nitro, répulsives. Les conditions sont donc toutes réunies pour que cette sonde ait un transfert électronique très lent sur la couche organique NBD. Avec $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ la cinétique de transfert électronique est ralentie et les i_{pic} diminuent mais sans que cela n'empêche de voir des pics⁶⁴. Cela s'explique par le fait que cette sonde réagit selon un mécanisme sphère externe, elle est donc moins sensible aux modifications de surface. De plus, les interactions électrostatiques sont ici plutôt attractives entre $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ et la couche NBD, ce qui tend à favoriser le transfert électronique. Cependant, le fait que le signal subisse des altérations au niveau de la valeur du ΔE_p (ce qui témoigne d'une diminution de la cinétique du transfert électronique) et des i_{pic} (conséquence d'un transport de matière altéré) confirme que la couche organique a un effet gênant sinon bloquant. Enfin, lorsque les AuNPs sont rajoutées sur la couche organique (courbes en pointillés), les deux sondes montrent des signaux totalement restaurés avec des valeurs de ΔE_p et i_{pic} semblables ou même meilleures à celles observées sur CV seul. Ce résultat est cohérent avec le comportement observé sur l'interface CV/AuNPs, l'augmentation des i_{pic} étant là aussi plus importante pour $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ que pour $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$.

Néanmoins, il peut paraître surprenant que le signal électrochimique puisse être totalement restauré après ajout des AuNPs alors que la couche organique a montré ses effets bloquants ou gênants sur le transfert électronique des sondes. Ce phénomène a été théorisé pour des sondes de types sphère externe par Chazalviel et Allongue⁵⁶ sur un système composé d'une électrode métallique, d'une couche organique de SAM et des AuNPs, et vérifié expérimentalement par Barfidokht *et al.* sur des électrodes en carbone vitreux fonctionnalisées par une couche de poly(éthylènediamine)⁵⁷ ou de poly(phenylènediamine)⁵⁸ et des AuNPs.

Soit un assemblage électrode/couche organique avec J_0 la densité de courant échangée à travers ; la surtension V s'écrit alors :

$$V = \frac{2k_B T}{q} \sinh^{-1} \left(\frac{J}{2J_0 \exp(-\beta d)} \right) \quad (2.3)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, q la charge élémentaire, J la densité de courant, β le facteur d'atténuation et d l'épaisseur de la couche organique.

La surtension croît alors exponentiellement avec l'épaisseur de la couche organique, mettant en lumière une fois de plus le caractère isolant de celle-ci.

Si l'on considère un assemblage électrode/couche organique/NPs où J_1 est la densité de courant échangée à travers, la surtension est alors la résultante de deux composantes, celle de la couche organique et celle de l'interface électrochimique :

$$V = \frac{k_B T}{q} \left[2 \sinh^{-1} \left(\frac{J}{2J_0} \right) + \frac{J}{J_1 \exp(-\beta d)} \right] \quad (2.4)$$

Lorsque que J_1 est très supérieur à J_0 , la contribution due à la couche organique devient négligeable, l'assemblage électrode/couche organique/NPs agit comme un court-circuit et le potentiel est localisé sur les NPs. Dans ces conditions, le transfert électronique est indépendant de l'épaisseur de la couche organique jusqu'à ce que la condition initiale ($J_1 \gg J_0$) ne soit plus vraie. Cela se produit lorsque la couche organique atteint une certaine épaisseur, ou lorsque les NPs sont de petite taille. Le transfert électronique devient alors dépendant de l'épaisseur de la couche. La frontière entre les deux régimes est calculée pour $J_1 = J_0$.

Chazalviel et Allongue ont illustré ce phénomène en utilisant un certain modèle d'assemblage et en estimant les valeurs des constantes nécessaires aux calculs, ce qui rend leur résultat qualitatif mais pas quantitatif (Figure 2.16).

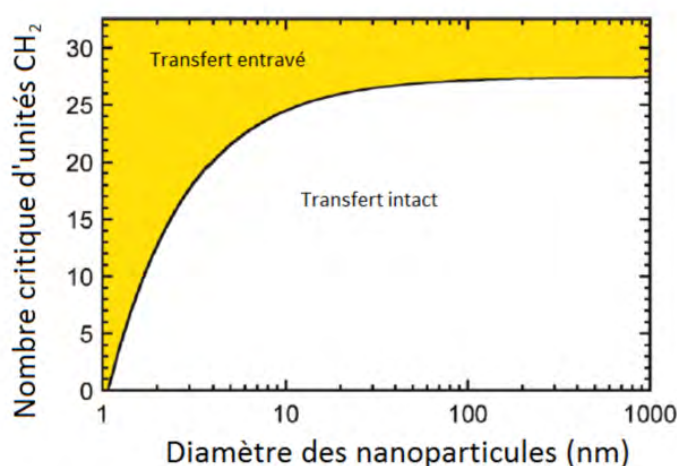


FIGURE 2.16 – Diagramme illustrant les deux régimes de transfert électronique en fonction de l'épaisseur de la couche organique et de la taille des NPs. Adapté de la bibliographie⁵⁶.

Cette théorie a été confirmée expérimentalement par Barfidokht *et al.* (Figure 2.17) pour une interface CV/poly(éthylènediamine)/AuNPs en utilisant des NPs de taille constante. Dans ce système, l'épaisseur limite de couche organique est d'environ 2 nm. En utilisant du poly(phénylènediamine) en guise de couche organique, le transfert n'a montré qu'un seul type de régime, celui dépendant de l'épaisseur. Les auteurs attribuent ce comportement à la morphologie moins compacte de cette couche qui présente une mauvaise homogénéité et des trous d'épingle.

Dans le cadre de cette présente étude, le signal de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ est totalement restauré après l'ajout des AuNPs, ce qui peut laisser à penser que le système est dans la zone

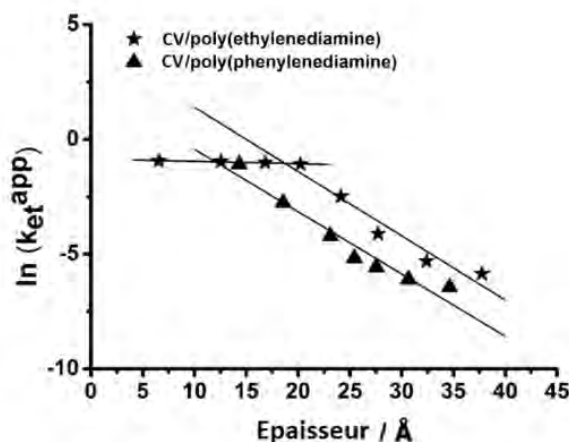


FIGURE 2.17 – Évolution de la vitesse de transfert électronique de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ en fonction de l'épaisseur de la couche organique sur un assemblage CV/poly(éthylènediamine) ou poly(phénylènediamine)/AuNPs pour des AuNPs de 27,5 nm de diamètre. Adapté de la bibliographie⁵⁸.

où le transfert électronique est indépendant de l'épaisseur de la couche. Cependant, une étude complète devrait être menée pour pouvoir confirmer cette hypothèse et déterminer l'épaisseur limite délimitant les deux régimes pour l'interface CV/NBD/AuNPs.

• CV/SH/AuNPs (Figures 2.14c et 2.15c ; Tableau 2.3)

	ΔE_p (mV)		$ i_{\text{pic,ox}} ; i_{\text{pic,red}} $ (μA)	
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$
CV	104	79	62 ; 61	59 ; 60
CV/SH	/	111	/	30 ; 34
CV/SH/AuNPs	100	85	63 ; 63	72 ; 73

TABLEAU 2.3 – Valeurs des ΔE_p et des i_{pic} des sondes redox durant les différentes étapes de fonctionnalisation des interfaces CV/SH/AuNPs.

Pour CV seul (courbes en traits pleins) et CV/SH (courbes en tirets), les mêmes observations que celles explicitées pour CV et CV/NBD peuvent être faites pour les deux sondes³². En revanche, sur CV/SH/AuNPs, autant $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ montre le même comportement que pour CV/NBD/AuNPs, autant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ adopte un comportement différent. Le transfert électronique est totalement restauré mais les intensités de pics n'augmentent pas par rapport à CV seul. Ce résultat indique que la surface active approchable par la sonde

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sur CV/SH/AuNPs n'est proportionnellement pas aussi importante que sur CV/NBD/AuNPs. La surface des AuNPs est donc moins accessible lorsqu'elles sont déposées sur la couche organique SH. De plus, selon la théorie HSAB⁶⁵ (Hard and Soft Acids and Bases theory - Théorie des acides et des bases durs et mous), l'interaction Au-SH est plus forte que Au-NO₂. En combinant ces deux données, il est possible d'imaginer que les AuNPs pénètrent dans la couche organique SH, comme cela a pu déjà être reporté dans la bibliographie⁶⁶. Ce phénomène expliquerait que la surface active disponible soit plus faible que sur la couche NBD, couche sur laquelle les AuNPs ne feraient que se déposer, sans y pénétrer. Un schéma explicatif de ces hypothèses d'agencement des AuNPs est disponible sur la Figure 2.18. Cependant, ces hypothèses demandent des études complémentaires, qui n'ont pas pu être réalisées faute de temps, pour être validées.

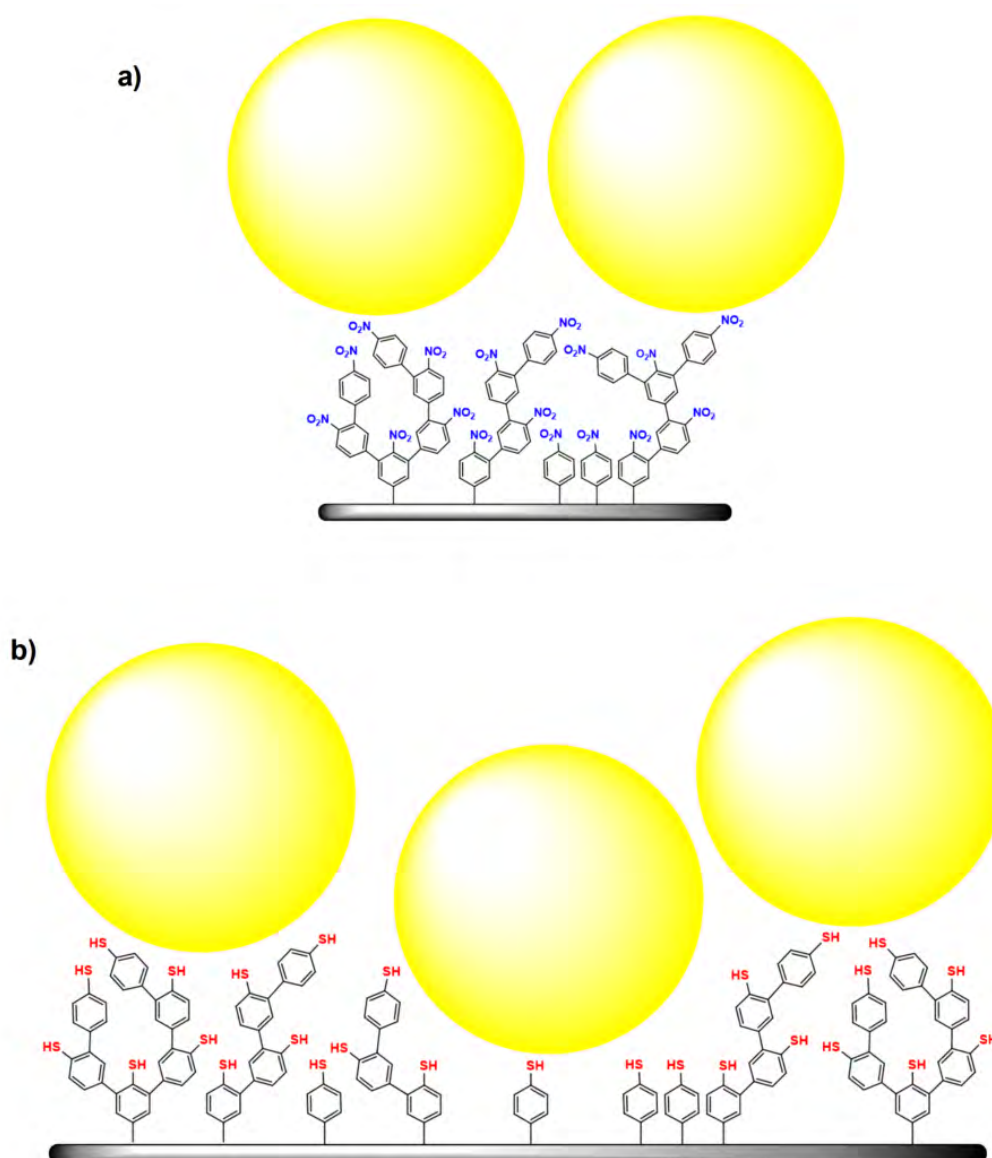


FIGURE 2.18 – Schéma de l'arrangement des AuNPs sur (a) la couche organique NBD et (b) la couche organique SH. Dans un souci de clarté, les schémas ne sont pas l'échelle. Les AuNPs font 15 nm de diamètre (voir Section 2.3) et les couches organiques environ 4 nm d'épaisseur (voir Section 4.2.1).

L'utilisation de sondes redox a donc permis de suivre la fonctionnalisation du carbone vitreux par les couches organiques NBD et SH tout en donnant accès à d'importants renseignements quant aux comportements électrochimiques des interfaces ainsi que sur leurs morphologies. En résumé, il apparaît tout d'abord que les couches greffées ne présentent pas de trous d'épingles au vu de leurs propriétés bloquantes vis-à-vis de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. De plus, la restauration du signal de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ après dépôt des AuNPs laisse à penser que le transfert électronique de cette sonde n'est pas dépendant de l'épaisseur des couches organiques et que le potentiel appliqué à l'électrode est donc localisé sur les AuNPs. Cette propriété est très intéressante puisqu'elle indique qu'il n'y a pas de perte d'énergie électrique due à la présence de la couche organique. Enfin, les signaux de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sur CV/NBD/AuNPs et CV/SH/AuNPs indiquent que l'accès aux AuNPs semble plus facile sur CV/NBD/AuNPs du fait des interactions Au-SH plus fortes que Au- NO_2 . La pénétration des AuNPs dans la couche organique SH pourrait expliquer ce comportement.

4.2 Caractéristiques physiques finales

4.2.1 AFM Atomic Force Microscopy - Microscopie à force atomique

La microscopie AFM permet l'observation de la topographie d'une surface grâce aux interactions entre les atomes de la pointe du microscope et ceux de l'échantillon. Cette technique est très utilisée pour la caractérisation de surfaces et permet d'observer la morphologie d'assemblages invisibles en MEB.

Dans le cadre de cette étude, l'AFM utilisé est un Brucker Bioscope Catalyst en mode PeakForce-Tapping™ à l'air, et la pointe est une SCANASYST-AIR (constante de raideur de $0,4 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$) pour une fréquence de scan de 0,2 à 0,8 Hz.

Pour caractériser les images obtenues, le paramètre de rugosité de la surface est déterminé par le logiciel du microscope. Cette donnée peut être calculée de différentes manières, il est ici choisi d'en utiliser trois, R_a , R_q et R_z , qui sont parmi les plus utilisées (Figure 2.19).

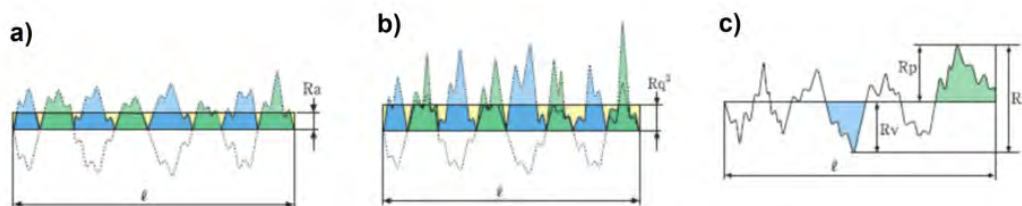


FIGURE 2.19 – Différentes rugosités correspondant à différentes techniques de calcul : (a) R_a , (b) R_q et (c) R_z .

R_a est défini comme l'écart moyen de rugosité, qui est la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées d'une longueur donnée. Elle se calcule selon l'équation :

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (2.5)$$

Où l représente la longueur sur laquelle se fait le calcul et $Z(x)$ les ordonnées des points sur cette longueur.

R_q est l'écart quadratique calculé comme la moyenne quadratique de toutes les ordonnées d'une longueur donnée. Elle se calcule selon l'équation :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad (2.6)$$

Enfin R_z représente la hauteur de profil, qui est la moyenne arithmétique de la somme des hauteurs de saillies maximales et des profondeurs de creux maximales sur i longueurs données. Elle se calcule selon l'équation :

$$R_z = \frac{1}{i} \left(\sum |R_{pi}| + |R_{vi}| \right) \quad (2.7)$$

Où R_{pi} et R_{vi} représentent respectivement les ordonnées des saillies et des creux.

Ces trois paramètres de rugosité ne donnent donc pas les mêmes informations. R_a et R_q vont plutôt renseigner quant à la moyenne des ordonnées alors que R_z va donner des informations sur l'amplitude des ordonnées mesurées.

La Figure 2.20 montre des images AFM prises sur une électrode en CV seul. Les stries de polissage sont clairement visibles au niveau des zones les plus sombres. La surface semble composée de grains, ceux de grande hauteur étant probablement des poussières ou des polluants. La rugosité du matériau est d'environ 3 nm en fonction de la technique de calcul (Tableau 2.4) ce qui indique une relative homogénéité. La présence des stries de polissage influence surtout la valeur de R_z qui est, de fait, plus importante que les deux autres.

La Figure 2.21 montre les images AFM obtenues sur une électrode CV/NBD (greffage de la couche organique par électrolyse à potentiel contrôlé selon les paramètres déterminés à la Section 3.2) . Les rayures de polissage sont moins visibles et le nombre ainsi que la taille des grains semblent avoir augmenté. Cette structure globulaire est connue pour ce type de couche organique et a déjà été observée⁶⁷. Elle est due au mécanisme de nucléation-croissance de la couche : lors du greffage, des molécules de NBD vont en premier lieu se lier à la surface carbonée et avoir un rôle comparable à des nuclei. Les molécules de NBD suivantes attaquent donc préférentiellement ces nuclei lors de la formation de multicouches, et créent des îlots qui produisent cette structure sous forme de clusters⁶⁸.

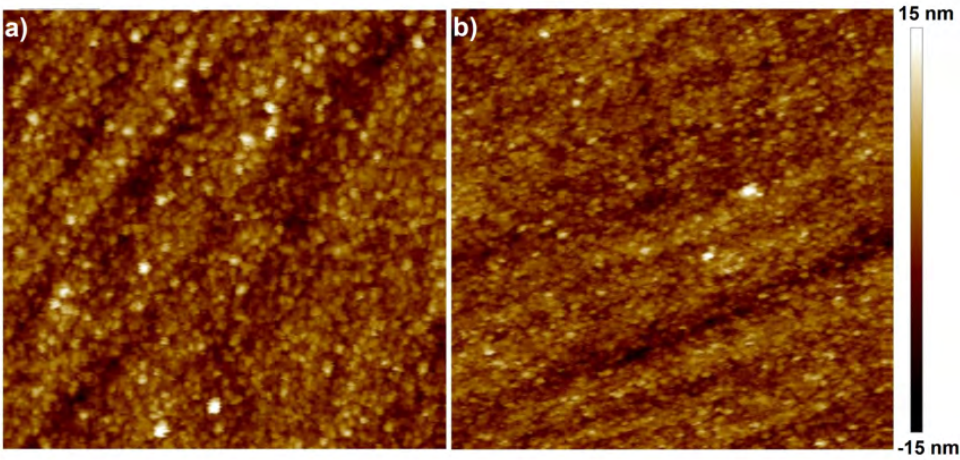


FIGURE 2.20 – Images AFM de la hauteur de CV seul ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$).

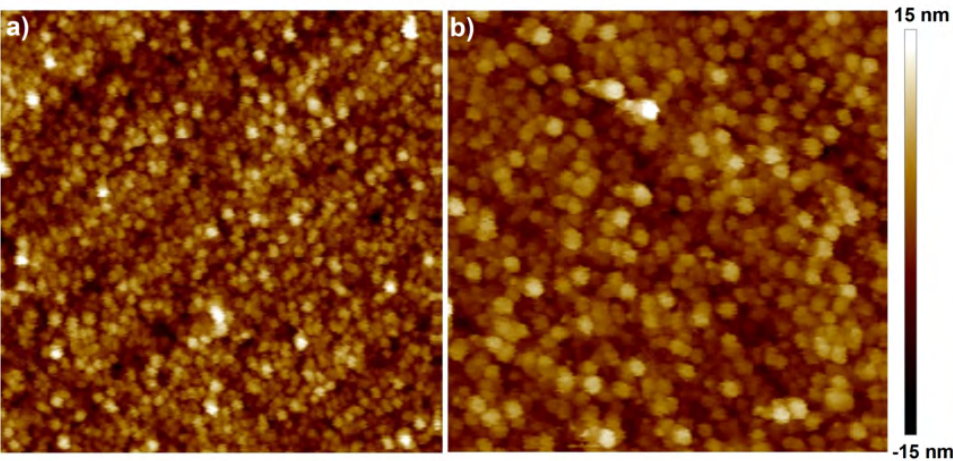


FIGURE 2.21 – Images AFM de la hauteur de CV/NBD ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$).

<i>nm</i>	CV	CV/NBD
R_a	$2,2 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$
R_q	$2,8 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$
R_z	$3,4 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,8$

TABEAU 2.4 – Rugosités des surfaces CV et CV/NBD obtenues par AFM.

Ces images obtenues pour CV et CV/NBD ne sont pas sans rappeler celles rapportées par Haccoun *et al.*⁶⁹ pour une électrode d’or fonctionnalisée par une couche NBD greffée par voltammétrie cyclique (Figure 2.22).

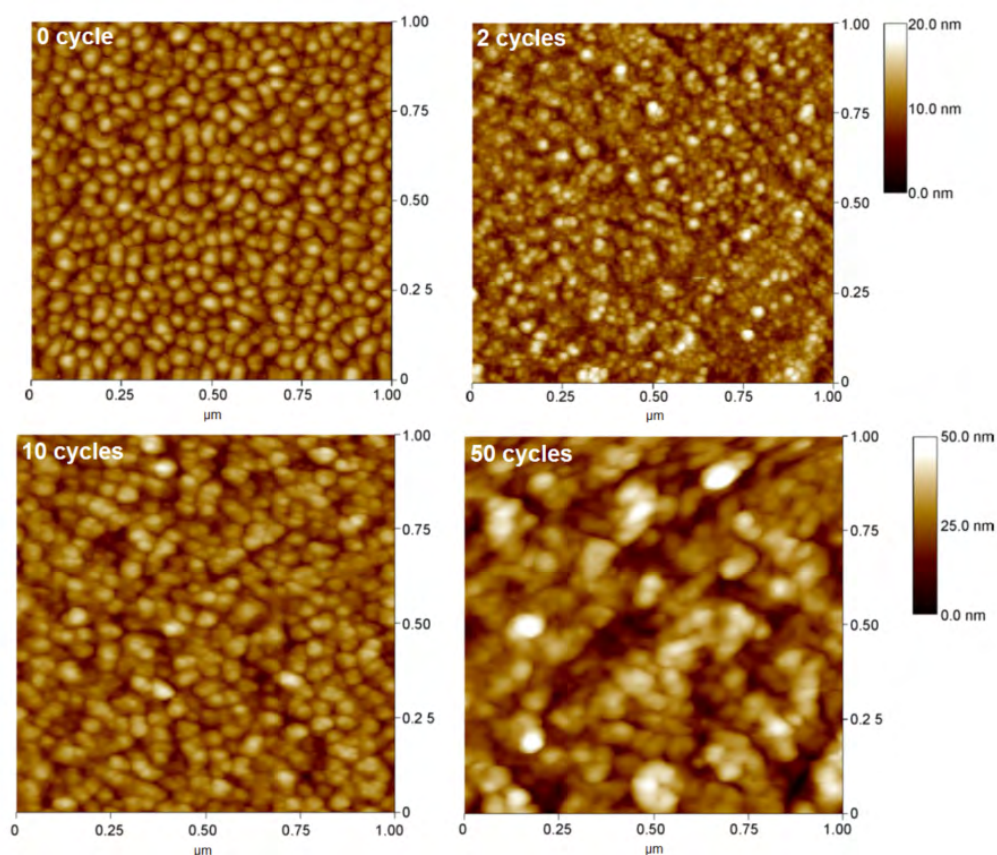


FIGURE 2.22 – Images AFM obtenues par Haccoun et al. pour une électrode d'or fonctionnalisée par une couche NBD greffée par voltammétrie cyclique ; le nombre de cycles de voltammétrie est précisé dans chaque image. Adapté de la bibliographie⁶⁹.

Les valeurs de rugosité obtenues pour CV/NBD sont légèrement plus élevées que pour CV seul, mais restent dans le même ordre de grandeur. Cependant, les valeurs de R_a , R_q et R_z sont moins uniformes sur CV/NBD, ce qui montre que le dépôt de NBD est moins homogène que le substrat en CV, phénomène expliqué par la présence des structures globulaires.

Si l'on se réfère seulement aux résultats AFM de hauteur et de rugosité, il est difficile de pouvoir attester de la présence de la couche organique sur la surface. En effet, selon des études de la bibliographie sur des couches similaires, l'épaisseur de NBD devrait être d'environ 5 nm (voir Tableau 2.6) ; le substrat ayant une rugosité de valeur semblable, il n'est pas possible de distinguer le CV de la couche NBD et la mesure de l'épaisseur de la couche organique n'est pas faisable. Pour pouvoir prouver la présence de la couche organique il est alors plus intéressant de s'intéresser aux valeurs des forces d'adhésion mesurées par le microscope pour les surfaces étudiées. Le CV est un matériau dur et relativement lisse, il a

donc une force d'adhésion relativement faible comme l'atteste la Figure 2.23a. Au contraire, le NBD est constitué de matériel organique enchevêtré qui peut plus facilement "coller" à la pointe, ce qui est confirmé par la Figure 2.23b. Trois forces d'adhésion moyennes sont déterminées grâce au logiciel constructeur, correspondant à la moyenne arithmétique de la distribution de la force sur la surface d'électrode (F_a), la moyenne quadratique de la distribution de la force sur la surface d'électrode (F_q) et l'amplitude de la distribution de la force sur la surface d'électrode (F_z)^a. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2.5. Pour le CV seul on obtient une force moyenne aux alentours de 0,15 V qui passe à 0,4 V pour CV/NBD. La nette différence de valeur entre les deux interfaces suffit à certifier la présence de NBD sur CV/NBD. Afin de confirmer ce résultat, une électrode CV/NBD a été rayée mécaniquement à l'aide d'une pince et observée par AFM ; le cliché de la surface obtenue (en terme de force d'adhésion) est donné sur la Figure 2.23c. L'échelle de couleurs ainsi que les valeurs de forces d'adhésion obtenues pour les deux zones de l'image (Tableau 2.5) confirment que la rayure a permis d'enlever la couche organique. Les valeurs importantes de R_z pour ces zones peuvent s'expliquer par la présence de poussières ou de polluants qui viendraient fausser la mesure de l'amplitude. En effet, l'image est prise à plus grande échelle donc le nombre d'objets scannés est plus important et leur nature pas forcément aussi bien contrôlée.

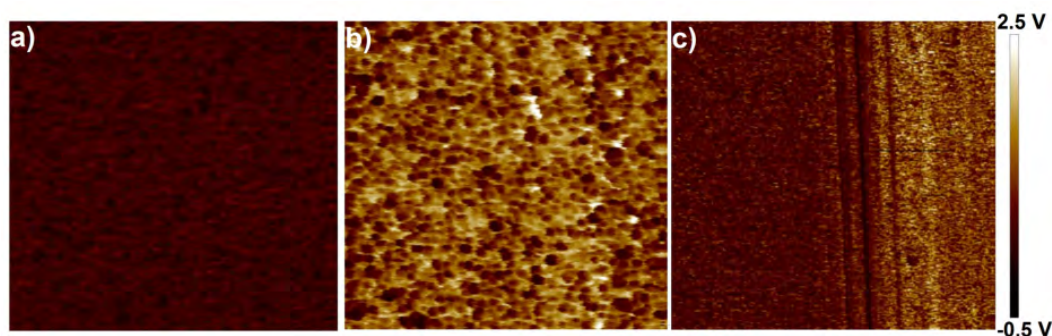


FIGURE 2.23 – Images AFM de la force d'adhésion de : (a) CV seul ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$), (b) CV/NBD ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) et (c) Rayure mécanique sur une électrode CV/NBD ($6,3\ \mu\text{m} \times 6,3\ \mu\text{m}$).

a. Les équations utilisées pour ces calculs sont similaires à celles utilisées pour les calculs de R_a , R_q et R_z (équations 2.5, 2.6 et 2.7) à la différence que le terme $Z(x)$ est remplacé par $F(x)$ (F étant la force d'adhésion à la coordonnée x) et les termes Z_{pi} et Z_{vi} remplacés par les termes F_{pi} et F_{vi} correspondants aux forces d'adhésion maximales et minimales sur chaque longueur i .

V	CV	CV/NBD	Dans la rayure	A l'extérieur de la rayure
F _a	0,092	0,305	0,150	0,310
F _q	0,115	0,376	0,189	0,384
F _z	0,241	0,559	0,553	0,739

TABEAU 2.5 – Forces d'adhésion moyennes des surfaces CV et CV/NBD obtenues par AFM et comparaison avec les modules d'adhésion mesurés après rayure de la surface.

Le Tableau 2.6 recense les épaisseurs de couches NBD déterminées par AFM scratch dans trois études de la bibliographie. Cette technique consiste à rayer l'interface étudiée avec la pointe AFM puis de mesurer le profil topographique de cette rayure. Il apparaît que malgré des substrats différents et des conditions de greffage différentes, la couche NBD présente une épaisseur aux alentours de 4 nm. Cette valeur est similaire à la rugosité du CV seul (3 nm); il n'est donc pas possible de mesurer par AFM l'épaisseur de la couche sur CV. D'ailleurs, dans ces études les auteurs utilisent des matériaux présentant une faible rugosité (HOPG et PPF) pour pouvoir mesurer de manière significative l'épaisseur de NBD. Cependant, même s'il n'a pas été possible de quantifier pour le système étudié ici l'épaisseur de la couche, il paraît raisonnable d'affirmer que cette valeur doit être comparable à celles obtenues dans la bibliographie, c'est-à-dire proche de 4 nm.

Substrat	[NBD] (mmol·l ⁻¹)	Electrolyte (mol·l ⁻¹)	Greffage	Mesure de l'épaisseur	Épaisseur (nm)
HOPG ⁶⁸	1	HClO ₄	VC, 2 cycles	AFM scratch	3,6
PPF ⁷⁰	1	ACN	Electrolyse, 3600 s	AFM scratch	5-6
PPF ⁶²	0,61	H ₂ SO ₄	Electrolyse, 300 s	AFM scratch	2-4

TABEAU 2.6 – Épaisseurs d'une couche NBD greffée sur différents substrats et sous différentes conditions. PPF : Pyrolyzed photoresist film - Film pyrolysé photorésistant, VC : voltammétrie cyclique.

L'interface CV/SH n'a pas pu être caractérisée par AFM par manque de temps, mais tout laisse à croire qu'elle adopte un comportement similaire à celui de CV/NBD. De plus, il est supposé que l'épaisseur de la couche SH doit être équivalente à celle de NBD, la quantification par AFM étant dans ce cas-là aussi impossible; à noter qu'aucune valeur d'épaisseur de couche SH n'a été, à notre connaissance, recensée dans la bibliographie.

L'AFM a ainsi permis de confirmer par une méthode physique et visuelle la présence de la couche organique sur les électrodes en CV après greffage électrochimique. Bien que cette

technique soit souvent utilisée pour la détermination de l'épaisseur de couches organiques, elle n'est ici pas adaptée pour ce système, la rugosité du substrat et l'épaisseur de la couche étant du même ordre de grandeur.

4.2.2 MEB Microscopie Électronique à Balayage

La caractérisation des interfaces finales est également menée par MEB afin de pouvoir observer l'assemblage des AuNPs sur les électrodes CV ou CV/diaz après modification des électrodes par le protocole donné dans la Section 3.3. La Figure 2.24 montre trois clichés MEB à faible zoom des dépôts sur les trois interfaces. On distingue très bien sur les trois photographies des cristaux en forme de croix, dendrimères ou pyramide à base carrée sur toute la surface de l'électrode. Ces objets ont des tailles importantes à l'échelle de l'électrode, entre 20 et 500 μm .

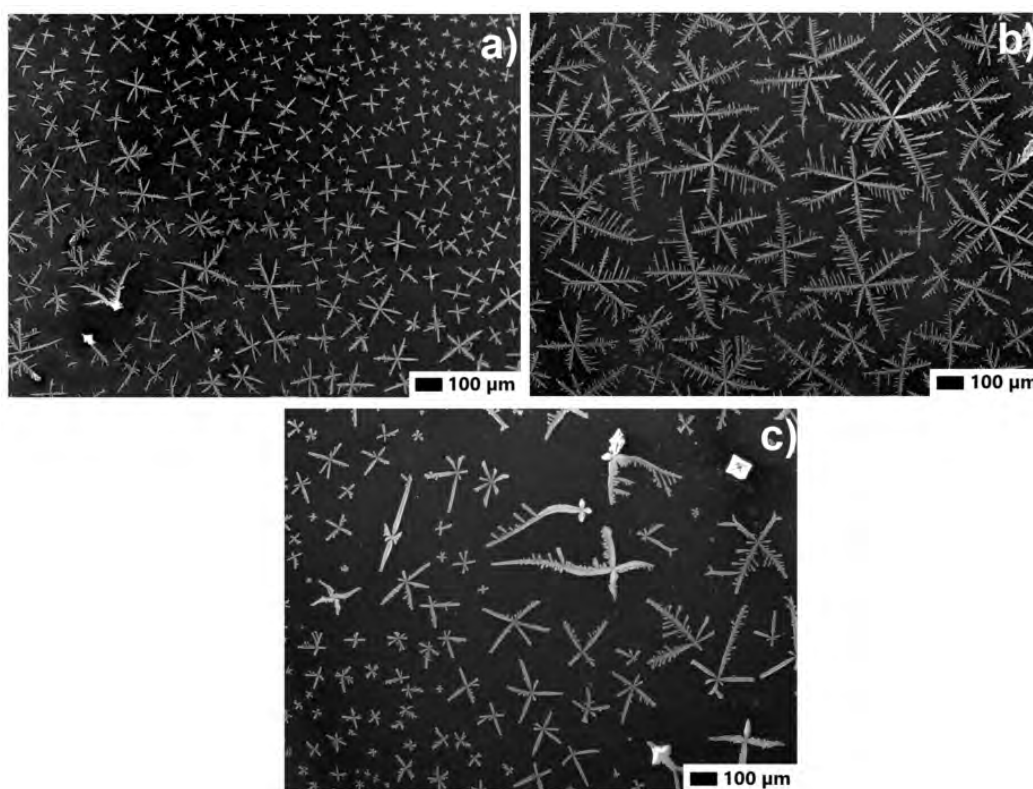


FIGURE 2.24 – Photographies MEB d'électrodes (a) CV/AuNPs, (b) CV/NBD/AuNPs et (c) CV/SH/AuNPs à faible zoom ; vue d'ensemble des dépôts.

La Figure 2.25a montre un cliché d'une électrode CV/AuNPs à un zoom plus important et les Figures 2.25b et 2.25c les spectres EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy - Analyse Dispersive en Energie) associés pour le chlore et le sodium respectivement. Il apparaît que les cristaux observés sont composés de NaCl. En effet Na^+ et Cl^- sont des

sous-produits de la réaction de synthèse des AuNPs via la méthode de Turkevich. Lors du dépôt par drop casting des AuNPs sur les électrodes, le NaCl a le temps de cristalliser durant l'évaporation du solvant, ce qui conduit à la formation de ces grands assemblages de différentes géométries. Il est possible de faire l'hypothèse que la configuration que prennent les cristaux dépend fortement des flux de transport des NPs (recirculation de Marangoni) et des flux d'évaporation inhérents à cette méthode de dépôt. Un autre phénomène est observable sur la Figure 2.26d où un trou est présent sur le cliché d'une électrode CV/SH/AuNPs ; ce défaut est caractéristique de la formation d'une peau de sel NaCl à la surface du dépôt, peau qui peut parfois se craqueler ou se trouser^{71,72}. En ce qui concerne les AuNPs, le spectre EDX de l'or sur la Figure 2.25d montre que l'or se dépose sur les cristaux de sel (voir également la Figure 2.26c) mais forme aussi parfois des structures semblables à des chapelets. Le spectre EDX montre aussi la présence d'or sur le reste de la surface de l'électrode de manière plus homogène, caractérisée par des nappes de NPs que l'on peut apercevoir sur les Figures 2.26a et 2.26b. La répartition des AuNPs est donc très diverse et met en évidence le côté aléatoire du dépôt par drop casting, la quantité d'AuNPs formant des chapelets ou se déposant sur les cristaux ne pouvant pas être contrôlée.

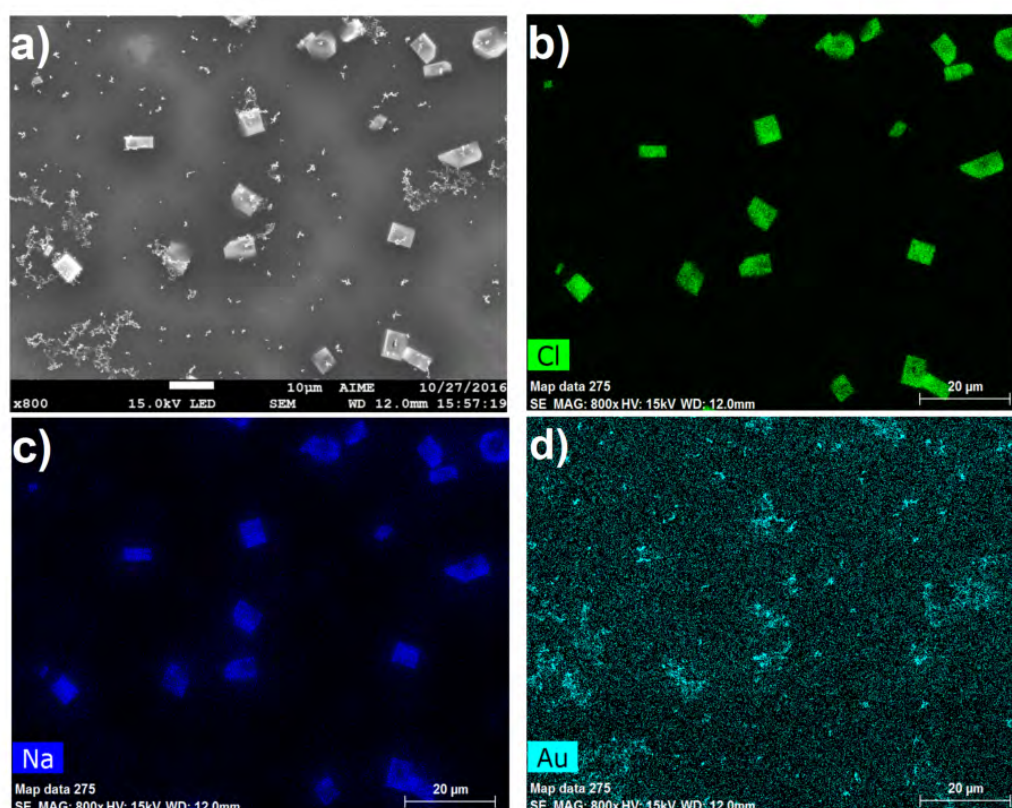


FIGURE 2.25 – (a) Photographie MEB d'une électrode CV/AuNPs et les cartes EDX correspondantes pour (b) le chlore, (c) le sodium et (d) l'or.

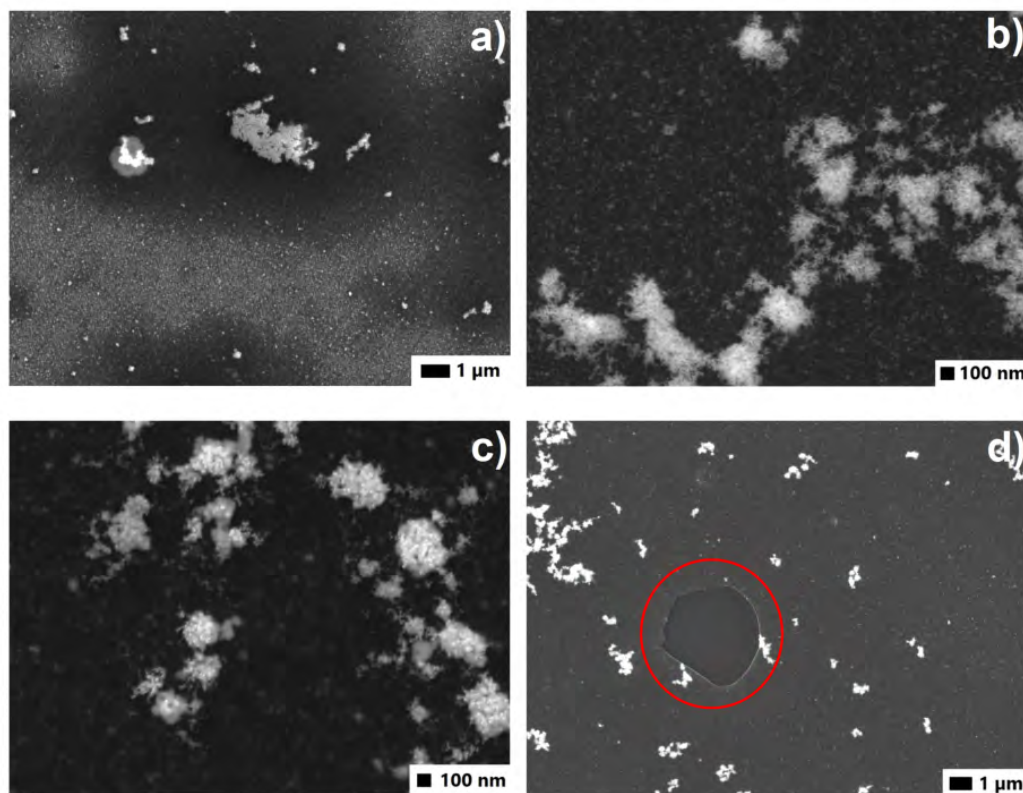


FIGURE 2.26 – Photographies MEB d'électrodes (a), (b), (c) CV/AuNPs et (d) CV/SH/AuNPs; vue rapprochée des dépôts et observation de la peau de sel sur une électrode (cercle rouge).

La diversité structurale des dépôts les rend difficiles à caractériser, mais des calculs de densités d'AuNPs ont tout de même pu être réalisés sur les régions où les AuNPs forment des nappes homogènes. Un zoom sur ces parties du dépôt pour les trois interfaces est présenté sur la Figure 2.27. La prise de cliché MEB est compliquée par la présence de NaCl sur toute la surface des électrodes, rendant la mise au point difficile à faire et les photographies floues. Pour prendre en compte cette caractéristique, les calculs sont réalisés sur plusieurs photographies et les valeurs les plus aberrantes sont éliminées. Chaque cliché est d'abord traité par le logiciel ImageJ pour obtenir une image binaire (le fond en blanc, les AuNPs en noir) puis un programme MATLAB développé au laboratoire²¹ permet d'obtenir pour chaque photographie le diamètre moyen et la densité surfacique des AuNPs. Les résultats de ces calculs sont résumés dans le Tableau 2.7.

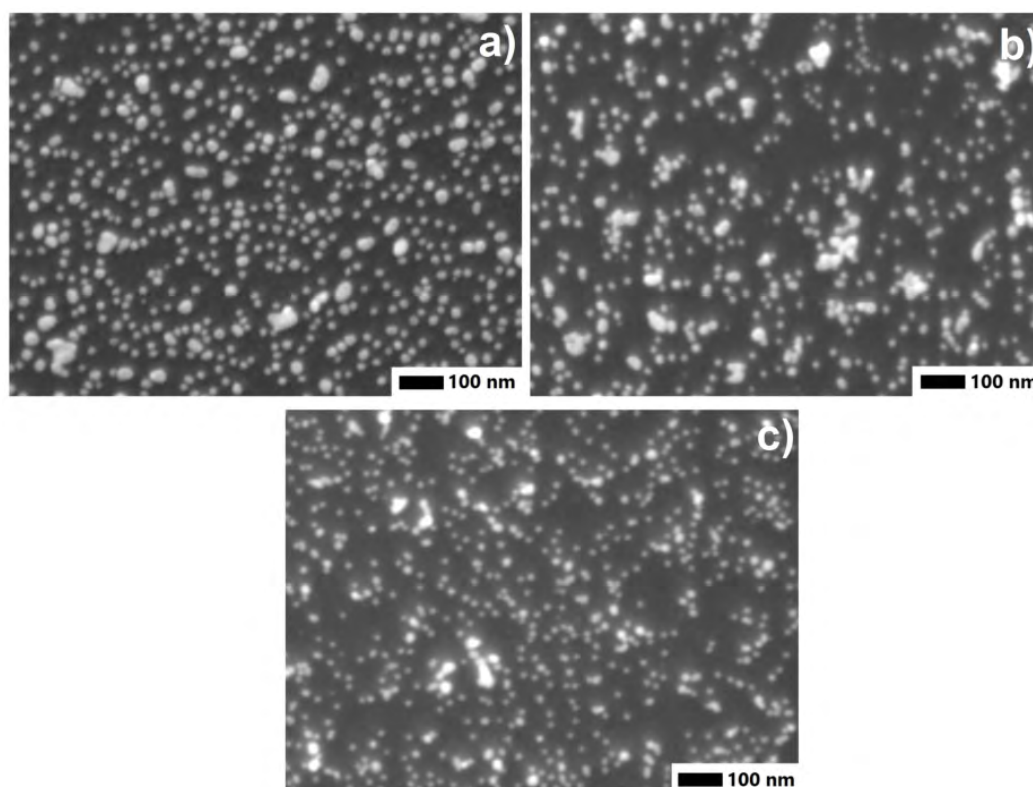


FIGURE 2.27 – Photographies MEB d’électrodes (a) CV/AuNPs, (b) CV/NBD/AuNPs et (c) CV/SH/AuNPs à grand zoom ; vue rapprochée des dépôts.

Interface	Diamètre moyen (nm)	Densité moyenne (particules. μm^{-2})
CV/AuNPs	19 ± 1	420 ± 27
CV/NBD/AuNPs	18 ± 1	235 ± 20
CV/SH/AuNPs	18 ± 1	361 ± 21

TABLEAU 2.7 – Caractérisations physiques du dépôt d’AuNPs sur les électrodes CV ou CV/diaz.

Il apparaît que la présence ou non d’une couche organique entre le substrat en carbone et les AuNPs n’a pas d’influence sur le diamètre de ces dernières. Cela s’explique par le fait que la méthode de dépôt utilisée n’implique pas d’échanges d’énergie importants entre les NPs et le substrat CV ou CV/diaz. Autrement dit, les particules sont posées sur le substrat, mais aucune énergie n’est apportée au système, comme cela pourrait être le cas lors d’un dépôt *in situ* ou électrophorétique par exemple. Or les AuNPs sont des assemblages suffisamment robustes pour ne pas se déformer sans apport d’énergie suffisant. Les interactions entre les AuNPs et le CV ou CV/diaz étant majoritairement électrostatiques ou de

type adsorption, les NPs n'ont pas de raison de changer de forme et/ou de géométrie durant le séchage.

Le diamètre moyen des AuNPs calculé à partir des clichés MEB est d'environ 20 nm, ce qui reste en accord avec les résultats obtenus par MET. La valeur légèrement plus importante obtenue par MEB est attribuée à la mauvaise mise au point du microscope qui conduit à l'obtention de clichés flous, rendant ainsi plus difficile une analyse précise de l'image. Une autre information est que les interfaces CV/AuNPs présentent une plus grande densité de particules que les CV/diaz/AuNPs. Cette différence pourrait s'expliquer par la difficulté d'approche des AuNPs, dont la charge de surface est globalement négative (voir mesures du potentiel ζ), face aux couches organiques présentant d'importantes densités électroniques dues aux noyaux aromatiques. En ce qui concerne les électrodes CV/diaz, les interfaces CV/SH sont recouvertes par plus de NPs que les CV/NBD. Au regard de la théorie HSAB, l'azote est une base de Lewis plus dure que le soufre car la densité électronique de ce dernier est plus délocalisée. L'Au(0) étant considéré comme une acide mou, il aura alors plus de facilités à réagir et à se lier au soufre plutôt qu'à l'azote. Cette tendance est confirmée par le calcul des énergies de liaison : $154,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁷³ pour la liaison Au-S et $8,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁷⁴ pour la liaison Au-N. Cette hypothèse est cohérente avec les voltammogrammes obtenus précédemment sur ce type d'interface avec des sondes redox qui montrent que les AuNPs se déposent de manière différente sur les couches organiques du fait des interactions Au-S et Au-N. Ces résultats sont également en accord avec ceux obtenus dans la bibliographie où, malgré des différences de techniques quant au dépôt des AuNPs, les densités de particules sur CV et CV/SH sont supérieures à celle relevée sur une couche organique azotée^{58,75,76}.

Les couches organiques étant transparentes en MEB, il n'a pas été possible de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'AuNPs imbriquées dans la couche organique SH formulée durant le suivi de la fonctionnalisation par des sondes redox (Section 4.1) .

5 Activation et surface électroactive d'or (SEA)

5.1 Présentation

Les matériaux métalliques sont par définition des assemblages d'atomes organisés selon une configuration cristallographique pouvant présenter différentes géométries (cubique, hexagonale ou rhomboédrique). Celle-ci se définit selon des plans cristallographiques facilement définissables par les indices de Miller. Un matériau métallique est dit polycristallin s'il présente à sa surface plusieurs plans cristallographiques. Cela signifie qu'à sa surface les atomes métalliques sont arrangés selon plusieurs géométries qui possèdent chacune leurs propres orientations spatiales et niveaux d'énergie. Différents plans cristallographiques vont

donc avoir différentes réactivités vis-à-vis des réactions pouvant avoir lieu à la surface du matériau. Cela implique une certaine hétérogénéité de la réponse, notamment électrochimique, d'un matériau. L'utilité principale de l'activation est donc de réorganiser les plans cristallographiques des atomes de surface afin d'homogénéiser la réactivité du matériau. De plus, l'activation est également utilisée pour nettoyer la surface des métaux d'éventuels polluants qui auraient pu s'adsorber⁷⁷. De manière globale, l'activation a donc pour but d'homogénéiser la surface du matériau pour obtenir une interface propre et reproductible au fil des utilisations. Cette activation peut se faire de manière thermique⁷⁸, chimique⁷⁹ ou électrochimique.

Un autre paramètre important à déterminer est la surface électroactive (SEA) de l'électrode modifiée car elle est le siège des réactions d'intérêt. En effet, lorsqu'une électrode solide est utilisée, qu'elle soit massive ou sous forme d'assemblages nanométriques, la SEA n'est pas assimilable à la surface géométrique du fait de la rugosité ou de l'effet de taille du matériau. Le ratio entre ces deux surfaces peut parfois atteindre 1000 en fonction des électrode utilisées⁸⁰. Il existe plusieurs façons d'obtenir la valeur de la SEA⁸¹ et à ce propos Łukaszewski *et al.* ont récemment écrit une revue⁸². Toutes sont entachées d'erreurs de calcul plus ou moins importantes, plusieurs études ayant montré que des valeurs des SEA différentes pouvaient être obtenues sur une même interface mais en utilisant différentes techniques de calcul^{83,84}.

Lors de cette présente étude, il est d'abord proposé d'activer les AuNPs par voltammétrie cyclique en milieu acide. Cette méthode est largement utilisée et permet, par simple intégration de pic, d'accéder à la valeur de la SEA. Au vu des résultats obtenus, une seconde technique d'activation par Underpotential Deposition (Dépôt sous potentiel - UPD) du plomb est proposée.

5.2 Voltammétrie cyclique en milieu acide

5.2.1 Électroxydation de l'or

Lors du processus d'activation par voltammétrie, l'électrode subit plusieurs balayages de potentiel dans un électrolyte donné (NaOH ⁸⁵, H_2SO_4 ⁸⁶, HClO_4 ⁸⁷, HNO_3 ⁸⁸, tampon phosphate⁷⁷) d'abord via un balayage anodique qui permet de former des couches d'oxydes à la surface du matériau, puis par un balayage cathodique qui permet de les réduire. Ces cycles sont généralement répétés jusqu'à ce que les voltammogrammes associés n'évoluent plus d'un cycle à un autre.

Sur l'or, la formation électrochimique des oxydes est complexe et n'est encore aujourd'hui pas entièrement résolue. Cette partie du manuscrit aura comme objectif de mettre en lumière les différentes hypothèses proposées concernant l'électroxydation de l'or.

L'activation de l'or peut se faire en milieu acide (H_2SO_4 , HClO_4), ce qui reste la voie la plus fréquente, ou en milieu basique (NaOH). Selon le diagramme de Pourbaix (Figure 2.28) dans le domaine des bas pH, l'or s'oxyde au degré d'oxydation +III selon la réaction :



A $\text{pH} = 0$, cette oxydation a lieu à 1,187 V/ESH (électrode standard à hydrogène) lorsque l'oxyde est sous forme hydratée ($\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Au}(\text{OH})_3$) et à 1,271 V/ESH s'il est anhydre.

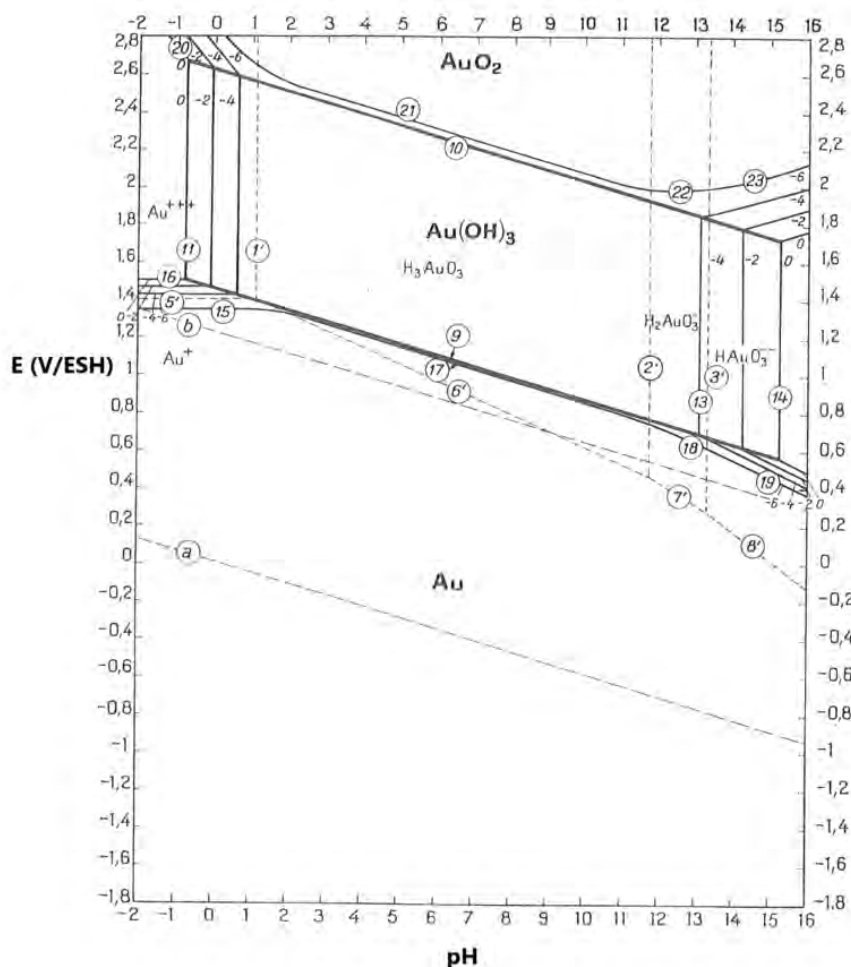


FIGURE 2.28 – Diagramme de Pourbaix de l'or en solution aqueuse à 25 °C.

Cependant le processus d'oxydation de l'or n'est pas si trivial, comme le montrent les voltammogrammes cycliques de la Figure 2.29. Ici sont représentés des voltammogrammes typiques obtenus dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ avec une électrode CV/AuNPs préparée dans le cadre de ces travaux de thèse (cf. protocole de fonctionnalisation explicité dans la Section

3.3) mais dont les allures sont similaires et comparables à celles obtenues avec une électrode massive d'or. Sur la Figure 2.29a, plusieurs pics ou paliers apparaissent au balayage aller entre 1,1 et 1,4 V alors qu'au balayage retour seul un pic et un épaulement entre 0,6 et 1,1 V sont visibles. Sur la Figure 2.29b les mêmes caractéristiques sont présentes en réduction, alors qu'en oxydation seuls deux pics à 1,05 et 1,35 V sont observés. Sur ce même voltammogramme apparaît également ce qui semble être un système réversible entre 0,3 et 0,5 V. Ces deux voltammogrammes sont typiques des courbes d'activation obtenues pour des électrodes CV/AuNPs et mettent en lumière les différents phénomènes ayant lieu durant l'électroxydation de l'or.

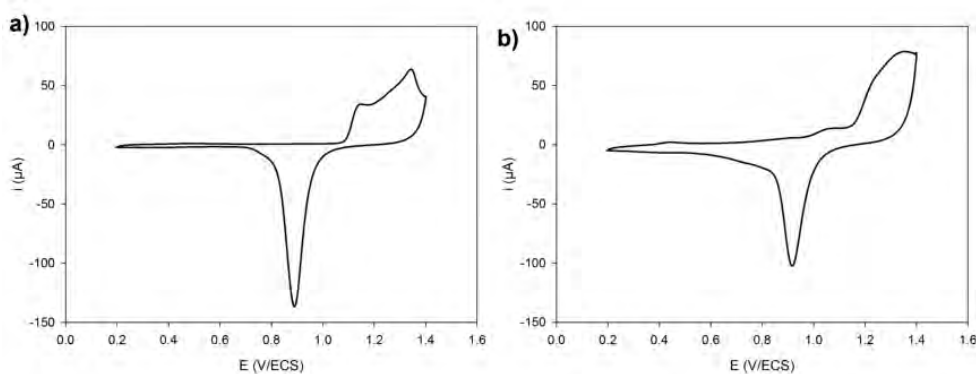


FIGURE 2.29 – Électroxydation de l'or : (a) et (b) voltammogrammes cycliques ($v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) typiques obtenus sur deux électrodes CV/AuNPs indépendantes dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Nombre d'équipes de recherche se sont penchées sur la question de la résolution des mécanismes mis en jeu durant l'électroxydation de l'or. Dans un premier temps, l'un des points sur lequel la plupart des études semblent s'accorder est la création de deux types d'oxydes à la surface de l'or, une couche dite α et une couche dite β . La nature de ces couches et leurs caractéristiques ne sont en revanche pas entièrement élucidées ; le Tableau 2.8 résume les assertions à ce sujet provenant de quelques articles issus de la bibliographie. Il semble être accepté que la couche α présente une épaisseur limitée alors que la couche β peut grandir de manière continue. Cependant la nature des oxydes d'or créés dépendant fortement du pH, de la nature des anions de l'électrolyte et de la vitesse de balayage, il n'est pas surprenant de constater des dissonances entre les différentes équipes de recherche sur la composition exacte de ces oxydes.

Référence	Tremiliosi-Fihlo <i>et al.</i> ⁸⁹	Burke <i>et al.</i> ⁸⁵	Xia <i>et al.</i> ⁹⁰	Sirohi <i>et al.</i> ⁹¹
Electrolyte	H ₂ SO ₄ 0,5 mol.l ⁻¹ KOH 0,5 mol.l ⁻¹	H ₂ SO ₄ 1 mol.l ⁻¹ NaOH 1 mol.l ⁻¹	H ₂ SO ₄ 0,1 mol.l ⁻¹	H ₂ SO ₄ 0,5 mol.l ⁻¹
Vitesse de balayage (mV.s ⁻¹)	50	50	50	/
Couche α	AuO ou Au(OH) ₂ Dépôt ou chemisorption d'OH provenant de l'eau (milieu acide) ou de l'électrolyte (milieu basique) 3 monocouches maximum en milieu acide, 1 monocouche en milieu basique	/	Mélange AuO - Au ₂ O ₃ La proportion en Au ₂ O ₃ augmente pendant le balayage vers les potentiels anodiques 3 monocouches maximum	AuO Couche d'oxyde chimisorbée Monocouche
Couche β	Au ₂ O ₃ ou Au(OH) ₃ Pas de limite d'épaisseur	Oxydes d'Au(III) hydratés	(E) Au ₂ O ₃ · H ₂ O puis Au ₂ O ₃ · 3 H ₂ O en épaississant (V) Au ₂ O ₃ · 6 H ₂ O puis Au ₂ O ₃ · 4 H ₂ O en épaississant Couche hydratée	Au ₂ O ₃ Epaisseur supérieure à une monocouche

TABEAU 2.8 – Nature et caractéristiques des couches d'oxydes d'or α et β dans plusieurs publications de la bibliographie. (E) = électrolyse à potentiel fixe, (V) = voltamétrie cyclique.

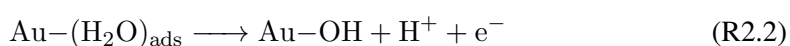
Certaines équipes sont allées plus loin dans la compréhension de ces phénomènes d'oxydation.

Tout d'abord, il est à rappeler que les anions issus de l'électrolyte s'adsorbent sur la surface de l'électrode, ce qui influe de manière non négligeable sur les processus d'oxydation du matériau⁸⁷. Selon leur nature, cette adsorption est plus ou moins forte et irréversible : par exemple l'adsorption des ions SO_4^{2-} est irréversible et cette propriété est d'autant plus marquée que le nombre de balayages de voltammétrie cyclique augmente⁹². Pour Shackelford *et al.*⁸⁸, l'adsorption électrostatique réversible des anions hydratés durant le balayage anodique est observable via un pic d'oxydation situé dans la région du réarrangement de la double couche électronique, c'est-à-dire pour des potentiels inférieurs à 0,7 V/ECS. La désorption de ces anions lors du balayage retour se ferait à des potentiels similaires. Dans le cas des électrodes CV/AuNPs étudiées ici, ce phénomène pourrait correspondre au système supposément réversible observé entre 0,3 et 0,5 V/ECS sur la Figure 2.29b.

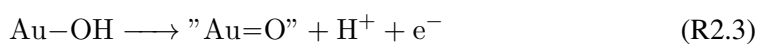
En ce qui concerne l'oxydation de l'or à proprement parler et la réduction des oxydes ainsi formés, différents mécanismes ont été proposés par les équipes de recherche.

Selon Wang *et al.*⁹³ et Bruckenstein *et al.*⁹⁴ l'électroxydation de l'or en milieu acide se ferait selon un mécanisme en trois étapes :

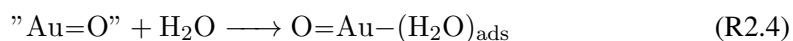
Tout d'abord, la formation d'une monocouche d'Au–OH via le dépôt d'OH et la désorption des anions chimisorbés sur la surface :



Dans un deuxième temps, une succession d'oxydations qui mènent à un mélange d'oxydes d'Au(I) et d'Au(III).



Enfin, un phénomène dit de retournement des atomes de surface : lors de l'adsorption des OH sur la surface, des dipôles métal-oxygène $\text{Au}^{\delta+} \cdot \text{OH}^{\delta-}$ se créent, entraînant une répulsion électrostatique entre dipôles qui les conduit à échanger de position afin d'équilibrer le système, comme illustré sur la Figure 2.30. Cette inversion est ensuite suivie de l'adsorption de molécules d'eau sur les dipôles inversés. Ce phénomène de retournement conduit à une augmentation de la rugosité de la surface à l'échelle atomique⁹⁵.



Juodkakis *et al.*⁹⁷ sont quant à eux parvenus à la conclusion que le procédé cathodique de réduction des oxydes d'or est réversible et se déroule selon la réaction :

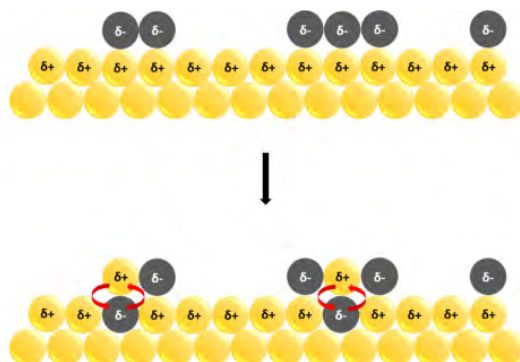


FIGURE 2.30 – Retournement des dipôles de surface. Adapté de la bibliographie⁹⁶.



Où $\text{Au} \cdot \text{H}_2\text{O}$ représente les atomes d'or comprenant de l'eau électrostatiquement adsorbée et $(\text{Au}(\text{OH})_3)_s$ la forme de surface de $\text{Au}(\text{OH})_3$.

Dans la bibliographie, deux articles proposent un mécanisme complet de l'oxydation de l'or ainsi que de la réduction des oxydes^{87,88}. Des voltammogrammes typiques obtenus lors de l'étude de Shackelford *et al.*⁸⁸ sont présentés sur la Figure 2.31. L'attribution des pics a pu être menée grâce au suivi des diverses réactions par microbalance à quartz électrochimique. L'apparition des différents pics est conditionnée par différents paramètres comme la concentration en électrolyte ou la vitesse de balayage. Ainsi, sur la Figure 2.31a n'apparaissent pas les pics OA0 et OC0, contrairement à la Figure 2.31b, cette différence étant due à des vitesses de balayage différentes. Les attributions complètes des pics dans cette étude et celle d'Angerstein-Kozłowska *et al.*⁸⁷ sont résumées dans le Tableau 2.9.

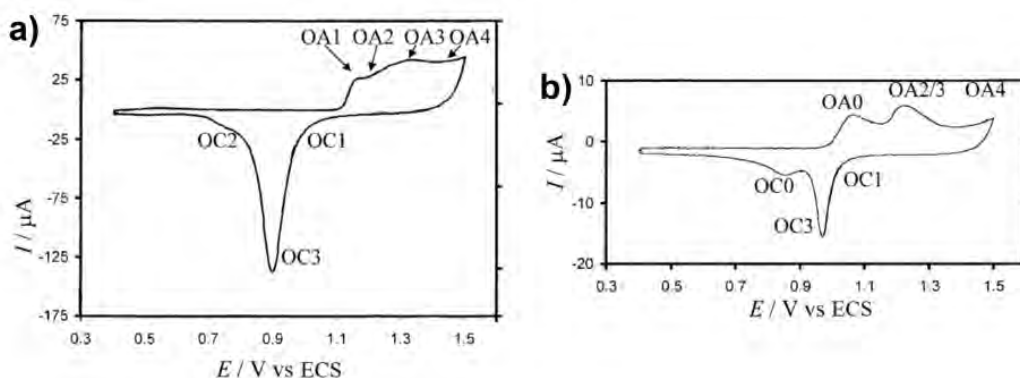


FIGURE 2.31 – Voltammogrammes cycliques obtenus sur une électrode polycristalline en or dans HNO_3 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ à une vitesse de balayage de (a) $90 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et (b) $6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Adapté et simplifié de la bibliographie⁸⁸.

Angerstein-Kozłowska <i>et al.</i> ⁸⁷		Shackelford <i>et al.</i> ⁸⁸	
/		Dissolution de l'or $\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	
OA0	Premier sous-réseau d'OH déposé entre les anions adsorbés à la surface	Formation d'un réseau 2D d'espèces OH à la surface. Peut être vu comme une UPD d'OH entre les anions adsorbés	
OA1	$[\text{M}_x\text{A}^-]\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{M}_x\text{A}^-]\text{MOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{M}_{x+y+z}\text{A}^{(1-\delta)-} \cdot z\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}_{x+y+z}\text{A}^{(1-\delta)-} \cdot z\text{OH}^{(1-\gamma)-} + z\text{H}^+ + z\gamma\text{e}^-$	
OA2	Dépôt d'un deuxième sous-réseau OH et désorption des anions $\text{M}_x\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{M}_{x-1} + \text{MOH} + \text{A}^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	Formation d'un deuxième réseau d'OH par dépôt d'OH et désorption d'anions. Donne naissance à une quasi phase d'oxydes 2D, précurseuse d'une phase 3D. $\text{M}_{x+y+z}\text{A}^{(1-\delta)-} \cdot z\text{OH} + (\text{x+y})\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{yM} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} + (\text{x+z})\text{MOH} + \text{A}^- + \text{xH}^+ + (\text{x}-\delta)\text{e}^-$	
OA3	Retournement MOHMOH $\longrightarrow$ MOHOHM Dépôt d'un troisième sous-réseau d'OH qui complète la monocouche d'OH $[\text{MOH}]_{\text{K-1}}\text{M} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{xMOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$(\text{x+z})(\text{MOH} + \text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons (\text{OH})\text{M} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$ Dépôt d'OH finissant la construction de la monocouche. $\text{y}(\text{M} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}) \rightleftharpoons \text{MOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	
OA4	Formation d'espèces MO. $\text{MOH} \longrightarrow \text{MO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	Formation d'espèces MO. $\text{MOH} \rightleftharpoons \text{MO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	
OC0	/	Redépôt des espèces Au(III) dissoutes associées au pic OA0	
OC1	Réaction inverse à celle du pic OA1	Réduction des sites MOH n'ayant pas subi de retournement. $\text{MOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$	
OC2	Réduction des sous-réseaux OH sur les zones de la surface non recouvertes d'anions	Réduction des sous-réseaux OH sur les zones de la surface non recouvertes d'anions	
OC3	Renversement des assemblages ayant subi le retournement (notés OHM) et réduction associée $\text{OHM} \longrightarrow \text{MOH}$ $\text{MOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O}$	Réduction des MOH et MO ayant subi un retournement. $(\text{OH})\text{M} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{OH}) - (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	

TABEAU 2.9 – *Mécanismes détaillés de l'électroxydation de l'or et attribution des pics observables en voltammétrie cyclique (nomenclature d'Angerstein-Kozłowska et al.⁸⁷) ; UPD = Dépôt sous potentiel - Underpotential Deposition.*

Les deux études avancent des conclusions très similaires. L'oxydation de l'or se ferait en trois temps, par la création de sous-réseaux (pics OA1, OA2 et OA3) qui constitueraient ensemble une monocouche d'hydroxyde MOH. Le phénomène de retournement aurait lieu durant ces dépôts de sous-réseaux. Une fois la monocouche formée, les fonctions hydroxydes s'oxyderaient pour donner des espèces oxydes MO (pic OA4). Les pics de réduction OC1, OC2 et OC3 ne seraient alors que les réactions inverses de celles mises en jeu durant l'oxydation. La seule différence notable entre les mécanismes proposés par Angerstein-Kozłowska *et al.* et Shackelford *et al.* est que ces derniers proposent l'existence d'un autre phénomène réactionnel en jeu, représenté par les pics OA0 et OC0. Ces pics sont très difficilement distinguables sur des voltammogrammes car leurs potentiels caractéristiques sont proches de ceux d'autres pics d'oxydation et de réduction. Ils seraient dûs à la dissolution et au redépôt de l'or durant le processus d'électroxydation.

5.2.2 Dissolution et redépôt de l'or

La dissolution de l'or durant le processus d'électroxydation est un phénomène qui a été constaté sur des électrodes massives^{98–100} ainsi que sur des électrodes modifiées par des AuNPs^{101,102}. La nature des ions issus de cette dissolution n'est pas entièrement connue, mais plusieurs études mettent en lumière la présence d'ions Au(III) dans l'électrolyte au contact de la surface d'or où la dissolution a lieu^{99,100}. Il existe un potentiel de dissolution à partir duquel l'or commence à effectivement se dissoudre, mais ce potentiel dépend de multiples facteurs comme le pH, la nature de l'électrolyte ou la vitesse de balayage. Il n'est donc pas possible de lui donner une valeur universelle puisqu'il est propre à chaque système, mais il est généralement admis qu'il se situe au dessus de 1 V^{99–101}. Après dissolution durant le balayage anodique, les ions Au(III) vont soit diffuser dans la solution, soit se redéposer sur la surface d'or durant le scan cathodique. Pour des électrodes fonctionnalisées par des AuNPs, se produit alors un phénomène de dissolution-redépôt de type mûrissement d'Ostwald : de par leur plus grande énergie de surface spécifique, les plus petites AuNPs se dissolvent durant l'oxydation, et les ions ainsi formés se redéposent sur les AuNPs restantes durant le balayage de réduction. Ce phénomène tend à augmenter la taille des particules comme cela a été observé par des clichés MEB et MET dans les travaux de Cruickshank *et al.*¹⁰¹ et Steven *et al.*¹⁰².

Pour éviter ce phénomène de dissolution, il peut être intéressant de déterminer la valeur du potentiel associé. Cependant, deux points sont à prendre en compte dans cette démarche : tout d'abord, le potentiel de dissolution est propre à chaque système, à chaque fonctionnalisation, ce qui implique de pouvoir mener des modifications d'électrode reproductibles ; ensuite, la dissolution de l'or est intimement liée à son processus d'oxydation. Ce dernier

point est particulièrement important puisqu'il implique qu'il faille trouver un potentiel anodique de compromis entre la dissolution des AuNPs et leur oxydation de surface.

5.2.3 Détermination de la SEA par voltammétrie cyclique

Lors du processus d'activation dans H_2SO_4 , un ou plusieurs pics de réduction des oxydes d'or apparaissent aux alentours de 0.9 V/ECS. La SEA se calcule alors comme suit :

$$SEA = \frac{Q_{pic}}{Q_{oxydes}} \quad (2.8)$$

Avec Q_{pic} la charge obtenue par intégration du pic de réduction des oxydes, et Q_{oxydes} la charge théorique associée à la réduction d'une monocouche d'oxydes par unité de surface. Pour l'or cette valeur est de $386 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ⁸⁵. La charge Q_{pic} se calcule par intégration du pic de réduction, ce qui permet de transformer l'équation 2.8 :

$$SEA = \frac{A_{pic}}{vQ_{oxydes}} \quad (2.9)$$

Avec A_{pic} l'aire sous le pic de réduction et v la vitesse de balayage. Cette technique souffre de quelques imprécisions, notamment du fait qu'il faille s'assurer qu'une monocouche d'oxydes se soit bien formée à l'électrode et qu'il soit nécessaire d'intégrer le ou les pics de réduction de manière similaire sur tous les voltammogrammes étudiés. Il est à noter que la présence concomitante des pics OC3 et OC2 amène à poser la question de l'intégration de ces deux pics en même temps ou séparément. Au vu des mécanismes discutés plus haut (Section 5.2.1), ces deux pics correspondent aux différentes étapes de réduction de la monocouche d'oxydes. Il a donc été décidé d'intégrer ces deux pics en même temps pour la détermination de la SEA. Cette méthode de calcul de la surface active est donc teintée d'imprécisions, mais reste une bonne méthode pour comparer de manière relative différentes surfaces d'or entre elles.

5.2.4 Comportement des électrodes modifiées durant l'activation dans H_2SO_4 .

La Figure 2.32 représente les allures des voltammogrammes cycliques tracés dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ lors de la procédure d'activation des trois interfaces étudiées sur 10 balayages consécutifs. Les trois courbes présentent comme attendu un système complexe d'oxydation entre 1,1 V et 1,4 V qui correspond aux différents mécanismes d'oxydation. Du côté cathodique, le pic de réduction des oxydes se situe vers 0,9 V. Sur CV/NBD/AuNPs, ce pic est moins large et présente une valeur de i_{pic} moins importante que sur CV/AuNPs

et CV/SH/AuNPs, ce qui semblerait indiquer que la SEA est moins importante sur cette interface. Ce résultat est cohérent avec les valeurs de densité de particules déterminées par analyse de clichés MEB (Section 4.2.2).

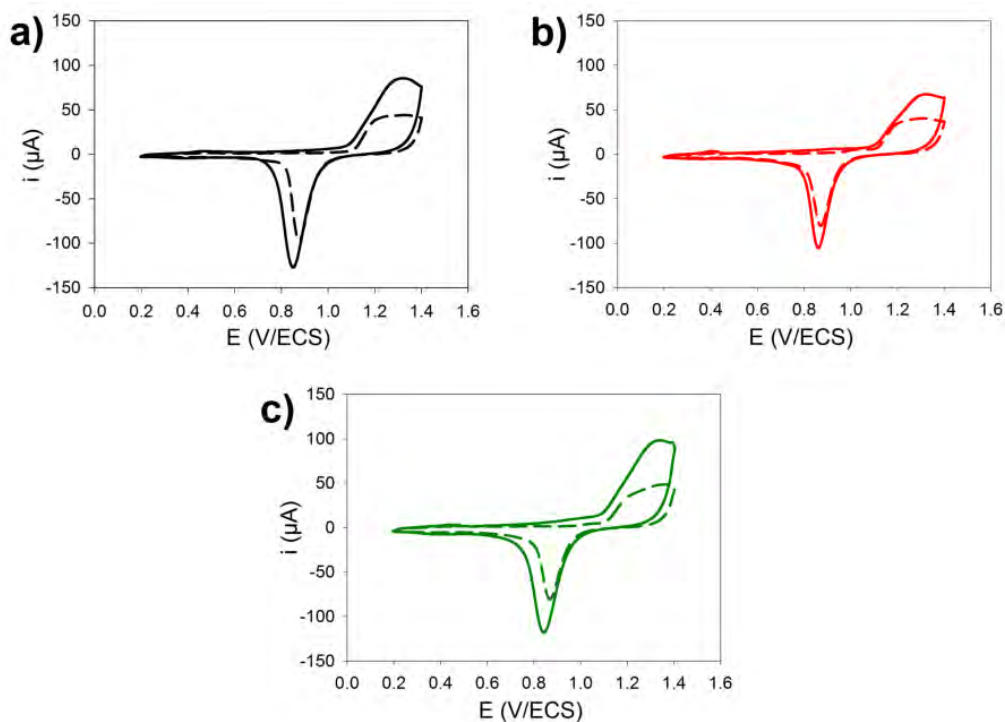


FIGURE 2.32 – Voltammogrammes cycliques ($v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; (a) CV/AuNPs (b) CV/NBD/AuNPs et (c) CV/SH/AuNPs; 1^{er} scan en trait plein, 10^{ème} scan en tirets.

Pour les trois interfaces, l'intensité du pic de réduction diminue au cours des balayages successifs. Cette tendance est en accord avec le phénomène de dissolution-redépôt et témoigne de l'importante réactivité des AuNPs déposées. Il est également à noter qu'au fil des scans, le E_{pic} du pic de réduction se décale vers des potentiels plus élevés; il y a donc réarrangement à la surface des AuNPs. L'activation de ces interfaces par cette technique conduit donc à un grossissement des AuNPs, tout en assurant une réorganisation des faces cristallographiques des atomes de surface des NPs. Cette méthode est donc efficace, mais elle induit une perte de surface via la diminution de la SEA. Cette tendance est mise en lumière par les résultats du Tableau 2.10 où sont rassemblées les surfaces moyennes de chaque interface au 1^{er} et 10^{ème} scan d'activation, ainsi que la proportion de surface active restante après 10 scans. Les erreurs calculées sont importantes (de 14 à 26 % pour les calculs de SEA moyennes, et de 29 à 44 % sur les calculs de SEA restante) et témoignent de la difficulté de reproductibilité des dépôts d'AuNPs.

Interface	1 ^{er} cycle (cm ²)	10 ^e cycle (cm ²)	SEA restante (%)
CV/AuNPs	0,37 ± 0,07	0,25 ± 0,06	69 ± 22
CV/NBD/AuNPs	0,31 ± 0,08	0,19 ± 0,04	62 ± 18
CV/SH/AuNPs	0,31 ± 0,07	0,22 ± 0,03	73 ± 32

TABEAU 2.10 – Surfaces actives moyennes aux 1^{er} et 10^{ème} scan d'activation dans H₂SO₄ et proportion de SEA restante moyenne associée pour les trois interfaces.

La proportion de SEA perdue durant seulement 10 balayages de potentiel est importante sur les trois interfaces. Une telle évolution n'a jamais été observée dans les précédentes études de l'équipe Capteurs Electrochimiques et Procédés concernant l'utilisation d'AuNPs électrodéposées^{19,75}, où des cycles successifs de voltammétrie cyclique amènent à une augmentation du courant du pic de réduction des oxydes d'or jusqu'à une valeur limite, indiquant une augmentation de la SEA durant le processus d'activation. Dans le cadre de cette présente étude reposant sur l'utilisation de nanoparticules déposées par voie chimique, la présence ou non de diazonium ne semble pas avoir d'influence majeure sur la perte de SEA, même si l'interface CV/NBD/AuNPs semble plus touchée par le phénomène. Pour étudier un peu plus cette baisse de la valeur de la SEA, 50 scans successifs ont été réalisés sur chaque interface; la variation de la SEA ainsi que la proportion de surface active restante en fonction du nombre de scans successifs sont représentés sur la Figure 2.33.

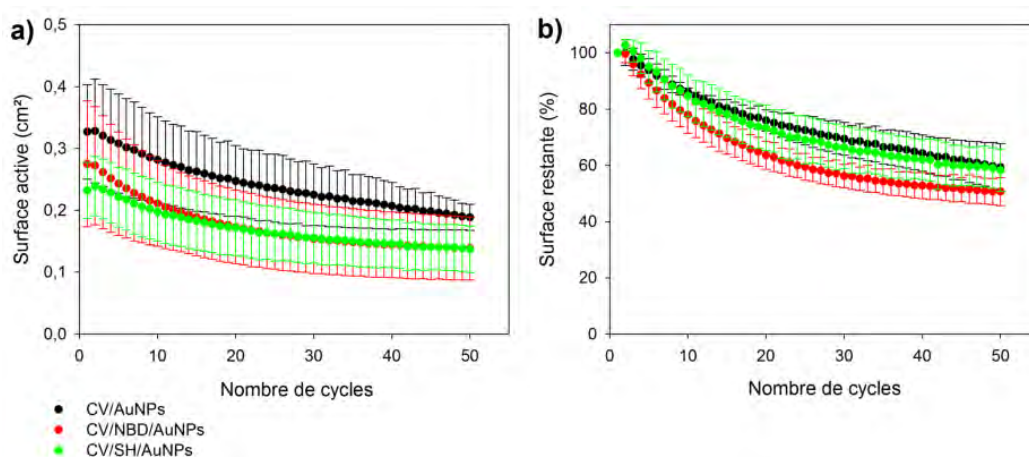


FIGURE 2.33 – (a) Variation de la surface active sur chaque interface durant 50 balayages successifs et (b) Variation de la proportion de surface active restante sur les interfaces durant 50 balayages successifs.

L'évolution de la SEA représentée sur la Figure 2.33a montre une diminution relativement rapide sur les premiers scans et qui ralentit lorsque le nombre de scans augmente. Les

barres d'erreur importantes sur ce graphe sont en accord avec les erreurs importantes calculées pour les valeurs du Tableau 2.10, et montrent la mauvaise reproductibilité du dépôt. En effet, la présence de Na^+ et Cl^- cristallisant durant l'évaporation de manière aléatoire, associée aux phénomènes divers d'évaporation intervenant à l'intérieur de la goutte de solution colloïdale font qu'il est impossible de contrôler le dépôt d'AuNPs, comme expliqué plus en détails précédemment (Section 4.2.2). Cependant, la Figure 2.33b semble montrer que l'interface CV/NBD/AuNPs perd plus facilement de la SEA, les interfaces CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs montrant des variations similaires. Il est donc possible de formuler l'hypothèse qu'en plus du phénomène de dissolution-redépôt, les AuNPs seraient moins stables sur CV/NBD/AuNPs du fait de la faible interaction Au-N et pourraient se décrocher plus facilement de la surface. C'est également cette faible interaction entre les NPs et les groupements nitro qui conduit à une densité d'AuNPs moindre sur CV/NBD.

En résumé, l'activation par voltammétrie cyclique en milieu acide est efficace sur les AuNPs (le E_{pic} se décalant au fil des balayages), mais est également une source de perte de surface active via le phénomène de dissolution-redépôt. Ce dernier phénomène est problématique pour l'application de ces électrodes modifiées, c'est-à-dire la détection de traces de mercure. Les performances analytiques dépendent, entre autres, d'une surface active importante afin de pouvoir obtenir des pics caractéristiques du mercure bien définis. Le fait d'activer les électrodes par voltammétrie cyclique en milieu acide est donc en contradiction avec les objectifs visés par cette étude. C'est pourquoi une méthode d'activation alternative a été proposée, l'Underpotential Deposition du plomb.

5.3 UPD du Pb

5.3.1 Présentation

L'UPD est une technique électrochimique qui consiste à déposer une monocouche d'(ad)atomes d'un métal M_1 sur un substrat d'intérêt, métallique lui aussi M_2 , avant de redissoudre cette monocouche^{103,104}. On parle de dépôt "sous potentiel" car il se fait à un potentiel moins cathodique que le potentiel de Nernst de l'ion métallique M_1 utilisé. La force de cette technique est que les atomes de la monocouche M_1 vont se dissoudre à différents potentiels caractéristiques des plans cristallographiques des atomes de surface de M_2 sur lesquels ils sont déposés. Cette technique permet donc d'accéder facilement et par voie électrochimique à la description des différents plans cristallographiques d'une surface métallique ainsi qu'à leur ratio du fait de sa grande sensibilité aux changements de structures de surface. À noter que le terme UPD désigne littéralement l'étape de dépôt de la monocouche métallique M_1 , mais est souvent utilisé par abus de langage pour désigner l'ensemble du procédé, c'est-à-dire le dépôt ainsi que la redissolution de la

monocouche M_1 . L'UPD peut se faire soit par voltammétrie cyclique (en faisant d'abord un balayage cathodique pour déposer le métal, puis un balayage anodique pour dissoudre la monocouche), soit par électrolyse à potentiel fixe pendant un temps suffisant pour déposer une monocouche, suivie d'un balayage linéaire anodique.

Sur l'or (qui représente dans cette étude le métal M_2), la bibliographie rapporte l'UPD du cuivre, de l'argent et du mercure¹⁰⁵, mais surtout du plomb (métal M_1). L'UPD de ce dernier a été largement étudié^{106–109} et est celui qui se retrouve le plus dans la bibliographie. Il peut se faire en milieu basique (NaOH) ou acide; dans le premier cas les ions plomb présents en solution sont sous leur forme $Pb(OH)_3^-$ alors qu'en milieu acide ils se retrouvent sous forme Pb^{2+} . Les potentiels de dépôt et de dissolution de la monocouche sont donc différents suivant les milieux.

La Figure 2.34 montre les courbes d'UPD du Pb issues de la bibliographie¹¹⁰ obtenues dans NaOH sur des électrodes d'or monocristallines, c'est-à-dire dont les atomes de surface présentent la même orientation cristallographique. En réduction on retrouve les pics correspondant au dépôt de la monocouche de Pb et en oxydation les pics correspondants à la dissolution de celle-ci. Il apparaît que les trois électrodes d'or examinées donnent des réponses très distinctes et caractéristiques de leur cristallinité. Le plan (100) montre deux pics de dépôt à 0,43 et 0,38 V et deux pics de dissolution à 0,39 et 0,48 V. Sur (110) les pics sont moins définis et plus larges, à 0,5 et 0,4 V pour le dépôt et 0,42 et 0,56 V pour la dissolution. Enfin, sur le plan (111) il n'y a qu'un seul pic de dépôt à 0,38 V et un pic de dissolution à 0,44 V présentant un épaulement du côté des potentiels cathodiques.

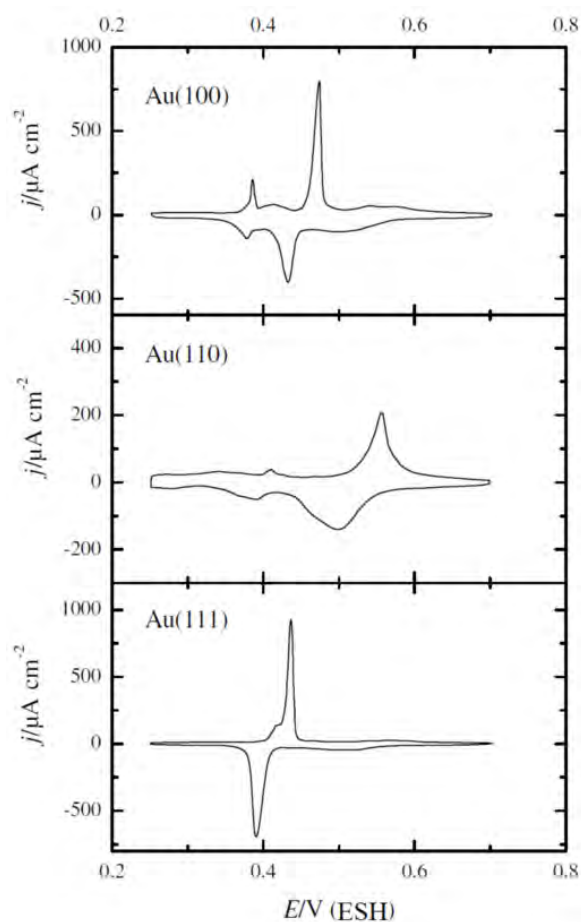


FIGURE 2.34 – UPD du Pb sur des surfaces d'or monocristallines; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Adapté de la bibliographie¹¹⁰.

Le fait que ces pics apparaissent à des potentiels bien distincts sur chaque plan cristallographique permet de pouvoir nettement les identifier lors de l'UPD sur une électrode polycristalline, comme illustré sur la Figure 2.35¹¹⁰.

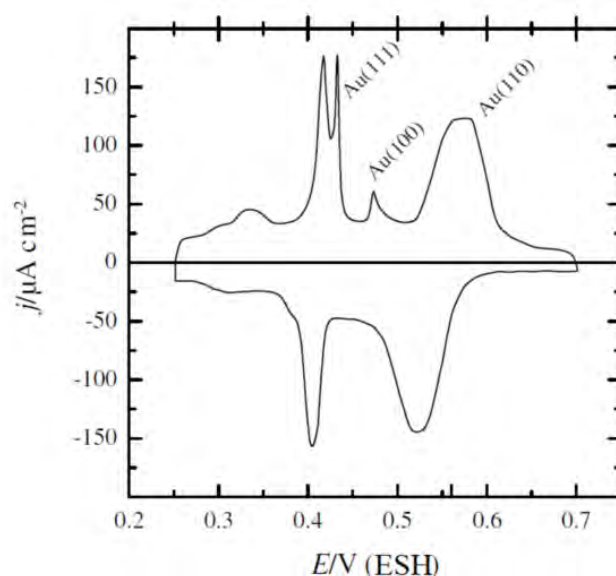


FIGURE 2.35 – UPD du Pb sur une surface d'or polyorientée ; $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaOH}$, vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Adapté de la bibliographie¹¹⁰.

On retrouve alors le large pic de la face (110), le pic intermédiaire de la face (100) et le pic de la face (111) accompagné de son épaulement qui se sont transformés en pic dédoublé. Ce dédoublement est représentatif de domaines (111) de différentes tailles^{110,111} : les plus petits (emplacement des arêtes) correspondent au pic au potentiel le moins anodique, et les plus grands domaines (emplacement des plans) au pic au potentiel le plus anodique. En milieu acide les observations sont similaires, mais les pics sont simplement décalés en potentiels (Figure 2.36)¹⁰⁹.

Pour des AuNPs, l'allure globale des voltammogrammes d'UPD est similaire à celle d'une électrode massive d'or, mais peut présenter des variations dans son allure globale en fonction de la taille, de la morphologie ou du mode de dépôt des particules. Ainsi, Hernández *et al.*¹¹² ont montré qu'en fonction de la forme des particules étudiées (sphériques, cubiques ou sous forme de bâtonnets), le courant de pic des faces (100) pouvait être de valeur comparable à ceux des pics (111) et (110) ou au contraire, nul. De plus, Padayachee *et al.*¹¹⁶ ont pu observer que l'augmentation du diamètre d'AuNPs sphériques induisait l'augmentation du pic des faces (100) ainsi que le dédoublement progressif du pic (111). Ce dédoublement s'observe également pour des particules électrodéposées¹¹³ mais pas pour des particules déposées par voie *in situ*¹¹⁴. Il apparaît donc que l'allure des voltammogrammes d'UPD pour des nanoparticules d'or peut être plus difficilement anticipé, car dépendant à la fois des caractéristiques physiques des AuNPs et des conditions de dépôt de celles-ci.

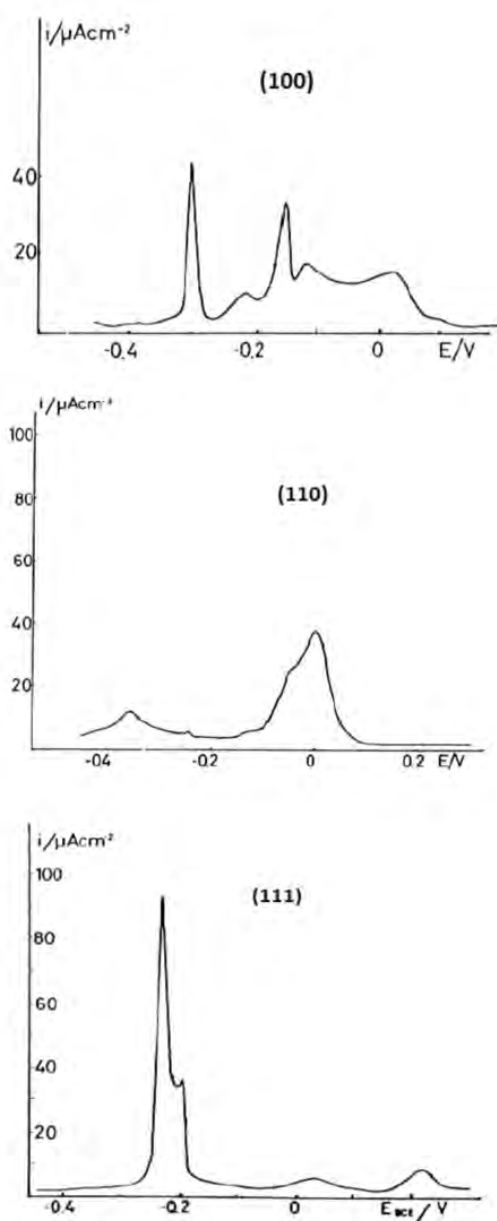


FIGURE 2.36 – UPD du Pb sur des surface d'or monocristallines; PbF_2 $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans HClO_4 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Adapté de la bibliographie¹⁰⁹.

5.3.2 Activation par UPD des électrodes modifiées

Au vu de la grande réactivité des AuNPs vis-à-vis de l'activation dans H_2SO_4 , l'UPD est donc testée comme technique d'activation alternative. En effet, la force de l'activation dans H_2SO_4 réside dans le fait que les atomes de surface des AuNPs sont directement impliqués dans des réactions diverses (oxydation, dissolution) conduisant à l'homogénéisation de la surface des particules. Or, lors de la procédure d'UPD, les atomes de surface de l'or sont également directement impactés par des interactions avec les atomes de Pb déposés par dessus. Dès lors il est envisageable que l'UPD, en plus de donner des informations sur la cristallinité des atomes, ait des propriétés similaires à celles de l'activation par voltammétrie cyclique. De plus, en milieu acide, la plage de potentiel dans laquelle se déroule l'UPD du Pb se situe à des potentiels moins anodiques ($-0,4$ à $0,15$ V) que ceux de l'oxydation/réduction de l'or (au dessus de 1 V), ce qui permet d'éviter le phénomène de dissolution des AuNPs.

Sur la Figure 2.37 est représentée une courbe de voltammétrie linéaire réalisée sur une électrode CV/AuNPs dans une solution contenant du $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et du HClO_4 à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ comme électrolyte support. Entre 0 et $-0,5$ V apparaissent les pics d'UPD du dépôt du Pb sur les particules d'or similaires à ceux présentés sur la Figure 2.35. Sur cette dernière, les courbes ont été obtenues en milieu basique, ce qui explique les différences au niveau des potentiels de pics. Cependant, la plage de potentiel des pics obtenus sur une électrode CV/AuNPs et celle enregistrée durant la dissolution du Pb sur des électrodes monocristallines en milieu acide (voir Figure 2.36), sont similaires (de 0 à $-0,5$ V sur CV/AuNPs et de $0,2$ à $-0,4$ V). Le léger décalage entre ces valeurs peut s'expliquer par le fait que les électrodes d'or utilisées sont de différentes natures, polycristallines et sous forme de nanoparticules dans le premier cas, monocristallines et massives dans le deuxième cas.

Après la zone de dépôt du Pb sous potentiel, la réduction du Pb apparaît sur la Figure 2.37 à un potentiel de demi-vague d'environ $-0,55$ V, à une valeur effectivement plus cathodique que le dépôt par UPD.

L'UPD a donc été réalisée comme suit :

- Électrolyse à $-0,4$ V pendant 10 s pour déposer une monocouche de Pb sur les AuNPs (voir Figure 2.37).
- Voltammétrie cyclique de $-0,4$ à $0,15$ V à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pendant n scans.

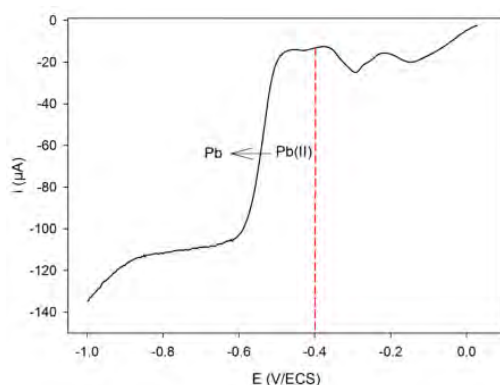


FIGURE 2.37 – Voltammétrie linéaire de $Pb(NO_3)_2$ $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans $HClO_4$ $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ sur une électrode CV/AuNPs ; vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, vitesse de rotation 2000 rpm .

Sur la Figure 2.38 sont représentés pour chaque interface étudiée les balayages de voltammétrie cyclique enregistrés après le dépôt de la monocouche de Pb pendant 50 cycles. Pour des raisons de clarté ne sont reportées que les courbes tous les 10 cycles.

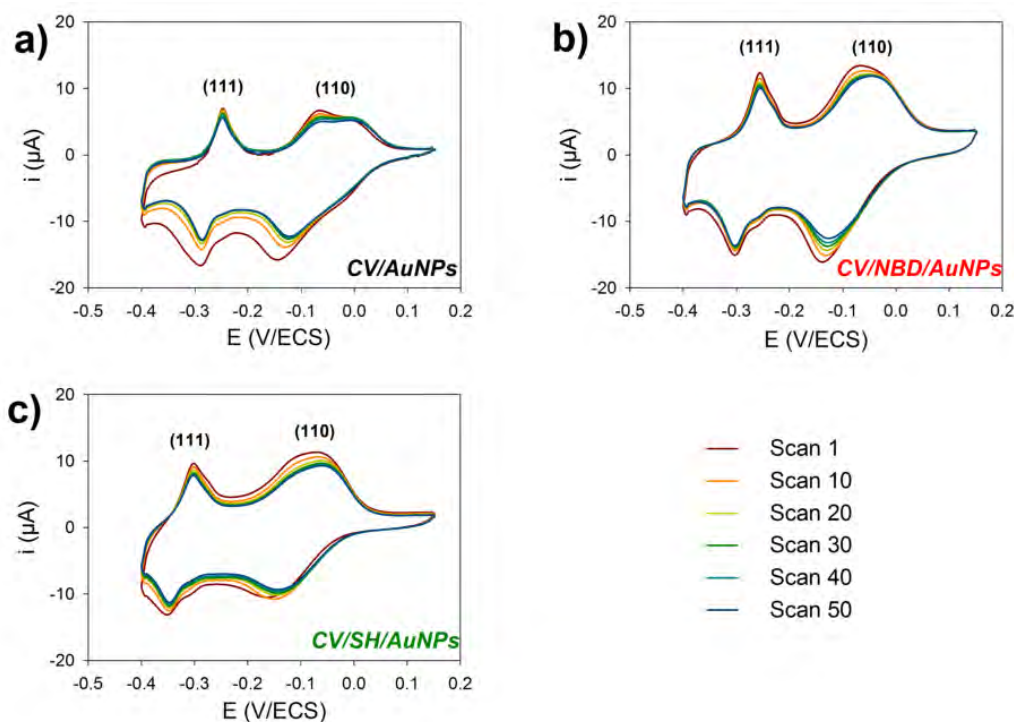


FIGURE 2.38 – Voltammogrammes cycliques d'UPD du Pb sur (a) CV/AuNPs, (b) CV/NBD/AuNPs et (c) CV/SH/AuNPs tous les 10 cycles pendant 50 cycles ; $Pb(NO_3)_2$ $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans $HClO_4$ $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La première constatation est que, pour les trois interfaces, les AuNPs présentent les mêmes plans cristallographiques de surface, à savoir (111) et (110). Il n'apparaît nulle part

le plan (100), ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans la bibliographie pour des AuNPs synthétisées chimiquement puis utilisées pour fonctionnaliser une électrode en CV^{114,115}. En ce qui concerne les plans (110), les pics de dépôt et dissolution ($\sim -0,1$ et 0 V) sont mieux définis sur CV/AuNPs que sur CV/NBD/AuNPs et CV/SH/AuNPs. Ce résultat pourrait être dû à la présence des couches organiques qui gênerait l'approche des ions Pb^{2+} vers les AuNPs, ce qui empêcherait un dépôt uniforme de la monocouche. Cette hypothèse est renforcée par le fait que sur CV/SH/AuNPs, les pics des plans (111) apparaissent à des potentiels plus cathodiques ($\sim -0,35$ et $-0,3$ V) que sur CV/AuNPs et CV/NBD/AuNPs ($\sim -0,3$ et $-0,25$ V). Ce comportement pourrait ainsi être la conséquence de l'enchevêtrement des AuNPs dans la couche organique SH comme il a déjà été proposé lors de l'étude de suivi de la fonctionnalisation par des sondes redox (voir Section 4.1).

Afin d'évaluer de manière plus quantitative le comportement des AuNPs durant les cycles successifs d'UPD, l'intensité du pic des plans (111) durant la dissolution est tracée en fonction du nombre de scans successifs pour chaque interface (voir Figure 2.39a). Ce pic a été choisi car représentatif de l'ensemble du voltammogramme et plus facile à exploiter que le pic des plans (110). Il apparaît que sur CV/AuNPs, i_{pic} diminue de manière significative durant les 20 premiers scans avant de se stabiliser. Sur CV/NBD/AuNPs et CV/SH/AuNPs, la variation est beaucoup moins importante et la valeur du i_{pic} atteint un plateau dès le 10^{ème} balayage de potentiel. Ces observations sont confirmées par la Figure 2.39b où sont représentées les charges totales en dissolution pour les trois interfaces au fil des cycles successifs. Ces charges ont été obtenues par l'équation :

$$Q_{\text{totale}} = \frac{A_{(111)} + A_{(110)}}{v} \quad (2.10)$$

Avec Q_{totale} la charge totale, $A_{(111)}$ et $A_{(110)}$ les aires sous les pics des plans (111) et (110) respectivement, et v la vitesse de balayage.

La Figure 2.39b permet également de constater que les trois interfaces finissent, au bout d'environ 20 cycles, par atteindre une valeur de Q_{totale} similaire aux alentours de $25 \mu\text{C}$. Cela signifie que sur les trois interfaces, les AuNPs finissent par donner une réponse équivalente au bout de 20 cycles, ce que l'on peut interpréter comme une homogénéisation des AuNPs. En mettant en parallèle ces résultats avec ceux obtenus par le tracé des voltammogrammes cycliques (Figure 2.38), il est possible d'avancer l'hypothèse que les couches organiques affectent effectivement la réponse en UPD du Pb, mais que des scans successifs permettent quand même d'homogénéiser la surface des AuNPs, et donc de tendre vers des systèmes équivalents. Cela veut dire que l'UPD est une méthode efficace pour activer les nanoparticules.

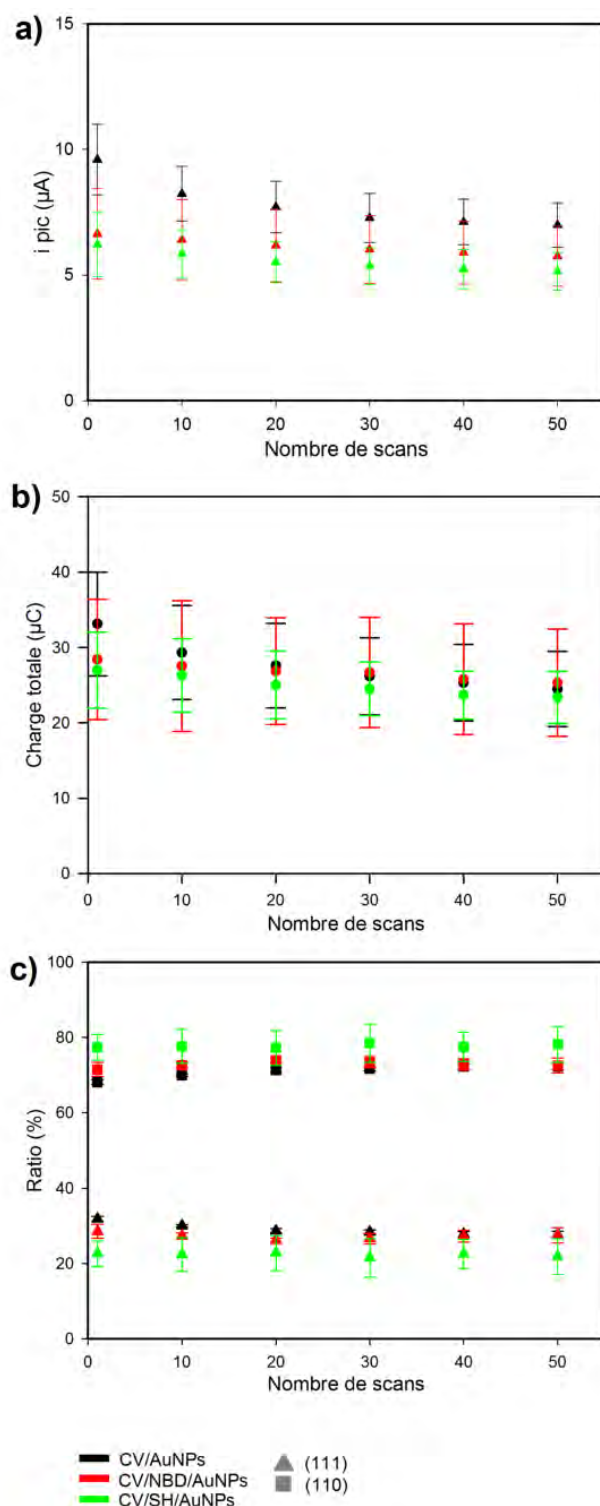


FIGURE 2.39 – (a) Variation du i_{pic} de dissolution du plan (111) tous les 10 cycles pendant 50 cycles; (b) Variation de la charge totale de dissolution de la monocouche de Pb tous les 10 cycles pendant 50 cycles; (c) Rapport des faces (111) (triangles) et (110) (carrés) tous les 10 cycles pendant 50 cycles. (a), (b) et (c) CV/AuNPs en noir, CV/NBD/AuNPs en rouge et CV/SH/AuNPs en vert.

Enfin, le ratio entre les deux plans cristallographiques est déterminé pour les trois interfaces étudiées en calculant le rapport entre la charge de chaque plan ($Q_{(111)}$ et $Q_{(110)}$) calculées selon les équations 2.11 et 2.12, et la charge totale Q_{totale} .

$$Q_{(111)} = \frac{A_{(111)}}{v} \quad (2.11)$$

$$Q_{(110)} = \frac{A_{(110)}}{v} \quad (2.12)$$

Avec $A_{(111)}$ et $A_{(110)}$ les aires sous les pics des plans (111) et (110) respectivement, et v la vitesse de balayage.

La variation de ce rapport pour les trois interfaces en fonction du nombre de balayages successifs est présentée sur la Figure 2.39c. Les proportions entre les plans (111) et (110) restant relativement constantes tout au long des scans, les moyennes globales des ratios des plans sur 50 cycles successifs sont calculées et résumées dans le Tableau 2.11. Il apparaît que pour CV/AuNPs les atomes d'or de surface des AuNPs présentent environ 30 % de plans (111) et environ 70 % de plans (110); ces résultats sont en accord avec la bibliographie¹¹⁶. L'interface CV/NBD/AuNPs présente des résultats similaires. Sur CV/SH/AuNPs les proportions sont légèrement différentes, environ 20 % de plans (111) et environ 80 % de plans (110) tout au long des balayages successifs. Ce résultat tendrait à dire que sur CV/SH/AuNPs la cristallinité des AuNPs est différente alors que tous les résultats précédents tendent à montrer qu'au contraire, les AuNPs ont une morphologie similaire d'une interface à une autre. La présence de la couche organique ne peut pas expliquer cette singularité puisque la proportion des plans cristallographiques est conditionnée par la synthèse, la taille et la forme des particules. Les traitements électrochimiques peuvent également exercer une influence sur ces ratios, mais la Figure 2.39c illustre bien que cette différence entre CV/SH/AuNPs et les deux autres interfaces est marquée depuis les premiers scans. Cette caractéristique n'est pour l'heure pas expliquée, mais témoigne de la particularité de CV/SH/AuNPs.

Ratio (%)	(111)	(110)
CV/AuNPs	29 ± 2	71 ± 2
CV/NBD/AuNPs	27 ± 1	73 ± 1
CV/SH/AuNPs	22 ± 1	78 ± 1

TABLEAU 2.11 – Rapport des plans cristallographiques (111) et (110) sur chaque interface calculé grâce aux charges de pics extraites des voltammogrammes cycliques d'UPD durant 50 balayages.

6 Stabilité électrochimique des interfaces

Afin d'évaluer la stabilité des interfaces, 50 balayages successifs de voltammétrie cycliques sont enregistrés dans des solutions de KNO_3 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ contenant les deux sondes redox précédemment utilisées, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ à $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; les résultats sont résumés sur la Figure 2.40. Les trois interfaces adoptent un comportement similaire où les i_{pic} et les ΔE_p ne varient quasiment pas durant les cycles. Il semble donc que les AuNPs, indépendamment de la présence ou non de couches organiques, soient stables dans les conditions de l'expérience. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que, tout comme pour l'UPD du Pb, la plage de potentiels dans laquelle les expériences sont menées ($-0,3$ à $0,6 \text{ V}$) est en-deçà des potentiels auxquels l'or s'oxyde (voir Section 5.2.4), ce qui permet de s'affranchir du mécanisme de dissolution-redépôt des particules. De plus, lors de ces expériences-ci il n'y a pas d'étape de dépôt métallique sur les AuNPs, contrairement à ce qu'il se passe en UPD du Pb ou pendant la détection du Hg (voir Chapitre III), et qui peut entraîner des altérations de la surface au niveau des plans cristallographiques par exemple. Les particules d'or sont donc préservées de mécanismes "agressifs" et se révèlent être stables tout au long des balayages successifs effectués.

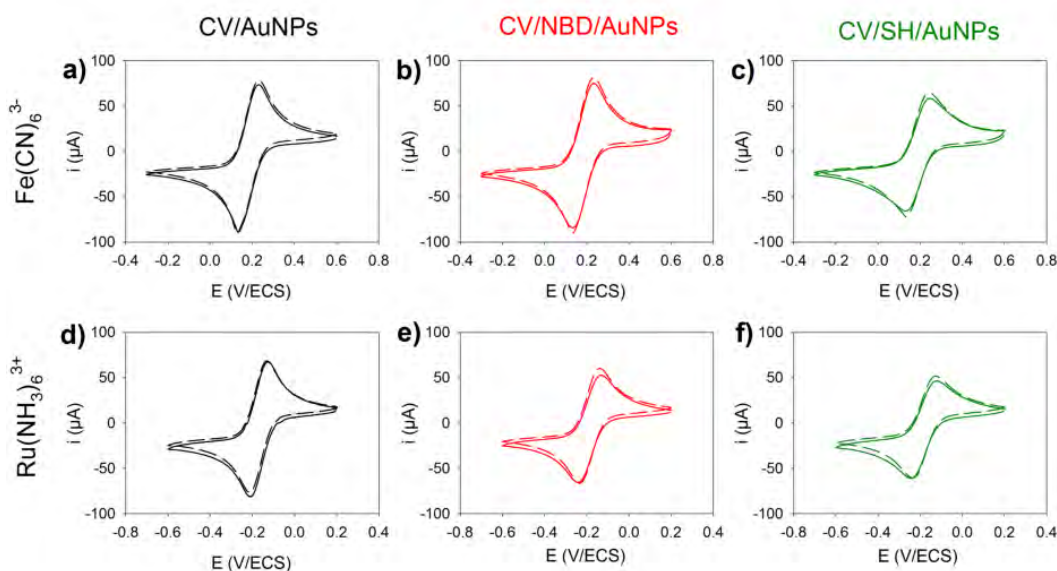


FIGURE 2.40 – Stabilité des électrodes vis-à-vis de deux sondes électrochimiques : voltammogrammes cycliques ($v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) dans une solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans KNO_3 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; 1^{er} scan en traits pleins, 50^e scan en tirets.

7 Méthode alternative de dépôt des AuNPs : Dip coating

Il est démontré dans la Section 4.2.2 de ce chapitre que la méthode du drop-casting conduit à des dépôts d'AuNPs hétérogènes mettant en cause la reproductibilité des mesures réalisées sur les interfaces étudiées. Cette hétérogénéité est la conséquence de mécanismes divers ayant lieu durant l'évaporation du solvant (flux de NPs dans la goutte, interactions substrat-particules, cristallisation de NaCl etc.) qui ne peuvent pas être contrôlés de manière aisée. Une autre méthode de dépôt a donc été testée afin d'obtenir des structures plus homogènes.

L'un des soucis majeurs du dépôt par drop-casting est la présence de NaCl sous forme de peau ou de cristaux à la surface des interfaces finales. Pour s'affranchir de la présence de ces assemblages, une des solutions les plus simples consiste à utiliser une méthode de dépôt où l'évaporation du solvant n'est pas nécessaire, ou a lieu plus rapidement. Il a été choisi ici de s'intéresser au dip-coating qui a l'avantage d'être facile à mettre en place.

Afin d'être effectué de manière efficace et relativement rapide, le dépôt est réalisé selon le protocole de Du *et al.*⁴⁴ dont les étapes sont résumées sur la Figure 2.41. Dans un premier temps (Figure 2.41a) un récipient est rempli de 10 ml de solution colloïdale à laquelle sont rajoutés 2 ml d'hexane. Les deux liquides étant non-miscibles, deux phases se forment et sont mises sous agitation magnétique. 5 ml d'éthanol sont ensuite ajoutés goutte à goutte afin de piéger les AuNPs à l'interface solution colloïdale/hexane sous forme de monocouche compacte. Les mécanismes responsables de ce phénomène ont été étudiés en détail^{117,118} : une fois introduit dans la solution colloïdale, l'éthanol va prendre la place des citrates à la surface des AuNPs, provoquant une diminution de la charge de surface des particules. Par conséquent elles sont moins hydrophiles, et se déplacent alors à l'interface solution colloïdale/hexane en formant une monocouche. Le substrat est ensuite plongé dans la solution (Figure 2.41b) puis retiré à une certaine vitesse (Figure 2.41c). C'est lors du retrait que la surface du substrat se recouvre de la monocouche d'AuNPs précédemment formée. En effectuant plusieurs cycles d'immersion/retrait, on peut facilement former des multicouches à la surface du substrat. Cette technique est fortement similaire à un dépôt de type Langmuir-Blodgett.

Le montage utilisé lors de nos travaux est schématisé sur la Figure 2.42. Un tensiomètre 3S GBX a été détourné de son utilisation première (mesure de tensions superficielles) pour pouvoir contrôler la vitesse d'immersion et de retrait de l'embout d'électrode à décorer.

Sur les Figures 2.43 et 2.44 sont compilés des clichés d'interfaces CV/AuNPs préparées selon ce protocole de dip-coating, pour des vitesses de retrait de 200 et 100 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivement. Les dépôts présentent des morphologies similaires, indépendamment de la vitesse de retrait.

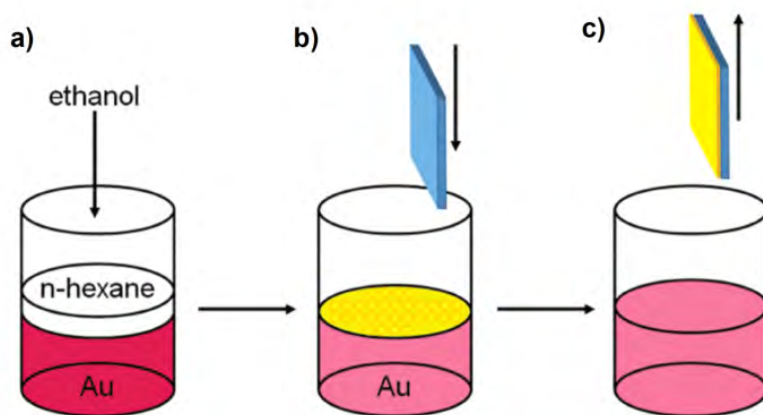


FIGURE 2.41 – Schéma explicatif du mode de dépôt par dip-coating mis au point par Du et al. Reproduit de la bibliographie⁴⁴.

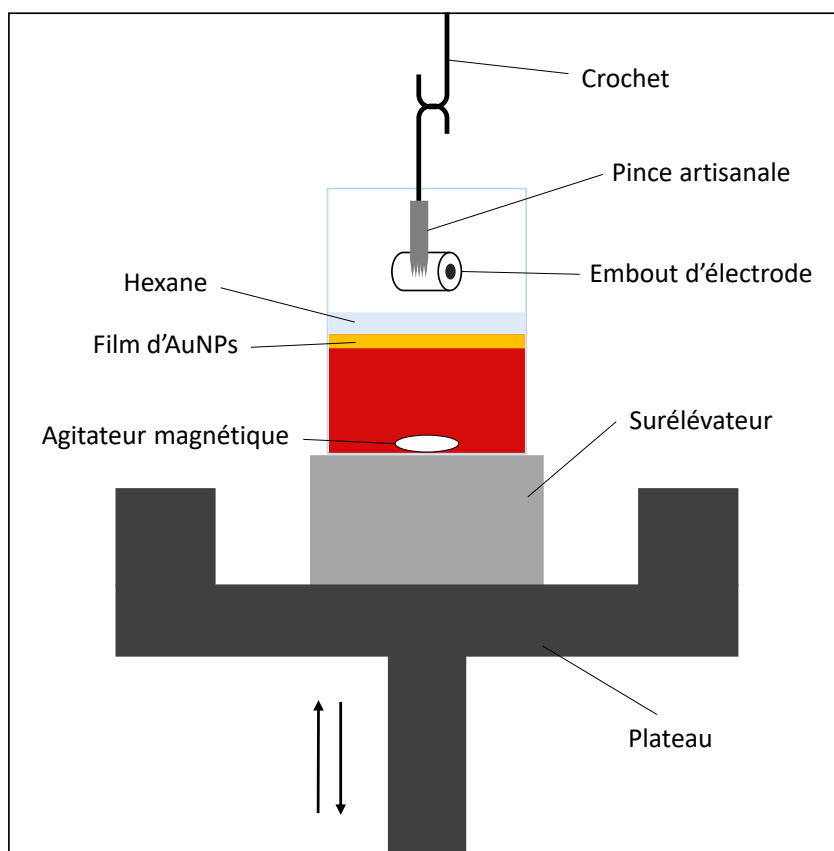


FIGURE 2.42 – Schéma du montage élaboré pour réaliser le dépôt des AuNPs par dip coating.

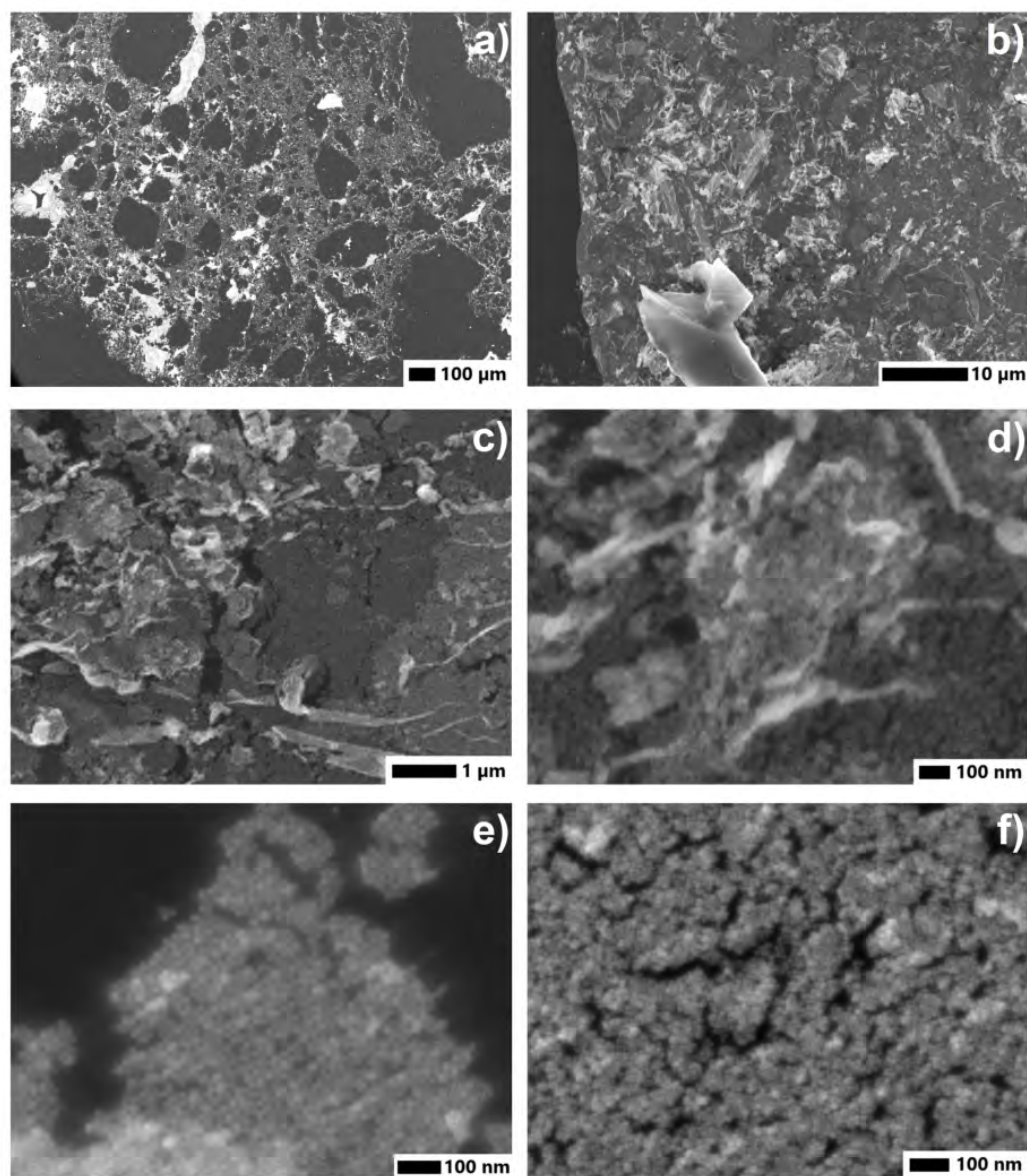


FIGURE 2.43 – Photographies MEB d’une électrode CV/AuNPs dont le dépôt a été réalisé par dip-coating à une vitesse de retrait de $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

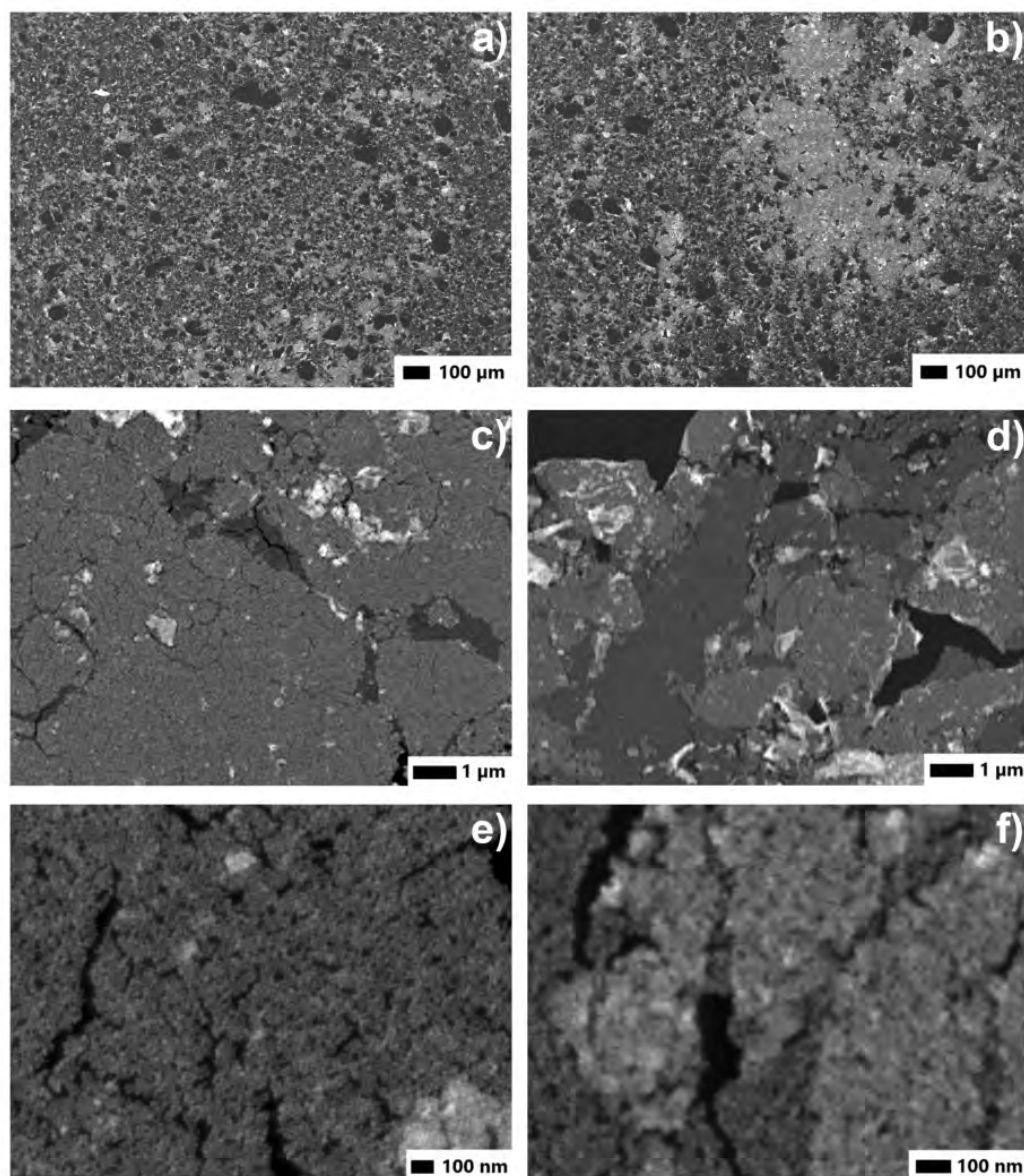


FIGURE 2.44 – Photographies MEB d’une électrode CV/AuNPs dont le dépôt a été réalisé par dip-coating à une vitesse de retrait de $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les clichés pris à de faibles zooms (Figures 2.43a, 2.43b, 2.44a et 2.44b) montrent que les dépôts ne sont pas homogènes, des parties du substrat semblant ne pas être recouvertes d'AuNPs. Empiriquement, il est observé que ces zones correspondent à la formation de bulles durant le retrait de l'électrode, probablement à cause de l'agitation de la solution. Cette agitation est cependant nécessaire pour assurer la formation d'un film relativement homogène d'AuNPs à l'interface solution colloïdale/hexane pendant l'ajout d'éthanol. Ces bulles empêchent donc la couche d'AuNPs de se déposer uniformément sur le CV. De plus, certaines parties apparaissant comme plus claires sur les clichés montrent que certaines zones sont recouvertes avec plus de particules. Cependant, aucun cristal de sel n'a été observé sur ces surfaces, en accord avec la courte durée de manipulation (de l'ordre de la dizaine de minutes), ne laissant pas le temps au NaCl de cristalliser.

Les photos prises à des distances plus proches de la surface (Figures 2.43c, 2.43d, 2.44c et 2.44d) permettent de distinguer la présence de plusieurs couches de film d'AuNPs, la couche supérieure pouvant même former des plis (voir Figure 2.43c). Cette structure montre que le film d'AuNPs se dépose sur le substrat à la fois lors de l'immersion et du retrait, conduisant donc à la formation de multicouches. Cette observation est encore plus évidente sur les clichés des Figures 2.43e, 2.43f, 2.44e et 2.44f. Sur ces images les AuNPs apparaissent arrangées selon un film compact, présentant des craquelures à certains endroits.

Le dépôt par ce protocole de dip-coating amène donc à la formation d'assemblages d'AuNPs non homogènes et multicouches. Cependant, la présence de sel sur la surface est évitée et une grande quantité de particules a pu être déposée sur le CV. Afin d'améliorer la morphologie des dépôts, plusieurs pistes de recherche peuvent être envisagées. Une étude sur l'influence de la vitesse d'immersion et de retrait de l'électrode serait à mener afin d'en apprendre plus sur les mécanismes d'arrangement du film lors du dépôt. En effet, les vitesses jusqu'à présent utilisées sont relativement élevées et ne laissent pas le temps au film de particules de pouvoir éventuellement se réarranger sur la surface en CV. La formation du film d'AuNPs nécessite également des améliorations dans les différentes étapes du protocole afin d'obtenir des films de particules homogènes et reproductibles à l'interface solution colloïdale/hexane. Actuellement la formation du film se fait de manière plutôt qualitative et ne permet pas de contrôler correctement le dépôt. La vitesse d'agitation est aussi un paramètre à optimiser pour pouvoir allier formation du film de particules et présence de bulles limitée au maximum. Une fois la méthode un peu mieux maîtrisée, des dépôts pourront être effectués sur des électrodes fonctionnalisées par des couches organiques afin d'être caractérisés et testés vis-à-vis de la détection de traces de mercure. Cette méthode de dépôt par la technique du dip-coating nécessite donc davantage d'optimisation, mais pourrait ouvrir la voie vers des interfaces aux dépôts plus reproductibles.

8 Conclusion

La caractérisation des interfaces a été effectuée grâce à diverses techniques, et a permis d'en savoir un peu plus sur le comportement de ces assemblages.

L'utilisation de sondes redox a montré l'efficacité du greffage des couches organiques par électrolyse à potentiel constant sur carbone vitreux, tout en donnant d'importants détails sur leur morphologie. Les deux couches sont ainsi greffées de manière relativement uniforme et ne présentent pas de défauts de surface tels que des trous d'épingle. De plus, leurs épaisseurs semblent être suffisamment fines par rapport à la taille des AuNPs déposées par dessus pour qu'un court-circuit entre le CV et les AuNPs se mette en place et permette le passage du courant malgré la présence des couches organiques isolantes. De leur côté, les AuNPs ont un effet électrocatalytique effectif qui amène à un transfert de charge plus rapide sur les sondes redox, et une augmentation de la surface active. Enfin, l'utilisation de sondes redox a mis en lumière une différence de comportement entre les deux couches organiques vis-à-vis des particules, permettant de supposer que les AuNPs restent à la surface de la couche NBD alors qu'elle pénètrent dans la couche SH. Les images obtenues en AFM ont confirmé la présence de couche organique après les procédures de greffage grâce à la mesure des forces d'adhésion des surfaces CV et CV/NBD. En accord avec la bibliographie, la couche organique NBD présente une structure globulaire. Malgré l'impossibilité de mesurer l'épaisseur de la couche, les résultats obtenus dans la bibliographie pour des systèmes similaires indiquent que cette valeur doit se trouver aux alentours de 4 nm. La microscopie MEB a permis d'observer l'hétérogénéité du dépôt d'AuNPs sur CV ou CV/diaz, ce résultat étant attendu au vu de la difficulté de contrôler les paramètres d'évaporation du solvant lors du dépôt par drop-casting de la solution colloïdale. Il a également été possible d'observer la présence de NaCl sur l'ensemble de la surface des électrodes modifiées par des AuNPs, que ce soit sous la forme de cristaux ou de peau. Des calculs de densité de particules ont montré que les AuNPs étaient présentes en plus grand nombre sur CV/AuNPs, puis CV/SH/AuNPs et enfin CV/NBD/AuNPs.

L'étude menée sur l'activation des AuNPs suivant deux méthodes différentes a montré que les AuNPs présentent une réactivité exacerbée qui conduit à la diminution systématique de la SEA lors des balayages de potentiels successifs en milieu acide. Les couches organiques n'empêchent pas l'existence de ce phénomène, mais la couche NBD semble accentuer la perte de SEA par une moins bonne tenue des AuNPs à sa surface. L'utilisation de l'UPD du plomb semble être une méthode plus douce pour l'activation effective des AuNPs, tout en prodiguant des informations sur la cristallinité des atomes de surface des particules.

Enfin, les interfaces ont montré une bonne stabilité vis-à-vis de cycles successifs de voltammétrie dans des sondes redox.

L'ensemble de ces diverses informations semblent montrer que la couche NBD est moins adaptée au système étudié de par les interactions moindres entre les groupements nitro et les AuNPs. De leur côté, les interfaces CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs adoptent des comportements similaires.

Finalement, une technique alternative de dépôt des AuNPs sur CV par dip coating a été testée. Le protocole utilisé implique la formation d'un film de particules entre deux phases non-miscibles (solution colloïdale aqueuse / hexane) dont les paramètres d'obtention ne sont pas encore totalement maîtrisés. Les dépôts obtenus ne sont pas homogènes, formant notamment à certains endroits des multicouches. Cependant, cette méthode présente comme avantage non négligeable de s'affranchir de la présence de cristaux de sel NaCl qui sont en partie responsables de l'hétérogénéité des dépôts obtenus par drop casting. Le dip coating pourrait donc être une technique intéressante pour l'obtention de dépôts mieux contrôlés, à condition que le protocole soit mieux maîtrisé et optimisé.

9 Références

- [1] Mohamed S. EL-DEAB et Takeo OHSAKA : An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes. *Electrochemistry Communications*, 4(4):288–292, 2002.
- [2] Sohyoung HER, David A. JAFFRAY et Christine ALLEN : Gold nanoparticles for applications in cancer radiotherapy : mechanisms and recent advancements. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 109:84–101, 2017.
- [3] Rongchao JIN, Yan ZHU et Huifeng QIAN : Quantum-sized gold nanoclusters : bridging the gap between organometallics and nanocrystals. *Chemistry-A European Journal*, 17(24):6584–6593, 2011.
- [4] Sung Hei YAU, Oleg VARNAVSKI et Theodore GOODSON III : An ultrafast look at Au nanoclusters. *Accounts of Chemical Research*, 46(7):1506–1516, 2013.
- [5] Conghui HOU, Hongfang ZHANG et Jianbin ZHENG : Electrochemical behavior of organosoluble gold nanoclusters and its application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, pages 1–7, 2017.
- [6] J. XIAO, P. LIU, C.X. WANG et G.W. YANG : External field-assisted laser ablation in liquid : an efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly. *Progress in Materials Science*, 87:140–220, 2017.
- [7] Jiaxin YU, Junyi NAN et Heping ZENG : Size control of nanoparticles by multiple-pulse laser ablation. *Applied Surface Science*, 402:330–335, 2017.
- [8] Michael FARADAY : Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions*, 147:145–181, 1857.
- [9] John TURKEVICH, Peter Cooper STEVENSON et James HILLIER : A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11:55–75, 1951.
- [10] G. FRENS : Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature*, 241(105):20–22, 1973.
- [11] Matthieu DOYEN, Kristin BARTIK et Gilles BRUYLANTS : UV–Vis and NMR study of the formation of gold nanoparticles by citrate reduction : observation of gold–citrate aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399:1–5, 2013.

- [12] Maria WUITHSCHICK, Alexander BIRNBAUM, Steffen WITTE, Michael SZTUCKI, Ulla VAINIO, Nicola PINNA, Klaus RADEMANN, Franziska EMMERLING, Ralph KRAEHNERT et Jörg POLTE : Turkevich in new robes : key questions answered for the most common gold nanoparticle synthesis. *ACS Nano*, 9(7):7052–7071, 2015.
- [13] Pichitchai PIMPANG et Supab CHOOPUN : Monodispersity and stability of gold nanoparticles stabilized by using polyvinyl alcohol. *Chiang Mai Journal of Science*, 38:31–38, 2011.
- [14] Mohd Rafie JOHAN, Low Chien CHONG et Nor Aliya HAMIZI : Preparation and stabilization of monodisperse colloidal gold by reduction with monosodium glutamate and poly (methyl methacrylate). *International Journal of Electrochemical Science*, 7:4567–4573, 2012.
- [15] Fengxi CHEN, Guo-Qin XU et T.S. Andy HOR : Preparation and assembly of colloidal gold nanoparticles in CTAB-stabilized reverse microemulsion. *Materials Letters*, 57(21):3282–3286, 2003.
- [16] Santosh ARYAL, Remant Bahadur K.C., Narayan BHATTARAI, Chul Ki KIM et Hak Yong KIM : Study of electrolyte induced aggregation of gold nanoparticles capped by amino acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(1):191–197, 2006.
- [17] Mathias BRUST, Meryll WALKER, Donald BETHELL, David J. SCHIFFRIN et Robin WHYMAN : Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 7:801–802, 1994.
- [18] Utkarsha SHEDBALKAR, Richa SINGH, Sweetly WADHWANI, Sharvari GAIDHANI et BA. CHOPADE : Microbial synthesis of gold nanoparticles : current status and future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209:40–48, 2014.
- [19] Teddy HEZARD, Katia FAJERWERG, David EVRARD, Vincent COLLIÈRE, Philippe BEHRA et Pierre GROS : Influence of the gold nanoparticles electrodeposition method on Hg (II) trace electrochemical detection. *Electrochimica Acta*, 73:15–22, 2012.
- [20] Audrey IRANZO, Fabien CHAUVET et Théodore TZEDAKIS : Influence of electrode material and roughness on iron electrodeposits dispersion by ultrasonification. *Electrochimica Acta*, 184:436–451, 2015.

-
- [21] Guillaume GOTTI : *Modification de surfaces électrochimiques par des nanoparticules d'or pour la détection de molécules impliquées dans le stress oxydant*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [22] Malvern INSTRUMENTS : Zeta potential : an introduction in 30 minutes. *Zetasizer Nano Serles Tech. Note. MRK654*, 1(2):1–6, 2011.
- [23] E.J.W. VERWEY et J.Th.G. OVERBEEK : Theory of the stability of lyophobic colloids. *Elsevier*, 1948.
- [24] B.V. DERJAGUIN, L. LANDAU *et al.* : Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochimica URSS*, 14(6):633–662, 1941.
- [25] Xinyu WANG, Richard D. TILLEY et James J. WATKINS : Simple ligand exchange reactions enabling excellent dispersibility and stability of magnetic nanoparticles in polar organic, aromatic, and protic solvents. *Langmuir*, 30(6):1514–1521, 2014.
- [26] Libo WU, Jian ZHANG et Wiwik WATANABE : Physical and chemical stability of drug nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63(6):456–469, 2011.
- [27] Feng LI, Yan FENG, Pingjun DONG, Limin YANG et Bo TANG : Gold nanoparticles modified electrode via simple electrografting of in situ generated mercaptophenyl diazonium cations for development of DNA electrochemical biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5):1947–1952, 2011.
- [28] Peng CUI, Sohyeon SEO, Junghyun LEE, Luyang WANG, Eunkyo LEE, Misook MIN et Hyoyoung LEE : Nonvolatile memory device using gold nanoparticles covalently bound to reduced graphene oxide. *ACS Nano*, 5(9):6826–6833, 2011.
- [29] Alicia L. GUI, Guozhen LIU, Muthukumar CHOCKALINGAM, Guillaume LE SAUX, Erwann LUAIS, Jason B. HARPER et J. Justin GOODING : A comparative study of electrochemical reduction of 4-nitrophenyl covalently grafted on gold and carbon. *Electroanalysis*, 22(16):1824–1830, 2010.
- [30] Sabrina BELBEKHOUCHE, Seydina Ibrahima KEBE, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, Mohamed GUERROUACHE, Benjamin CARBONNIER, Mohamed JAZIRI et Mohamed M. CHEHIMI : Aryl diazonium-modified olive waste : a low cost support for the immobilization of nanocatalysts. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 529:541 – 549, 2017.

- [31] Jennifer A. HARNISCH, Andrew D. PRIS et Marc D. PORTER : Attachment of gold nanoparticles to glassy carbon electrodes via a mercaptobenzene film. *Journal of the American Chemical Society*, 123(24):5829–5830, 2001.
- [32] Guozhen LIU, Jingquan LIU, Thomas P. DAVIS et J. Justin GOODING : Electrochemical impedance immunosensor based on gold nanoparticles and aryl diazonium salt functionalized gold electrodes for the detection of antibody. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(8):3660–3665, 2011.
- [33] Valeria LOTITO et Tomaso ZAMBELLI : Approaches to self-assembly of colloidal monolayers : a guide for nanotechnologists. *Advances in Colloid and Interface Science*, 246:217–274, 2017.
- [34] Robert D. DEEGAN, Olgica BAKAJIN, Todd F. DUPONT, Greb HUBER, Sidney R. NAGEL et Thomas A. WITTEN : Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653):827–829, 1997.
- [35] Joaquim LI, Bernard CABANE, Michael SZTUCKI, Jérémie GUMMEL et Lucas GOEHRING : Drying dip-coated colloidal films. *Langmuir*, 28(1):200–208, 2011.
- [36] Leonid SHMUYLOVICH, Amy Q. SHEN et Howard A. STONE : Surface morphology of drying latex films : multiple ring formation. *Langmuir*, 18(9):3441–3445, 2002.
- [37] Thomas M. BLÄTTLER, Philipp SENN, Marcus TEXTOR, Janos VÖRÖS et Erik REIMHULT : Microarray spotting of nanoparticles. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 346(1):61–65, 2009.
- [38] Jungho PARK et Jooho MOON : Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir*, 22(8):3506–3513, 2006.
- [39] Akira WATANABE, Naoko KIHARA, Takeshi OKINO et Ryousuke YAMAMOTO : Fabrication of nanoparticle films applying directed self-assembly. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 28(5):643–647, 2015.
- [40] Hirotaka OSHIMA, Hiroaki TAMURA, Mitsuo TAKEUCHI, Akihiro INOMATA, Yoshiaki YANAGIDA, Naohisa MATSUSHITA, Hitoshi KOMORIYA, Takuya UZUMAKI et Atsushi TANAKA : Nanopattern transfer from high-density self-assembled nanosphere arrays on prepatterned substrates. *Nanotechnology*, 20(45):455303, 2009.
- [41] Jozef MAGURA, Adriana ZELENÁKOVÁ, Vladimír ZELENÁK et Maria KAŇUCHOVÁ : Thiol-modified gold nanoparticles deposited on silica support using dip coating. *Applied Surface Science*, 315:392–399, 2014.

-
- [42] Antony S. DIMITROV et Kuniaki NAGAYAMA : Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*, 12(5):1303–1311, 1996.
- [43] Mohamed ASBAHI, Kevin T.P. LIM, Fuke WANG, Huigao DUAN, Naganivetha THIYAGARAJAH, Vivian N.G. et Joel K.W. YANG : Directed self-assembly of densely packed gold nanoparticles. *Langmuir*, 28(49):16782–16787, 2012.
- [44] Xiaohang DU, Zhaolai CHEN, Zibo LI, Hongxia HAO, Qingsen ZENG, Chunwei DONG et Bai YANG : Dip-coated gold nanoparticle electrodes for aqueous-solution-processed large-area solar cells. *Advanced Energy Materials*, 4(9):1400135, 2014.
- [45] Takashi OGI, Luis Balam MODESTO-LOPEZ, Ferry ISKANDAR et Kikuo OKUYAMA : Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 297(1):71–78, 2007.
- [46] Kan-Sen CHOU, Kuo-Cheng HUANG et Hsien-Hsuen LEE : Fabrication and sintering effect on the morphologies and conductivity of nano-Ag particle films by the spin coating method. *Nanotechnology*, 16(6):779, 2005.
- [47] Young Gun KO, Dong Hun SHIN, Gil Sun LEE et Ung Su CHOI : Fabrication of colloidal crystals on hydrophilic/hydrophobic surface by spin-coating. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 385(1):188–194, 2011.
- [48] Qijie GUO, Xiaowei TENG, Saifur RAHMAN et Hong YANG : Patterned Langmuir-Blodgett films of monodisperse nanoparticles of iron oxide using soft lithography. *Journal of the American Chemical Society*, 125(3):630–631, 2003.
- [49] Tianlong WEN et Sara A. MAJETICH : Ultra-large-area self-assembled monolayers of nanoparticles. *ACS Nano*, 5(11):8868–8876, 2011.
- [50] Ghada H. DUSHAQ, Amro ALKHATIB, Mahmoud S. RASRAS et Ammar M. NAYFEH : Structural characterization of electric-field assisted dip-coating of gold nanoparticles on silicon. *AIP Advances*, 5(9):097181, 2015.
- [51] Denis BUTTARD, F. OELHER et T. DAVID : Gold colloidal nanoparticle electrodeposition on a silicon surface in a uniform electric field. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):580, 2011.
- [52] Isabelle LISIECKI, Pierre-Antoine ALBOUY et Marie-Paule PILENI : “Supra” crystal : control of the ordering of self-organization of cobalt nanocrystals at the mesoscopic scale. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52):20050–20055, 2004.

- [53] Jiazhi YANG, Dongping SUN, Jun LI, Xujie YANG, Junwei YU, Qingli HAO, Wenming LIU, Jianguo LIU, Zhigang ZOU et Jun GU : In situ deposition of platinum nanoparticles on bacterial cellulose membranes and evaluation of PEM fuel cell performance. *Electrochimica Acta*, 54(26):6300–6305, 2009.
- [54] Peihong CHEN et Richard L. MCCREERY : Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification. *Analytical Chemistry*, 68(22):3958–3965, 1996.
- [55] William RICHARD : *Nouvelle stratégie de fonctionnalisation de surfaces d'électrodes à base de sels de diazonium : application aux capteurs à antioxydants*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [56] Jean-Noël CHAZALVIEL et Philippe ALLONGUE : On the origin of the efficient nanoparticle mediated electron transfer across a self-assembled monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 133(4):762–764, 2010.
- [57] Abbas BARFIDOKHT, Simone CIAMPI, Erwann LUAIS, Nadim DARWISH et J. Justin GOODING : Distance-dependent electron transfer at passivated electrodes decorated by gold nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 85(2):1073–1080, 2012.
- [58] Abbas BARFIDOKHT, Simone CIAMPI, Erwann LUAIS, Nadim DARWISH et J. Justin GOODING : The influence of organic-film morphology on the efficient electron transfer at passivated polymer-modified electrodes to which nanoparticles are attached. *ChemPhysChem*, 14(10):2190–2197, 2013.
- [59] Abdollah OMRANI, Abbas Ali ROSTAMI, Nasrin YAZDIZADEH et Maryam KHOSHROO : Experimental and theoretical studies on carbon surface modification by reduction of in situ generated diazonium salt. *Chemical Physics Letters*, 539:107–111, 2012.
- [60] Stève BARANTON et Daniel BÉLANGER : Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51):24401–24410, 2005.
- [61] Samuel S.C. YU et Alison J. DOWNARD : Dynamic behavior of organic thin films attached to carbon surfaces. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 3: 294–298, 2005.
- [62] Paula A. BROOKSBY et Alison J. DOWNARD : Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions. *Langmuir*, 20(12):5038–5045, 2004.

- [63] Maryam KHOSHROO et Abbas Ali ROSTAMI : Characterization of the organic molecules deposited at gold surface by the electrochemical reaction of diazonium salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 647(2):117–122, 2010.
- [64] Stacy Hunt DUVALL et Richard L. MCCREERY : Control of catechol and hydroquinone electron-transfer kinetics on native and modified glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 71(20):4594–4602, 1999.
- [65] Ralph G. PEARSON : Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22):3533–3539, 1963.
- [66] Jean-Marc NOËL, Dodzi ZIGAH, Jacques SIMONET et Philippe HAPIOT : Synthesis and immobilization of Ag⁰ nanoparticles on diazonium modified electrodes : SECM and cyclic voltammetry studies of the modified interfaces. *Langmuir*, 26(10):7638–7643, 2010.
- [67] M.C.R. GONZÁLEZ, A.G. ORIVE, R.C. SALVAREZZA et A.H. CREUS : Electrodeposition of gold nanoparticles on aryl diazonium monolayer functionalized HOPG surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3):1953–1960, 2016.
- [68] John GREENWOOD, Thanh Hai PHAN, Yasuhiko FUJITA, Zhi LI, Oleksandr IVASSENKO, Willem VANDERLINDEN, Hans VAN GORP, Wout FREDERICKX, Gang LU, Kazukuni TAHARA *et al.* : Covalent modification of graphene and graphite using diazonium chemistry : tunable grafting and nanomanipulation. *ACS Nano*, 9(5):5520–5535, 2015.
- [69] Julien HACCOUNA, Christine VAUTRIN-UL, Annie CHAUSSÉ et Alain ADENIER : Electrochemical grafting of organic coating onto gold surfaces : Influence of the electrochemical conditions on the grafting of nitrobenzene diazonium salt. *Progress in Organic Coatings*, 63:18–24, 2008.
- [70] Thibaud MENANTEAU, Maryleène DIAS, Eric LEVILLAIN, Alison J. DOWNARD et Tony BRETON : Electrografting via diazonium chemistry : the key role of the aryl substituent in the layer growth mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(8):4423–4429, 2016.
- [71] Jin Young KIM, Kun CHO, Seul-a RYU, So Youn KIM et Byung Mook WEON : Crack formation and prevention in colloidal drops. *Scientific Reports*, 5:13166, 2015.
- [72] Ludovic PAUCHARD, F. PARISSE et C. ALLAIN : Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation. *Physical Review E*, 59(3):3737, 1999.

- [73] Ganesh K. RAMACHANDRAN, Theresa J. HOPSON, Adam M. RAWLETT, Larry A. NAGAHARA, Alex PRIMAK et Stuart M. LINDSAY : A bond-fluctuation mechanism for stochastic switching in wired molecules. *Science*, 300(5624):1413–1416, 2003.
- [74] Cui LI, Susanna MONTI, Xin LI, Zilvinas RINKEVICIUS, Hans ÅGREN et Vincenzo CARRAVETTA : Theoretical study of para-nitro-aniline adsorption on the Au (111) surface. *Surface Science*, 649:124–132, 2016.
- [75] Laure LAFFONT, Teddy HEZARD, Pierre GROS, Lars-Eric HEIMBÜRGER, Jeroen E. SONKE, Philippe BEHRA et David EVRARD : Mercury (II) trace detection by a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode using square-wave anodic stripping voltammetry including a chloride desorption step. *Talanta*, 141:26–32, 2015.
- [76] Guozhen LIU, Erwann LUAIS et J. Justin GOODING : The fabrication of stable gold nanoparticle-modified interfaces for electrochemistry. *Langmuir*, 27(7):4176–4183, 2011.
- [77] J.C. HOOGVLIET, M. DIJKSMA, B. KAMP et W.P. VAN BENNEKOM : Electrochemical pretreatment of polycrystalline gold electrodes to produce a reproducible surface roughness for self-assembly : a study in phosphate buffer pH 7.4. *Analytical Chemistry*, 72(9):2016–2021, 2000.
- [78] Jin LUO, Vivian W. JONES, Mathew M. MAYE, Li HAN, Nancy N. KARIUKI et Chuan-Jian ZHONG : Thermal activation of molecularly-wired gold nanoparticles on a substrate as catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 124(47):13988–13989, 2002.
- [79] Konstantin G. NIKOLAEV, Sergey S. ERMAKOV, Andreas OFFENHÄUSSER et Yulia MOURZINA : Activation of gold nanostructures with Meerwein’s salt. *Mendeleev Communications*, 24(3):145–146, 2014.
- [80] B. BEDEN, C. LAMY, N.R. DE TACCONI et A.J. ARVIA : The electrooxidation of CO : a test reaction in electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 35(4):691–704, 1990.
- [81] S. TRASATTI et O.A. PETRII : Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63(5):711–734, 1991.
- [82] M. ŁUKASZEWSKI, M. SOSZKO et A. CZERWIŃSKI : Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - An overview. *International Journal of Electrochemical Science*, 11:4442–4469, 2016.

- [83] H. SCHULENBURG, J. DURST, E. MÜLLER, A. WOKAUN et G.G. SCHERER : Real surface area measurements of Pt_3Co/C catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 642(1):52–60, 2010.
- [84] Minhua SHAO, Jonathan H. ODELL, Sang-II CHOI et Younan XIA : Electrochemical surface area measurements of platinum-and palladium-based nanoparticles. *Electrochemistry communications*, 31:46–48, 2013.
- [85] L.D. BURKE et P.F. NUGENT : The electrochemistry of gold : I. The redox behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bulletin*, 30(2):43–53, 1997.
- [86] Konstantin NIKOLAEV, Sergey ERMAKOV, Yuri ERMOLENKO, Elena AVERYASKINA, Andreas OFFENHÄUSSER et Yulia MOURZINA : A novel bioelectrochemical interface based on in situ synthesis of gold nanostructures on electrode surfaces and surface activation by Meerwein's salt. A bioelectrochemical sensor for glucose determination. *Bioelectrochemistry*, 105:34–43, 2015.
- [87] Halina ANGERSTEIN-KOZŁOWSKA, B.E. CONWAY, A. HAMELIN et L. STOICOVICIU : Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au-I. chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces. *Electrochimica Acta*, 31(8):1051–1061, 1986.
- [88] Stephen G.D. SHACKLEFORD, Colin BOXALL, Simon N. PORT et Robin J. TAYLOR : An in situ electrochemical quartz crystal microbalance study of polycrystalline gold electrodes in nitric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 538:109–119, 2002.
- [89] G. TREMILOSI-FILHO, L.H. DALL'ANTONIA et G. JERKIEWICZ : Limit to extent of formation of the quasi-two-dimensional oxide state on au electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 422(1-2):149–159, 1997.
- [90] S.J. XIA et V.I. BIRSS : A multi-technique study of compact and hydrous Au oxide growth in 0.1 M sulfuric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500(1):562–573, 2001.
- [91] R.S. SIROHI et M.A. GENSHAW : Electrochemical ellipsometric study of gold. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(7):910–914, 1969.
- [92] Wolfgang STÖCKEL et Rolf SCHUMACHER : Electrochemical in-situ investigations on polycrystalline gold electrodes with oscillating quartz crystals : the electrosorption valency and heterogeneity constant of halide and sulphate adlayers. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 93(5):600–605, 1989.

- [93] Ying WANG, Eduardo LABORDA, Alison CROSSLEY et Richard G. COMPTON : Surface oxidation of gold nanoparticles supported on a glassy carbon electrode in sulphuric acid medium : contrasts with the behaviour of 'macro' gold. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9):3133–3136, 2013.
- [94] Stanley BRUCKENSTEIN et Michael SHAY : An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at a gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 188(1):131–136, 1985.
- [95] Ulmas ZHUMAEV, Alexander V. RUDNEV, Jian-Feng LI, Akiyoshi KUZUME, Thu-Hien VU et Thomas WANDLOWSKI : Electro-oxidation of Au (111) in contact with aqueous electrolytes : new insight from in situ vibration spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 112:853–863, 2013.
- [96] Brian E. CONWAY : Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. *Progress in Surface Science*, 49(4):331–452, 1995.
- [97] K. JUODKAZIS, J. JUODKAZYT, B. ŠEBEKA et A. LUKINSKAS : Cyclic voltammetric studies on the reduction of a gold oxide surface layer. *Electrochemistry communications*, 1(8):315–318, 1999.
- [98] Roy D. ROCKLIN, Alan P. CLARKE et Michael WEITZHANDLER : Improved long-term reproducibility for pulsed amperometric detection of carbohydrates via a new quadruple-potential waveform. *Analytical Chemistry*, 70(8):1496–1501, 1998.
- [99] Serhiy CHEREVKO, Angel A. TOPALOV, Ioannis KATSOUNAROS et Karl J.J. MAYRHOFER : Electrochemical dissolution of gold in acidic medium. *Electrochemistry Communications*, 28:44–46, 2013.
- [100] D.A.J. RAND et R. WOODS : A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 35(1):209–218, 1972.
- [101] Amy C. CRUICKSHANK et Alison J. DOWNARD : Electrochemical stability of citrate-capped gold nanoparticles electrostatically assembled on amine-modified glassy carbon. *Electrochimica Acta*, 54(23):5566–5570, 2009.
- [102] Jared T. STEVEN, Vladimir B. GOLOVKO, Bernt JOHANNESSEN et Aaron T. MARSHALL : Electrochemical stability of carbon-supported gold nanoparticles in acidic electrolyte during cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 187:593–604, 2016.

-
- [103] J. JUODKAZYTĖ, B. ŠEBEKA, I. SAVICKAJA, A. SELSKIS, V. JASULAITIENĖ et P. KALINAUSKAS : Evaluation of electrochemically active surface area of photo-sensitive copper oxide nanostructures with extremely high surface roughness. *Electrochimica Acta*, 98:109–115, 2013.
- [104] MV. MALASHCHONAK, E.A. STRELTSOV, G.A. RAGOISHA, M.B. DERGACHEVA et K.A. URAZOV : Evaluation of electroactive surface area of CdSe nanoparticles on wide bandgap oxides (TiO_2 , ZnO) by cadmium underpotential deposition. *Electrochemistry Communications*, 72:176–180, 2016.
- [105] Enrique HERRERO, Lisa J. BULLER et Héctor D. ABRUÑA : Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials. *Chemical Reviews*, 101(7):1897–1930, 2001.
- [106] A. HAMELIN : Lead adsorption on gold single crystal stepped surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101(2):285–290, 1979.
- [107] A. HAMELIN et A. KATAYAMA : Lead underpotential deposition on gold single-crystal surfaces : the (100) face and its vicinal faces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 117(2):221–232, 1981.
- [108] A. HAMELIN : Underpotential deposition of lead on single crystal faces of gold : Part I. the influence of crystallographic orientation of the substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 165(1):167–180, 1984.
- [109] A. HAMELIN et J. LIPKOWSKI : Underpotential deposition of lead on gold single crystal faces : Part II. general discussion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 171(1-2):317–330, 1984.
- [110] J. HERNANDEZ, J. SOLLA-GULLÓN et E. HERRERO : Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion : electrochemical characterization and effect of the surface structure on the oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 574(1):185–196, 2004.
- [111] C.M. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, F.J. VIDAL-IGLESIAS, J. SOLLA-GULLÓN, V. MONTIEL, A. ALDAZ, J.M. FELIU et E. HERRERO : Scanning electrochemical microscopy for studying electrocatalysis on shape-controlled gold nanoparticles and nanorods. *Electrochimica Acta*, 55(27):8252–8257, 2010.
- [112] J. HERNÁNDEZ, J. SOLLA-GULLÓN, E. HERRERO, J.M. FELIU et A. ALDAZ : In situ surface characterization and oxygen reduction reaction on shape-controlled gold nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(4):2256–2273, 2009.

- [113] Guillaume GOTTI, Katia FAJERWERG, David EVRARD et Pierre GROS : Electrodeposited gold nanoparticles on glassy carbon : correlation between nanoparticles characteristics and oxygen reduction kinetics in neutral media. *Electrochimica Acta*, 128:412–419, 2014.
- [114] Ying WANG, Eduardo LABORDA, Chris SALTER, Alison CROSSLEY et Richard G. COMPTON : Facile in situ characterization of gold nanoparticles on electrode surfaces by electrochemical techniques : average size, number density and morphology determination. *Analyst*, 137(20):4693–4697, 2012.
- [115] Teko Wilhelmin NAPPORN, Aurelien HABRIOUX, Julie ROUSSEAU, Karine SERVAT, Jean-Michel LÉGER et Boniface K. KOKOH : Effect of the cleaning step on the morphology of gold nanoparticles. *Electrocatalysis*, 2(1):24–27, 2011.
- [116] Diandree PADAYACHEE, Vladimir GOLOVKO, Bridget INGHAM et Aaron T. MARSHALL : Influence of particle size on the electrocatalytic oxidation of glycerol over carbon-supported gold nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 120:398–407, 2014.
- [117] Francois REINCKE, Stephen G. HICKEY, Willem K. KEGEL et Daniel VANMAEKELBERGH : Spontaneous assembly of a monolayer of charged gold nanocrystals at the water/oil interface. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(4):458–462, 2004.
- [118] Francois REINCKE, Willem K. KEGEL, Hao ZHANG, Marc NOLTE, Dayang WANG, Daniel VANMAEKELBERGH et Helmuth MÖHWALD : Understanding the self-assembly of charged nanoparticles at the water/oil interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(33):3828–3835, 2006.

Performances analytiques pour la détection de traces de mercure

3

1 Présentation générale

La détection du mercure est réalisée en utilisant la technique de la redissolution anodique à vague carrée (Square Wave Anodic Stripping Voltammetry - SWASV). Cette procédure est couramment utilisée pour la détection des traces de cations métalliques car elle implique une étape de préconcentration qui permet d'accumuler le métal à la surface de l'électrode et d'augmenter ainsi la sensibilité du capteur. Le protocole de SWASV se déroule en trois temps, résumés sur la Figure 3.1 :

- Étape 1 : Réduction des cations métalliques (M^{n+}) de la solution sur l'électrode par électrolyse à potentiel constant. Pour réduire au maximum la limitation par le transport de matière lors de cette étape, la solution est agitée ou l'électrode mise en rotation.
- Étape 2 : Repos.
- Étape 3 : Redissolution du métal M. La rampe de potentiel utilisée peut être linéaire, mais dans le cas de détection de traces, il est intéressant d'utiliser une rampe en marches d'escaliers et onde carrée surimposée dont l'allure est représentée sur la Figure 3.2. Cette consigne de potentiel permet de limiter la contribution du courant capacitif sur le courant obtenu et d'avoir ainsi une meilleure sensibilité du capteur.

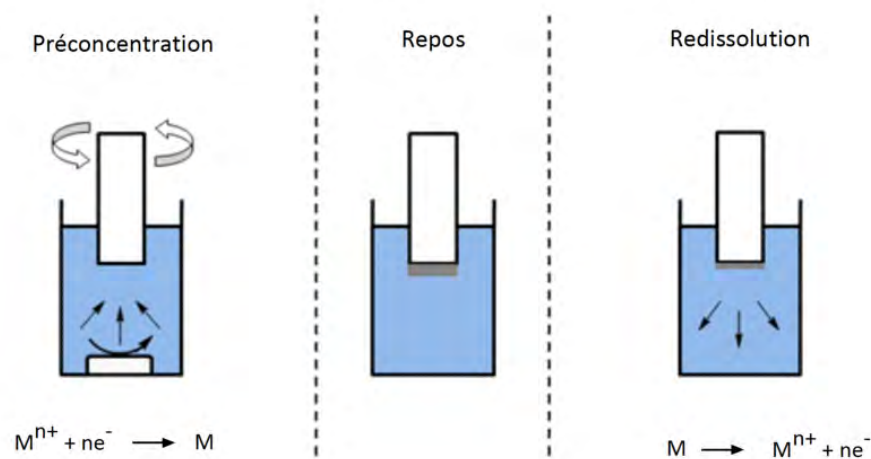


FIGURE 3.1 – Étapes de la redissolution anodique à vague carrée (SWASV).

Les paramètres systématiquement utilisés pour les mesures de SWASV sont les suivants :

- Potentiel de nettoyage : 0,8 V/ECS
- Temps de nettoyage : 15 s
- Potentiel de préconcentration : 0 V/ECS
- Temps de préconcentration : variable selon l'expérience

- Amplitude d'impulsion : 15 mV
- Pas d'impulsion : 5 mV
- Fréquence : 200 Hz
- Vitesse de rotation de l'électrode tournante : 2000 rpm
- Électrolyte : HCl 0,1 mol·l⁻¹

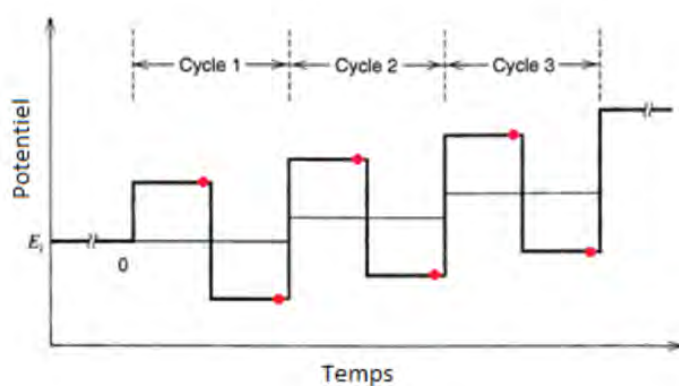


FIGURE 3.2 – Représentation d'une rampe de potentiel à vague carrée. Les points rouges correspondent aux temps auxquels l'intensité est mesurée lors de chaque cycle. Adapté de la bibliographie¹

Le voltammogramme obtenu avec ce paramétrage pour la détection d'une certaine quantité de mercure est représenté sur la Figure 3.3 par la courbe bleue, et est désigné sous le terme "signal analytique". Le pic correspondant à l'oxydation du métal est ainsi observé à 0,6 V ainsi qu'une large ligne de base à des potentiels plus cathodiques, conséquence des interactions entre des ions Cl⁻ et la surface de l'électrode². Afin de s'affranchir de cette ligne de base, la méthode du blanc analytique a été utilisée de manière systématique durant les SWASV. Ainsi, après chaque signal analytique enregistré, une autre courbe est immédiatement tracée en réduisant simplement le temps de préconcentration paramétré (signal du blanc, courbe orange de la Figure 3.3). Un ratio de 10 est généralement observé entre les temps de préconcentration respectifs. Les deux signaux sont ensuite soustraits l'un à l'autre, permettant ainsi de débarrasser le signal final de bruits de fond éventuels et de ne conserver que le signal faradique résultant de l'élément dosé, représenté par la courbe verte sur la Figure 3.3. Cette méthode permet un traitement plus simple et plus précis du signal final.

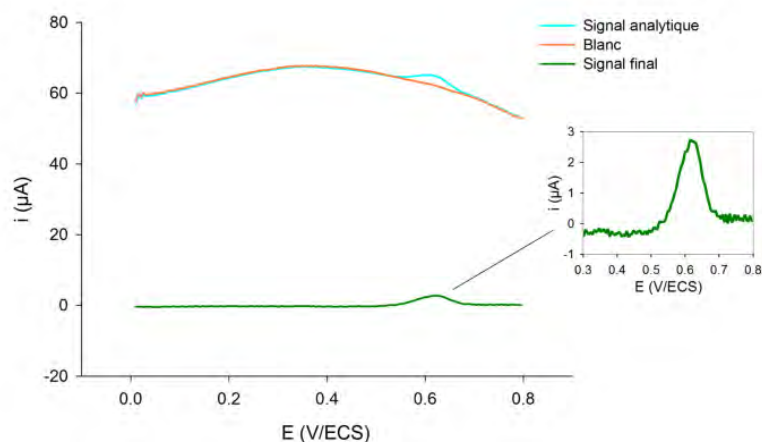


FIGURE 3.3 – Exemple d'utilisation de la méthode du blanc analytique lors de la détection d'ions Hg^{2+} .

2 Précautions de manipulation

La détection de cations métalliques à l'état de traces nécessite de prendre un certain nombre de précautions durant les manipulations³. Cela est d'autant plus vrai pour le mercure qui est particulièrement sensible à la contamination^{4,5}. Les procédures d'échantillonnage et de stockage des solutions de mercure (qu'elles soient préparées en laboratoire ou prélevées sur site) sont strictes^{6,7} et impliquent d'utiliser des matériaux spécifiques^{8,9}. Voici les précautions mises en place durant l'étude :

- Les gants utilisés pendant les expériences doivent être sans talc et changés régulièrement durant toutes les manipulations en rapport avec la détection du mercure.
- La solution standard de Hg^{2+} ($1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) utilisée pour préparer les solutions étalons est stockée dans une bouteille en verre telle qu'elle est vendue par le fournisseur, et rangée dans un espace dédié à l'écart de la paillasse où sont entreposées les solutions étalons. Le bouchon est fermement vissé et complété d'une épaisseur de parafilm pour éviter au maximum la dispersion du mercure gazeux.
- Les solutions étalons sont stockées dans des vials en verre préalablement nettoyés par calcination à 540°C pendant 2 h.
- De manière générale, tout le matériel en verre utilisé pour la détection du mercure est nettoyé par calcination avant chaque utilisation. Cela concerne les bouteilles de stockage diverses, les vials de solutions étalons, les fioles jaugées utilisées pour les préparations de solutions et les cuves électrochimiques.

- Les solutions étalons sont acidifiées avec de l'HCl de qualité Suprapur. En dehors de son utilisation, celui-ci est stocké dans une bouteille en verre fournie par le fournisseur ou préparée au laboratoire par nettoyage par calcination.
- Les solutions étalons sont conservées dans 2 poches plastiques en polyéthylène zippées et gardées à la verticale pour éviter le contact de la solution avec le bouchon qui doit être fortement serré.
- Les solutions étalons les plus concentrées doivent être éloignées des moins concentrées afin d'éviter la contamination de ces dernières par dispersion du mercure gazeux. Elles peuvent être conservées une semaine si elles sont concentrées aux alentours de $5 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (1 ppb) de mercure, et seulement quelques jours si elles sont plus diluées.
- Les bouchons des vials des solutions étalons sont jetés après chaque utilisation, ainsi que les poches plastiques zippées. Les vials sont réutilisables à condition de les nettoyer par calcination et de ne pas utiliser des vials ayant contenu des solutions fortement concentrées pour stocker des solutions plus diluées.
- La solution d'électrolyte utilisée lors de la détection électrochimique (HCl à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) peut être préparée à l'avance mais doit être stockée dans une bouteille en verre nettoyée par calcination et placée dans deux poches plastiques zippées. La solution mère à partir de laquelle l'électrolyte est préparé doit être de qualité SupraPur.
- La préparation des solutions étalons ainsi que leur utilisation durant la détection se font sous hotte à flux laminaire.

Ces précautions sont nécessaires pour assurer une relative propreté de l'espace de travail et des solutions durant les SWASV.

3 Performances analytiques du capteur

Il a été choisi de présenter ici les résultats de la détection du mercure en terme de courant (i , μA) et non pas de densité de courant (j , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$) afin de pouvoir établir des comparaisons entre les deux protocoles d'activation utilisés. En effet, l'électroxydation dans H_2SO_4 permet d'accéder à la valeur de la SEA, mais pas l'UPD du Pb. Ainsi les résultats sont commentés en prenant en compte le manque de reproductibilité du dépôt d'AuNPs qui a une influence non négligeable sur les performances analytiques.

3.1 Activation dans H_2SO_4

Les performances du capteur sont évaluées dans un premier temps en utilisant l'électroxydation de l'or dans H_2SO_4 comme méthode d'activation des particules. Afin d'assurer

une continuité avec les travaux déjà effectués au sein de l'équipe Capteurs Électrochimiques et Procédés, un temps de préconcentration de **300 s** pour le signal analytique et de **30 s** pour le blanc a été paramétré. Les courbes *i*/E obtenues dans une gamme de concentration de 0 à 19,6 nmol·l⁻¹ pour une électrode CV/AuNPs sont montrées sur la Figure 3.4. Deux points sont à noter.

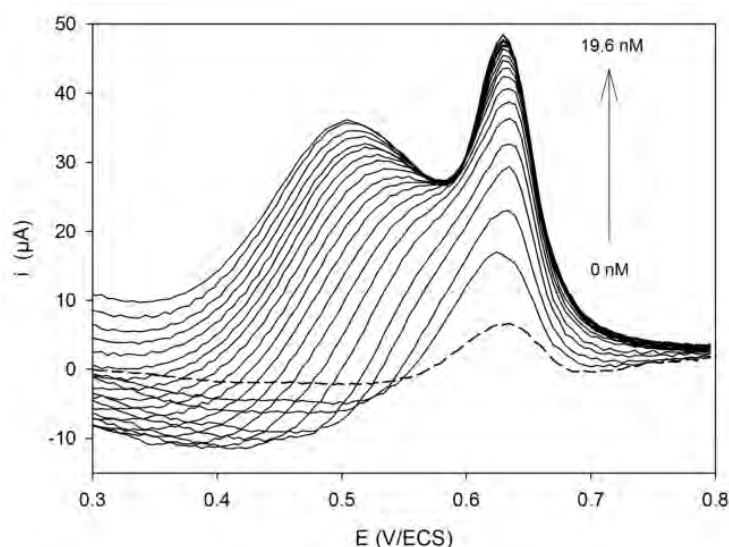


FIGURE 3.4 – Courbes de SWASV obtenues dans HCl 0,1 mol·l⁻¹ contenant des concentrations graduelles de Hg²⁺ sur une électrode CV/AuNPs pour des temps de préconcentration de 300 s pour le signal analytique et 30 s pour le blanc. La courbe en pointillés correspond à la SWASV pour 0 nmol·l⁻¹ de Hg²⁺.

Tout d'abord, la courbe de SWASV pour 0 nmol·l⁻¹ en mercure (courbe en pointillés) montre un pic à 0,63 V qui correspond à l'oxydation du Hg. Aucun ajout de solution étalon n'ayant été fait pour obtenir cette courbe, ce pic atteste de la présence de mercure résiduel dans le système électrochimique. En effet, malgré toutes les précautions de nettoyage, de stockage et de propreté qui peuvent être prises, il est normal qu'il reste de très faibles quantités de Hg dans les solutions ou l'atmosphère de travail. Le fait que l'électrode fonctionnalisée soit capable de les détecter montre la grande sensibilité de l'interface, qu'il est possible d'attribuer à la grande réactivité des AuNPs. Cette propriété a déjà été observée dans le chapitre précédent lors de l'activation des AuNPs dans de l'acide sulfurique, confirmant le fait que les AuNPs synthétisées chimiquement adoptent un comportement différent de celles électrogénérées, à savoir la présence d'un seul pic vers 0,6 V correspondant à l'oxydation du mercure¹⁰⁻¹². Ce pic de mercure résiduel a été observé sur toutes les interfaces (avec ou sans couche de diazonium) et n'a pas pu être éliminé malgré différents protocoles de nettoyage de la verrerie et de l'espace de travail.

Ensuite, il est observé sur les courbes de la Figure 3.4 l'apparition d'un épaulement vers 0,5 V se transformant en pic de plus en plus distinct au fur et à mesure de l'ajout de Hg^{2+} . Ce comportement inédit n'est pas expliqué mais des hypothèses peuvent être proposées en se basant sur les travaux de Schopf *et al.*^{13,14} et Mertens *et al.*¹⁵ (voir Figure 3.5).

Formation d'une structure cœur-coquille partielle, Figure 3.5a Ce premier mécanisme repose sur l'hypothèse que lors de l'étape de préconcentration de la SWASV, les deux matériaux s'arrangent selon une structure de type cœur-coquille (le cœur étant les AuNPs et la coquille le mercure réduit). Si durant l'étape de redissolution qui suit, tout le mercure ne se réoxyde pas, il resterait sur les AuNPs des parties de cette structure cœur-coquille qui, au fur et à mesure des SWASV répétitives, grossiraient à la surface des particules. Dès lors, la surface électrochimiquement active serait à la fois d'or et de mercure, donnant donc lieu à deux réponses électrochimiques à deux potentiels distincts comme cela est observé sur la Figure 3.4 (à 0,63 et 0,5 V). L'apparition et l'augmentation de l'épaulement serait donc le signe de l'augmentation de la surface de NPs recouverte de mercure non redissous.

Formation d'un amalgame Au(Hg) partiel, Figure 3.5b Outre le dépôt du mercure sur l'or selon une structure cœur-coquille, il est possible qu'une partie de ce mercure diffuse à l'intérieur des AuNPs pour former un amalgame Au(Hg). En effet, le temps de préconcentration utilisé durant la SWASV étant assez important (300 s pour le signal analytique), le temps de manipulation pour un étalonnage complet dépasse les 2 h, laissant le temps au mercure de diffuser en partie dans l'or. Par conséquent, la structure de surface des AuNPs change, une partie étant de l'or seul et l'autre de type amalgame Au(Hg). Ainsi, la réponse électrochimique finale montre deux pics à deux potentiels différents.

Formation d'une structure cœur-coquille et d'un amalgame Au(Hg) partiels,

Figure 3.5c Les deux hypothèses précédentes ne sont pas incompatibles l'une avec l'autre, la surface des AuNPs pouvant changer de manière hétérogène. À certains endroits le mercure non redissous formerait une structure cœur-coquille partielle et à d'autres un amalgame. La surface des AuNPs serait ainsi constituée de trois matériaux différents, oxydant le mercure à trois potentiels différents, qui pourraient cependant être suffisamment proches pour que les différents pics d'oxydation se confondent. Cette particularité pourrait expliquer l'apparition de seulement deux pics sur les courbes de SWASV.

Ces trois hypothèses ont pour point commun de supposer une diminution de la surface d'or disponible, or on observe une saturation de l'électrode se traduisant par un maximum d'intensité atteint par le pic à 0,63 V. Cette tendance pourrait être le résultat de l'aug-

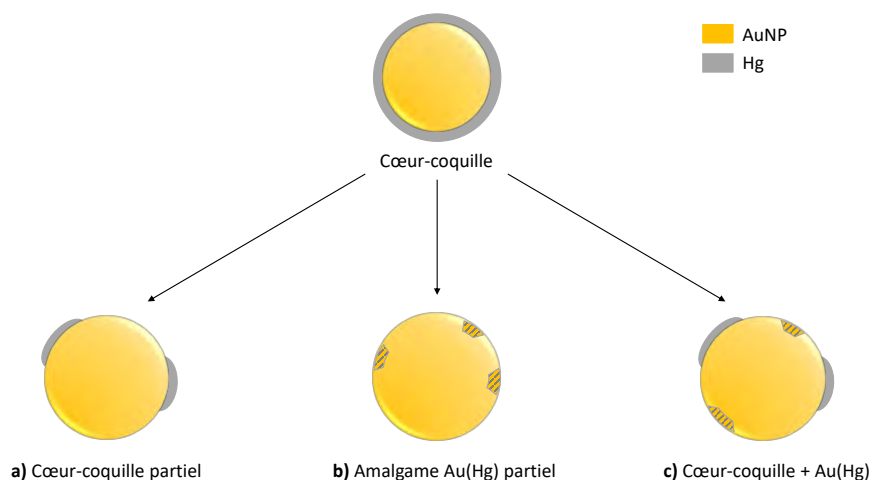


FIGURE 3.5 – Illustration des phénomènes de cœur-coquille et/ou d’amalgame entre les AuNPs et le mercure pouvant avoir lieu durant les SWASV.

mentation de la concentration de mercure dosé, combinée à la diminution de la surface d’or, les deux phénomènes ayant des effets inverses sur le courant de pic, qui se compenseraient alors entre eux. La saturation du pic d’oxydation du mercure serait donc artificielle, d’autant qu’elle s’accompagne d’une augmentation du courant de l’épaulement, traduisant l’augmentation de la surface du cœur-coquille ou de l’amalgame Au(Hg).

L’apparition de l’épaulement à 0,5 V est observée sur les trois interfaces étudiées (CV/AuNPs et CV/diaz/AuNPs) sans que la présence de couche organique ne montre d’effet quelconque sur ce phénomène. Cela confirme que ce pic supplémentaire est caractéristique du comportement des AuNPs vis-à-vis du mercure durant la SWASV. Bien que ce phénomène gagnerait à être étudié plus en détail pour obtenir d’avantage d’informations sur les AuNPs, il pose néanmoins des problèmes importants. En effet, il remet en question la nature même de l’électrode modifiée (la surface des AuNPs étant vraisemblablement modifiée) et gêne le traitement des données obtenues.

C’est pourquoi, afin de s’affranchir de cet épaulement et en se basant sur les hypothèses précédemment formulées, les temps de préconcentration sont diminués afin qu’une quantité moindre de mercure soit déposée sur les AuNPs et puisse se redissoudre ensuite. Compte tenu de la grande réactivité des AuNPs, un temps de préconcentration de **30 s** pour le signal analytique et **3 s** pour le blanc sont choisis. Des courbes de SWASV obtenues pour chaque interface sont données sur la Figure 3.6 pour une gamme de concentration de 0 à 9,90 nmol·l⁻¹.

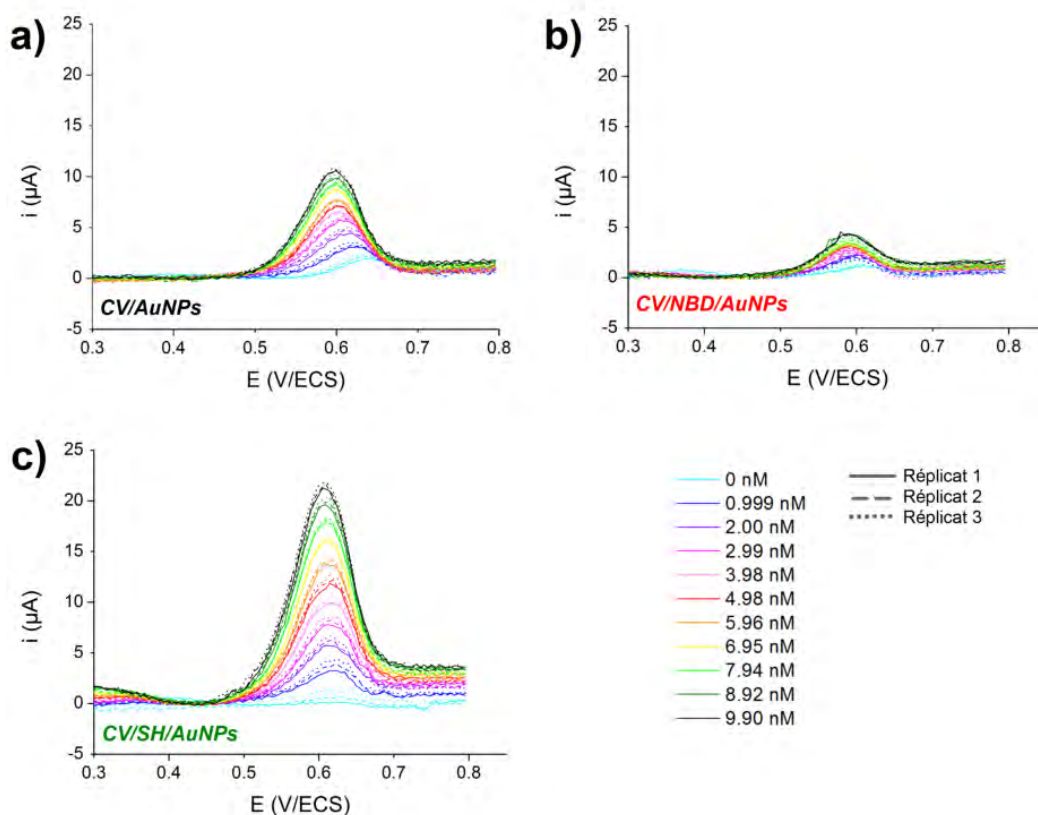


FIGURE 3.6 – Courbes de SWASV obtenues dans $\text{HCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ contenant des concentrations graduelles de Hg(II) sur des électrodes (a) CV/AuNPs , (b) CV/NBD/AuNPs et (c) CV/SH/AuNPs pour des temps de préconcentration de 30 s pour le signal analytique et 3 s pour le blanc.

La diminution des temps de préconcentration permet de s'affranchir de l'épaulement à 0,5 V, ce qui renforce l'hypothèse selon laquelle la quantité de mercure réduite durant l'étape de préconcentration joue un rôle dans la formation de cet épaulement. Néanmoins, ces nouveaux paramètres ne permettent pas d'obtenir des courbes sans pic de mercure pour $0 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ d' Hg^{2+} , confirmant une fois de plus la grande sensibilité des interfaces liée à la réactivité des AuNPs. Il apparaît clairement que l'interface donnant la réponse la plus sensible est CV/SH/AuNPs . Vient ensuite CV/AuNPs , puis CV/NBD/AuNPs , où les courbes sont resserrées et se distinguent moins bien les unes des autres. Les droites de calibration obtenues pour les trois interfaces étudiées sont présentées sur les Figures 3.7, 3.8 et 3.9 pour CV/AuNPs , CV/NBD/AuNPs et CV/SH/AuNPs respectivement (à noter que les échelles des ordonnées sont différentes pour les 3 graphes).

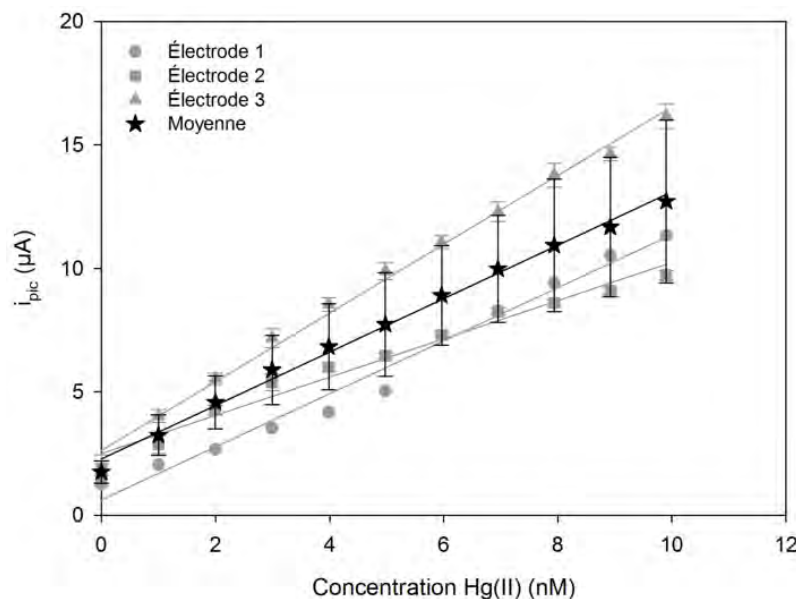


FIGURE 3.7 – Droites de calibration pour l'interface CV/AuNPs obtenues sur 3 électrodes indépendantes (droites grises) et la moyenne calculée à partir de ces électrodes (droite noire) après activation des AuNPs par électroxydation. L'équation affichée est celle de la droite de calibration moyenne.

Sur la Figure 3.7, les droites grises représentent les calibrations faites sur 3 électrodes CV/AuNPs différentes ; les barres d'erreur indiquent que la répétabilité est satisfaisante sur chaque électrode. La droite noire représente la moyenne calculée pour ces 3 électrodes et montre que la reproductibilité de la détection sur CV/AuNPs est médiocre, les barres d'erreur devenant de plus en plus importantes au fur et à mesure que la concentration en Hg²⁺ augmente. De manière similaire, sur la Figure 3.8 les droites roses représentent les calibrations pour 2 électrodes CV/NBD/AuNPs indépendantes, et la droite rouge, la moyenne calculée pour ces électrodes. Sur cette interface la répétabilité ainsi que la reproductibilité sont acceptables. Enfin, la Figure 3.9 montre 2 droites de calibration obtenues sur des électrodes CV/SH/AuNPs indépendantes (droites vert clair) et la moyenne représentée par la droite vert foncé. Là aussi la répétabilité est bonne sur chaque électrode, mais la détection du mercure n'est pas reproductible.

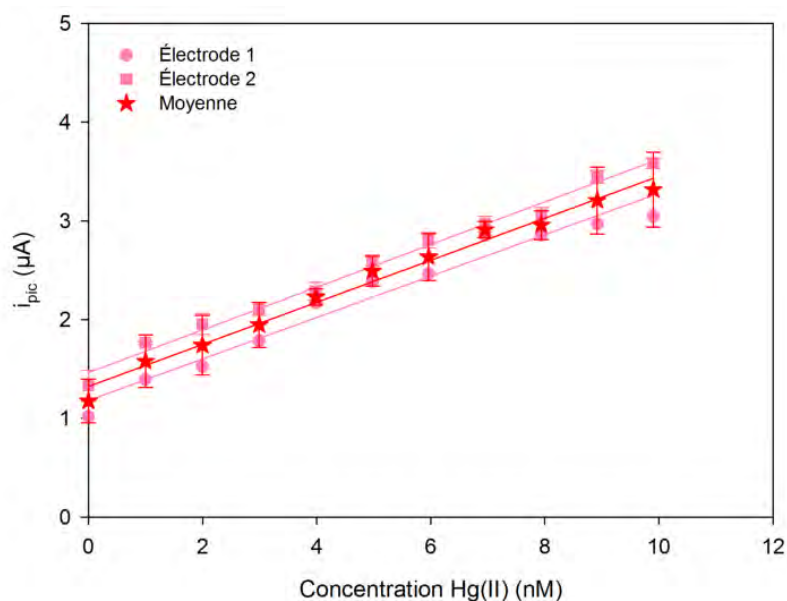


FIGURE 3.8 – Droites de calibration pour l'interface CV/NBD/AuNPs obtenues sur 2 électrodes indépendantes (droites roses) et la moyenne calculée à partir de ces électrodes (droite rouge) après activation des AuNPs par électroxydation. L'équation affichée est celle de la droite de calibration moyenne.

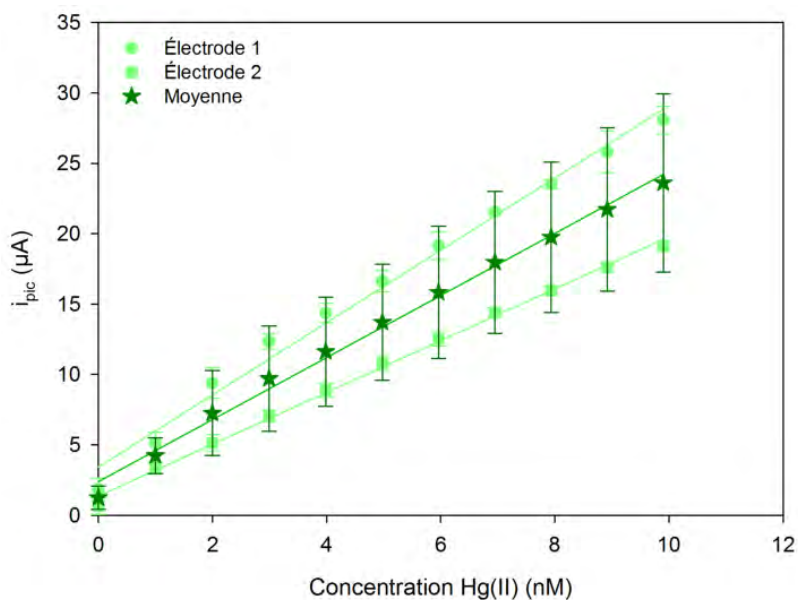


FIGURE 3.9 – Droites de calibration pour l'interface CV/SH/AuNPs obtenues sur 2 électrodes indépendantes (droites vert clair) et la moyenne calculée à partir de ces électrodes (droite vert foncé) après activation des AuNPs par électroxydation. L'équation affichée est celle de la droite de calibration moyenne.

On observe donc que quelle que soit la fonctionnalisation de l'électrode, avec ou sans couche organique, la répétabilité est correcte pour chaque électrode prise indépendamment. Cependant sur CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs les électrodes ne donnent pas de résultats reproductibles. Ce résultat est la conséquence de la morphologie aléatoire du dépôt d'AuNPs sur les électrodes CV et CV/diaz mise en évidence sur les clichés de MEB précédemment présentés (Chap II Section 4.2.2). Cette distribution hétérogène et non contrôlée du dépôt affecte donc à la fois les comportements physico-chimiques des interfaces (allure des voltammogrammes cycliques d'électroxydation et d'UPD, quantité de SEA calculée sur chaque interface) mais aussi leurs réponses durant la détection du Hg(II). Ces électrodes fonctionnalisées ne sont donc pour le moment pas optimisées pour le dosage de ce cation métallique.

Cependant, il est tout de même possible de discuter d'une tendance générale au regard des valeurs de sensibilités des trois interfaces. Celles-ci sont calculées en prenant la valeur de la pente de la droite de régression obtenue pour la moyenne de chaque interface, c'est-à-dire $1,18 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ pour CV/AuNPs, $0,22 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ pour CV/NBD/AuNPs et $2,40 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ pour CV/SH/AuNPs. Ces valeurs sont en accord avec les observations faites sur les courbes SWASV de la Figure 3.6 : l'interface CV/NBD/AuNPs montre une sensibilité jusqu'à dix fois inférieure à celle de CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs. Ce résultat vient se rajouter aux différentes observations obtenues tout au long de cette étude pour CV/NBD/AuNPs qui indiquent que la fonctionnalisation par cette couche organique ne permet pas d'obtenir un capteur satisfaisant, que ce soit de par ses caractéristiques physico-chimiques (densité de particules, stabilité des AuNPs durant l'électroxydation) ou par ses performances analytiques. De son côté, l'interface CV/SH/AuNPs montre une sensibilité supérieure à celle de l'électrode CV/AuNPs. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que les interactions S-Au sont plus favorables au transfert électronique que les interactions C-Au de par leur nature même. En effet, la liaison S-Au est de type covalente dative, ce qui implique un partage d'électrons entre les deux atomes, alors que C-Au est de type électrostatique, mettant en jeu des interactions au niveau des charges électriques globales des atomes.

La comparaison des interfaces mises au point lors de cette étude montre que des améliorations sont nécessaires pour optimiser au mieux les performances analytiques obtenues, mais celles-ci méritent d'être comparées à celles obtenues lors d'études précédentes de l'équipe Capteurs Electrochimiques et Procédés. En effet, le point fort des interfaces étudiées dans ces présents travaux est l'utilisation d'AuNPs synthétisées chimiquement montrant une grande réactivité par rapport à des AuNPs électrodéposées ; cette propriété a déjà été illustrée lors de l'électroxydation des AuNPs dans H₂SO₄ (Chap II Section 5.2.4) et lors de la détection avec des temps de préconcentration importants. C'est d'ailleurs cette

caractéristique qui a amené à diminuer les temps de préconcentration utilisés durant le protocole de SWASV. Ainsi, les sensibilités des capteurs sont normalisées par le temps de préconcentration du signal analytique et les résultats résumés dans le Tableau 3.1. Sont également recensés dans ce tableau les résultats obtenus avec des capteurs fonctionnalisés par des AuNPs électrodéposées^{11,12} et des AuNPs filtrées puis déposées sur une surface CV dépourvue de couche organique¹⁶.

	Électrodépôt		Drop casting	
	Hezard <i>et al.</i> ¹²	Laffont <i>et al.</i> ¹¹	Granado <i>et al.</i> ¹⁶	La présente étude
CV/AuNPs	0.23	0.60	0.49	2.36
CV/NBD/AuNPs	/	/	/	0.44
CV/SH/AuNPs	/	/	/	4.80

TABEAU 3.1 – Valeurs des sensibilités normalisées ($\mu\text{A}\cdot\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) des électrodes CV/AuNPs, CV/NBD/AuNPs et CV/SH/AuNPs pour la détection du Hg(II) entre 1 et 9,90 $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ obtenues lors de ces travaux et comparées aux résultats obtenus dans de précédentes études du groupe.

Les valeurs de sensibilités normalisées obtenues tendent à prouver une nouvelle fois la grande réactivité des AuNPs synthétisées lors de ces travaux, puisque la sensibilité du capteur CV/AuNPs est 5 à 10 fois supérieure à celle des capteurs similaires élaborés sous d'autres conditions. L'importante différence de sensibilité entre les interfaces CV/AuNPs de Granado *et al.*¹⁶ et celles de la présente étude s'explique par la diminution du temps de préconcentration qui est de 300 s dans le premier cas et de 30 s dans le deuxième. Cette différence de comportement peut sembler paradoxale au vu de la similitude de préparation des interfaces dans les deux types de travaux. L'explication pourrait résider dans la synthèse des AuNPs qui est réalisée de manière légèrement différente, la verrerie étant nettoyé à l'EUP dans les travaux de Granado *et al.* alors que dans ces travaux-ci, le lavage se fait à l'eau régale. Ce dernier protocole est plus corrosif et connu pour enlever plus efficacement les polluants organiques par exemple. Il est donc possible que ce changement dans le protocole permette d'obtenir du matériel de synthèse plus propre et que cela influe sur les réactions menées dans cette verrerie. Il est également envisageable qu'un polissage différent des électrodes entre les deux études ait également une influence sur les dépôts, même s'il ne semble pas avoir d'influence directe sur la réactivité même des AuNPs.

Enfin, le Tableau 3.2 résume les sensibilités issues de la bibliographie pour quelques capteurs électrochimiques fonctionnalisés, entre autres, par des AuNPs, ainsi que les temps de préconcentration associés. En comparant ces résultats avec ceux de cette présente étude (dont les valeurs sont résumées dans le Tableau 3.1) où le temps de préconcentration est

de 30 s, il s'avère que l'interface CV/NBD/AuNPs présente des performances en terme de sensibilité comparables à d'autres capteurs, CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs donnant des résultats bien supérieurs. Les interfaces élaborées durant cette étude sont donc perfectibles, mais montrent déjà des résultats prometteurs.

	Abollino <i>et al.</i> ¹⁷	Ding <i>et al.</i> ¹⁸	Gong <i>et al.</i> ¹⁹	Li <i>et al.</i> ²⁰	Giannetto <i>et al.</i> ²¹	Xu <i>et al.</i> ²²
Temps de préconcentration (s)	120	600	120	120	100	300
Sensibilité normalisée ($\mu\text{A}\cdot\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,652	0,008	0,071	0,151	0,003	0,024

TABEAU 3.2 – Valeurs des sensibilités normalisées de différents capteurs issus de la bibliographie.

3.2 Interférents

Les capteurs élaborés lors de ces travaux ont pour objectif final de pouvoir détecter les traces de mercure dans des eaux naturelles. Celles-ci contiennent quasi systématiquement des traces de polluants et d'autres cations métalliques qu'Hg(II). Il est donc fondamental de vérifier la sélectivité du capteur afin de s'assurer que la réponse analytique ne soit pas perturbée par la présence d'autres composés en solution. Une étude sur la réponse de l'interface CV/AuNPs en présence de 7 cations métalliques (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{+} , Zn^{2+} et Co^{2+}) est réalisée en faisant en sorte que ces M^{n+} soient en excès dans la solution électrolytique. Les mesures sont conduites par SWASV avec des temps de préconcentration de 30 et 3 s, une concentration en Hg^{2+} de $3\text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ et une concentration en interférent de $30\text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Contrairement à ce qui pourrait être attendu, les courbes SWASV obtenues ne présentent que le pic du mercure vers 0,6 V, en particulier en présence des interférents Cu^{2+} et Ag^{+} , qui devraient pourtant pouvoir se réduire en même temps que Hg^{2+} durant l'étape de préconcentration à 0 V. Cette particularité n'a pas pu être expliquée pour le moment.

Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure 3.10 ; les réponses obtenues en présence de chaque interférent sont rapportées à la réponse obtenue avec une solution sans interférent. La présence de cations métalliques semble, de manière générale, diminuer la réponse obtenue pour le mercure de 15 à 25%. Le cation Zn^{2+} semble être le cation affectant le plus la mesure, avec un signal pour le mercure diminué de 40% alors que Cd^{2+} engendre le moins de variation, avec un signal représentant 98% de la réponse en mercure sans interférent. Ces résultats sont à interpréter en prenant en compte la reproductibilité moyenne de

la détection du mercure sur l'interface CV/AuNPs. En effet, cette caractéristique amène à des incertitudes non négligeables sur les signaux obtenus avec et sans interférents, ce qui se traduit par un écart important entre la réponse obtenue avec interférents par rapport à celle obtenue sans. Les résultats obtenus sont ainsi plutôt prometteurs et montrent que l'interface CV/AuNPs montre une sélectivité relativement correcte.

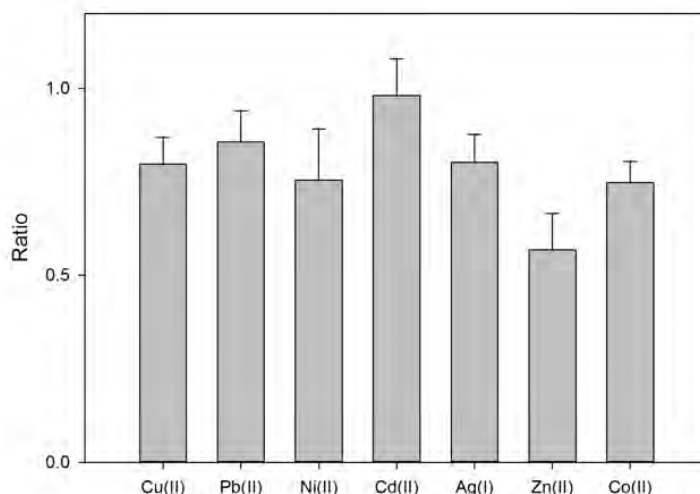


FIGURE 3.10 – Influence de la présence de différents cations métalliques ($30 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$) sur la réponse de l'interface CV/AuNPs pour la détection du mercure ($3 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$) dans $\text{HCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Les courants de pic obtenus en présence d'interférent ont été rapportés au courant mesuré sans interférent.

Les interfaces CV/NBD/AuNPs et CV/SH/AuNPs n'ont de leur côté pas donné de résultats concluants et la sélectivité de ces capteurs n'a pour l'instant pas pu être vérifiée.

3.3 Activation par UPD du Pb

Les performances des électrodes fonctionnalisées sont également évaluées après activation par UPD du Pb. Les résultats sont présentés sur les Figures 3.11, 3.12 et 3.13.

Sur la Figure 3.11 les droites grises représentent les droites de calibration obtenues pour deux interfaces CV/AuNPs indépendantes, et la droite noire représente la moyenne. La répétabilité des mesures est satisfaisante, et la reproductibilité meilleure que sur les mêmes interfaces activées par électroxydation dans H_2SO_4 pour une valeur de sensibilité similaire ($1,32 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ avec activation par UPD du Pb et $1,18 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ avec activation par électroxydation dans H_2SO_4). Ce résultat tend à montrer que l'activation par UPD pourrait être une méthode plus adaptée à cette interface. Les performances analytiques étant liées, entre autre, à la SEA des électrodes utilisées, on peut faire l'hypothèse que l'UPD

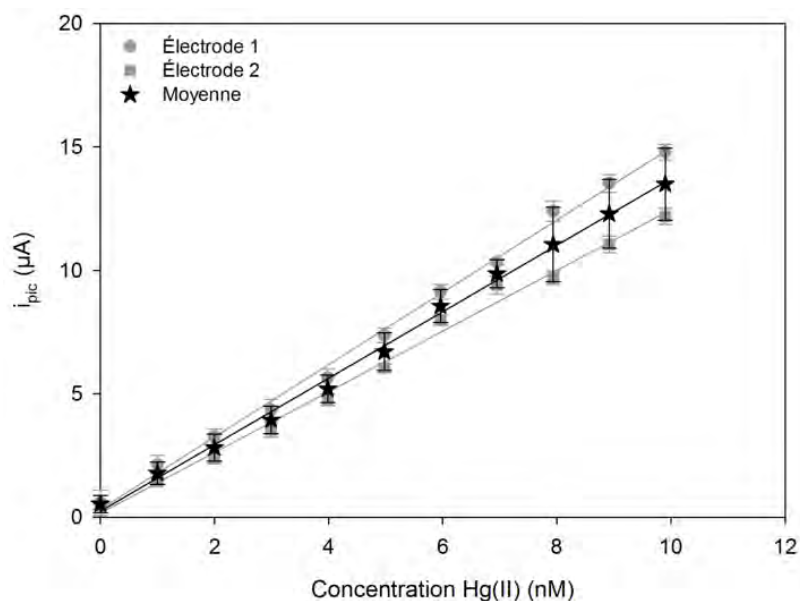


FIGURE 3.11 – Droites de calibration pour l'interface CV/AuNPs obtenues sur 2 électrodes indépendantes (droites grises) et la moyenne calculée à partir de ces électrodes (droite noire) après activation des AuNPs par UPD du Pb. L'équation affichée est celle de la droite de calibration moyenne.

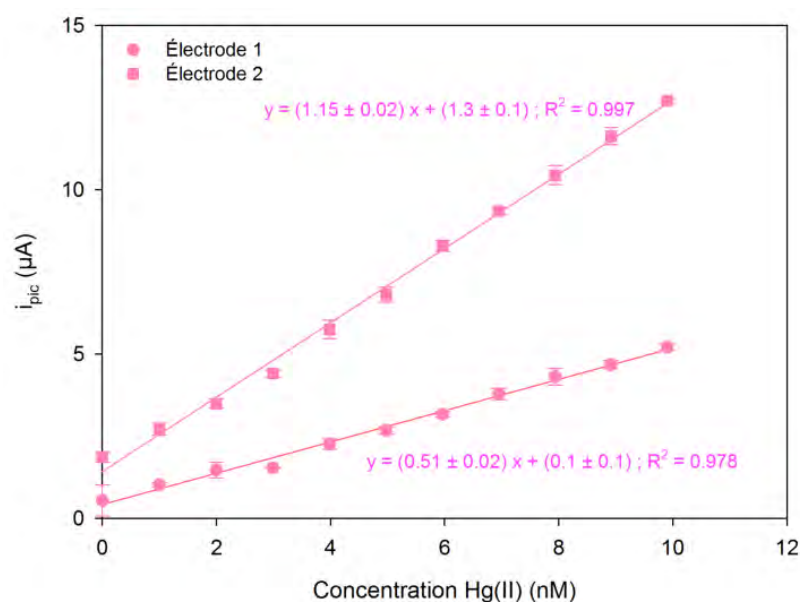


FIGURE 3.12 – Droites de calibration pour l'interface CV/NBD/AuNPs obtenues sur 2 électrodes indépendantes après activation des AuNPs par UPD du Pb. Les équations respectives des deux droites sont affichées.

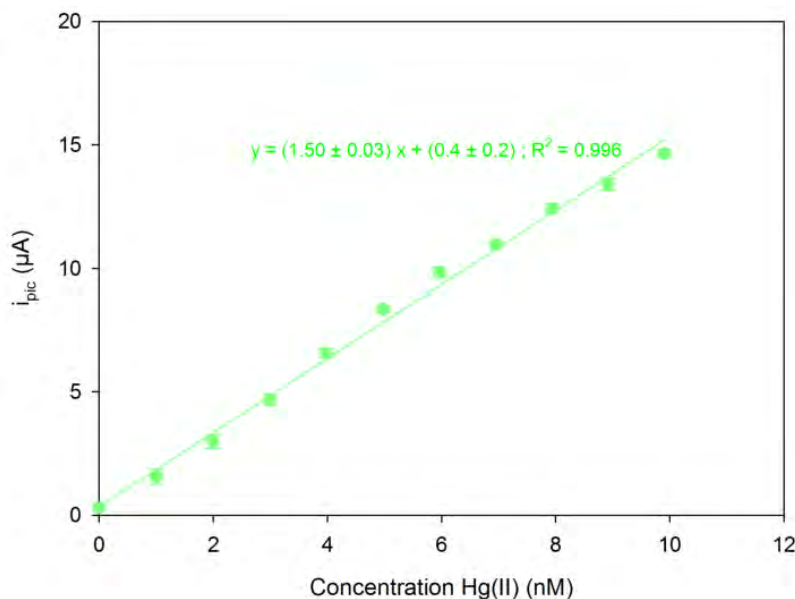


FIGURE 3.13 – Droite de calibration pour l'interface CV/SH/AuNPs obtenues sur 1 électrode après activation des AuNPs par UPD du Pb.

sur CV/AuNPs conduirait à une surface active plus uniforme d'une électrode à une autre qu'après électroxydation. Ceci pourrait s'expliquer par la complexité et le côté aléatoire des mécanismes d'oxydation et de dissolution-redépôt durant le processus d'électroxydation.

Sur la Figure 3.12 les droites roses montrent les calibrations obtenues sur deux électrodes CV/NBD/AuNPs indépendantes. Encore une fois la répétabilité est bonne, mais les résultats ne sont pas reproductibles. Au vu des nombreux résultats précédents désignant la couche NBD comme inadaptée à l'obtention d'interfaces stables et performantes, la réponse obtenue sur l'électrode 1 est attendue ; dans ce cas-ci la sensibilité est d'ailleurs comparable à celle obtenue avec activation par électroxydation ($0,51 \mu A \cdot nmol \cdot l^{-1}$, activation par UPD - $0,22 \mu A \cdot nmol \cdot l^{-1}$ activation par électroxydation). Cependant la calibration obtenue sur l'électrode 2 remet en cause cette observation et ne permet pas de conclure de manière satisfaisante sur les performances de cette interface.

Enfin, sur la Figure 3.13 est représentée la droite de calibration obtenue pour une électrode CV/SH/AuNPs. Des essais de reproductibilité n'ont pas pu être menés et il n'est donc pas possible de donner de résultats probants pour cette interface. Néanmoins, la sensibilité obtenue sur cette électrode ($1,50 \mu A \cdot nmol \cdot l^{-1}$) est environ 2 fois plus faible que celle obtenue avec activation par électroxydation, ce qui laisse à penser que l'UPD ne serait peut-être pas la méthode optimale pour l'activation des AuNPs sur cette interface. Cependant, il convient de rester prudent dans cette affirmation, la reproductibilité de ce résultat n'ayant pour l'instant pas pu être obtenue.

Ainsi, la méthode d'activation des particules a une influence non négligeable sur les performances analytiques des interfaces, et la méthode optimale n'est pas la même selon l'interface considérée. Sur CV/AuNPs, les meilleures performances sont obtenues lorsque les NPs sont activées par UPD (les valeurs de sensibilités sont équivalentes entre les deux méthodes mais la reproductibilité meilleure après activation par UPD). Dans ce cas, cette technique d'activation se révèle plus adaptée car plus douce, les particules, directement déposées sur le substrat carboné, subissant fortement le phénomène de dissolution-redépôt observé à des potentiels supérieurs à 1 V lorsqu'elles sont activées par électroxydation dans H_2SO_4 (voir Chap II, Section 5.2.4), ce qui leur est au final préjudiciable. Au contraire, pour CV/SH/AuNPs, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les particules sont activées via électroxydation. Pour expliquer cette différence de comportement, il convient ici de considérer que les NPs, qui ont pénétré dans la couche organique en raison de la forte interaction Au-S (voir Chap II Section 4.1), sont en partie protégées des phénomènes de dissolution-redépôt. L'UPD n'est alors pas une méthode d'activation suffisamment forte pour exacerber les performances de détection des AuNPs. L'interface CV/NBD/AuNPs, quant à elle, souffre des interactions défavorables entre les groupements nitro et les AuNPs qui se manifestent à la fois sur la stabilité des particules pendant l'étape d'activation et pendant celle de détection du mercure. Cette couche organique n'apparaît donc pas comme la plus adaptée pour l'application visée.

4 Étude de la stabilité du capteur opérationnelle et au stockage

Afin d'anticiper une future utilisation sur site du capteur à mercure élaboré dans ces travaux, une étude sur la stabilité des interfaces vis-à-vis de détections successives de mercure et de différents milieux de stockage est réalisée. Cette étude préliminaire qui n'a été effectuée qu'une fois a pour but de dégager des tendances comportementales des interfaces plus que des résultats quantitatifs.

Les milieux de stockage utilisés sont :

- **AIR** Les électrodes sont placées dans un récipient en verre fermé hermétiquement et contenant du gel de silice afin de réguler l'humidité. Le réceptacle est ensuite gardé dans une étuve à 20 °C pendant toute la durée de l'expérience.
- **ACIDE** Les électrodes sont chacune placées dans un flacon contenant du HCl 0,01 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et conservées au réfrigérateur à 4 °C.
- **TAMPON PHOSPHATE** De manière similaire au milieu ACIDE, les électrodes sont conservées dans des flacons contenant du tampon phosphate ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$) 0,05 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ à pH = 7 et placées au réfrigérateur à 4 °C.

Une fois par semaine pendant un mois (5 mesures), les électrodes sont soumises à 10 cycles d'activation par électroxydation dans H_2SO_4 , suivis de la détection de mercure par SWASV à une seule concentration ($3 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$), puis replacées dans leur milieu de stockage respectif jusqu'à la prochaine mesure. Les résultats relatifs à ces expériences sont résumés sur la Figure 3.14. Les graphes des Figures 3.14a, 3.14c et 3.14e représentent les SEA de chaque électrode. Cette valeur est systématiquement calculée à partir de la courbe d'électroxydation du 10^{ème} balayage dans H_2SO_4 afin de prendre en compte la diminution de la SEA durant les cycles successifs d'électroxydation. Les graphes des Figures 3.14b, 3.14d et 3.14f donnent quant à eux les courants de pic obtenus pour les trois interfaces vis-à-vis de la détection d'une concentration de mercure.

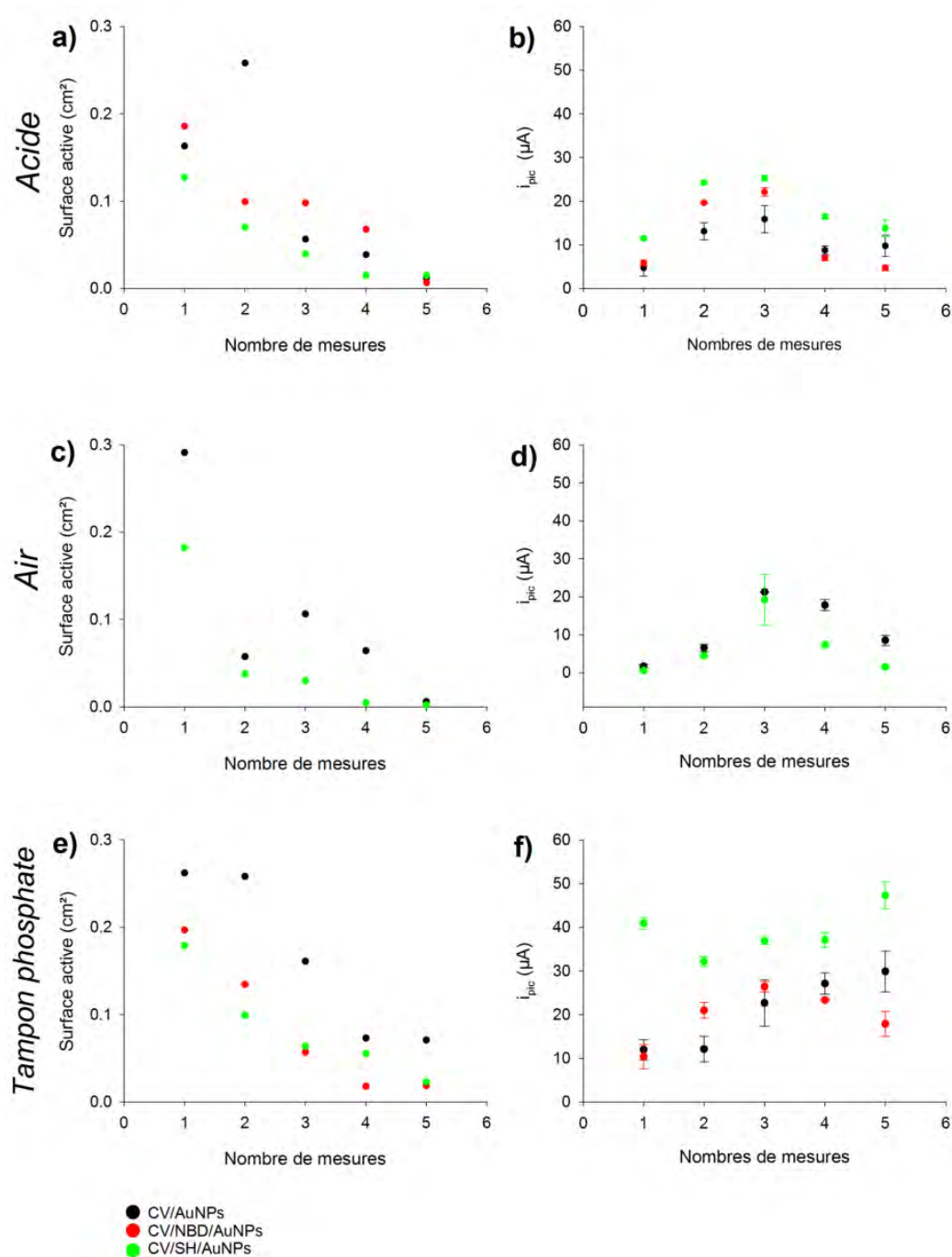


FIGURE 3.14 – (a), (c) et (e) Surfaces électroactives calculées au 10^{ème} cycle d'électroxydation dans H_2SO_4 et (b), (d) et (f) courants de pic de mercure relevés à chaque mesure pour les milieux de stockage ACIDE, AIR et TAMPON PHOSPHATE respectivement.

Quelle que soit la fonctionnalisation des électrodes et le milieu de stockage étudié, la SEA diminue au fil des semaines jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle. Ces résultats sont cohérents avec la relative instabilité des AuNPs sur les trois interfaces étudiées durant l'électroxydation (Chap II, Section 5.2.4).

Dans le milieu ACIDE, les interfaces perdent de la SEA de manière quasi linéaire (Figure 3.14a). L'interface CV/AuNPs montre une SEA plus élevée à la 2^{ème} mesure qui chute à la 3^{ème} mesure pour ensuite suivre la même tendance que les autres interfaces ; en l'absence d'expériences complémentaires il n'est pas possible de conclure sur cette tendance. Cependant, au vu du comportement similaire des trois interfaces dans ce milieu de stockage, il est possible que ce comportement soit isolé et non représentatif du comportement réel de l'électrode CV/AuNPs (point aberrant). Le fait que l'interface CV/NBD/AuNPs montre une SEA plus élevée que CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs est attribué à l'incertitude inhérente aux mesures de la SEA mise en lumière précédemment (Chap II, Section 5.2.4). En ce qui concerne la détection du mercure (Figure 3.14b), les trois interfaces adoptent un comportement identique, le courant de pic augmentant jusqu'à la 3^{ème} mesure pour ensuite diminuer et atteindre des valeurs proches de celle de la 1^{ère} mesure. Ces observations ne sont pas en accord avec l'évolution de la SEA ; en effet, si le seul phénomène mis en jeu était la perte de surface active, le courant de pic de mercure devrait diminuer au fil des semaines de stockage. L'augmentation de cette valeur de pic ne dépend pas non plus de la présence d'une couche organique, puisque les trois interfaces adoptent un comportement similaire. L'hypothèse suivante est proposée pour expliquer ce comportement.

La réponse obtenue pour la détection du mercure serait influencée par deux mécanismes différents, la diminution de la SEA au fil des mesures et un effet mémoire durant les SWASV. Ce dernier est le résultat de la redissolution partielle du mercure réduit sur les AuNPs durant les SWASV. Ainsi au fil des détections successives, du mercure s'accumulerait à la surface des particules, faisant augmenter artificiellement le courant de pic de Hg(II). Cette hypothèse est appuyée par l'apparition au fil des SWASV d'un épaulement similaire à celui précédemment présenté au Chapitre III, Section 3.1. La présence de Hg à la surface de l'or contribuerait donc de fait à la baisse de la SEA. Celle-ci, au fil de sa diminution, pourrait alors atteindre une valeur minimale limite à partir de laquelle la surface d'or disponible est suffisamment faible pour que le courant du pic du mercure soit affecté et que sa valeur finisse par diminuer.

Dans le milieu de stockage AIR, l'interface CV/NBD/AuNPs n'a pas donné de résultats concluants, l'ensemble du dépôt s'étant détaché de la surface en CV dès les premières expériences. Des mesures devront donc être effectuées sur cet assemblage pour compléter les premières conclusions de cette étude de stabilité. Sur CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs, la perte de SEA est différente de celle observée en milieu ACIDE, puisqu'elle chute rapi-

dement dès la 2^{ème} mesure et diminue ensuite plus lentement (Figure 3.14c). Cependant à la fin de l'étude les surfaces actives restantes sont très faibles, comme en milieu ACIDE. L'interface CV/AuNPs montre de son côté une augmentation de la SEA durant les mesures successives ; ce phénomène est inattendu et les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore complètement élucidés. Une hypothèse serait que cette augmentation soit due à un réarrangement cristallographique important de la surface des AuNPs pendant le stockage. En ce qui concerne les mesures durant les détections du mercure (Figure 3.14d), les observations sont similaires à celles faites dans le milieu ACIDE, les courants de pic augmentant au cours des 3 premières mesures pour ensuite diminuer. Ainsi, les interfaces CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs auraient un comportement similaire vis-à-vis de la détection du Hg(II) lors du stockage dans le milieu ACIDE ou le milieu AIR.

Enfin, dans le milieu TAMPON PHOSPHATE, la perte de SEA (Figure 3.14e) sur les trois interfaces suit une décroissance analogue à celle observée dans le milieu ACIDE, à la différence que CV/AuNPs conserve une valeur de surface active plus importante que les deux autres interfaces au bout des 5 mesures. Pour cette interface il est possible de formuler l'hypothèse que les AuNPs sont protégées par les ions phosphates, qui sont connus pour s'adsorber sur les surfaces d'or²³, et qu'elles sont ainsi moins altérées au cours du temps. La dissolution des particules serait ainsi en partie inhibée durant l'électroxydation, permettant de conserver plus de SEA au fil des mesures. Sur les interfaces CV/diaz/AuNPs, les interactions électrostatiques répulsives entre les ions phosphate et les densités électroniques des couches organiques pourraient suffire à limiter l'approche des anions et donc empêcher leur adsorption sur les AuNPs. Ainsi la perte de SEA serait plus importante sur les assemblages CV/diaz/AuNPs que sur CV/AuNPs. Les mesures du courant de pic de mercure dans ce milieu de stockage pour chaque interface sont indiquées sur la Figure 3.14f. CV/NBD/AuNPs montre une évolution comparable à celles précédemment commentées dans les milieux ACIDE et AIR, à savoir une augmentation suivie d'une diminution du courant de pic. Sur CV/AuNPs en revanche, le i_{pic} ne fait qu'augmenter au fil des mesures. Cette tendance pourrait être reliée à la perte de SEA moindre sur cette interface. La quantité de surface active est peut-être encore suffisante pour que le phénomène d'effet mémoire, conséquence d'une redissolution partielle du mercure durant la SWASV, reste prépondérant sur la réponse finale. L'interface CV/SH/AuNPs se distingue des autres par des valeurs de i_{pic} globalement plus importantes et une variation de ce dernier relativement constante. Ce comportement est en contradiction avec les résultats et les hypothèses avancées jusqu'ici et n'a pour l'instant pas pu être expliqué.

Ainsi, au vu de l'ensemble de ces résultats préliminaires, la stabilité opérationnelle et au stockage des électrodes fonctionnalisées reste à optimiser. Les résultats présentés doivent être reproduits et des travaux plus approfondis menés, notamment sur la compré-

hension des mécanismes de l'effet mémoire durant les détections successives. Cependant, le TAMPON PHOSPHATE semblerait être un milieu de stockage de choix pour l'interface CV/SH/AuNPs.

Dans un deuxième temps, pour suivre l'évolution morphologique des dépôts durant cette étude sur la stabilité, des clichés MEB de chaque électrode sont réalisés avant le début de l'expérience (à $J = 0$) et à la fin de l'expérience (à $J = 30$). Les images sont ensuite analysées pour calculer les densités d'AuNPs sur chaque interface selon le même protocole décrit dans le Chap II Section 4.2.2. Les pourcentages d'AuNPs restantes pour chaque interface à $J = 30$ sont résumés dans le Tableau 3.3.

Interface	Acide	Air	Tampon phosphate
CV/AuNPs	16 %	32%	40 %
CV/NBD/AuNPs	91 %	/	59 %
CV/SH/AuNPs	80 %	26 %	72%

TABLEAU 3.3 – *Pourcentage d'AuNPs restantes sur les trois interfaces fonctionnalisées après un mois d'immersion dans les trois milieux de stockage entrecoupé de détection de mercure régulières.*

Tout d'abord, aucune évolution du diamètre des AuNPs sur les dépôts n'a été mesurée quel que soit le milieu de stockage, celui-ci gardant une valeur similaire à celle déterminée dans le Chap II Section 4.2.2, c'est-à-dire aux alentours de 20 nm. Cela indique qu'aucun phénomène de coalescence ou d'aggrégation n'a lieu durant cette période dans les conditions de l'expérience.

Les valeurs obtenues pour le milieu de stockage AIR sont en accord avec les résultats de la Figure 3.14c montrant que la SEA diminue de manière très importante sur CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs. Cette perte de surface active serait donc dans ce cas liée à la diminution de la quantité d'AuNPs à la surface de l'électrode. Les résultats dans les milieux ACIDE et TAMPON PHOSPHATE sont plus surprenants. Dans ACIDE, l'interface CV/AuNPs présente comme attendu une forte diminution de la quantité de particules, alors que CV/NBD/AuNPs et CV/SH/AuNPs semblent avoir conservé une proportion importante des NPs présentes avant le début des expériences. Ces résultats contradictoires pourraient indiquer que les AuNPs deviendraient électroinactives durant le stockage, mais sans pour autant se décrocher entièrement des interfaces. Dans le milieu TAMPON PHOSPHATE, les interfaces donnent des résultats équivalents, CV/AuNPs perdant là aussi plus d'AuNPs que les deux autres. La question de l'électroinactivité des AuNPs se pose donc pour les milieux ACIDE et TAMPON PHOSPHATE, notamment sur les interfaces CV/NBD/AuNPs et

CV/SH/AuNPs, mais les raisons de cette perte de réactivité ne sont pour l'instant pas connues.

Ces résultats montrent donc que les couches organiques permettent de stabiliser en partie les AuNPs (les pourcentages de particules restantes étant plus élevés sur CV/diaz/AuNPs que sur CV/AuNPs), mais que les NPs verraient leur réactivité électrochimique décroître au fur et à mesure des jours de stockage et des utilisations successives. Ce phénomène impacte directement les performances des capteurs, tant au niveau des valeurs de SEA disponible que sur la sensibilité des interfaces pour la détection du mercure.

Les résultats de cette étude n'ayant pas été reproduits, la question de leur validité se pose. L'ensemble de ces données demande donc à être confirmé par des mesures complémentaires pour en vérifier la véracité, mais actuellement aucun milieu de stockage testé n'a donné de résultats optimaux pour les électrodes fonctionnalisées.

5 Conclusion

Les interfaces mises au point durant cette étude ont été utilisées pour détecter par SWASV des traces de mercure en solution aqueuse, et leurs performances ont été évaluées. En premier lieu, il s'est avéré que la grande réactivité des AuNPs a conduit à détecter le mercure résiduel malgré toutes les précautions prises pour avoir du matériel et un environnement propre. Ce phénomène s'est manifesté par la présence d'un pic attribué au Hg sur les voltammogrammes obtenus sans ajout d'ions Hg^{2+} . De plus, le temps de préconcentration de la technique de SWASV a pu être abaissé à seulement 30 s pour le signal analytique. Des temps de préconcentration plus longs ont mis en exergue la modification de la nature de la surface des AuNPs lors des SWASV, probablement due à une redissolution incomplète du mercure. Une étude plus approfondie de ce phénomène permettrait de comprendre plus en détails les mécanismes impliqués.

Les performances analytiques des trois interfaces en fonction de la méthode d'activation ont été évaluées. La mauvaise reproductibilité du dépôt d'AuNPs exerce une grande influence sur la qualité des résultats quelle que soit la méthode d'activation utilisée. Après électroxydation dans H_2SO_4 , l'interface CV/SH/AuNPs semble donner la réponse la plus sensible, suivie de CV/AuNPs puis de CV/NBD/AuNPs. Sur cette dernière interface, la faible sensibilité obtenue est en accord avec les résultats du chapitre précédent désignant la couche organique NBD comme inadaptée à l'obtention d'une interface stable et performante pour l'application visée. Pour CV/AuNPs, la meilleure reproductibilité des droites de calibration obtenues après activation par UPD montre que cette méthode paraît plus adéquate sur cette interface que l'électroxydation. Enfin, l'interface CV/SH/AuNPs semble de

prime abord plus sensible que les autres pour la détection du mercure, mais l'absence de répétition des mesures ne permet pas de conclure de manière tranchée.

D'autre part, une étude préliminaire sur la stabilité des interfaces a permis de suivre le comportement des électrodes durant des utilisations régulières en parallèle du stockage dans trois milieux différents. Les résultats obtenus montrent en premier lieu l'existence d'un effet mémoire du capteur se traduisant par l'augmentation du courant de pic de détection du mercure ; celui-ci finit par diminuer sur les dernières mesures de l'étude. La redissolution incomplète du Hg durant les SWASV ainsi que la perte de SEA sont les phénomènes soupçonnés d'être responsables de cette évolution. Seule l'interface CV/SH/AuNPs stockée dans le milieu TAMPON PHOSPHATE semble donner des résultats prometteurs, laissant à penser que ce milieu de stockage lui serait adapté.

De manière générale, les interfaces étudiées dans ces travaux montrent des performances prometteuses pour la détection du mercure (temps d'analyse très court du fait d'une grande réactivité des AuNPs, sensibilités meilleures que celle d'autres capteurs de la bibliographie, résultats encourageants en présence d'interférents) mais restent à être optimisées, notamment en terme de reproductibilité.

6 Références

- [1] Allen J. BARD et Larry R. FAULKNER : Electrochemical methods, 2nd. *J. Wiley. New York*, 2001.
- [2] Teddy HEZARD, Laure LAFFONT, Pierre GROS, Philippe BEHRA et David EVRARD : Hg (II) trace electrochemical detection on gold electrode : evidence for chloride adsorption as the responsible for the broad baseline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 697:28–31, 2013.
- [3] Ronald ROSSMANN et James A. BARRES : Contamination of Green Bay water with lead and cadmium by a 37-m long, 2-m draft research vessel. *Science of the Total Environment*, 125:405–415, 1992.
- [4] Gary A. GILL et William F. FITZGERALD : Mercury sampling of open ocean waters at the picomolar level. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 32(3):287–297, 1985.
- [5] Micheal H. BOTHNER et D.E. ROBERTSON : Mercury contamination of sea water samples stored in polyethylene containers. *Analytical Chemistry*, 47(3):592–595, 1975.
- [6] M.E. LEWIS et M.E. BRIGHAM : Low-level mercury. *Processing of Water Samples, US Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book, 9*, 2004.
- [7] US EPA : Mercury in water by oxidation, purge and trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. *OW, EPA-821-R-02-019*, 2002.
- [8] Chad R. HAMMERSCHMIDT, Katlin L. BOWMAN, Melissa D. TABATCHNICK et Carl H. LAMBORG : Storage bottle material and cleaning for determination of total mercury in seawater. *Limnology and Oceanography : Methods*, 9(10):426–431, 2011.
- [9] Jennifer L. PARKER et Nicolas S. BLOOM : Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation. *Science of the Total Environment*, 337(1):253–263, 2005.
- [10] Teddy HEZARD, Katia FAJERWERG, David EVRARD, Vincent COLLIÈRE, Philippe BEHRA et Pierre GROS : Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon using cyclic voltammetry : application to Hg (II) trace analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 664:46–52, 2012.

- [11] Laure LAFFONT, Teddy HEZARD, Pierre GROS, Lars-Eric HEIMBÜRGER, Jeroen E SONKE, Philippe BEHRA et David EVRARD : Mercury (II) trace detection by a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode using square-wave anodic stripping voltammetry including a chloride desorption step. *Talanta*, 141:26–32, 2015.
- [12] Teddy HEZARD, Katia FAJERWERG, David EVRARD, Vincent COLLIÈRE, Philippe BEHRA et Pierre GROS : Influence of the gold nanoparticles electrodeposition method on Hg (II) trace electrochemical detection. *Electrochimica Acta*, 73:15–22, 2012.
- [13] Carola SCHOPF, Alfonso MARTÍN, Michael SCHMIDT et Daniela IACOPINO : Investigation of Au-Hg amalgam formation on substrate-immobilized individual Au nanorods. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(34):8865–8872, 2015.
- [14] Carola SCHOPF, Amélie WAHL, Alfonso MARTÍN, Alan O’RIORDAN et Daniela IACOPINO : Direct observation of mercury amalgamation on individual gold nanorods using spectroelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(34):19295–19301, 2016.
- [15] Stijn F.L. MERTENS, Matthew GARA, Alla S. SOLOGUBENKO, Joachim MAYER, Sönke SZIDAT, Karl W. KRÄMER, Timo JACOB, David J. SCHIFFRIN et Thomas WANDLOWSKI : Au@Hg nanoalloy formation through direct amalgamation : structural, spectroscopic, and computational evidence for slow nanoscale diffusion. *Advanced Functional Materials*, 21(17):3259–3267, 2011.
- [16] Eugénie GRANADO, Emelyne GERVAIS, Guillaume GOTTI, Sandrine DESCLAUX, Martine MEIRELES, Pierre GROS et David EVRARD : Mercury (II) trace detection using a glassy carbon electrode functionalized by chemically prepared gold nanoparticles. Influence of coating process on surface reactivity and analytical performances. *International Journal of Electrochemical Science*, 12:6092–6107, 2017.
- [17] Ornella ABOLLINO, Agnese GIACOMINO, Mery MALANDRINO, Giuseppina PISCIONIERI et Edoardo MENTASTI : Determination of mercury by anodic stripping voltammetry with a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 20(1):75–83, 2008.
- [18] Liang DING, Yuping LIU, Jianping ZHAI, Alan M BOND et Jie ZHANG : Direct electrodeposition of graphene-gold nanocomposite films for ultrasensitive voltammetric determination of mercury (II). *Electroanalysis*, 26(1):121–128, 2014.
- [19] Jingming GONG, Ting ZHOU, Dandan SONG et Lizhi ZHANG : Monodispersed au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive

- stripping voltammetric detection of mercury (II). *Sensors and Actuators B : Chemical*, 150(2):491–497, 2010.
- [20] Dongyue LI, Jing LI, Xiaofang JIA et Erkang WANG : Gold nanoparticles decorated carbon fiber mat as a novel sensing platform for sensitive detection of Hg (II). *Electrochemistry Communications*, 42:30–33, 2014.
- [21] Marco GIANNETTO, Giovanni MORI, Fabio TERZI, Chiara ZANARDI et Renato SEEBER : Composite PEDOT/Au nanoparticles modified electrodes for determination of mercury at trace levels by anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 23(2):456–462, 2011.
- [22] He XU, Liping ZENG, Sujie XING, Guoyue SHI, Yuezhong XIAN et Litong JIN : Microwave-radiated synthesis of gold nanoparticles/carbon nanotubes composites and its application to voltammetric detection of trace mercury (II). *Electrochemistry Communications*, 10(12):1839–1843, 2008.
- [23] M. WEBER, I.R. DE MORAES, A.J. MOTHEO et F.C. NART : In situ vibrational spectroscopy analysis of adsorbed phosphate species on gold single crystal electrodes. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 134(1-2):103–111, 1998.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour but de proposer un capteur pour le dosage des traces de Hg(II) dans les eaux qui soit à la fois sensible et stable dans le temps. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur les travaux antérieurs réalisés dans l'équipe "Capteurs électrochimiques et procédés" du Laboratoire de Génie Chimique qui faisaient appel à des nanoparticules d'or électrodéposées sur du carbone vitreux, mais en intercalant entre le substrat et les nanoparticules des couches organiques à base de sels de diazonium. Pour pallier la difficulté d'électrodéposer des nanoparticules sur les couches de diazonium, relativement isolantes, les nanoparticules ont été préparées au préalable par synthèse chimique puis déposées par la technique du "drop casting" sur les électrodes fonctionnalisées par les films organiques.

Deux sels de diazonium différents ont été utilisés dans le cadre de cette étude : l'un portant des groupements nitro (NO_2) et l'autre portant des groupements thiol (SH). Les nanoparticules ont quant à elles été préparées selon la méthode de Turkevich. Les deux interfaces CV/diaz/AuNPs ont été caractérisées par voies microscopiques (TEM et MEB-FEG) et électrochimiques, et comparées à une interface ne comportant pas de couche organique CV/AuNPs. Les résultats obtenus ont montré que le drop casting conduit à des dépôts non-homogènes et présentant une reproductibilité moyenne. Par ailleurs, des différences flagrantes en terme de densité de nanoparticules déposées ont été observées, selon que la couche organique était présente ou non sur le substrat, et une influence notable du groupement terminal des diazoniums a été mise en évidence. Ainsi, la densité de nanoparticules évolue dans le sens : $\text{CV/AuNPs} > \text{CV/SH/AuNPs} > \text{CV/NBD/AuNPs}$. Ces différences ont pu être expliquées par des répulsions électrostatiques et des interactions de type covalence dative plus ou moins fortes selon les cas. L'étude de la réponse ampérométrique des interfaces au cours de leur élaboration vis-à-vis de deux sondes redox a pour sa part permis de proposer une structuration différente entre les interfaces CV/NBD/AuNPs et CV/SH/AuNPs : alors que dans le premier cas les nanoparticules restent en surface du film organique, autrement dit à l'interface avec la solution, dans le second cas elles pénètrent dans une certaine mesure à l'intérieur du film, à la faveur de l'interaction forte entre le soufre et l'or.

En ce qui concerne la détection du Hg(II) à l'état de traces, les AuNPs préparées chimiquement se sont avérées beaucoup plus réactives, et donc beaucoup plus sensibles, que celles électrogénérées qui avaient fait l'objet des études antérieures dans l'équipe. Ainsi, l'interface CV/AuNPs développée dans le cadre de cette étude offre des sensibilités entre 4,5 et 11,8 fois meilleures que la même interface avec des AuNPs électrodéposées. Là encore, une influence notable de la couche organique et des groupements qu'elle comporte a pu être mise en évidence, les sensibilités comparées des trois interfaces évoluant dans le sens : $\text{CV/SH/AuNPs} > \text{CV/AuNPs} > \text{CV/NBD/AuNPs}$. Le corollaire négatif de cette réac-

tivité exacerbée des AuNPs préparées par voie chimique est double : il a ainsi été impossible d'obtenir des blancs analytiques "propres", c'est-à-dire sans pic de mercure, d'une part, et d'autre part au cours des ajouts graduels de mercure l'apparition d'un épaulement sur le pic de réoxydation de $\text{Hg}(0)$ a été observé, qui semblerait correspondre à un phénomène complexe d'effet mémoire dans lequel se forme un assemblage Au–Hg. L'influence de la méthode d'activation des nanoparticules sur les performances analytiques a également été étudiée, mettant pour la première fois en évidence des différences de comportements des interfaces selon que les particules sont activées par électroxydation dans l'acide sulfurique ou par UPD. Enfin, des premiers résultats ont été obtenus concernant la stabilité des interfaces au cours du temps et selon le nombre de mesures réalisées, qui montrent que CV/AuNPs et CV/SH/AuNPs évoluent de manière relativement similaire, tandis que CV/NBD/AuNPs est nettement moins stable.

En conclusion de ces travaux mêlant couches organiques et nanoparticules, il est possible de dire que l'interface CV/SH/AuNPs semble prometteuse au regard de l'application visée, au contraire de CV/NBD/AuNPs qui conduit à des dépôts moins denses, moins sensibles et moins stables. Plusieurs perspectives peuvent être dégagées, à divers niveaux :

- Concernant le mode de dépôt des AuNPs, il ne semble pas possible de mieux contrôler la reproductibilité du drop casting, hormis à trouver une méthodologie permettant d'éliminer les ions Na^+ et Cl^- de la solution colloïdale afin d'obtenir des dépôts sans cristaux ni peau de sel. Dans cette optique, un lavage par centrifugation de la solution pourrait être effectué en concentrant et redispersant les AuNPs dans de l'EUP propre. Un autre mode de dépôt physico-chimique tel que le dip coating pourrait également être intéressant. Les résultats préliminaires obtenus sont relativement encourageants, et montrent qu'une optimisation des paramètres de cette technique pourrait conduire à une amélioration significative de la reproductibilité des dépôts. L'électrodépôt d'AuNPs sur les électrodes fonctionnalisées par des couches de diazonium, bien que réputé difficile, pourrait également être envisagé. Cette piste relativement ambitieuse fait d'ores et déjà l'objet d'une nouvelle thèse au sein de l'équipe "Capteurs électrochimiques et procédés".
- Par rapport à la détection des traces de $\text{Hg}(\text{II})$, il serait intéressant de reproduire et optimiser les résultats obtenus avec des AuNPs activées par UPD, cette méthode semblant moins agressive pour les particules car conduisant à une perte moindre en SEA. L'étude des interférents potentiels, ainsi que celle concernant la stabilité des interfaces, qui n'ont été conduites qu'une seule fois par manque de temps, seraient également à reproduire pour confirmer les tendances intéressantes qui ont pu être observées. Également, pour valider le potentiel important de ces interfaces vis-à-

vis de la détection des traces de Hg(II), il sera intéressant à brève échéance de les confronter à des analyses en milieu(x) réel(s). Se posera alors la question d'éventuelles étapes de préparation des échantillons comme par exemple une acidification, dans l'objectif de transformer toutes les espèces de Hg présentes en solution en Hg^{2+} afin de doser le mercure total. À cette fin, et pour tendre plus rapidement vers un véritable capteur qui deviendrait opérationnel *in situ*, il pourrait s'avérer judicieux de coupler la détection avec un système de minéralisation pour dégrader la matière organique.

- Enfin, d'un point de vue fondamental, deux pistes de réflexion sont à envisager. D'une part, une étude approfondie de la structuration de l'interface CV/SH/AuNPs permettrait d'accéder à une compréhension plus fine de l'interaction Au-S à l'œuvre, et ce faisant fournirait des éléments permettant d'optimiser cette interface afin de la rendre plus stable et plus sensible. On peut par exemple penser à des mesures de MEB-FEG à angle de tilt qui permettraient de visualiser l'éventuelle pénétration des nanoparticules dans la couche organique. D'autre part, l'identification précise des phénomènes en jeu lors de la détection du mercure, et notamment l'élucidation de l'origine de l'épaulement observé et de la saturation, permettrait là encore d'optimiser les performances analytiques du capteur.

Annexe



Molécule	Linéarité nmol.l ⁻¹	LOD nmol.l ⁻¹
CuDTC ₂ -CDs ^{a 1}	/	20
MWCNT-aptamère ^{b 2}	20-150	15
Graphène-aptamère ³	1-50	0,92
Graphène-ADN ⁴	/	5,7
Teinture organique ⁵	1-12 ^c	0,6 ^e
Teinture organique ⁶	/	7,9
Teinture organique ⁷	/	2,78
NAC-AuNCs ^{d e 8}	2-3200	0,2
AuNCs ^{e 9}	0,25-10 ^e	0,05 ^e

a. DTC : dithiocarbamate ; CDs : nanoplots de carbone

b. Multi-Walled Carbon Nanotube - Nanotube de Carbone

Multi Parois

c. μmol.l⁻¹

d. NAC : *N*-acétyl-1-cystéine

e. AuNCs : Nanoclusters d'or

TABLEAU A.1 – Caractéristiques et performances de quelques capteurs fluorimétriques pour la détection du Hg²⁺.

Molécule	Linéarité nmol.l ⁻¹	LOD nmol.l ⁻¹	Saturation	Échantillons naturels
MTA-AuNPs ^{a 10}	0-600	30	Non	Eau potable
Lysine+AuNPs ¹¹	1-1000	2,9	Oui	Eau du robinet
DPy ^b +AuNPs ¹²	40-1100	15	Oui	Eau potable et de source
NMET- AuNPs ^{c 13}	5-1000	2,8	Non	Eau du robinet
CEQC ^{d 14}	/	40	Oui	Eau de surface
CuNPs ¹⁵	/	4,99 ^e	/	/
Ag-CQDs ^{f 16}	0,5-50 ^e	85	Oui	Eau de surface et du robinet
CMC ^g -AgNPs ¹⁷	25-200	5	Oui	Eau potable
g-C ₃ N ₄ -PtNPs ^{h 18}	5-500	1,23	Non	Eau de surface

a. MTA : 11-mercaptopundécyl triméthylammonium

b. 4,4'-bipyridyne

c. NMET : (2-mercaptopéthyl) 1-*N*-thymine

d. Carboxyléthyl cellulose quaternisée

e. μmol.l⁻¹

f. CQDs : Quantum Dots de Carbone

g. Carboxyméthylcellulose

h. Nitrure de Carbone Graphitique

TABLEAU A.2 – Caractéristiques et performances de quelques capteurs colorimétriques pour la détection du Hg²⁺.

Références

- [1] Chao YUAN, Bianhua LIU, Fei LIU, Ming-Yong HAN et Zhongping ZHANG : Fluorescence “turn on” detection of mercuric ion based on bis(dithiocarbamate) copper (II) complex functionalized carbon nanodots. *Analytical Chemistry*, 86(2):1123–1130, 2014.
- [2] Sheng-e WANG et Shihui SI : Aptamer biosensing platform based on carbon nanotube long-range energy transfer for sensitive, selective and multicolor fluorescent heavy metal ion analysis. *Analytical Methods*, 5(12):2947–2953, 2013.
- [3] Ming LI, Xuejiao ZHOU, Weiqiang DING, Shouwu GUO et Nianqiang WU : Fluorescent aptamer-functionalized graphene oxide biosensor for label-free detection of mercury (II). *Biosensors and Bioelectronics*, 41:889–893, 2013.
- [4] Min ZHANG, Bin-Cheng YIN, Weihong TAN et Bang-Ce YE : A versatile graphene-based fluorescence “on/off” switch for multiplex detection of various targets. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(7):3260–3265, 2011.
- [5] Xin-Dong JIANG, Jiuli ZHAO, Qian LI, Chang-Liang SUN, Jian GUAN, Gao-Tao SUN et Lin-Jiu XIAO : Synthesis of nir fluorescent thienyl-containing aza-bodipy and its application for detection of Hg^{2+} : electron transfer by bonding with Hg^{2+} . *Dyes and Pigments*, 125:136–141, 2016.
- [6] Huijun ZHU, Juan FAN, Hangqing CHEN, Zhenwei TANG, Guimei WANG et Nanyan FU : An EDTA promoted coordination induced disaggregation for specific Hg^{2+} detection. *Dyes and Pigments*, 113:181–188, 2015.
- [7] Huiran YANG, Chunmiao HAN, Xingjun ZHU, Yi LIU, Kenneth Yin ZHANG, Shujuan LIU, Qiang ZHAO, Fuyou LI et Wei HUANG : Upconversion luminescent chemodosimeter based on NIR organic dye for monitoring methylmercury in vivo. *Advanced Functional Materials*, 26(12):1945–1953, 2016.
- [8] Yan ZHANG, Meifen YAN, Jingjing JIANG, Pengfei GAO, Guomei ZHANG, Martin MF CHOI, Chuan DONG et Shaomin SHUANG : Highly selective and sensitive nanoprobe for hg (II) ions based on photoluminescent gold nanoclusters. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 235:386–393, 2016.
- [9] Shu CHEN, Yangfang KUANG, Pingping ZHANG, Yuanzhi HUANG, Aoli WEN, Xuyao ZENG, Ruihong FENG, Huidong NIE, Xiaochun JIANG et Yunfei LONG : A dual-functional spectroscopic probe for simultaneous monitoring Cu^{2+} and Hg^{2+} ions by

- two different sensing nature based on novel fluorescent gold nanoclusters. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 253:283–291, 2017.
- [10] Dingbin LIU, Weisi QU, Wenwen CHEN, Wei ZHANG, Zhuo WANG et Xingyu JIANG : Highly sensitive, colorimetric detection of mercury (II) in aqueous media by quaternary ammonium group-capped gold nanoparticles at room temperature. *Analytical Chemistry*, 82(23):9606–9610, 2010.
- [11] Gulsu SENER, Lokman UZUN et Adil DENIZLI : Lysine-promoted colorimetric response of gold nanoparticles : a simple assay for ultrasensitive mercury (II) detection. *Analytical Chemistry*, 86(1):514–520, 2014.
- [12] Yan LI, Ping WU, Hu XU, Zhongping ZHANG et Xinhua ZHONG : Highly selective and sensitive visualizable detection of Hg^{2+} based on anti-aggregation of gold nanoparticles. *Talanta*, 84(2):508–512, 2011.
- [13] Ling CHEN, Tingting LOU, Chunwei YU, Qi KANG et Lingxin CHEN : N-1-(2-mercaptoethyl) thymine modification of gold nanoparticles : a highly selective and sensitive colorimetric chemosensor for Hg^{2+} . *Analyst*, 136(22):4770–4773, 2011.
- [14] Jun YOU, Haoze HU, Jinping ZHOU, Lina ZHANG, Yaping ZHANG et Tetsuo KONDO : Novel cellulose polyampholyte–gold nanoparticle-based colorimetric competition assay for the detection of cysteine and mercury (II). *Langmuir*, 29(16):5085–5092, 2013.
- [15] Vijay KUMAR, Devendra K. SINGH, Sweta MOHAN, Daraksha BANO, Ravi Kumar GUNDAMPATI et Syed Hadi HASAN : Green synthesis of silver nanoparticle for the selective and sensitive colorimetric detection of mercury (II) ion. *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*, 168:67–77, 2017.
- [16] Ting LIU, Jiang Xue DONG, Shi Gang LIU, Na LI, Shu Min LIN, Yu Zhu FAN, Jing Lie LEI, Hong Qun LUO et Nian Bing LI : Carbon quantum dots prepared with polyethyleneimine as both reducing agent and stabilizer for synthesis of Ag/CQDs composite for Hg^{2+} ions detection. *Journal of Hazardous Materials*, 322:430–436, 2017.
- [17] Nawfel SAKLY, Wiem MARZOUK, Hafedh Ben OUADA et Hatem MAJDOUB : Enhancing performances of colorimetric response of carboxymethylcellulose-stabilized silver nanoparticles : a fully eco-friendly assay for Hg^{2+} detection. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2017.
- [18] Yi-Wei WANG, Lixing WANG, Fengping AN, Hui XU, Zejin YIN, Shurong TANG, Huang-Hao YANG et Hongbo SONG : Graphitic carbon nitride supported platinum

nanocomposites for rapid and sensitive colorimetric detection of mercury ions. *Analytica Chimica Acta*, 2017.

Design et optimisation d'une interface fonctionnalisée par des nanoparticules métalliques et des couches organiques électroformées pour la détection de métaux lourds à l'état de traces dans les eaux

Le mercure est un élément reconnu pour sa toxicité pour les êtres humains, pouvant être notamment la cause de maladies neurologiques ou rénales une fois absorbé dans l'organisme. Il est rejeté dans l'environnement, et en particulier dans les eaux de surface, par des phénomènes naturels comme le volcanisme, mais également par le biais des activités humaines liées à l'industrie. Une fois rejeté, il est ingéré par la faune et la flore marines et se bioaccumule tout le long de la chaîne alimentaire. Il est alors présent dans les espèces marines prédatrices dans des proportions importantes, mettant en danger la santé de ces espèces animales et exposant les êtres humains à des quantités importantes de mercure dans l'alimentation. La législation Européenne est très stricte en ce qui concerne les taux de mercure autorisés dans les eaux et se base sur des valeurs relevant de la trace voir de l'ultra trace. Les techniques actuelles permettant de détecter de si faibles doses sont efficaces mais possèdent de nombreux inconvénients tels que leur coût ou l'impossibilité de faire des mesures *in situ*. Les capteurs électrochimiques sont actuellement l'une des alternatives les plus prometteuses pour la détection de cet élément-trace métallique en solution. L'objectif de ces travaux a donc été de mettre au point un capteur électrochimique basé sur la fonctionnalisation d'une électrode en carbone vitreux par des couches organiques et des nanoparticules d'or pour la détection du mercure. Deux types de couches organiques ont été utilisées et les interfaces ainsi développées caractérisées par voltammétrie cyclique et Microscopie Électronique à Balayage. Deux protocoles d'activation des nanoparticules ont été testés. Les performances des interfaces ont été évaluées au regard de la détection de traces de mercure, ainsi que leur stabilité au stockage.

Mots clefs : Mercure, Nanoparticules d'or, Sels de diazoniums, Activation, Électroxydation, Dépôt sous potentiel du plomb

Design and optimisation of an interface functionalized with metallic nanoparticles and electrogenerated organic layers for heavy metal detection at trace levels in waters

Mercury is known for its toxicity on human beings, causing neurological and kidney diseases when absorbed in the body. It is rejected in the environment, and especially in surface waters, through natural processes like volcanism and human industrial activities. When present in water, it is ingested by marine plants and wildlife and bioaccumulates all along the food chain. It is then present in high proportions in marine predators, jeopardizing their health and exposing human beings to important mercury quantities in the food supply. The European legislation is very strict regarding to allowed mercury levels in waters, and is based on very low values, from traces to ultra traces. Current techniques able to detect such small doses are efficient but suffer from numerous drawbacks like their cost or the impossibility to use them for *in situ* measurements. Electrochemical sensors appear to be one of the most interesting alternatives for detection of this heavy metal in aqueous solution. The aim of this work was then to develop an electrochemical sensor based on the functionalization of a glassy carbon electrode with organic layers and gold nanoparticles for mercury detection. Two kinds of organic layers were used and the interfaces were characterized by using cyclic voltammetry and Scanning Electron Microscopy. Two different gold nanoparticles activation processes were tested. The interfaces performances were evaluated for detection of traces of mercury, as well as their storage stability.

Keywords : Mercury, Gold nanoparticles, Diazonium salts, Activation, Electrooxydation, Underpotential deposition of lead