



Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb

David Pally

► To cite this version:

David Pally. Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb. Autre. Université d'Orléans, 2016. Français. NNT : 2016ORLE2089 . tel-01956592v2

HAL Id: tel-01956592

<https://theses.hal.science/tel-01956592v2>

Submitted on 11 Apr 2019

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.

**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE
L'UNIVERS**

LABORATOIRE : Interfaces, Confinement, Matériaux, Nanostructures
(ICMN UMR 7374-CNRS)

THÈSE présentée par :
David PALLY

soutenue le : **15 Décembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Chimie des matériaux

**Fonctionnalisation électrochimique de
matériaux carbonés : application à la
détection de micropolluants métalliques :
nickel et plomb**

THÈSE dirigée par :

Christine VAUTRIN-UL
Valérie BERTAGNA

Professeur, Université d'Orléans
Maître de conférences HDR, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Christine CACHET-VIVIER
Maxime PONTIÉ

Professeur, Université Paris-Est Créteil
Professeur, Université Angers

JURY :

Valérie BERTAGNA
Christine CACHET-VIVIER
Benoît CAGNON
Maxime PONTIÉ
Hyacinthe RANDRIAMAHAZAKA
Christine VAUTRIN-UL

Maître de conférences HDR, Université d'Orléans
Professeur, Paris-Est Créteil
Maître de conférences, Université d'Orléans
Professeur, Université Angers
Professeur, Université Paris Diderot
Professeur, Université d'Orléans

Remerciements

Je tiens à remercier pour commencer, Sylvie BONNAMY et Caroline ANDREAZZA, directrice et sous-directrice de l'ICMN, de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier sincèrement Christine CACHET-VIVIER et Maxime PONTIÉ, d'avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que Hyacinthe RANDRIAMAHAZAKA, pour sa participation au jury.

Je veux exprimer ma plus profonde reconnaissance à Christine VAUTRIN-UL, ma directrice de thèse pour tout ce qu'elle m'a apporté. Pour son suivi au quotidien, son aide, son expertise, mais aussi pour ses précieux conseils. J'étais, à mon arrivée, sûrement un peu naïf, et j'ai énormément appris à vos côtés. Je ressors de ces trois ans enrichi scientifiquement et grandi humainement. Je vous remercie pour tout cela et je vous dois mon respect éternel.

Je remercie également Valérie BERTAGNA, co-directrice de thèse, pour son soutien et son optimisme tout au long de cette thèse. Vous m'avez aussi énormément appris, et vous avez toujours été d'un précieux secours aux moments où j'en avais besoin, je vous remercie pour cela.

Je souhaite aussi remercier sincèrement Benoît CAGNON, mon encadrant de thèse. En plus de m'avoir partagé ton savoir sur les carbones, tu as toujours su me remonter le moral durant cette aventure qui comme tu m'avais prévenu, passe beaucoup trop vite. Je te dois un profond respect.

Je veux aussi remercier particulièrement Fetah PODVORICA, pour son aide et son soutien tout au long de ma thèse, c'est un honneur pour moi d'avoir travaillé avec toi.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à ce travail :

Fabienne WARMONT, pour la microscopie électronique à balayage, Roland BENOIT pour les analyses XPS et Marylène VAYER pour sa précieuse aide en AFM. Vos expertises, et vos explications m'ont énormément apporté. Je tiens à remercier par la même occasion, Nicole NOURRY, Jennifer JUBIN, secrétaires de l'ICMN, Pierre RIFFLET, informaticien, Geoffroy FOUGERAS, responsable bâtiment, Marjorie ROULET responsable chimie, et Fatou CONDÉ, responsable chimie et ma super collègue de bureau, pour leurs précieuses aides techniques et logistiques au quotidien. Sans vous la vie au laboratoire aurait été beaucoup moins simple.

Je tiens à remercier à présent, les membres de l'axe« Carbones fonctionnels-Environnement-Biomatériaux »que j'ai intégré pour cette thèse, ainsi que les membres du conseil de laboratoire, auquel j'ai eu l'honneur de siéger en tant que représentant des non-permanents. Merci pour votre accueil. J'ai ici aussi beaucoup appris à votre contact et pendant ces passionnantes réunions.

Je n'oublie pas les doctorants et les postdoctorants qui ont traversé ma vie au laboratoire et au dehors, comment vous oublier ? Que vous soyez partis vers d'autres horizons, Mickaël (Mika), Quentin (Le Directeur), Lise (Clochette), Asseline, Marie-France, Alexane, Cabrel, Moslem ou encore présents au laboratoire, Florian, Jérôme, Ghassen, Daniella, je vous remercie pour ces bons moments passés ensemble. Je suis très heureux d'avoir partagé ces trois années avec vous.

Je veux adresser aussi quelques mots particuliers à trois personnes qui ont beaucoup compté pour moi. Jimmy NICOLLE, alias "Tonton Bobby", tu n'es plus un doctorant, certes, mais cette thèse sans toi et ta bonne humeur (parfois trop) aurait vraiment été différente. Je te remercie pour tout, le Raman, tes conseils, et ton aide. Sarra BOUDEN, alias, Sarra-Chan, ma grande sœur du laboratoire. Merci pour ton aide, ton écoute et le partage de ton expérience. Tu m'as permis de relativiser sur beaucoup de choses, et pour ça merci. Et enfin, Émilie SCHEERS, alias Émilie-Chan, ma petite sœur du laboratoire. Merci pour ces trois ans à parler de science, de la vie, de la pluie, du beau temps, de tout et donc de rien, ces moments sont précieux pour moi. Un grand merci à vous trois, ma petite famille du laboratoire.

Je tiens aussi à remercier mes amis d'ici et d'Outreterre, "Rhuby", "Mtd", "Thül", "Gash", "Frost", "Momos", "Shigo", "Apo", "Mewmew", pour leur présence et leur soutien, l'amitié est un trésor. Ces années sans vous auraient eu une teinte beaucoup plus terne, et la vie aurait été bien plus triste.

Enfin, je remercie ma famille, mes parents, qui m'ont toujours soutenu et sans qui je ne serais rien. Une pensée particulière pour ma Maman, tes petits plats m'ont sauvé la vie. Je remercie mes frères Michaël et Sébastien, ma belle sœur Sophie, mon neveu Léonard ainsi que le reste de ma famille.

A vous tous,

Merci.

Liste des abréviations

11-ADA : 11-Aminoundecanoïc acide.

4-AB : 4-Aminobenzamide.

4-AB ox : 4-Aminobenzamide greffée par oxydation d'amine.

4-ABA : 4-Aminobenzoïque acide.

4-ABA ox : 4-Aminobenzoïque acide greffée par oxydation d'amine.

4-ABO : 4-Aminobenzamide oxime.

4-ABO red : 4-Aminobenzamide oxime greffée par réduction de sel de diazonium.

4-ABO ox : 4-Aminobenzamide oxime greffée par oxydation d'amine.

4-ABO redox : 4-Aminobenzamide oxime greffée par réduction de sel de diazonium et réoxydée.

5-AVA : 5-Aminovaleric acide.

6-ACA : 6-Aminocaproïc acide.

AdSV : Voltampérométrie inverse à redissolution de composé adsorbé.

AFM : Microscopie à Force Atomique.

ASV: Voltampérométrie inverse de redissolution anodique.

BDD : Diamant dopé au bore.

But : γ -Aminebutyric.

CNF : Nanofibres de carbone.

CNT : Nanotubes de carbone.

CPE : électrodes à pâte de carbone.

CV : Voltampérométrie cyclique.

DCE : Directive Cadre sur l'Eau.

ECS ou SCE: Electrode au calomel saturé.

GCE : Electrode de carbones vitreux.

Gly : Glycine.

GPH : Graphène.

HOPG : Graphite pyrolytique hautement orienté.

ICP/MS : Couplage plasma-Spectrométrie de masse.

LOD : Limite de détection.

LOQ : Limite de quantification.

MC : Carbone mésoporeux.

MET : Microscopie électronique à transmission.

MWCNT : Nanotubes de carbone multi-parois.

SPE : Electrode sérigraphiée.

SWCNT : Nanotubes de carbone à parois simples.

SWV : Voltampérométrie à vague carrée.

SW-ASV : Voltampérométrie inverse de redissolution anodique à vague carrée.

β -Ala : β -Alanine.

XPS : Spectrométrie Photoélectronique X

CA : Carbone Activé

PPF : Pyrolyzed Photoresistant film

Np : Nanoparticules

RMS : Root Mean Square, écart quadratique moyen

IRRAS : Infrared reflection-absorption spectroscopy

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	5
I. Gestion de la qualité des eaux.....	6
I.1. Législation et surveillance des milieux aquatiques.....	6
I.1.1. Introduction.....	6
I.1.1.1. Historique.....	6
I.1.1.2. Evolution de la législation	9
I.1.2. Cas des Métaux lourds, plomb et nickel	11
I.1.2.1. Origines.....	12
I.1.2.2. Concentration dans le milieu naturel	13
I.1.2.3. Valeurs seuils de présence dans les milieux	13
I.1.2.4. Toxicité	14
I.2. Les moyens de surveillance du nickel et du plomb	15
I.2.1. Les moyens de surveillance traditionnels	15
I.2.2. Etat de l'art sur la détection du nickel par des techniques électrochimiques.....	16
II. Les Capteurs électrochimiques	18
II.1. Pourquoi un capteur ?	18
II.2. Qu'est-ce qu'un capteur chimique ?	19
II.3. Les capteurs électrochimiques.....	19
II.3.1. Définition.....	19
II.3.2. Le transducteur : mode de mesure	19
II.3.3. Le récepteur : Matériau d'électrode.....	20
II.3.4. Les autres constituants du capteur	21
III. Choix du matériau d'électrode : les matériaux carbonés	21
III.1. Propriétés des carbones en tant que matériaux d'électrodes	22
III.2. Les différentes formes du carbone	23

III.2.1. Le carbone vitreux (Glassy Carbon (GC))	24
III.2.2. HOPG et graphite	25
III.2.3. Graphène	26
III.2.4. Les nanotubes et nanofibres de carbone	28
III.2.5. Les fibres de carbone.....	29
III.2.6. Les carbones activés.....	30
III.2.7. Les noirs de carbone.....	30
III.2.8. Les électrodes de diamant dopé au bore.....	31
III.3. Mise en œuvre des électrodes.....	32
III.3.1. Electrodes massives.....	32
III.3.2. Electrodes à pâte de carbone	33
III.3.3. Electrodes sérigraphiées	34
III.3.4. Electrodes à film mince	35
III.3.5. Traitement et activation des électrodes	35
IV. Fonctionnalisation d'électrodes	36
IV.1. Les voies de fonctionnalisation : généralités	37
IV.2. Electrogreffage par réduction de sel de diazonium.....	40
IV.2.1. Greffage d'aryle diazonium.....	40
IV.2.2. Applications	42
IV.2.2.1. Applications dans le cadre du domaine de l'analyse.	43
IV.2.2.2. Cas des capteurs électrochimiques.....	44
IV.2.2.3. Cas des biocapteurs	44
IV.3. Electro-greffage en oxydation.....	48
IV.3.1. Le greffage par oxydation des amines	49
IV.3.1.1. Historique et mécanisme	49
IV.3.2.2. Influence des paramètres expérimentaux	54
a) Influence du milieu.....	54

b) Nature de l'amine	54
c) Comparaison entre le greffage des amines et des diazoniums	55
IV.3.2.3. Applications capteurs électrochimiques.....	56
V. Conclusion :	57
Chapitre II : Détection du Nickel par des électrodes fonctionnalisées par le 4-aminobenzamide oxime et 4-aminobenzamide diazonium.....	59
I. Introduction.....	60
II. Greffage par réduction électrochimique des fonctions benzamide oxime (4-ABO) et benzamide (4-AB)	61
II.1. Protocole expérimental	61
II.2. Greffage du 4-aminobenzamide oxime (4-ABO) et du 4-aminobenzamide (4-AB) par réduction de sel de diazonium	62
II.3. Caractérisation des couches greffées	63
II.3.1. Caractérisation par voie électrochimique	64
II.3.1.1. Cas du 4-ABO	64
II.3.1.2. Cas du 4-aminobenzamide (4-AB)	68
II.3.2. Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM) et par ellipsométrie ..	70
II.3.3. Caractérisation par XPS.....	71
III. Etude électrochimique du 4-aminobenzamide oxime	73
III.1. Electro-activité du 4-aminobenzamide oxime.....	73
III.1.1. Comportement en réduction	74
III.1.2. Comportement en oxydation	76
III.2. Mécanisme d'oxydation du 4-aminobenzamide oxime.....	80
III.2.1 Identification du pic à 0,9V/ECS	80
III.2.2. Identification du pic à 0,2V	84
III.2.2.1. Oxydation électrochimique : Nombre d'électron mis en jeu	84
III.2.2. Caractérisations physico-chimiques	85
III.2.2.1. Caractérisation par IRRAS	86

III.2.2.2. Caractérisation par XPS	87
IV. Détection	95
IV.1. Mise au point de la méthode électro-analytique	95
IV.1.1. Optimisation du pH	95
IV.1.2. Optimisation du potentiel imposé	96
IV.2. Détection du Ni(II) sur électrodes greffées par 4-ABO et 4-AB	97
IV.2.1. Optimisation du temps de complexation	99
IV.2.2. Influence de la concentration	100
IV.3. Sélectivité de la fonction 4-ABO	101
V. Conclusion	103
Chapitre III : Fonctionnalisation d'amines aromatiques et aliphatiques pour la détection du Pb(II)	105
I. Introduction	106
II. Etude préliminaire : caractérisation des mécanismes de greffage	107
II.1. Choix des molécules étudiées	107
II.2 Comportement électrochimique en oxydation des amines et oximes	108
II.2.1 Protocole expérimental d'électro-oxydation des amines et oximes	108
II.2.2 Electro-oxydation des amines et oximes et caractérisation électrochimique	109
II.2.2.1 Caractérisation électrochimique	109
II.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie ATR Infra-Rouge	112
III. Fonctionnalisation d'amines aromatiques et aliphatiques par électro-oxydation	116
III.1. Protocole expérimental de la fonctionnalisation	116
III.2 Greffage	118
III.3 Caractérisation des surfaces greffées	120
III.3.1 Caractérisation électrochimique	120
III.3.1.1 Etude électrochimique en présence d'une sonde ferri/ferrocyanure	120
III.3.1.2 Par complexation du Pb(II)	124

III.3.1.3 Caractérisation par éllipsométrie.....	125
III.3.2. Caractérisation par AFM.....	125
III.3.3 Caractérisation par XPS	129
IV. Détection du Pb(II) par les électrodes électro-oxydées par des amines.....	131
IV.1 Influence du nombre de carbone et de la structure carbonée	131
IV.2 Optimisation des greffages.....	133
IV.2.1 Optimisation du greffage de 11-ADA.....	133
IV.2.1.1 Influence de la technique électrochimique d'électro-oxydation des amines	134
IV.2.1.2 Influence du nombre de cycles.....	134
IV.2.2. Influence du potentiel de greffage.....	135
IV.2.2.1. Pour le 11-ADA	136
IV.2.2 Pour la glycine	137
IV.2.3 Pour le 4-ABA ox	137
IV.3 Performances analytiques des électrodes greffées par amines aromatiques et aliphatiques pour la détection du Pb(II)	139
IV.4 Influence d'autres éléments sur la détection du Pb(II)	143
V. Conclusion.....	146
Chapitre IV : Influence de la phase carbonée sur les propriétés électrocatalytique des électrodes	149
I. Introduction.....	150
II. Caractérisation des phases carbonées	152
II.1 Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)	152
II.2 Caractérisation par Spectroscopie Raman	157
II.3 Caractérisation des surfaces des électrodes carbonées	160
II.4 Courant résiduel des électrodes	161
III Fonctionnalisation	164
III.1 Greffage par réduction de sel de diazonium.....	164
III.1.1 Protocole expérimental.....	164

III.1.2 Greffage par réduction du sel de 4-ABA	164
III.2 Caractérisation du greffage	169
IV. Influence des formes allotropiques du carbone pour la détection du Pb(II)	172
IV.1 Protocole expérimental	172
IV.2 Détection	172
V. Durabilité.....	176
V.1 Résistance au solvant organique.....	177
V.1.1 Protocole expérimental.....	177
V.1.2 Résultats	177
V.2 Résistance mécanique aux ultrasons	179
V.3 Résistance électrochimique	180
VI. Conclusion	181
Conclusion générale	185
Références bibliographiques	191
Annexes	222

Introduction générale

L'eau, l'un des moteurs de la vie, est l'un des principaux constituants des êtres vivants, qu'ils soient animaux ou végétaux à tel point qu'il n'est pas rare de voir certaines cultures, anciennes ou contemporaines, la considérer comme une divinité. L'eau est au cœur du développement de l'Homme, tant d'un point de vue biologique que social ou technologique car au cours de l'histoire, l'Homme a canalisé l'eau afin de l'utiliser à son profit pour se développer, construisant, moulins, barrages, industries, centrales nucléaires... . Ce développement a permis à l'humanité d'accroître considérablement son niveau de vie. Cependant cette évolution peut avoir des conséquences néfastes sur la qualité des eaux en termes de contamination par des polluants toxiques d'origines diverses que l'on peut retrouver en grande quantité, pour certains ou à l'état de traces.

La dégradation des milieux aquatiques est devenue une problématique majeure quand on parle d'environnement. La médiatisation des problèmes liés à l'eau, comme les marées noires, la prolifération des algues vertes, la contamination par le gaz de schiste, ou par des résidus médicamenteux et/ou des produits chimiques, a permis une prise de conscience collective et nous savons aujourd'hui que la dégradation des eaux peut entraîner des catastrophes sanitaires. La pression sociétale a amené les organisations gouvernementales à réagir. C'est ainsi que l'Union Européenne a adopté plusieurs réglementations dont la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) qui vient définir entre autres, les seuils de concentration de polluants à ne pas dépasser pour atteindre un état chimique et écologique des eaux, jugés acceptables pour l'environnement à l'horizon 2021. Ces seuils sont révisés périodiquement et la liste des polluants est régulièrement mise à jour pour intégrer les nouvelles menaces. On retrouve parmi ces polluants, des pesticides, des molécules organiques, mais aussi des métaux notamment le plomb et le nickel, très largement utilisés dans les activités humaines (pièces de monnaies, traitements anticorrosion, plomberies,...) et dont les toxicités sont reconnues.

Il est par conséquent nécessaire dans ce contexte d'effectuer des contrôles réguliers de la qualité des milieux aquatiques. Actuellement, les méthodes d'analyses utilisent des techniques de spectroscopie ou/et de chromatographie basées sur des prélèvements périodiques d'échantillons sur site. Ces méthodes, bien que très performantes, sont coûteuses en termes financier et temporel et ne correspondent pas aux besoins actuels de multiplication des analyses sur un nombre de sites toujours plus important. Dans ce contexte, les capteurs électrochimiques

à la fois rapides, peu onéreux et manipulables peuvent apporter dans un futur proche une solution viable pour le contrôle de la qualité des milieux aquatiques.

Le laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures, reconnu de longue date pour l'élaboration et l'étude des matériaux carbonés, s'est orienté en 2013 vers l'intégration des carbones fonctionnels dans des dispositifs ou des procédés relevant des applications environnementales et notamment le développement de capteurs électrochimiques innovants pour la détection de micropolluants. Les carbones, possédant de bonnes propriétés électrochimiques et étant inertes chimiquement et non toxiques, existent sous des formes allotropiques variées qui peuvent être utilisées pour augmenter les performances de détection des capteurs. Etant abondants et peu coûteux, les carbones constituent un matériau privilégié pour l'élaboration de capteurs électrochimiques.

Les performances d'un capteur électrochimique sont étroitement liées aux matériaux d'électrodes utilisés et aux fonctions chimiques présentes en surface de l'électrode. Celles-ci ayant un rôle important sur la sélectivité et la sensibilité des capteurs. Nous avons articulé notre étude autour de ces deux axes, le matériau d'électrode et sa fonctionnalisation. Ce manuscrit se décline en quatre chapitres suivis d'une conclusion ouvrant sur les perspectives amenées par cette étude.

Le chapitre I retrace l'état de l'art des différents éléments constituant cette étude. Un historique de la législation relative à l'eau en France, suivi par une présentation du nickel et du plomb, micro-polluants ciblés dans cette étude ainsi que leurs moyens de détection actuels sont présentés. Puis, une présentation des capteurs électrochimiques et de ces différents constituants est effectuée. Le principe d'un capteur électrochimique est exposé, ainsi que le matériau d'électrode considéré ici, le carbone sous plusieurs formes. Nous passons en revue l'état de l'art concernant la fonctionnalisation de surfaces carbonées par voie électrochimique, essentiellement obtenues par greffage via la réduction de sels de diazonium et l'oxydation d'amines.

Le chapitre II est séparé en trois parties avec pour objectif le développement d'une électrode sélective permettant la détection du Nickel. La première consiste à fonctionnaliser, via la réduction sel de diazonium, des fonctions benzamides et benzamides oximes, les oximes complexants le nickel. La caractérisation du greffage est supportée par différentes analyses électrochimiques, microscopiques et spectroscopiques. La seconde partie porte sur le

comportement électrochimique de la benzamide oxime, celle-ci n'ayant jamais été étudiée pour ce type d'utilisation comme le montre la littérature ; il était important de déterminer son domaine d'électro-activité en vue de son utilisation pour des applications de détections électrochimiques du Ni(II). Un mécanisme d'oxydation de la benzamide oxime, soutenu par des analyses électrochimiques et spectroscopiques, est avancé dans ce chapitre. La dernière partie porte sur l'optimisation du protocole de l'électro-analyse et sur l'étude de la sélectivité des fonctions benzamides oximes, les résultats montrant une sélectivité de cette fonction pour le Ni(II) par rapport aux interférents métalliques étudiés.

Le chapitre III est consacré au greffage en oxydation d'amines aromatiques et aliphatiques pour la détection du plomb. La première partie de ce chapitre, nous a permis de nous assurer que les fonctions amines se greffent, même en présence d'un groupement concurrent susceptible de s'oxyder et de se greffer dans ces conditions. Une étude sur le greffage d'amines aliphatiques et aromatiques en milieux aqueux est ensuite rapporté. La fonctionnalisation est caractérisée par voie électrochimique, microscopie AFM et spectroscopie XPS. Les propriétés complexantes des électrodes greffées sont par la suite comparées lors de leur utilisation dans le cas de la détection du Pb(II). L'étude montre que la structure, ainsi que la longueur du squelette carboné des molécules greffées ont une influence sur la sensibilité des capteurs.

Enfin, le chapitre IV est orienté sur l'influence des phases carbonées composant l'électrode. Des électrodes en carbone vitreux et sérigraphiées élaborées au laboratoire sont comparées à des électrodes sérigraphiées commerciales composées de différentes formes allotropiques de carbones. Dans un premier temps, les formes allotropiques composant les électrodes ont été caractérisées, via la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie RAMAN. Ces électrodes sont par la suite fonctionnalisées dans les mêmes conditions via la réduction de sels de diazonium et leur caractérisation électrochimique a montré que dans ces conditions, certaines électrodes présentent un greffage partiel. Ces mêmes électrodes sont par la suite utilisées pour la détection du plomb et cette étude montre que les formes allotropiques du carbone composant le capteur ont une influence sur la sensibilité des capteurs ainsi élaborés.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I. Gestion de la qualité des eaux

I.1. Législation et surveillance des milieux aquatiques

I.1.1. Introduction

I.1.1.1. Historique

La gestion des ressources en eaux est une question qui touche toutes les régions du monde. Les problématiques liées à l'eau évoluent au fil du temps et/ou des pays, allant de l'accès à l'eau potable, jusqu'au contrôle de la « qualité des eaux ». Pour la France, le parcours pour la gestion de l'eau est étroitement lié à son Histoire industrielle.

Depuis les codes Napoléoniens, l'évolution des lois liées à l'eau en France est plutôt lente laissant plusieurs décennies entre deux réglementations. La prise de conscience de ce problème se fait réellement à partir des années 2000 parallèlement au développement de nouvelles méthodes d'analyses, de la construction européenne et de sa réglementation.

Les premières lois modernes pour le droit de l'eau datent des codes Napoléoniens vers 1804. Après la révolution française de 1789, les besoins étaient de déterminer le régime de la propriété de l'eau. Ses codes (comme le code du domaine public fluvial ou le code civil) avaient pour objectif de fixer le régime de propriété de l'eau et d'usage des cours d'eau (des sources, plans d'eau, ...). À cette époque aucune mesure liée à l'environnement aquatique n'est prise.

La première grande loi sur l'eau date du 8 avril 1898 (loi sur les régimes des eaux). Pendant cette période de révolution industrielle, la préoccupation de l'État était d'assurer l'accès aux ressources aquatiques à tous, une « police des eaux » est donc mise en place. Cette fois encore, la question environnementale n'est pas abordée.

La première loi environnementale est la loi du 16 décembre 1964 [1]. Cette loi qui apparaît après la création de la CECA (Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier) répond aux demandes de « lutte contre la pollution pour satisfaire ou concilier les exigences de l'alimentation en eau potable et la santé publique, de l'agriculture, l'industrie, les transports, et toute autre activité humaine d'intérêt général et enfin la protection de la vie biologique du milieu récepteur » [1]. Cette période de croissance intense et de développement de l'industrie chimique, révolutionne nos modes de consommation mais entraîne malheureusement l'apparition d'une pollution à grande échelle des eaux par des polluants qui n'existaient pas dans la première moitié du siècle.

La loi du 3 janvier 1992 [2] est un tournant dans la gestion de l'eau en France. L'article 1 affirme que « l'eau fait partie du patrimoine commun de la nation. Sa protection, sa mise en valeur et le développement de la ressource utilisable, dans le respect des équilibres naturels, est d'intérêt général ». L'article 2 introduit la notion de « gestion équilibrée » des ressources en eaux. Cette gestion a pour objectif de préserver les écosystèmes aquatiques en protégeant contre la pollution les ressources en eaux, en valorisant l'eau comme ressource économique et de gérer la répartition de cette ressource afin de satisfaire les différents usages, activités ou travaux, tout en gardant en ligne de mire la restauration de la qualité des eaux.

La Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE), du 23 octobre 2000 [3], transcrit en droit français par la Loi sur l'Eau et les Milieux Aqueux (LEMA) du 30 décembre 2006 [4], est la dernière des grandes lois sur l'eau. Elle est le fruit du travail entre les différents états membres de l'Union Européenne et répond aux exigences de la population contemporaine « Avoir une eau de bonne qualité ». Cette directive fixe clairement l'objectif d'atteindre le « bon état » des eaux d'ici 2021. Elle définit également le « bon état écologique » en donnant un contenu précis à la notion de « qualité des milieux aquatiques ». C'est dans cette loi qu'apparaît pour la première fois une liste de polluants particulièrement nocifs, répartis en deux catégories : les **substances prioritaires**, qui sont des polluants ou groupes de polluants qui présentent un risque important pour l'environnement aquatique, leurs émissions doivent être progressivement réduites d'ici 2021 et les **substances prioritaires dangereuses** qui doivent disparaître des eaux pour 2021 et qui sont des polluants ou des groupes de polluants déterminés selon un critère de **persistance**, de **bioaccumulation** et de toxicité. Ces substances (45 depuis la révision de 2013) sont d'origines chimiques variées, elles se composent de 4 métaux (Mercure, Cadmium, Plomb et Nickel), de 17 biocides et de 24 substances organiques diverses (table I-1). L'introduction de nouvelles substances dans cette liste est régulièrement débattue à l'assemblée européenne et les directives filles viennent modifier l'annexe X de la Directive mère (DCE 2000/60/CE) comprenant un tableau récapitulatif des espèces prioritaires. Le tableau I-1 présente la liste de ces polluants prioritaires.

Substances prioritaires Réduction progressive 2021 (directive 2008/105/CE)		Substances dangereuses prioritaires Suppression de rejet 2021	
Alachlore (Herbicide)	Octylphénols (Adjuvant)	Anthracène (HAP, synthèse chimique)	Composés du tributylétain (Peinture,...)
Atrazine (Herbicide)	Pentachlorophénol (Biocide)	Cadmium et ses composés (Batteries, pigments,...)	Trifluraline (Herbicide)
Benzène (Solvant)	Simazine (Herbicide)	Diphényléthers bromés (Retardateur de flamme)	Dicofol (Pesticide)
Chlorfenvinphos (Insecticide)	Trichlorobenzène (Solvant)	Chloroalcane, C 10-13 (retardateur de flamme, adhésif,...)	Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (perfluoro- octanesulfonate PFOS)
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos) (Insecticide)	Trichlorométhane (chloroforme) (Solvant)	Di(2- ethylhexyle)phthala te (DEHP) (plastifiant)	
1,2-dichloroéthane (Solvant)	Aclonifène (Herbicide)	Endosulfan (Insecticide)	Quinoxylène (Pesticide)
Dichlorométhane (Solvant)	Bifénox (Herbicide, pesticide)	Hexachlorobenzène (Solvant)	
Diuron (Herbicide)	Cybutryne (Biocide)	Hexachlorobutadiène (Solvant)	Dioxines et composés de type dioxine
Fluoranthène (HAP)	Cyperméthrine (Pesticide)	Hexachlorocyclohexane (insecticide)	
Isoproturon (herbicide)	Dichlorvos (Conservateur)	Mercure et ses composés (batteries, électronique,...)	Hexabromocyclododécane (HBCDD) (retardateurs de flammes)
Plomb et ses composés (Batteries, secteur de la construction,...)		Nonylphénols (Adjuvant)	
Naphtalène (Biocide, colorants...)	Terbutryne (Herbicide)	Pentachlorobenzène (intermédiaire chimique de synthèse)	Heptachlore et époxyde d'heptachlore
Nickel et ses composés (acier, fonderie)		Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	

Table I-1 : Liste de l'annexe X des polluants prioritaires fixée par la DCE 2000/60/CE

Ces polluants étant particulièrement nocifs même à l'état de traces, les normes fixant les seuils de concentrations ne cessent de diminuer car les directives évoluent parallèlement aux progrès scientifiques et technologiques. Cette évolution permet de détecter de nouveaux polluants et de diminuer les limites de détection et de quantification des micropolluants dans les eaux. Malheureusement, certaines techniques ne sont pas adaptées aux besoins. Un prélèvement sur site est nécessaire et bien que très performantes, les techniques d'analyses en laboratoire sont onéreuses avec un temps d'analyse pouvant être très long. Il est donc nécessaire de développer des capteurs de petites tailles et permettant de détecter et de quantifier rapidement des molécules cibles.

I.1.1.2. Evolution de la législation

Parallèlement à l'évolution de la réglementation française et européenne, un grand nombre de réglementations ont été adoptées à travers le monde notamment par le biais d'organismes comme l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [5] mais cet aspect ne sera pas abordé dans cette étude. Dans le cas de la législation Française, une grande partie de la réglementation découle de la Directive Cadre sur l'Eau, qui est le fruit du travail des états membres de l'Union Européenne. Cette directive est régulièrement révisée afin de prendre en compte les avancées technologiques et les besoins. Ces révisions sont réalisées par le biais de directives « filles » qui vont chacune enrichir et compléter les articles de la DCE et ses annexes sur des aspects qui ne sont pas abordés dans le texte d'origine. La généalogie de la législation pouvant être particulièrement compliquée pour les non-initiés, une représentation simplifiée est présentée dans la figure I-1.

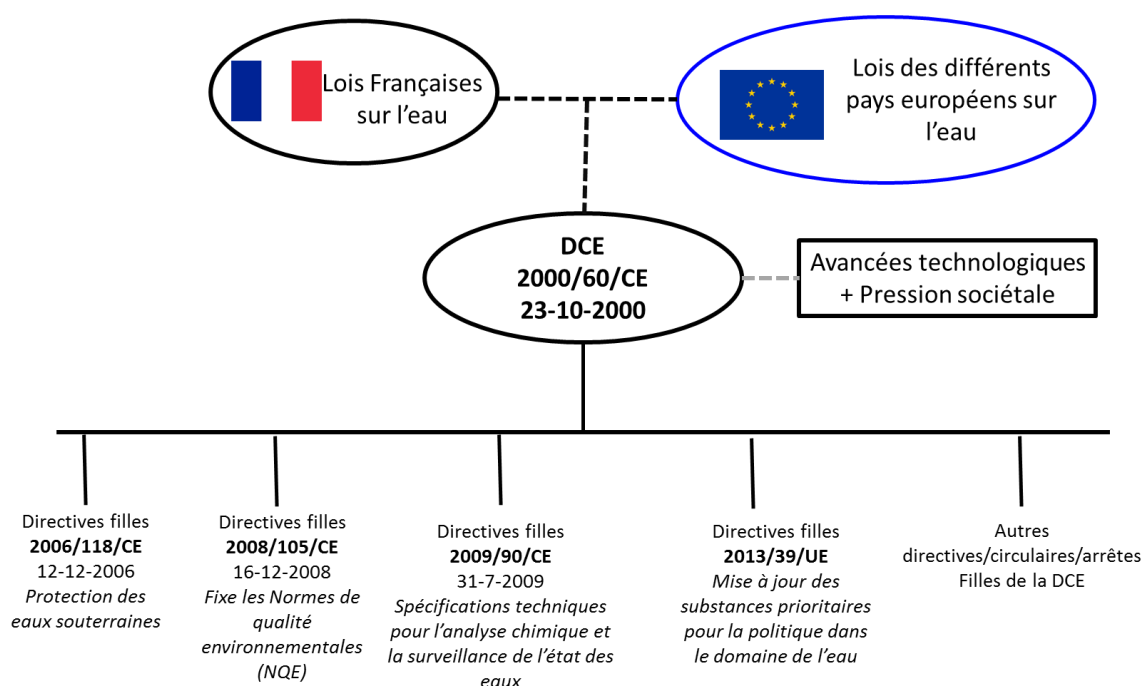


Figure I-1 : Arbre généalogique des lois

Parmi les sujets abordés, la directive fille du 12 Août 2013 (qui vient compléter celle de 2008) régleme les aspects de Normes de Qualité Environnementale (NQE) qui sont les limites de concentration maximale autorisée dans les eaux, cette limite variant en fonction des différents types d'eaux, eaux de surfaces, eaux souterraines, eaux de consommation, Les valeurs moyennes annuelles (MA) et les concentrations seuils maximales admissibles y sont répertoriées.

Les eaux de consommation sont aussi bien évidemment réglementées et révisées. Bien que cette réglementation soit antérieure à la DCE avec la loi de 1998 98/83/CE, elle reste dans le même état d'esprit. Les seuils de concentration sont fixés et cette réglementation impose aux techniques d'analyses d'avoir une sensibilité 10 fois inférieure à la limite de concentration maximale autorisée pour la consommation humaine.

Les révisions des directives sont extrêmement importantes puisqu'elles viennent régulièrement diminuer les concentrations seuils obligeant de fixer des objectifs de réduction de présence des polluants dans les eaux. Le contrôle des normes des eaux est géré par les

Agences de l'Eau réparties en 7 bassins en France métropolitaine. Orléans, à titre d'exemple, dépend du Bassin Loire-Bretagne, qui va de Brest, à St-Etienne en passant par La Rochelle. Les Agences de l'Eau sont chargées par l'état de surveiller de nombreux polluants prioritaires qui seront de plus en plus nombreux dans l'avenir. La nature des polluants dépend bien évidemment des particularités régionales (zones agricoles avec les pesticides, zones industrielles avec des pollutions spécifiques).

I.1.2. Cas des Métaux lourds, plomb et nickel

Les métaux présents dans la liste des polluants prioritaires sont le mercure, le cadmium, le plomb et le nickel. Le mercure étant connu de longue date pour sa toxicité (cancérogène et mutagène), il est interdit à l'utilisation à l'exception de cas précis qui vont disparaître lorsque des moyens de substitution seront élaborés [6]. Le cadmium est aussi particulièrement toxique, son utilisation est limitée à certains équipements électriques et électroniques [7,8], il est interdit dans certains pays. Le plomb et le nickel, bien que nocifs sont toujours présents dans les objets du quotidien expliquant leur présence dans les milieux naturels.

I.1.2.1. Origines

La pollution métallique des eaux peut être naturelle ou anthropique [9]. Présent dans la croûte terrestre, le nickel existe à l'état naturel sous forme de nickel sulfuré avec des minerais de pyrrhotite nickel-ferreuse, de pentlandite ou de chalcoppyrite, il peut naturellement accompagner le fer et le cuivre [10]. Dans la croûte terrestre, il se retrouve en moyenne à une concentration de 84 mg.kg^{-1} le plaçant à la 22^{ème} position des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. Le plomb a quant à lui une concentration allant de 10 à 20 mg.kg^{-1} le plaçant à la 35^{ème} position, présent dans des minerais comme la galène, la cérussite, ou l'anglésite, il est aussi souvent associé naturellement à d'autres métaux comme l'argent et le zinc [11].

La pollution des eaux par ces métaux peut se faire par érosion, par sédimentation, ou par voie atmosphérique avec les éruptions volcaniques ou les feux de forêts. Toutefois la part de la pollution naturelle n'est à l'origine que d'une infime partie de la présence de ces éléments dans l'environnement. C'est surtout l'activité humaine (pollution anthropique) qui augmente considérablement leur présence dans les milieux naturels [12].

Le plomb et le nickel sont présents dans le charbon ou les hydrocarbures lourds. Leurs combustions dispersent dans l'atmosphère des résidus métalliques qui se redéposent sur les sols et dans les eaux lors des pluies. Le nickel et le plomb sont massivement utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés de conductivité thermique ou électrique, ou leurs propriétés mécaniques. Le nickel est notamment apprécié pour ses propriétés physiques (malléable, ductile, magnétique) et chimiques (puisque'il ne s'oxyde pas à froid) qui en font un matériau utilisé dans de nombreux domaines [10] comme la production d'acier, la fabrication de pièces de monnaie, de traitements de surfaces (nickelage) pour des traitements d'anticorrosion, en tant que catalyseur et dans la microélectronique. Le plomb était souvent utilisé jusqu'au siècle dernier dans la formulation de peintures, dans l'imprimerie, mais surtout en tant que matériau de canalisation pour la distribution d'eau potable, éliminé par la suite pour cause de maladie liée au plomb comme le saturnisme. Aujourd'hui encore, il est utilisé pour des applications d'isolation phonique ou de protection contre les radiations.

Comme ces métaux sont présents dans les objets du quotidien, leur utilisation massive implique une contamination de l'environnement tout au long de leur cycle de vie.

I.1.2.2. Concentration dans le milieu naturel

Le nickel et le plomb sont naturellement présents dans l'environnement à la fois dans les sols mais aussi dans les eaux avec des concentrations de l'ordre du ng.L^{-1} . Les mesures de référence sont réalisées en milieu marin afin de s'affranchir de la composante anthropique. Cependant, même dans ces conditions, les mesures ne peuvent pas s'affranchir totalement de la pollution diffuse, notamment la pollution atmosphérique. Le tableau I-2 montre les concentrations du plomb et du nickel dissous dans différents milieux marins mesurées entre 1985 et 1990, notant que les études plus récentes sont rares.

	Mer du Nord	Manche	Atlantique	Méditerranée
Pb (ng.L^{-1})	30-60	12-60	30-40*	31-120*
Ni (ng.L^{-1})	100-900	100-400	120-240*	130-260*

Tableau I-2 : Concentration de référence en métal total dissous dans les eaux littorales en surface ou entre 0-200m de profondeur*[9].

L'ensemble des concentrations pour ces deux polluants reste du même ordre de grandeur. Les variations peuvent provenir des courants marins qui peuvent influencer la présence des polluants ainsi que de différents paramètres du milieu comme la salinité, la concentration en matière en suspension ou la température. Dans l'ensemble, les concentrations en nickel sont plus importantes que celles du plomb puisqu'il est 4 à 8 fois plus présent naturellement dans la croûte terrestre.

I.2.2.3. Valeurs seuils de présence dans les milieux

Le paragraphe précédent montre que la contribution de la pollution naturelle reste faible. Dans le cas de la pollution anthropique, la DCE et les autres réglementations ont fixé au cours des dernières décennies des limitations seuils à ne pas dépasser en fonction du type d'eau et de leurs applications. Le tableau I-3 regroupe les différentes valeurs seuils de concentration en fonction du milieu.

	NQE-MA $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Eaux de surfaces intérieures)	NQE-CMA $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Eaux de surfaces intérieures)	Objectifs de réduction (d'après les émissions de 2004)	Consommation humaine $\mu\text{g.L}^{-1}$ ¹	Limites de détection des techniques d'analyse ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Valeurs limites autorisées dans les eaux de rejet mg.L^{-1}
	2013/39/UE [13]	2013/39/UE [13]	Circulaire du 07/05/2007 [14]	Directive 98/83/CE [15]	Arrêté du 17/09/2003 [16]	Arrêté du 2 février 1998 [17]
Ni	4	34	30%	20	2	0,5
Pb	1,2	14	30%	10	1	0,5

Tableau I-3 : Valeurs de Moyennes Annuelles (MA) et des Concentrations Maximales Admissibles (CMA), des objectifs de réduction, des limites de consommation humaine, et des limites autorisées de rejet pour les eaux naturelles.

I.1.2.4. Toxicité

Le nickel est une substance toxique pour l'homme même à faible concentration, car il peut pénétrer l'organisme par voie orale, respiratoire ou cutanée. Par voie orale, il provoque troubles digestifs, céphalées, asthénies à de très faibles concentrations [10]. Il peut même provoquer le décès chez l'adulte puisque des cas d'intoxication au nickel ont été répertoriés pour des ingestions létales de solution de nickel allant de 7,1 à 35,7 mg.kg^{-1} [18]. Pour les effets CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique), le nickel se retrouve dans la catégorie 3 qui correspond à un effet cancérogène possible par voie orale. Le cancer des poumons ou des cavités nasales est possible après inhalation. La toxicité varie en fonction de la forme, certaines formes du nickel sont même reconnues comme étant cancérogène de catégories 1 comme le dioxyde de nickel, disulfure de trinickel,

La toxicité du plomb est connue de longue date et certaines pathologies lui sont déjà attribuées vers 400 avant Jésus Christ par Hippocrate. Elle est communément appelée saturnisme, cette appellation vient de saturne, le plomb étant représenté en alchimie par cette planète. Le plomb pénètre classiquement dans l'organisme par ingestion ou par inhalation. Par forte ingestion, il a une toxicité aiguë mais elle est plutôt rare et ne se produit que par ingestion massive. La toxicité chronique est provoquée par une exposition répétée au plomb et a des effets nocifs sur certains tissus et organes comme le système nerveux, le système circulatoire,

endocrinien ou immunitaire. Chez l'adulte une plombémie de 2 mg.L^{-1} peut provoquer le décès [11].

La grande toxicité du nickel et du plomb et leurs fortes présences dans les milieux aquatiques font de ces polluants des menaces pour la faune et la flore. Il existe un besoin quasiment vital de pouvoir contrôler leurs présences dans les eaux avec une grande fréquence de mesures sur de nombreux sites. La partie suivante montre les moyens de surveillance actuels mis en place par les instances nationales pour le contrôle de l'environnement.

I.2. Les moyens de surveillance du nickel et du plomb

I.2.1. Les moyens de surveillance traditionnels

Le nickel, bien que toxique, est beaucoup moins étudié que ses homologues métaux lourds du tableau périodique. Sans doute parce que sa toxicité est avérée depuis beaucoup moins longtemps que celle du plomb, du mercure ou du cadmium, d'où une médiatisation moindre de ses effets néfastes. Les données sur la détection du plomb dans les milieux aqueux sont très nombreuses et sa détection reste à ce jour d'actualité. C'est pour cela qu'il a été choisi dans ce travail comme élément de référence avec pour objectif la comparaison de l'efficacité de différents matériaux d'électrode ainsi que de leur greffage de surface pour une utilisation dans le domaine des capteurs électrochimiques.

Le nickel, comme les autres cations métalliques, est traditionnellement analysé par différentes méthodes comme l'absorption atomique, la spectroscopie d'émission (AAS, AES) [19], la spectrométrie de masse couplée à de l'induction plasma (ICP-MS) [20] ou la spectrométrie par fluorescence atomique de vapeur froide (CVAFS) [21]. Ces techniques permettent de détecter des concentrations extrêmement faibles de l'ordre du dixième, du centième ou du millième de $\mu\text{g.L}^{-1}$ en fonction du polluant. Elles conduisent à des valeurs de **limites de détection (LOD)** et de **limites de quantification (LOQ)** pour le Ni qui sont comprises respectivement entre $0,01\text{-}10 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0,1\text{-}10 \mu\text{g.L}^{-1}$ [19–22] et pour le plomb entre $0,01\text{-}15 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0,03\text{-}15 \mu\text{g.L}^{-1}$ [21,23,24]. Il existe des techniques optiques qui consistent à complexer le nickel par un ligand couplé à une analyse optique par UV-visible [25]. Ces méthodes doivent respecter les normes ISO et/ou AFNOR pour être des techniques normalisées. Bien qu'extrêmement performantes ces méthodes de laboratoire demandent un prétraitement des échantillons d'eau ainsi que des étapes comme le prélèvement sur site, le conditionnement,

et le transport, qui alourdissent le coût et la durée des analyses [26]. Ces contraintes techniques et les coûts qui en résultent sont actuellement incompatibles avec le nombre d'analyses qui serait nécessaire à une surveillance des milieux aquatiques satisfaisante permettant le respect des directives européennes.

1.2.2. Etat de l'art sur la détection du nickel par des techniques électrochimiques

On peut noter que parmi les techniques les moins onéreuses, les analyses électrochimiques sont particulièrement intéressantes pour la détection des cations métalliques. Elles sont généralement effectuées en laboratoire par polarographie et nécessitent par conséquent l'utilisation de mercure toxique.

Les travaux portant sur la détection électrochimique du plomb sont très nombreux et sont menés sur différents matériaux d'électrodes modifiées ou non. On peut se référer aux revues suivantes ou à la thèse de Sarra Bouden pour plus de détails [27–29].

En ce qui concerne l'analyse du nickel, les méthodes développées font généralement appel à l'Adsorptive Stripping Voltammetry (AdSV) [30]. Cette technique combine une étape de complexation du cation métallique, c'est ce complexe qui s'adsorbe à l'électrode et qui est ensuite analysé par voltammétrie. La complexation peut être réalisée selon différentes méthodes :

- elle peut se faire en solution, où le ligand est ajouté conduisant à la formation du complexe adsorbé à la surface de l'électrode [31] ;
- par complexation en surface de l'électrode, où le ligand se trouve à la surface d'une électrode modifiée et vient complexer le cation métallique en surface [32] ;
- une autre voie consiste à appliquer un potentiel permettant de réduire ou d'oxyder le cation métallique. C'est à ce degré d'oxydation que le complexe entre l'espèce métallique et le ligand se forme en solution ou directement à la surface de l'électrode [33].

Le tableau I-4 rassemble les données répertoriées dans la littérature, concernant la détection du nickel par voie électrochimique, comparées à celles utilisant des techniques spectroscopiques.

Type d'électrode	Complexant	Solvant	Techniques	LOD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Réf
La voie électrochimique					
Electrode sérigraphiée avec le Diméthylglyoxime (DMG)	DMG dans l'encre	Tampon ammoniac pH 9,2	AdSV	5	[32]
Electrode à film de Bismuth	DMG en solution	Tampon ammoniac pH 9,2	AdSV	0,07	[31]
Electrode à goutte de mercure en présence de DMG	DMG en solution	Tampon Ammonium pH 9,0	Polarographie AdSV	0,012	[34]
Electrode à film de plomb en présence de DMG	DMG dans le film de Pb	pH 6 à 9,5	AdSV	0,3	[35]
Electrode à film de plomb en présence de nioxime	Nioxime dans le film de Pb	Tampon ammonium	AdSV	0,06	[36]
Electrode de diamant dopé au bore	Cl ⁻ en solution aqueuse	HCl pH 6,2	AdSV	26,1	[30]
Electrode à film de Bismuth le complexant 1-nitroso-2-naphthol (NN)	NN en solution	pH 7,5	AdSV	0,1	[37]
Electrode à film de Bismuth en présence de DMG	DMG en solution	Tampon Ammonium pH 9,2	AdSV	0,07	[38]
Electrode à film de Cuivre/Bismuth	DMG en solution	Tampon ammoniacque pH 9	AdSV	0,6	[39]
Electrode à film de plomb	DMG en solution	Tampon ammonium pH 8,2	AdSV	0,2	[40]
Electrode à goutte de mercure	ammonium piperidine-1-carbodithioate en solution	Tampon NH ₄ Cl- NH ₄ OH pH 6.0.	Polarographie	0,2	[41]
Autres Techniques					
			ICP-MS	0,01	[42]
			AAS	0,09	[43]

Tableau I-4 : Récapitulatif de la détection du nickel par différentes techniques électrochimiques et comparatifs avec des techniques d'analyse spectroscopiques, ICP-MS : Spectroscopie de masse à couplage inductif, AAS : spectrométrie d'absorption atomique.

Cette étude montre clairement que la détection électrochimique se fait principalement par AdSV sur des électrodes le plus souvent métalliques plomb et bismuth [44,45], en présence

d'un complexant du nickel qui est généralement un oxime et plus particulièrement le DMG (diméthylglyoxime).

On peut constater que dans le cas du nickel, la voie électrochimique, se rapproche des performances analytiques des techniques d'analyses spectroscopiques. Toutefois, les études les plus performantes nécessitent un complexant en solution ou des matériaux d'électrodes toxiques. Les voies de recherche actuelles sont centrées sur l'utilisation de différents matériaux d'électrode, d'agents complexants, ou interviennent sur les paramètres électrochimiques, afin d'atteindre les performances analytiques souhaitées par la réglementation.

II. Les Capteurs électrochimiques

II.1. Pourquoi un capteur ?

Les objectifs de la DCE visant à obtenir un bon état chimique et écologique des eaux, il est important de pouvoir assurer un contrôle fréquent couvrant de nombreux sites. Comme nous l'avons précédemment dit, les contrôles sont actuellement assurés par des analyses en laboratoires par ICP-MS, AAS, Les objectifs fixés nécessitent de multiplier les contrôles et le nombre de sites, décuplant ainsi le nombre de prélèvements à réaliser et le nombre d'échantillons à analyser, cela étant impossible à assurer à travers les solutions actuelles car elles sont beaucoup trop coûteuses.

L'utilisation de capteurs directement implantés sur site devient donc appropriée afin de compléter les analyses effectuées en laboratoire. Rapides, simples et peu onéreux, ces dispositifs peuvent être portatifs et utilisés pour des analyses sur site visant la nature et la concentration d'éventuels polluants. Les capteurs présentent l'avantage de permettre un contrôle in situ en temps réel et sont aussi capables d'identifier des pollutions ponctuelles.

II.2. Qu'est-ce qu'un capteur chimique ?

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme une information chimique comme la concentration ou la nature d'une espèce en un signal exploitable pour l'analyse. Un capteur chimique est constitué d'un matériau récepteur sensible au polluant visé et d'un transducteur choisi en fonction des propriétés du micropolluant cible. Parmi les modes de transduction les plus courants concernant les capteurs chimiques, on peut citer la transduction optique (UV-visible), les capteurs à effet de masse (piézoélectriques), à ondes acoustiques de surface... ou encore les capteurs électrochimiques.

II.3. Les capteurs électrochimiques

II.3.1. Définition

Les capteurs électrochimiques sont basés sur la variation de paramètres électriques stimulés ou spontanés dus à la présence de l'analyte. Le principe de ces systèmes d'analyse peut être schématisé sur la figure I-2 :

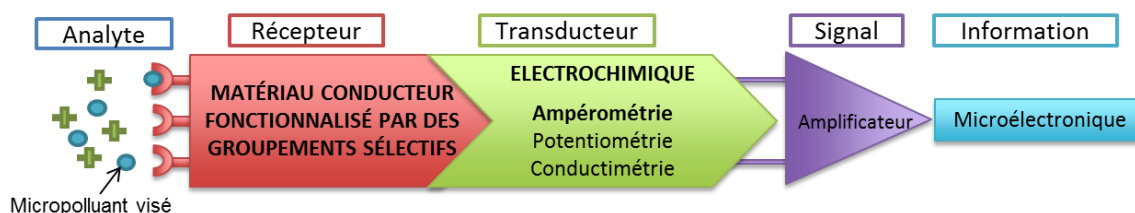


Figure I-2 : schéma d'un capteur électrochimique

L'élément clé du capteur électrochimique est le récepteur, l'électrode, matériau conducteur, fonctionnalisé ou non, qui a pour fonction de venir assurer l'interface entre l'analyte (le polluant) et le reste du capteur, constitué du transducteur et du système assurant le traitement du signal.

II.3.2. Le transducteur : mode de mesure

Le transducteur a pour rôle de traduire un signal physique en un signal électrique. Il existe plusieurs modes de transduction pour les capteurs électrochimiques reposant sur des principes différents. Les méthodes potentiométriques sont basées sur la loi de Nernst reliant le

potentiel de l'électrode et la concentration du polluant appartenant à un couple d'oxydoréduction [46]. Ces méthodes sont basées sur la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Les capteurs conductimétriques consistent à étudier la variation de la conductivité de la solution générée par la présence des ions en solution. Ils donnent donc une réponse globale caractérisant la concentration totale en ions de la solution. Les capteurs voltampérométriques sont basés sur la réponse en courant à l'application d'un potentiel entre une électrode de travail et une contre électrode. Le potentiel imposé provoque une oxydation ou une réduction de l'espèce électro-active analysée qui entraîne l'apparition du courant mesuré [47]. Cette dernière est toutefois limitée à la détection des polluants électro-actifs en milieu aqueux. Dans cette étude, nous avons choisi d'étudier des capteurs voltampérométriques connus pour leurs grandes sensibilités d'analyse donnant accès à la concentration des micropolluants présents en solution. Ceux-ci s'oxydant à différents potentiels d'oxydo-réduction leur étant propres.

Les performances analytiques de ces capteurs sont intrinsèquement liées au récepteur, à la nature des matériaux d'électrodes, à leur géométrie [48], mais aussi au choix de la méthode électro-analytique et notamment de la technique électrochimique associée (vitesse de balayage, technique pulsée, ...).

II.3.3. Le récepteur : Matériau d'électrode

Le récepteur dans le cas des capteurs électrochimiques ampérométriques est généralement composé d'un matériau d'électrode et d'une couche fonctionnelle.

Le matériau de l'électrode a une importance capitale puisque celui-ci influencera en grande partie les propriétés du capteur. Une conductivité élevée, un large domaine d'électro-activité, une cinétique de transfert de charge rapide (qui dépend certes de la réaction considérée donc du micropolluant cible mais aussi de la nature de l'électrode) sont les caractéristiques requises par le matériau d'électrode constituant le capteur. Il est aussi nécessaire de prendre en compte la robustesse du matériau vis-à-vis des contraintes qui lui seront imposées pendant son utilisation. Il doit de plus posséder une bonne inertie chimique et une résistance mécanique suffisante qui lui permettra de conserver son intégrité pendant un séjour prolongé dans le milieu d'analyse.

La couche fonctionnelle, quant à elle, a pour but de pré-concentrer le polluant cible à la surface de l'électrode. Si elle est sélective, elle pourra aussi limiter les interférences avec d'autres espèces chimiques présentes dans le milieu. Elle permet donc d'améliorer les performances analytiques des électrodes en augmentant à la fois leur sensibilité et leur sélectivité. Il faut noter que les couches fonctionnelles doivent aussi être robustes et inertes vis-à-vis des milieux d'analyse.

Le choix du matériau d'électrode est donc primordial les plus couramment utilisés dans la littérature étant l'or, le platine, ou le carbone, on peut se référer aux revues récentes sur les avancées dans ce domaine [29,49].

II.3.4. Les autres constituants du capteur

Parmi les autres composants du capteur que présente le schéma de la figure I-2, on retrouve le traitement du signal et l'information.

Le traitement du signal, permet d'amplifier le signal du transducteur lors de la dernière étape très importante pour la sensibilité du capteur. La mesure, gérée par la microélectronique et les logiciels associés, est traduite en un message compréhensible pour l'opérateur. Un courant peut, par exemple, être traduit en une valeur numérique de concentration un étalonnage préalable du capteur est généralement nécessaire.

III. Choix du matériau d'électrode : les matériaux carbonés

De nombreux matériaux sont étudiés pour la détection électrochimique des cations métalliques. Les études les plus nombreuses concernent le mercure et l'or [50–54]. Ainsi, plus récemment, les électrodes à nanoparticules d'or se sont développées afin de minimiser la quantité d'or et d'exalter la sensibilité des électrodes [55]. Toutefois, la durée de vie de ces électrodes est jusqu'à présent insuffisante pour envisager des applications capteurs. Dans les études récentes portant notamment sur la substitution du mercure, les solutions proposées concernent les électrodes à films de bismuth [56–58], d'antimoine [59,60], de plomb [35,36]. Toutefois, là aussi, subsistent des problèmes liés à la durabilité des matériaux ou/et à leur toxicité. Des solutions passant par des matériaux non-métalliques comme les polymères

conducteurs [61,62] ou encore les argiles [63–65] existent mais leurs utilisations restent à ce jour limitées.

Avec les contraintes liées aux applications capteurs, il est indispensable de choisir un matériau d'électrode, non toxique, inerte chimiquement, résistant mécaniquement et conservant ses propriétés lors d'immersion prolongée dans des milieux aqueux naturels. En outre, si nous prenons en compte dès à présent les contraintes induites par un développement industriel, il est nécessaire d'inclure dans notre sélection la disponibilité du matériau et son coût. Ces conditions excluent un grand nombre de matériaux et nous ont conduits à choisir les matériaux carbonés.

III.1. Propriétés des carbones en tant que matériaux d'électrodes

Il est généralement admis que les propriétés des matériaux carbonés dépendent de leurs hybridations sp^2 ou sp^3 . L'origine de la conductivité des carbones est liée à cette hybridation [66,67]. Dans le cas des carbones sp^2 , le carbone est trivalent, il possède trois électrons engagés dans des orbitales σ et un dans une orbitale π . Les trois liaisons formées s'inscrivent dans un même plan. L'hybridation sp^2 autorise une délocalisation des électrons π qui entraîne la conduction électrique au sein du plan. On retrouve parmi ces carbones hybridés sp^2 , le graphène, ou le graphite par exemple. Dans le cas des carbones hybridés sp^3 , le carbone est tétravalent et les quatre orbitales atomiques forment des orbitales moléculaires σ . Les électrons sont donc engagés dans les quatre liaisons σ et ne sont donc pas délocalisables limitant fortement la conductivité, c'est le cas notamment du diamant. Dans le cas de ce dernier, un dopage est nécessaire pour obtenir un matériau semi-conducteur. Il existe aussi des matériaux hybridés sp^2 - sp^3 , comme le carbone vitreux, qui possède un mélange des deux formes. Dans ce cas, les électrons engagés dans les liaisons π sont délocalisables permettant la conductivité, mais la densité de porteur de charges étant plus faible que pour les matériaux purement sp^2 , on obtient des matériaux avec des conductivités plus faibles. Il faut aussi remarquer que les propriétés de certains carbones comme les nanotubes, le graphite ou le graphène sont anisotropes ce qui n'est pas le cas du carbone vitreux [68,69]. Enfin, il est connu que les matériaux massifs sont moins conducteurs que les particules [66].

Les différentes formes allotropiques du carbone rassemblent un certain nombre de propriétés communes intéressantes pour les matériaux d'électrodes :

- une grande inertie chimique ;
- une fonctionnalisation aisée par des méthodes variées ;
- un large domaine d'électro-activité. En milieu aqueux, il est généralement décrit dans la littérature comme étant compris au moins entre -1V/ECS et 1V/ECS [70,71].

Il faut tout de même souligner que la cinétique de transfert de charge sur carbone reste relativement lente par rapport à d'autres matériaux comme le platine par exemple.

III.2. Les différentes formes du carbone

Les propriétés chimiques, physiques, le coût relativement abordable du carbone et sa disponibilité font de lui un matériau présent dans de nombreuses applications, énergie [72,73], électro-catalyse [74], biotechnologie [75], dépollution [76–78], [...] ainsi qu'en électro-analyse [79,80] et ce, sous différentes formes allotropiques.

Dans les applications électrochimiques, le carbone peut servir de substrat pour des films comme les films métalliques par exemple mais c'est dans le cas d'électrodes 100% carbone que les propriétés intrinsèques de ce matériau sont mises en valeur.

Les différentes formes allotropiques possèdent des différences en termes de porosité ou encore de conductivité par exemple. En effet, celle-ci peut aller de 10^7 - 10^8 S.m⁻¹ [81] pour le graphène idéal. La vitesse des électrons traversant ce matériau approche les 10^6 m.s⁻¹. La conductivité pour le graphite/HOPG est de quelques 10^5 S.m⁻¹[66,82], 10^6 - 10^7 S.m⁻¹ pour les nanotubes de carbone multi-parois [66], ou de quelques milliers de S.m⁻¹ pour les fibres ou noir de carbone [83,84]. L'ensemble de ces valeurs est obtenu dans le cas de particules isolées. La figure I-3 représente l'ensemble des matériaux carbonés de cette étude.

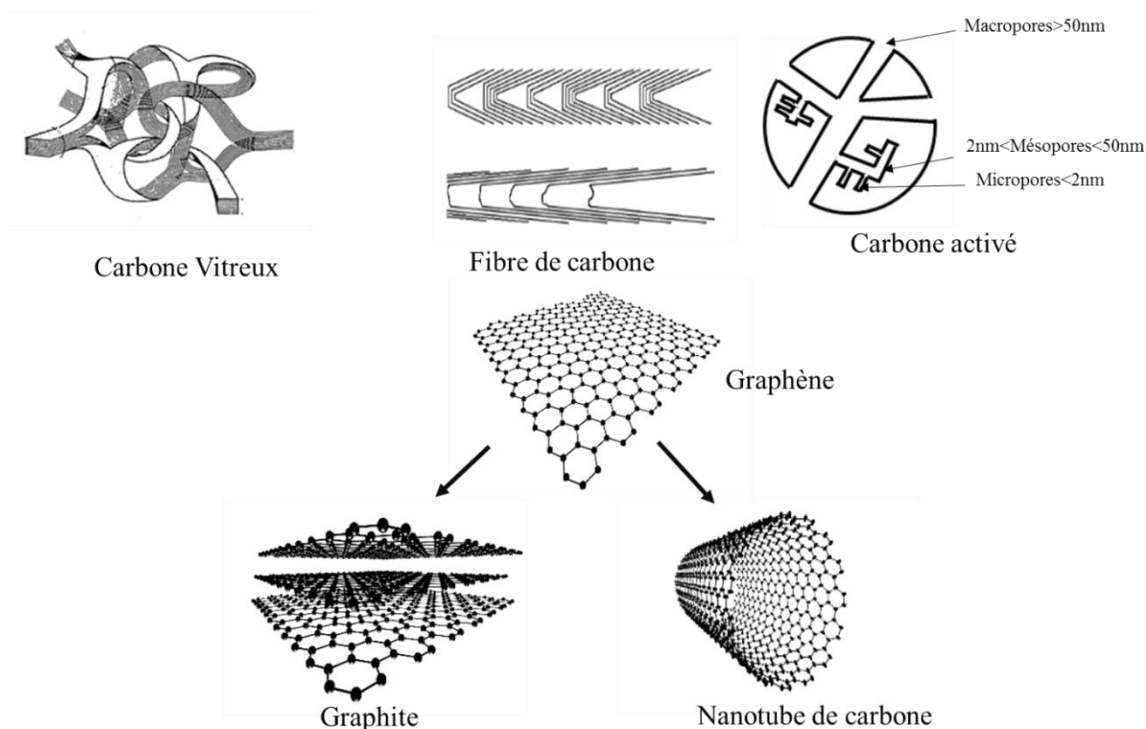


Figure I-3 : schématisation des formes allotropiques du carbone[85].

L'objectif de ce paragraphe est de comparer l'électro-activité de ces différentes phases carbonées et ainsi que leurs performances dans le domaine de l'électro-analyse.

III.2.1. Le carbone vitreux (Glassy Carbon (GC))

Le carbone vitreux est un matériau amorphe dont les premières voies d'élaboration ont été brevetées dans les années 1960 [86]. Ce matériau est élaboré à partir de précurseurs de type résine phénolique [86], polycarbodiimide [87],... carbonisés à plus de 1600°C. Il possède de bonnes propriétés électriques mais aussi mécaniques, une large fenêtre de potentiel, une certaine inertie chimique et une bonne reproductibilité nécessaire pour les analyses électrochimiques [88].

Le carbone vitreux, très fréquemment rencontré dans la littérature ne présente pas de porosité, et sa surface spécifique, connue et contrôlée, est proche de sa surface géométrique. Les surface de GC présentent de surcroît l'avantage de pouvoir être régénérées après utilisation par polissage mécanique [88].

Les électrodes massives de carbone vitreux sont utilisées depuis 1972 [88] pour des applications électro-analytiques, mais pour atteindre des sensibilités permettant de détecter des composés à l'état de traces, il est nécessaire de les modifier en surface par des films métalliques : or, platine ou bismuth [88], des nanoparticules [89], des films polymères [90] ou encore des films organiques greffés à partir de sels de diazonium ou d'amines [91].

On peut citer en exemple les travaux de Ji et coll. [90] qui réalisent des électrodes en carbone vitreux recouvertes d'un film mince de phénantroline afin de favoriser l'adsorption du plomb. Il est ainsi possible d'analyser des concentrations en Pb(II) allant jusqu'à $0,003 \mu\text{g.L}^{-1}$.

III.2.2. HOPG et graphite

Le graphite et le HOPG (graphite pyrolytique hautement orienté) sont constitués de superpositions de plans de graphène (paragraphe III.2.3.). Ce sont des formes allotropiques du carbone tridimensionnelles. Le HOPG est un graphite hautement ordonné élaboré à partir de la décomposition à haute température d'un gaz d'hydrocarbures fortement compressé. Cette méthode permet d'obtenir un graphite avec une très forte densité ($2,26 \text{ g.cm}^{-3}$), une grande pureté [80] et une bonne conductivité (40 ms.cm^{-1}). Ce matériau très coûteux, connu depuis les années 60 en électrochimie, reste peu utilisé pour les applications analytiques et est plutôt réservé comme matériau d'électrodes dans le cadre d'études fondamentales. Certaines études attribuent les propriétés électrochimiques du HOPG à l'effet de bord, car les bords possèdent des liaisons pendantes qui peuvent améliorer les propriétés électro-catalytiques du HOPG. Cependant des études récentes montrent que les effets de plans jouent aussi un rôle important [92–94].

Le graphite quant à lui, est retrouvé à l'état naturel et est utilisé en tant qu'électrode pour des applications analytiques depuis les années 1950 et notamment depuis 1958 dans les électrodes à pâte de carbone (CPE) [110]. C'est un matériau peu poreux ($10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) qui se présente, la plupart du temps, sous forme de grains. Il est notamment utilisé dans de nombreuses études en tant que support pour les films métalliques comme le mercure ou le bismuth.

Les électrodes à base de graphite se trouvent sous forme d'électrodes massives [96], à pâte de carbone [97], greffées [98] ou fonctionnalisées par des nanostructures [99].

Parmi les travaux utilisant des électrodes à base de graphites, certaines sont utilisées pour la détection du Pb(II), notamment les travaux d'Achary et coll. [97] qui élaborent des électrodes à pâte de carbone contenant du graphite mélangé à un liant polymère. Ces électrodes permettent d'atteindre des limites de détection de $57 \mu\text{g.L}^{-1}$ en Pb(II). Nasraoui et coll. [98] fonctionnalisent des électrodes de graphite par des cyclames pour la détection des ions Pb(II) permettant de détecter des concentrations de $5,2 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Pour le HOPG, on peut signaler les travaux de Lu et coll. [96] qui détectent simultanément les ions Pb(II) et Cd(II) à l'aide d'électrodes en HOPG non modifiées permettant d'analyser des concentrations allant jusqu'à $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$.

III.2.3. Graphène

Le graphène idéal est constitué d'un plan monoatomique bidimensionnel de carbone organisé selon un réseau hexagonal. Cette forme allotropique, hybridée sp^2 , est l'élément de base d'autres formes allotropiques du carbone. Un empilement de feuillets de graphène forme le graphite (paragraphe II.2.2.2), un feuillet de graphène s'enroulant sur lui-même forme un nanotube de carbone (paragraphe II.2.2.4) ou un fullerène comme le montre la figure I-4.

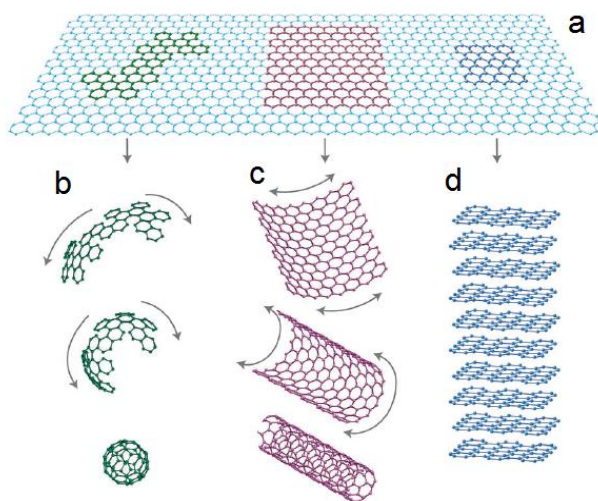


Figure I-4 : Feuillet de graphène a) mère des autres formes allotropiques, fullerène b) nanotube de carbone c) et graphite d) d'après Geim et Novoselov [100].

L'émergence du graphène date de 2004 avec les travaux de Geim et Novoselov [100] qui sont les premiers à avoir obtenu cette forme allotropique expérimentalement (Prix Nobel 2010). Depuis les premières études par exfoliation mécanique de carbone pyrolytique hautement orienté (HOPG) [100], un certain nombre d'études ont été réalisées afin d'obtenir

cette forme allotropique par voie chimique, avec des méthodes électrochimiques [101], ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [102]. Ces méthodes ont un impact direct sur la qualité du graphène (nombres de feuillets, défauts chimiques ou physiques) et donc sur ses propriétés physico-chimiques.

La voie chimique et électrochimique permet de produire à plus bas coût et en quantité importante un graphène certes, de moindre qualité, mais qui a permis aux chercheurs de s'approprier ce matériau et ses propriétés pour l'élaboration d'électrodes dans le domaine de l'électro-analyse notamment. Possédant une conductivité importante, une surface spécifique élevée ($> 2000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), robuste, le graphène est un matériau particulièrement intéressant.

Un grand nombre d'études montrent que ses propriétés sont aussi inhérentes à la surface et aux groupements fonctionnels présents. Les groupements oxygénés sont fréquents en surface du carbone : groupements carboxyliques, phénoliques, lactones, éthers ou carbonyles, et sont généralement dénommés comme étant des oxydes de surface [80].

Il faut souligner que le graphène, en tant que matériau d'électrodes, est généralement incorporé à l'aide d'un liant dans des électrodes à pâte de carbone (CPE) ou des électrodes sérigraphiées (SPE) [103] dont la mise en œuvre est expliquée dans les paragraphes suivants, ou déposé sur des électrodes de carbone vitreux ou métalliques.

Parmi les nombreuses études sur les applications d'électrodes de graphène en électro-analyse, on peut citer les travaux de Sahoo et coll. [104] qui travaillent à partir d'un nanocomposite Bismuth/graphène permettant la détection du plomb à des concentrations de $0,55\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$.

Wang et coll. [103] réalisent des électrodes sérigraphiées à base d'une encre conductrice de carbone, puis un dépôt par « spray casting » de graphène oxydé réduit mélangé à un liquide ionique. Ces électrodes permettent d'avoir des limites de détection de $0,1\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'analyse de Pb(II).

III.2.4. Les nanotubes et nanofibres de carbone

Les nanotubes de carbone sont des enroulements de feuillets de graphène. Ce matériau possède une surface active qui dépend du diamètre des nanotubes, mais on retrouve des surfaces pouvant atteindre les $1300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [105]. Découverts pour la première fois par Iijima en 1991 [106], ils peuvent être classés en deux catégories : les nanotubes monoparois (SWCNT) qui correspondent à l'enroulement d'un monofeuillet et les nanotubes multiparois (MWCNT) qui correspondent à l'enroulement de plusieurs feuillets. Il existe différentes méthodes d'élaboration de nanotubes, par « arc discharge », par ablation laser ou vaporisation mais la plus usuelle étant la voie CVD [107]. Cette méthode consiste en la dégradation électrocatalytique d'un gaz d'hydrocarbures sur des particules de catalyseur métalliques, c'est pourquoi les électrodes obtenues par CVD doivent passer par une étape de purification pour s'affranchir des résidus métalliques [108]. Les nanotubes de carbone peuvent être semi-conducteurs ou métalliques et leurs enroulements zigzag, armchair ou chiral.

Depuis 1996, le nombre d'études utilisant des électrodes à base de nanotubes est très important. Pour l'analyse, les électrodes composées de nanotubes sont généralement des CPE [109], des SPE [110] et sont généralement fonctionnalisées. Il faut noter que se sont généralement les MWCNT qui sont utilisés car moins onéreux que les SWCNT.

Parmi les électrodes composées de nanotubes de carbone présentes dans la littérature, certaines sont utilisées pour la détection du Pb(II), notamment les travaux de Vicentini et coll. [109] qui élaborent des électrodes à pâte de carbone à partir de nanotubes de carbone (MWCNT), de chitosan et de Nujol. Ces électrodes ont une bonne conductivité, une cinétique de transfert de charges élevée et une surface active importante. La présence de chitosan, complexant des cations métalliques, permettent d'obtenir des électrodes détectant le Pb(II) avec une limite de détection de $18 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Les nanofibres de carbone sont obtenues par des méthodes d'élaboration similaires à celles des nanotubes comme la voie plasma par exemple et à partir des mêmes catalyseurs mais aussi par électrospinning [111]. La frontière entre nanotubes et nanofibres est parfois mal définie. Les nanofibres ont des diamètres de l'ordre de quelques centaines de nanomètres

[111,112], alors que les nanotubes ont en général des diamètres allant de la dizaine à la centaine de nanomètres.

Il est possible d'obtenir des nanofibres de type perle ou bambou. Ces dernières peuvent parfois présenter une activité électrochimique supérieure à celle des nanotubes [113]. Cependant, elles restent très peu étudiées dans la littérature et encore plus rarement pour des applications en électro-analyse. Comme les nanotubes, elles sont le plus souvent utilisées dans des électrodes à pâtes de carbone [114], ou des électrodes sérigraphiées.

III.2.5. Les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont apparues dans les années 1880 grâce à Thomas Edison. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 1960 et 1970 que les fibres de carbone connaissent leur essor [115]. Elles sont généralement obtenues par la carbonisation suivie de la graphitisation du Polyacrylonitrile (PAN) ou de brai de carbone. Les fibres de carbone sont le plus souvent utilisées pour leurs bonnes propriétés mécaniques. Possédant des résistances en traction très élevées variant entre 200 et 800 GPa, elles sont souvent utilisées comme renfort, enrobées dans des matrices polymères [115]. Leur utilisation en électrochimie reste très limitée particulièrement en électro-analyse. On trouve quelques études dans lesquelles elles servent de matériau d'électrodes nécessitant un dépôt de film métallique bismuth [56], ou mercure [116] ou antimoine. Les fibres peuvent aussi être incorporées dans des électrodes sérigraphiées notamment pour la détection de substances pharmaceutiques [117], ou pour la détection d'ions métalliques quand elles sont recouvertes d'antimoine permettant ainsi d'atteindre des limites de détection de $2,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le cas du Pb(II) [118].

Des électrodes 100% fibres de carbones modifiées existent, elles peuvent se présenter sous la forme de plusieurs fibres [56], ou de fibre unique dans le cas d'ultramicro-électrode. Celles-ci sont présentes dans des applications capteurs ou biocapteurs [119–121]. La fibre enrobée par un mélange de polymères, sert à la détection de pesticides comme le méthyl parathion, ou de substances chimiques comme le 4-nitrophenol (PNP). Ces électrodes permettent d'atteindre des limites de détection dans le cas du PNP de l'ordre de $40 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'étude montre aussi que la stabilité de ces électrodes est bonne puisqu'après une immersion

de 3 semaines dans une solution aqueuse d'acétate d'ammonium, les intensités des pics ne diminuent que de 5% [120].

III.2.6. Les carbones activés

Connu sous le nom de charbon actif, le carbone activé (CA) est un carbone poreux qui présente des tailles de pores extrêmement variées et peut développer de grandes surfaces spécifiques variant entre quelques $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et plus de $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [122–124]. Les CA sont obtenus à partir de la carbonisation de précurseurs riches en carbone généralement d'origines végétales (matières premières lignocellulosiques) [122,125]. Les précurseurs carbonisés sont activés par voie chimique (par attaque chimique) ou physique (par activation thermique sous atmosphère oxydante). Les propriétés des CA dépendent en grande partie du précurseur de départ [125] mais aussi de leurs procédés d'activation.

En électrochimie, ils sont utilisés dans les électrodes à pâtes de carbone [126]. Ce matériau est très peu utilisé pour la détection de micropolluants métalliques. En revanche, son utilisation dans les applications relevant du domaine de l'énergie est courante. Par exemple, dans le cadre du développement de super condensateurs, les électrodes en CA permettent d'atteindre des capacités très élevées [127].

III.2.7. Les noirs de carbone

Le noir de carbone, aussi connu sous de multiples appellations : noir de fourneau, noir de fumée, ... est une forme amorphe du carbone très répandue [128]. Elaboré par combustion incomplète de résidus pétroliers ou par décomposition de gaz d'hydrocarbures, il est souvent utilisé en tant que charge [83] dans les encres, les plastiques, caoutchoucs ou encore dans les électrodes à pâtes de carbone dans lesquelles il permet d'améliorer la conductivité notamment en aidant à la percolation.

Ce matériau n'est généralement pas utilisé seul en tant que matériau d'électrodes car il présente une électro-activité insuffisante avec des cinétiques de transfert de charges relativement faibles et un courant résiduel élevé.

III.2.8. Les électrodes de diamant dopé au bore

Le diamant est une forme allotropique du carbone entièrement hybridée sp^3 ce qui en fait un matériau d'électrode particulier [129] qui lorsqu'il n'est pas dopé est isolant. Lorsqu'il est dopé, il peut être métallique ou semi-conducteur en fonction de sa concentration en dopant. Les électrodes à films de diamants dopés n par l'azote ont été étudiées pour la première fois par Iwaki et coll. en 1983 [130], puis les électrodes de diamants dopés p au bore (BDD) par Fujishima et coll. en 1992 [131]. Les électrodes de BDD sont généralement élaborées par dépôt en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MP-CVD) [132]. Cette méthode consiste à déposer un film polycristallin en ionisant par plasma un mélange de gaz (H_2+CH_4). Dans le plasma, le gaz est sous pression (20 mm Hg) à une température d'environ 800°C. Le dopage se fait lors du dépôt grâce à la présence de poudre de B_2O_3 [133] ou d'un gaz précurseur de bore comme le triméthylbore dans le réacteur [134]. Les électrodes de BDD se présentent généralement sous forme de film mince. Elles possèdent des propriétés physico-chimiques qui en font un matériau particulièrement intéressant pour l'électro-analyse, avec une large fenêtre de potentiel de 3,5V en milieux aqueux [135], un courant résiduel faible, une grande stabilité mécanique et chimique. Toutefois, elles sont très sensibles à la contamination en milieux réels.

On peut citer les travaux de El Tall et coll. [136] qui utilisent des électrodes BDD commerciales permettant d'atteindre des limites de détection du Pb(II) de $1,15 \mu g.L^{-1}$ en simultanée avec des interférents comme le Zn(II) ou Cu(II).

Avant de clore cette partie bibliographique sur l'utilisation des matériaux carbonés en électro-analyse, il faut noter que, les études comparatives réalisées dans des conditions identiques à partir d'électrodes constituées de phases carbonées différentes sont rares. Généralement, chaque étude se concentre sur une ou deux phases carbonées. Très souvent, ces électrodes de carbone sont modifiées : par des phases électrochimiquement plus actives comme des nanoparticules ou par une fonctionnalisation via des groupements présentant des affinités pour l'analyte.

Enfin, le carbone étant très souvent sous forme dispersée, il est nécessaire de mettre en œuvre les électrodes à l'aide d'un liant qui assure la cohésion de l'électrode. La présence de ce

liant génère alors une modification des propriétés de l'électrode par rapport à celles de la phase carbonée introduite.

III.3. Mise en œuvre des électrodes

La mise en œuvre de l'électrode est une étape importante si l'on souhaite s'approcher des propriétés intrinsèques des matériaux quand ceux-ci sont sous forme dispersée notamment. On distinguera pour les électrodes de carbone :

- les électrodes massives (ou Bulk) qui concernent uniquement les formes monolithes ;
- les électrodes à pâte de carbone (Carbon Paste Electrode = CPE) et les électrodes sérigraphiées (Screen Printed Electrode = SPE) ;
- et enfin les électrodes à film mince comme les électrodes de diamant dopées au bore (BDD) mais aussi éventuellement des électrodes carbonées CVD.

La mise en œuvre de l'électrode est principalement sélectionnée en fonction de la phase carbonée et des applications visées.

III.3.1. *Electrodes massives*

Les électrodes massives sont des électrodes qui utilisent directement le matériau carboné en tant qu'électrodes. Elles peuvent néanmoins demander des étapes de préparation pour être utilisables comme une étape de polissage par exemple nécessaire pour régénérer la surface. On retrouve dans cette catégorie, les électrodes en carbone vitreux [137], en graphite [98], ou des tissus ou fibres de carbone [78]. Ces électrodes peuvent être enrobées afin de bien limiter leur zone de travail comme le montre la figure I-5 dans le cas des électrodes en carbone vitreux.

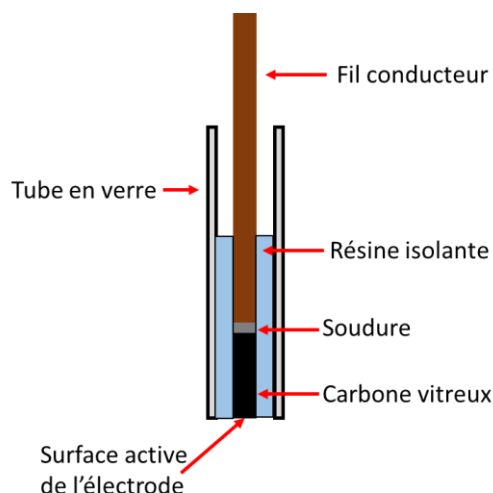


Figure I-5 : schéma d'une électrode en carbone vitreux enrobé.

Ces électrodes peuvent aussi être fonctionnalisées par des couches sensibles dont nous parlerons par la suite mais aussi par d'autres phases carbonées déposées en surface, comme des nanotubes de carbone [85,138] ou du graphène [139,140].

III.3.2. Electrodes à pâte de carbone

Les CPE sont très souvent utilisées dans la littérature et existent depuis une cinquantaine d'années (par Adams en 1958) [141]. Elles sont très appréciées pour leur facilité de mise en œuvre dans le domaine de l'électroanalyse [141,142]. Ces électrodes consistent en un mélange d'une ou plusieurs phases carbonées comme du graphite [97], des nanotubes [109] ou du graphène [143]. Elles sont préparées généralement par mélange de phase carbonée dispersée dans un liant organique liquide (comme des huiles minérales, Nujol, huile de paraffine ou graisse de silicone) comme le montre la figure I-6. Il est fréquent d'ajouter dans la formulation de la pâte de noir de carbone. La régénération de la surface est assurée par un piston et par passage sur un matériau abrasif. Elles peuvent cependant être soumises à des phénomènes de démixtion et présente souvent des problèmes de répétabilité et des courants capacitifs élevés.

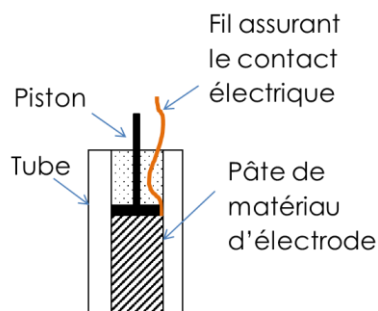


Figure I-6 : schéma d'une électrode à pâte de carbone.

III.3.3. Electrodes sérigraphiées

Les SPE sont utilisées depuis plus de vingt ans [144,145], notamment dans le domaine des biocapteurs et des capteurs chimiques [51]. Elles présentent l'avantage d'avoir un procédé de fabrication adapté à la fabrication de masse. Ce procédé consiste au passage d'une encre de carbone conductrice à travers un masque déposé sur un treillis. L'encre passe à travers les zones ouvertes pour se déposer sur la surface du substrat. Les encres sont en général composées de graphite [79] et de noir de carbone [79], mais il est possible de retrouver des nanotubes [118], du graphène [103,118] ou des fibres [118]. La figure I-7 montre le procédé de fabrication des SPE.

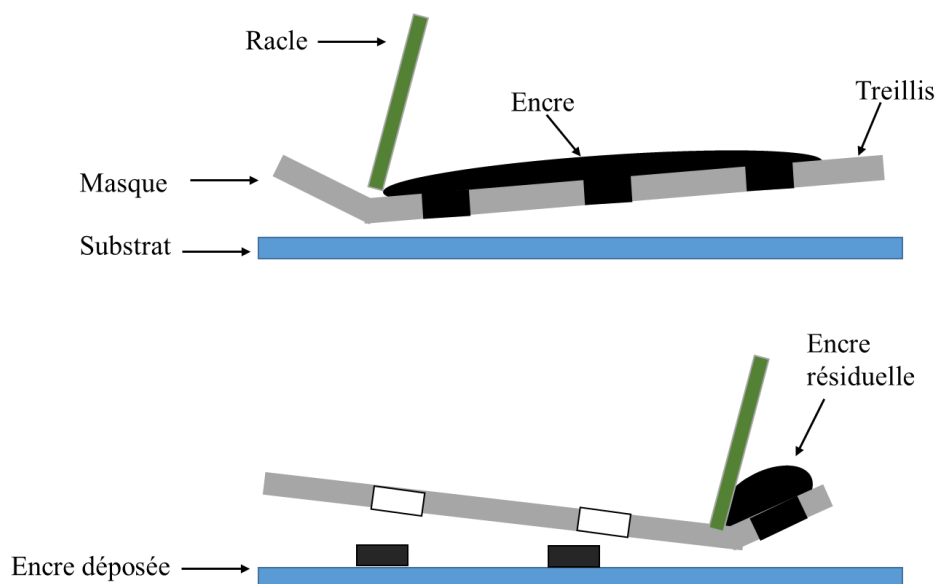


Figure I-7 : Procédé de sérigraphie (d'après Dijk [146]).

III.3.4. Electrodes à film mince

Les électrodes à film mince sont souvent réalisées par carbonisation d'un gaz d'hydrocarbure à la surface d'un substrat. Elles sont généralement appréciées pour leurs propriétés en termes de dureté, de conductivité thermique ou d'inertie chimique. On retrouve dans cette catégorie notamment les électrodes de diamant dopé au bore [147,148] mais aussi des électrodes de carbone amorphe pyrolysé (pyrolyzed photoresist films (PPF)) [149,150].

III.3.5. Traitement et activation des électrodes

Avant utilisation les électrodes peuvent être prétraitées. Ce prétraitement a pour objectif de préparer les électrodes et influence directement leurs performances.

Les électrodes massives subissent notamment une étape de polissage mécanique afin de contrôler et/ou de préparer la surface active de l'électrode.

Les électrodes peuvent aussi subir des prétraitements chimiques avec des bains d'acide [151]..., électrochimiques [152,153] ou physiques comme les traitements plasma [154], ultrasons, laser [155], ...

Les objectifs de ces traitements sont de nettoyer chimiquement la surface de l'électrode. Cela a souvent comme conséquence de diminuer le courant résiduel des électrodes et d'augmenter la reproductibilité des mesures.

Les électrodes peuvent ensuite être fonctionnalisées pour éventuellement améliorer les propriétés électrochimiques de la surface ou pour former la couche sélective complexante qui permettra de pré-concentrer le polluant à l'électrode.

IV. Fonctionnalisation d'électrodes

La fonctionnalisation d'un matériau correspond, au sens général, à la modification de sa surface pour le rendre fonctionnel c'est-à-dire lui donner la fonction qui permettra de lui conférer les propriétés permettant l'application à laquelle il est destiné. Dans le cas d'électrodes visant des applications de type capteur chimique, la fonctionnalisation a pour but de rendre l'électrode plus sensible et/ou plus sélective à la détection du polluant visé. La modification de la surface de l'électrode consiste à déposer, greffer, adsorber une couche fonctionnelle qui peut être de différentes natures :

- **Métallique** : généralement déposée sous forme de films minces. Les métaux intéressants sont ceux possédant des propriétés d'adsorption comme le mercure [53], l'antimoine [59,60], le bismuth [56–58] ou le plomb [40] et qui vont ainsi permettre l'adsorption du polluant à la surface de l'électrode. Plus récemment, les nanoparticules métalliques, notamment les nanoparticules d'or [51][53][52], sont déposées ou couplées à la surface des électrodes. L'augmentation de la surface spécifique des électrodes alliées aux propriétés électro-catalytiques des nanoparticules a pour conséquence une amélioration importante de la sensibilité des capteurs.
- **Polymérique** : dépôt ou couplage de polymères, généralement de polymères conducteurs car il est nécessaire de garder la conductivité du matériau d'électrodes [61,62]. Les polymères possédant des propriétés complexantes du polluant visé permettent une pré-concentration de celui-ci à la surface de l'électrode. A noter, le cas des polymères à empreintes moléculaires (MIP) [156,157] qui en plus d'une augmentation de la sensibilité possèdent une très bonne sélectivité.
- **Organique ou biochimique** : la fonctionnalisation par des groupements chimiques ou biochimiques peut s'effectuer par greffage en une ou plusieurs étapes des groupements choisis. Dans ce cas, la liaison substrat-groupement fonctionnel est covalente. Si la fonctionnalisation est réalisée par adsorption, les liaisons en jeu sont moins fortes d'où une moindre stabilité des groupements greffés. La fonctionnalisation par des

biomolécules concerne le couplage à l'électrode de brins d'ADN [158,159], d'enzymes [160], de cellules [161], de peptides [162] qui permettent d'apporter une spécificité au substrat vis-à-vis du polluant cible.

- Inorganique : plus marginale, la fonctionnalisation par des films inorganiques concerne essentiellement le couplage des électrodes avec des argiles [163] ou des oxydes semi-conducteurs. Celui-ci est généralement réalisé par dépôt de film mince de ces matériaux à la surface des électrodes qui favorise la pré-concentration du polluant visé.

On peut souligner que les électrodes recouvertes d'un film polymérique, métallique ou encore inorganique entrent plutôt dans le champ des électrodes modifiées et le rôle du substrat est alors limité à la conduction des électrons. Dans le cadre de nos travaux, nous nous intéresserons à une fonctionnalisation par des groupements organiques. Les applications capteurs environnementaux nécessitant une stabilité importante des électrodes, seule la fonctionnalisation par greffage covalent sera développée ci-dessous.

IV.1. Les voies de fonctionnalisation : généralités

Il existe différentes voies de fonctionnalisation covalentes de groupements organiques sur des surfaces carbonées. Les voies sèches, comme les voies gazeuses ou plasma, demandent une énergie élevée et le contrôle de la nature des groupements greffés reste très difficile. Les voies humides mettent en jeu des réactions qui peuvent être chimiques, photochimiques ou encore électrochimiques. La voie photochimique restant toutefois limitée en termes de groupements greffés, nous avons choisi de nous intéresser à la fonctionnalisation chimique et électrochimique des matériaux carbonés.

Les propriétés le plus souvent recherchées, pour les électrodes fonctionnalisées destinées à des applications capteurs et qui généralement guident le chercheur dans le choix de la méthode de greffage, sont les suivantes:

- Contrôle du greffage : ce contrôle concerne l'épaisseur des couches greffées, leur nature et leur homogénéité. Il conditionne la reproductibilité des électrodes ce qui est indispensable à la fiabilité des mesures.

- Stabilité des couches greffées: les capteurs, pour des applications semi-continues ou continues, ont vocation à rester sur site en milieu naturel et à être réutilisés. La liaison entre le groupement fonctionnel et le substrat doit donc être la plus forte possible.
- Simplicité et cinétique rapide de la fonctionnalisation: avec le choix des réactifs et des matériaux, ces propriétés impactent le coût de fabrication du capteur et donc conditionneront la possibilité d'industrialisation du capteur.

Nous avons rassemblé dans le tableau I-5 les voies permettant le greffage covalent de substrat en relevant les avantages et les inconvénients de chacune.

Voie chimique	SAMS	Monocouche organisée	Faiblesse de la liaison Thiol/Substrat Nombre limité de substrat
	Diazonium spontanée	Greffage spontané Facile à mettre en œuvre	Couches moins denses que par voie électrochimique, manque de contrôle du greffage notamment au niveau de l'homogénéité
Voie électrochimique	Réactifs de Grignard	-	Instable en présence d'eau Forte concentration du précurseur
	Seld'onium (Iodonium/Sulfonium/Ammonium)	Stable (Iodonium) Couches homogènes (Sulfonium)	Densité de greffage plus faible que les diazoniums (iodonium) Cinétique de greffage lente (Sulfonium)
	Halogénure d'alkyle	Grande diversité de substrats	Principalement en milieux organiques
	Diazonium ou amine	Simple à mettre en œuvre Greffage en milieu aqueux possible Cinétique de greffage rapide Couches denses et homogènes	Contrôle de la croissance des couches Compétition avec le greffage spontané

Tableau I-5 :Les principales voies de greffage covalent [164,165].

Parmi ces méthodes, il existe des réactions qui se font par voie chimique comme le greffage spontané de sels de diazonium [166,167], ou le greffage de thiols sur or ou graphène qui conduit dans ces deux derniers cas à des couches auto assemblées (SAMS) [168–170]. Ces réactions sont relativement simples à mettre en œuvre. Toutefois, il faut noter dans le cas des SAMS, la stabilité moindre de la liaison covalente thiol-substrat. Le greffage spontané des sels de diazonium, demande moins d'énergie que le greffage électrochimique mais la cinétique de greffage est plus faible, les couches qui en résultent sont moins denses et le contrôle du greffage

est moindre. Cette méthode est souvent choisie pour la fonctionnalisation de particules ou de phases dispersées.

Dans le cas des applications capteurs, la voie électrochimique est plus souvent suivie pour la fonctionnalisation des matériaux d'électrode. Elle peut être réalisée par oxydation de réactifs tels les amines, les alcools, les acides carboxyliques ou les réactifs de Grignard (RMgX) [171,172] ou par réduction, à partir de réactifs tels que, les halogénures d'alkyles [173], les sels d'onium (iodonium, sulfonium et ammonium) [174–176] et plus particulièrement les sels de diazonium. Les voies de greffage, faisant appel aux réactifs de Grignard, restent marginales car la fonctionnalisation se fait à des concentrations élevées en réactifs et uniquement en milieu organique. De même, dans le cas des sels d'onium, la cinétique de greffage restant beaucoup plus faible que pour les sels de diazonium, ils sont beaucoup moins utilisés.

Le greffage de sels de diazonium en réduction ou le greffage d'amines en oxydation ont en commun une cinétique de greffage rapide, une simplicité de mise en œuvre en milieu organique ou aqueux, les couches formées sont liées fortement aux substrats par liaisons covalentes. Enfin, il faut noter que même si le contrôle du greffage reste difficile, les nombreuses études portant sur le sujet permettent d'obtenir une fonctionnalisation reproductible. Ces deux voies permettent de greffer un grand nombre de groupements fonctionnels, toutefois le nombre de substrats concernés par le greffage par oxydation est plus limité puisqu'il exclut tous les substrats oxydables. L'ensemble des propriétés listées montrent les potentialités importantes de ces deux méthodes de greffage électrochimiques des diazoniums ou des amines comme méthode de fonctionnalisation permettant la réalisation de capteurs.

Les conclusions de cette étude bibliographique sur les voies de fonctionnalisation nous ont conduits à retenir pour nos travaux la fonctionnalisation électrochimique par réduction de sels de diazonium ou par oxydation d'amines pour l'élaboration d'électrodes fonctionnalisées. Dans la suite de ce chapitre, nous centrerons l'étude bibliographique sur ces deux voies de greffage.

IV.2. Electrogreffage par réduction de sel de diazonium

IV.2.1. Greffage d'aryle diazonium

L'électro-greffage par réduction de sels de diazonium a été mis au point par Jean Pinson et coll. en 1992 [177]. Les sels de diazonium de structure (ArN_2^+ , X^-) se composent d'un groupement aryle (Ar) substitué par une fonction diazonium ($-\text{N}_2^+$) associée à un contre-ion (X^-), classiquement un halogénure ou un tétrafluoroborate. Les sels de diazonium sont des molécules organiques qui peuvent être instables voire explosives, les sels de tétrafluoroborate, sont les plus stables et permettent ainsi un temps de conservation plus élevé et une utilisation plus simple à température ambiante.

La synthèse des sels de diazonium est relativement simple et rapide à mettre en œuvre en milieu organique ou aqueux. Les sels de diazonium sont obtenus à partir des amines aromatiques correspondantes, le cycle aromatique pouvant être substitué par une ou plusieurs fonctions : alkyle, carboxylique, halogéno, amino alkyles... ou plus complexe comme les polyaromatiques ou les quinones [165,178]. Ces amines sont pour la plupart commerciales [165], ce qui permet d'avoir accès facilement à un grand choix de fonctionnalisation.

Les sels de diazonium se greffent par réduction électrochimique sur une large variété de matériaux conducteurs, comme les métaux nobles (or et platine) [179], les métaux oxydables (Fe, Ni, Zn, Cu,...) [179–182], sur les semi-conducteurs (silicium, par exemple) [183,184] mais aussi sur le carbone dans tous ses états : le carbone vitreux [185], les nanotubes [186], les fibres [187], le graphène [188], film de résine photosensible pyrolysée (pyrolyzed photoresist film PPF) [149]. Ce large panel de substrats, pouvant être ainsi fonctionnalisés, contribue à la popularité de cette voie de greffage.

Les tétrafluoroborates de diazonium peuvent être utilisés dans des conditions normales sans précaution particulière, toutefois subsiste le problème lié à leur stabilité dans le temps. En 2005, les études de Baranton et Bélanger [189] ont montré qu'il était possible de synthétiser le sel in-situ en le générant directement dans le milieu de greffage. Il suffit de faire réagir l'amine aromatique et le nitrite de sodium en milieu acide directement dans la cellule de greffage. Les deux réactifs réagissent ensemble pour former un sel de diazonium selon la réaction présentée ci-dessous Figure I-8.

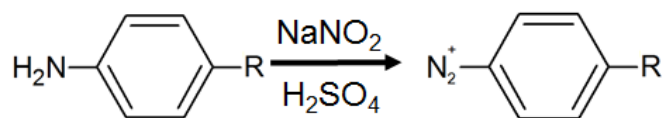


Figure I-8 : Réaction de formation d'un sel d'aryle diazonium.

Le greffage des surfaces, qu'elles soient métalliques (M), semi-conductrices (Si) ou carbonées (C), est alors obtenu par électro-réduction du sel de diazonium synthétisé *in-situ* selon le mécanisme de la Figure I-9 [165].

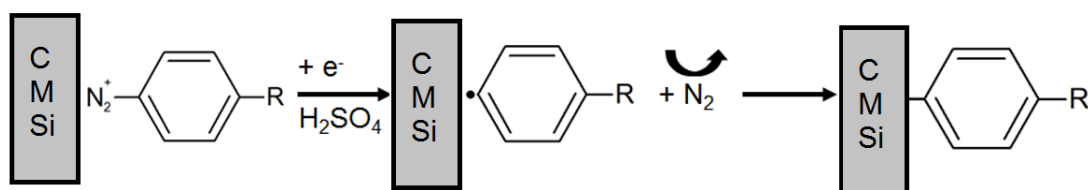


Figure I-9 : Mécanisme de greffage par électro-réduction du sel de diazonium à la surface d'un substrat.

Le mécanisme, admis dans la littérature, correspond à la formation d'un radical sur le cycle aromatique généré par la réduction électrochimique de la fonction diazonium. Ce radical réagit avec la surface de l'électrode pour former une liaison covalente entre la surface et le cycle aromatique. Cependant, le greffage ne s'arrête pas à la monocouche, sauf dans des cas très particuliers, mais continue par réaction du radical sur la couche en croissance conduisant à la formation de multicouches selon le mécanisme de la figure I-10.

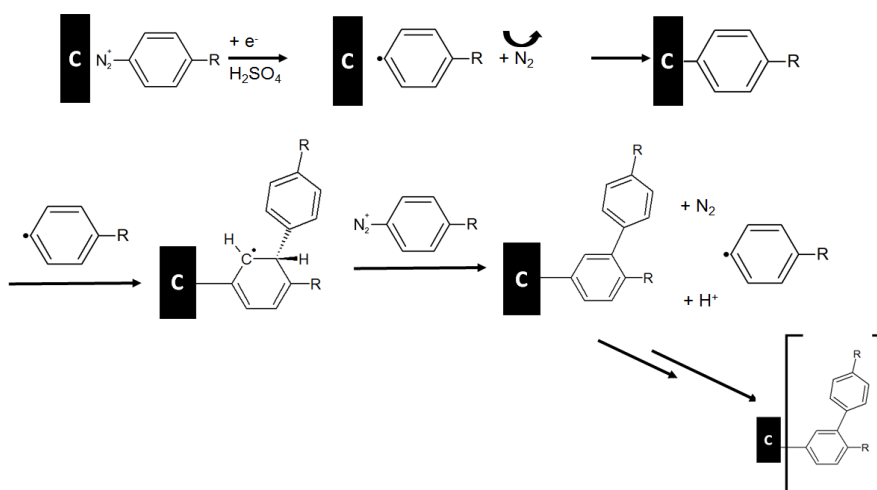


Figure I-10 : Mécanisme de formation de multicouches de sel de diazonium selon Doppelt et collal. [190].

Le mécanisme de croissance des multicouches est lié à la formation du radical aryle produit pendant la réduction électrochimique du sel de diazonium. Le premier radical aryle forme une liaison covalente avec la surface du substrat, la réaction ne s'arrêtant pas, il y a formation d'un second radical aryle qui attaque le premier groupement greffé pour donner un radical cyclohexadiényle. Le contrôle de la monocouche moléculaire est très difficile et fait toujours l'objet de recherches. Toutefois, l'utilisation de pièges à radicaux [191] ou de sels, dont le cycle est substitué par des fonctions tertbutyl en position 3,5 bloquant par effet stérique l'attaque par un radical de la couche en croissance [192], permettent à priori de mieux contrôler le greffage et d'obtenir des monocouches.

Notons aussi que le greffage électrochimique est en compétition avec le greffage chimique [182]. En effet, dès que le substrat est plongé dans une solution contenant un sel de diazonium, ce dernier peut se greffer spontanément à la surface du substrat ce qui pose problème pour le contrôle du greffage. Des solutions peuvent être utilisées pour limiter cette compétition comme l'utilisation de pièges à radicaux [193].

IV.2.2. Applications

La bibliographie est extrêmement importante sur le sujet et montre la possibilité de greffer une grande variété de fonctions sur une grande gamme de substrats ce qui a permis aux sels de diazonium de s'imposer comme voie de choix dans de très nombreux domaines. Un grand nombre de recherches est axé sur l'étude des différents paramètres intervenant dans le greffage comme la nature et la concentration du diazonium, la nature du substrat, le choix du solvant, les paramètres électrochimiques ..., les autres encore plus nombreuses se focalisent sur les applications. Le greffage de diazonium est utilisé pour de nombreuses applications [165,178] relevant de la microélectronique [194], du stockage d'énergie [195], de l'élaboration de matériaux composites [196,197], de la protection contre la corrosion [198] mais aussi dans des applications capteurs notamment les biocapteurs [199] et les capteurs chimiques [164]. Plusieurs revues très bien fournies ont été publiées récemment [164,165]. C'est pourquoi nous nous limiterons dans la suite de ce paragraphe à un état de l'art sur les applications capteurs impliquant une fonctionnalisation via les sels de diazonium.

IV.2.2.1. Applications dans le cadre du domaine de l'analyse.

La possibilité de greffer une grande variété de groupements à l'aide des sels de diazonium est un atout pour les applications capteurs, permettant ainsi d'adapter la nature du groupement greffé en fonction du polluant visé afin d'obtenir une électrode sélective. Le tableau I-6 présente les études récentes utilisant cette voie de greffage pour développer des capteurs environnementaux.

Polluants visés	Fonctions greffées par sel de diazonium	Matériaux fonctionnalisés	LOD $\mu\text{g/L}$	Références
Métaux				
Pb(II)	Carboxylique	Carbone (SPE)	0,25	[91,200,201]
	EDTA	Carbone (GCE)	-	[202]
	Carboxylique	Carbone(GCE)/Or	0,52	[55]
Cd(II)	Carboxylique	Carbone(SPE)	0,5	[91]
Cu(II)	Carboxylique	Carbone(SPE)	1,44	[203,204]
	Cyclam	Carbone(SPE)	-	[205]
	4-sulfonate phenyl et N,N-diethylaniline	Carbone	$3,46.10^{-3}$ Détekté par XPS	[206]
	Amine/gluthation	Or	6,3	[207]
	4-méthoxybenzène	Graphite	0,315	[208]
	Carboxylique/Gly-gly-his	Or	0,03	[209]
U(VI)	Carboxylique	Carbone SPE	0,3	[210]
Hg(II)	Thiol	Carbone/GCE	4,011	[211]
Cd(II)/Pb(II)/Zn(II)	Carboxylique + peptides	Carbone/GCE	20	[212]
Médicaments				
Levetiracetam	Amine	Carbone	300	[213]
Méthylphosphonate de diméthyle (DMMP)	Hexafluoroisopropanol	Carbone (CNT)	Par voie optique	[214]
Hydrazine	Aminophenol	Carbone/GCE	0,032	[215]
Autres				
H ₂ O ₂	Carboxylique/enzyme	Carbone		[216]

Tableau I-6 : Etude impliquant des électrodes fonctionnalisées par des sels de diazonium pour des applications capteurs environnementaux.

D'une manière générale, les études concernent les capteurs chimiques ou les biocapteurs. La plupart des capteurs chimiques développés reposent sur un mode de

transduction ampérométrique et sont donc des capteurs électrochimiques. Dans le cas des biocapteurs, les modes de transduction varient selon les études, ils peuvent être électrochimiques mais aussi optiques.

IV.2.2.2. Cas des capteurs électrochimiques

Parmi les approches proposées dans la littérature pour la détection de polluants, la plupart portent sur la détection électrochimique de cations métalliques. En s'appuyant sur les propriétés complexantes de la fonction carboxylate, il a été proposé de greffer ces fonctions par électroréduction de carboxyphenyl diazonium pour détecter le plomb [55,91,200,201], le cuivre [203,204], le cadmium [91], ou encore l'uranyle [210]. Dans ces études, le greffage est réalisé à partir du même sel de diazonium, c'est le choix de la méthode électro-analytique associée à l'électrode greffée qui permet de détecter sélectivement ces différents cations et d'éviter les interférences [200]. Le choix des matériaux d'électrodes : SPE carbonées [200,201] ou SPE couplées à des nanoparticules d'or [55] ou encore GC, a une influence plus particulièrement sur la sensibilité du capteur. La structure du carboxylate greffé est aussi un paramètre influant sur la sensibilité. Il est montré que les groupements comportant deux fonctions carboxylates permettent d'atteindre des limites de détection plus basses que ceux qui ne contiennent qu'un seul carboxylate [201]. La mobilité de la fonction carboxylate joue un rôle important : plus la chaîne carbonée portant la fonction est flexible, meilleure est la détection du polluant [201]. Les polluants peuvent être détectés simultanément comme dans le cas du Pb(II) et du Cd(II) [91]. Ces études montrent qu'il est possible d'atteindre des limites de détection faibles allant jusqu'au dixième de $\mu\text{g.L}^{-1}$.

D'autres groupements connus pour leurs propriétés complexantes des cations métalliques, comme les cyclames [205] ou les sulfonates [206] ont été greffés pour la détection du cuivre, ou encore les thiols pour celle du mercure [211]. Dans ces études, les sensibilités atteintes sont de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$.

IV.2.2.3. Cas des biocapteurs

De très nombreux travaux traitent de la détection de biomolécules ou de polluants chimiques par des substrats fonctionnalisés par des molécules biologiques. La méthode est

souvent basée sur le greffage de fonctions NH_2 ou COOH par réduction d'un diazonium suivi d'un couplage peptidique d'une protéine, d'un peptide [209,212], d'enzymes [216] ou de brins d'ADN. Ces biomolécules sont ensuite susceptibles d'immobiliser sélectivement voire spécifiquement un polluant ou une molécule biologique. Les études concernant les biocapteurs, présentées dans le tableau I-6, concernent uniquement la détection des polluants chimiques ce qui fait l'objet de ce mémoire. La détection peut se faire par voie électrochimique [209,212] comme c'est le cas dans les travaux de Gooding et coll. [209] qui greffent des fonctions carboxylates à partir de sels de diazonium puis réalisent une réaction de couplage avec des peptides. Ces peptides ont des propriétés complexantes comme le Gly-gly-His (Glycylglycyl-L-histidine) pour les ions Cu(II) , mais aussi l'angiotensine I pour les ions Pb(II) ou le glutathion pour les cations Cd(II) . Les capteurs sélectifs ainsi élaborés sont capables de détecter des concentrations en cations métalliques de $0,03\mu\text{g/L}$. Plus récemment Serrano et coll. [212] ont aussi couplé des peptides via des carboxylates greffés à l'aide de diazonium. Les électrodes greffées par ces peptides, glutathion, Cys-Gly (Cysteinyl-Glycine) et Glu-Cys (Glutamyl-Cysteine) sont capables de détecter simultanément le Cd(II) , le Pb(II) et le Zn(II) permettant d'atteindre des LOD de $20\mu\text{g.L}^{-1}$.

On peut souligner que les biocapteurs apportent une spécificité à l'électrode très intéressante pour les applications environnementales, mais on peut également s'interroger sur la robustesse du couplage de la biomolécule pour ces mêmes applications. Très peu de travaux s'intéressent à la stabilité dans le temps de ces électrodes.

Aucune référence n'a été trouvée pour la détection du Nickel sur des capteurs fonctionnalisés par des sels de diazonium et la littérature, concernant les applications capteurs de polluants chimiques mettant en jeu une fonctionnalisation de l'électrode via les diazoniums, reste marginale par rapport aux autres applications du greffage de ces mêmes sels.

Tous les avantages liés au greffage covalent par électroréduction des sels d'aryle diazonium ont été abordés dans ce chapitre. Toutefois, certaines limitations existaient jusqu'à présent notamment l'impossibilité de greffer directement des groupements aliphatiques ou de petites molécules.

Contrairement aux sels d'aryldiazonium, les sels d'alkyl diazonium sont très peu étudiés car ces espèces sont réputées très instables en solution [217]. Une fois formées, elles se transforment immédiatement en carbocation et en azote, la réaction produisant alors des espèces comme des alcools, des alcènes et des dimers d'alkyles [218–220].

Il faut mentionner que très récemment, Hetemi et coll. [221] ont levé cette limitation et montré qu'il était possible de greffer des groupements alkyles directement ou indirectement à l'aide de sels de diazonium.

Plusieurs stratégies de greffage de groupements alkyles sur différents substrats à partir de différents précurseurs en présence de sels de diazonium ont été proposées [221]. La première stratégie consiste à greffer des groupements alkyles à partir des précurseurs halogénés correspondants. Le greffage par réduction électrochimique des halogénures d'alkyles n'est possible qu'à potentiel très cathodique. La stratégie proposée consiste à générer électrochimiquement un radical aryle (R1) à partir d'un sel d'aryle diazonium substitué. Le radical aryle évolue en arrachant l'atome d'halogène à l'halogénure d'alkyle (R2) ce qui a pour conséquence de former un radical alkyle qui se greffe à la surface de l'électrode (R3). Le mécanisme, présenté figure I-11, conduit aussi à des multicouches. Cette stratégie permet de greffer un grand nombre de surfaces conductrices comme le carbone vitreux [222] ou l'or [223,224] mais aussi des matériaux non conducteurs comme les polymères [225] à partir de bromures ou d'iodures d'alkyles et à l'aide de différents diazoniums.

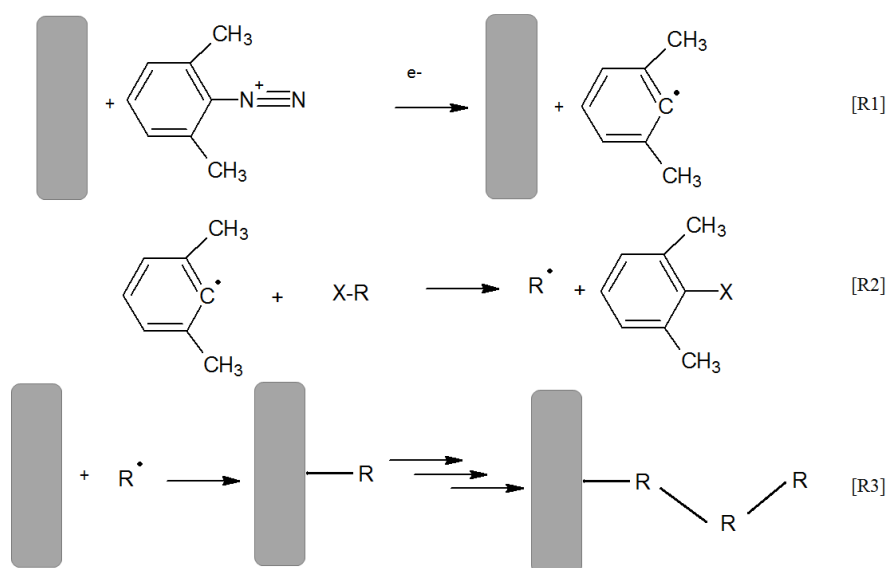
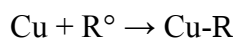
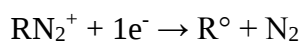
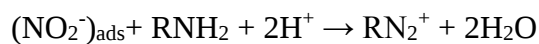
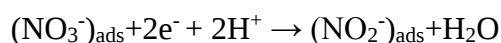


Figure I-11 : Mécanismes de greffage de groupements alkyles à partir d'halogénures d'alkyles assisté par un sel de diazonium selon Hetemi et coll.[223] avec X = Br ou I et R Alkyl.

La seconde stratégie consiste à greffer les substrats par réduction électrochimique *in-situ* d'alkyl diazonium générés *in-situ* en milieu aqueux acide sur substrat de cuivre. Les problèmes liés à la trop grande réactivité des alkyl diazonium sont modérés par la génération *in-situ* des ions nitrites nécessaires à la formation du diazonium par électroréduction des ions nitrates. Le sel formé à l'électrode peut ainsi se greffer immédiatement. Le mécanisme est présenté ci-dessous (d'après Hetemi [221]):



Ces études lèvent clairement un verrou concernant le greffage de groupements alkyles par réduction de diazonium même si pour l'instant le contrôle du greffage reste difficile et notamment pour la stratégie directe est limitée aux substrats de cuivre.

IV.3. Electro-greffage en oxydation

Il faut commencer par préciser que la littérature portant sur le greffage par électro-oxydation est beaucoup moins importante que celle concernant la fonctionnalisation par réduction des diazoniums. Cela est vraisemblablement dû au fait que cette voie de greffage est appliquée à un nombre plus restreint de substrat et requiert plus d'énergie. Toutefois, le greffage par électro-oxydation possède des propriétés qui peuvent aussi être exploitées dans le cadre des applications capteurs environnementaux.

Plusieurs précurseurs permettent d'effectuer un greffage par électro-oxydation. Le principe reste identique à chaque fois, le précurseur est oxydé par voie électrochimique et forme un espèce radicalaire intermédiaire qui évolue en formant une liaison covalente avec la surface de l'électrode.

Parmi les voies d'électro-greffage par oxydation, peuvent être cités, le greffage par oxydation des amines, des alcools [226,227], des carboxylates par la réaction de Kolbe [228,229], mais aussi des fonctions arylhydrazines [230]. Il faut noter toutefois que l'électro-oxydation de ces précurseurs nécessitent généralement d'appliquer des potentiels très anodiques.

Dans le cas de l'électro-oxydation, les amines sont les précurseurs les plus utilisés. Ce type de précurseurs permet le greffage en milieu organique mais aussi en milieu aqueux et ce procédé nécessite l'imposition de potentiels moins anodiques que pour les autres (de l'ordre au maximum de 1V en milieu organique pour les amines aromatiques, entre 1,2V et 1,5V pour les alkyl amines et supérieurs à 1,5V pour les alcools) [164].

IV.3.1. Le greffage par oxydation des amines

IV.3.1.1. Historique et mécanisme

Les premiers travaux mentionnant le greffage par oxydation d'amines ont été publiés par Jean Pinson et coll. en 1990 [231]. Ces études concernaient le greffage d'amines aromatiques sur fibres de carbone et sur carbone vitreux. D'une manière générale, les substrats concernés sont, bien évidemment, uniquement des substrats résistants à l'oxydation comme le carbone vitreux [232], les fibres de carbones [231] ou les métaux inattaquables comme l'or ou le platine [233]. Il faut noter que certaines études montrent qu'il est possible d'obtenir un greffage spontané d'amine en milieu acétonitrile sur des substrats comme le Fe, Ti, Al,... mais aussi dans certaines conditions sur carbone [234].

L'électro-oxydation d'amines permet le greffage non seulement de groupements aryles mais aussi de groupements alkyles, s'il est réalisé à des potentiels plus élevés. Les amines aromatiques et aliphatiques primaires sont plus couramment greffées en milieu organique à des potentiels avoisinant 1V/ECS [234–236], mais il est possible de les greffer aussi en milieu aqueux [237,238] à des potentiels plus anodiques. Parmi les amines aromatiques greffées par électro-oxydation, on retrouve notamment l'acide 4-aminobenzoïque (4-ABA) greffé en milieu aqueux [239,240] comme en milieu organique [241,242]. Pour les amines aliphatiques, on retrouve pour le greffage en milieu aqueux la dopamine [243] et des espèces comme la glycine en milieu organique [244].

La figure I-12 présente le mécanisme de greffage par électro-oxydation des amines couramment admis dans la littérature.

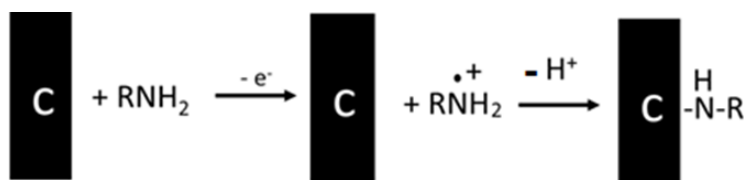
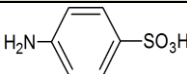
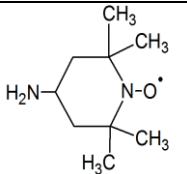
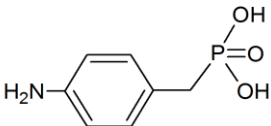
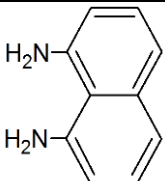
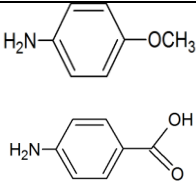


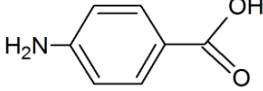
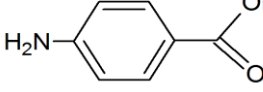
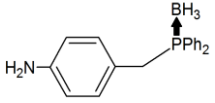
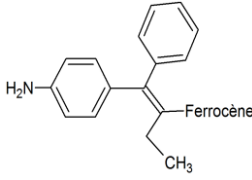
Figure I-12 : Mécanisme de greffage des amines en oxydation d'après Barbier, Pinson et coll. [231].

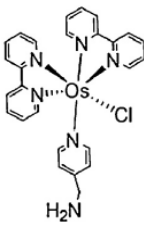
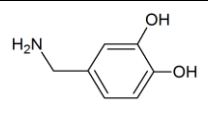
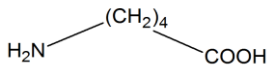
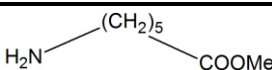
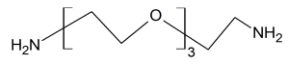
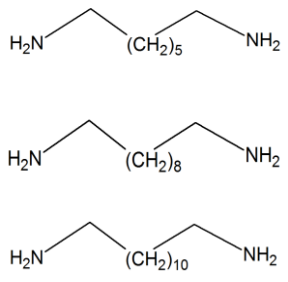
Lorsque l'amine est oxydée, il se produit un processus irréversible entre la surface du substrat et le cation radical formé lors de l'oxydation de l'amine [235]. Les amines sont de plus

en plus difficiles à oxyder quand leurs nombres d'hydrogènes substitués augmentent : c'est pourquoi une amine primaire est plus facile à greffer qu'une amine secondaire et ou encore tertiaire, ce phénomène est attribué à l'encombrement stérique de la fonction amine qui gêne le greffage sur le substrat [232].

Les applications du greffage par oxydation des amines sont nombreuses, on peut citer à titre d'exemple l'immobilisation de nanoparticules, des applications capteurs chimiques ou biocapteurs. Le tableau I-7 rassemble l'ensemble des travaux concernant le greffage par électro-oxydation trouvé dans la littérature :

Fonctions greffées	Formule chimique	Milieux de greffage	Matériaux d'électrodes	Potentiels de greffage E/V	Applications	Références
Amines aromatiques (milieux aqueux)						
Acide sulfonique		KCl	GCE	1,07 (SCE)	Précurseur de charge	[245]
TEMPO		H ₂ SO ₄	Graphite		-	[246]
4-aminobenzylphosphonic		KCl	GCE	0,92 (SCE)	-	[237]
		KCl	GCE	0,92 (SCE)	Membrane ionique/ Complexation métallique	[238]
Poly(1,8-Diaminonaphthalene)		HCl	CPE	0,52 (SCE)	Détection de Pb ²⁺ LOD 327 µg.L ⁻¹	[247]
OCH ₃ /COOH/NO ₂		KH ₂ PO ₄	GCE/Or	0,2 (SCE)	-	[248]

						
4-aminobenzoïque acide		<i>KCl</i>	GCE	0,82 (SCE)	Formation de couche de CuHCF	[239]
		<i>KCl</i>	GCE	0,92 (SCE)	Détection de paracétamol LOD 3600µg.L⁻¹	[240]
<i>Amines aromatiques (milieux organiques)</i>						
4-aminobenzoïque acide		<i>ACN</i> <i>/LiClO₄</i>	CPE/Or (NP)	0,69 (SCE)	Détection de l'acide ascorbique et de la dopamine 1000µg.L⁻¹	[241]
		<i>C₂H₅OH</i> <i>/LiClO₄</i>	GCE	0,75 (SCE)	Elaboration de composés polyoxometala tes	[242]
Phosphine–borane		<i>ACN</i> <i>Bu₄NPF₆</i> <i>Ou</i> <i>MeOH</i> <i>/LiClO₄</i>	GCE	1,05 (SCE)	Chélation d'ions métalliques	[236]
Aminoferrocen complexe		<i>MeOH</i> <i>/LiClO₄</i>	Or	0,9 (SCE)	Propriété cytotoxique contre cellules cancéreuses	[249]

[Os(2,2'-bipyridine)2(4-aminomethylpyridine)Cl].PF ₆		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	GCE	1,92 (SCE)	Biocapteurs et pile à biocarburant	[250]
Amines aliphatiques (milieux aqueux)						
Dopamine		H ₂ SO ₄	GCE	1,3 (SCE)	-	[243]
5-Amino-pentonoïque acide		Tampon carbonate	Graphite	0,8 SCE	Détection du cuivre	[251]
Amines aliphatiques (milieux organiques)						
Methyl 6-aminohexanoate		ACN /[Bu ₄ N]BF ₄	Graphite	1,2 SCE	Détection du cuivre	[251]
Tetraethylene Glycol Diamine		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	GCE	0,9 (SCE)	-	[252]
		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	PPF	-	-	[149]
1,7-diaminoheptane/ 1,10-diaminododecane/ 1,12-diaminododecane		C ₂ H ₅ OH /LiClO ₄	GCE	0,93 (SCE)	-	[253]
Fonctions nitro	-	ACN	GC/Pt/Au /Cu/Fe	-	-	[234]
Ethylène diamine		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	GCE	1,12 (SCE)	-	[254]

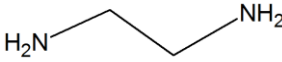
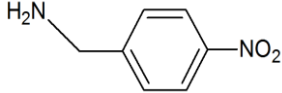
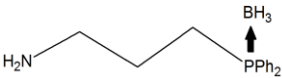
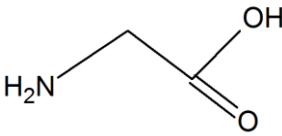
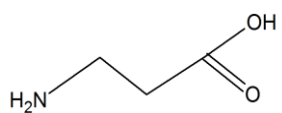
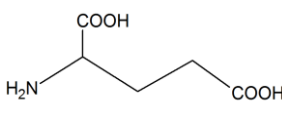
		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	GCE	-	Augmentation des propriétés catalytiques	[255]
		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	Carbone /PPF	-	Immobilisation de CNT	[256]
4-nitrobenzylamine		Liquide ionique	GCE	1,5 SCE	Contrôle de la couche greffée	[257]
Phosphine–borane		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	GCE	1,7 SCE	Chélation d'ions métalliques	[236]
Glycine		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	GCE	1,25 SCE	Détection de la dopamine et de l'acide ascorbique	[244]
β-Alanine		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	GCE	1,2 SCE	Détection de la dopamine et de l'acide ascorbique	[258]
Glutamic acid		ACN [Bu ₄ N]BF ₄	GCE	1,37 SCE	Détection de l'acide ascorbique et urique	[259]

Tableau I-7 : Etat de l'art sur le greffage par électro-oxydation d'amines aromatiques et aliphatiques. (Avec GCE : Electrode en carbone vitreux, PPF Pyrolyzed photoresistant film, Np : Nanoparticules).

L'examen du tableau fait apparaître clairement, que l'oxydation des amines aromatiques, se produisant à des potentiels moins anodiques, est plus souvent réalisée en milieu aqueux contrairement à l'électro-oxydation des amines aliphatiques qui nécessite des potentiels bien plus élevés (1V/SCE pour les plus faibles) et qui est plus généralement effectuée en milieu organique. Il en résulte un nombre restreint d'études en milieu aqueux (2) portant sur le greffage des amines aliphatiques. L'originalité des différentes études portent sur les conditions expérimentales notamment le milieu de greffage, le matériau d'électrode et la structure de l'amine. Il faut mentionner, par ailleurs, que quelques études seulement portent sur la comparaison de l'électrogreffage à partir de sels de diazonium avec celui des amines [236,251]. Ces différents points vont être détaillés dans les paragraphes suivants.

IV.3.2.2. Influence des paramètres expérimentaux

a) Influence du milieu

D'après la littérature, le taux de greffage semble plus élevé en milieu aqueux qu'en milieu organique. Cela a été montré dans les travaux de Feier et coll. [251] concernant le greffage d'amines aliphatiques sur feutre de graphite en milieu aqueux basique pH 10,3 (tampon carbonate) et en milieu acétonitrile. Cette étude met en avant le greffage de deux amines aliphatiques (une chaîne à 5 carbones pour le milieu aqueux et une chaîne à 6 carbones pour le milieu organique). Ces chaînes sont modifiées par liaison peptidique afin d'avoir un groupement NO₂. Les groupements NO₂ génèrent un couple réversible caractéristique NHOH/NO en milieux aqueux et organiques. Ce couple est utilisé dans cette étude pour la caractérisation du greffage. Les résultats obtenus montrent que la concentration surfacique est deux fois supérieure dans le cas du greffage en milieu aqueux.

Les groupements carboxylates greffés dans cette étude sont appliqués à la détection du Cu(II) comme nous le verrons par la suite.

b) Nature de l'amine

Les études portant sur le greffage d'amines aliphatiques s'intéressent essentiellement à l'influence de la longueur de la chaîne carbonée, comme dans les travaux de Zhang et coll. [244,258]. Dans ces études, le greffage de la glycine (chaîne à deux carbones) et la β -alanine (chaîne à trois carbones) est réalisé sur électrode de carbone vitreux en milieu acétonitrile. Les électrodes, ainsi greffées, sont ensuite utilisées pour la détection de l'acide ascorbique et de la dopamine. La mise en évidence du greffage de ces électrodes par des amines aliphatiques ainsi que l'influence du potentiel de greffage est effectuée par XPS. L'étude fait varier le potentiel de greffage en 0,0 V/ECS et 1,3V/ECS et montre que plus le potentiel d'oxydation est élevé, plus le pourcentage d'azote à la surface est élevé : cela prouve une augmentation de la concentration surfacique en amine greffée. Les électrodes greffées par les deux amines permettent d'obtenir des résultats en XPS quasiment similaires. Cette étude montre aussi qu'après les deux premiers jours d'immersion dans une solution tampon de phosphate (PBS à pH 6,0), les intensités des pics de détection diminuent de 12% et après un mois de 25% et ce pour la glycine (acide α -aminé) comme pour la β -alanine (acide β -aminé).

c) Comparaison entre le greffage des amines et des diazoniums

Certaines études mettent en parallèle le greffage via la réduction de sel de diazonium et le greffage en oxydation d'amine afin de comparer les propriétés des couches greffées.

C'est notamment le cas des travaux de Benjamin et coll. [238] dans lesquels des fonctions benzylphosphoniques sont greffées à la fois par réduction des sels de diazonium et par oxydation de l'amine aromatique correspondante. Cette étude met en avant un comportement similaire des films greffés par les deux méthodes. Il est montré que, dans tous les cas, les groupements benzyl phosphoniques changent de polarité en fonction du pH du milieu. Les applications potentielles proposées sont l'élaboration de membranes ioniques ou encore l'utilisation des électrodes greffées pour la détection de cations métalliques mais ces applications ne sont que citées dans cette étude.

La comparaison du greffage de sels de diazonium et du greffage des amines aliphatiques de surfaces de PPF est appliquée au couplage de nanotubes de carbone [256]. Les surfaces de PPF sont greffées par une diamine aliphatique pour la voie oxydative et par des aminobenzène diazonium pour la voie réductrice. La fonction NH_2 greffée permet par couplage peptidique de lier les nanotubes à la surface du PPF fonctionnalisé. Cette étude montre que les nanotubes greffés résistent aux ultrasons en milieux acide, basique et organique aprotique et que les électrodes greffées par voie oxydative ou réductrice présentent des propriétés similaires notamment en termes de résistance aux ultrasons.

Tran et coll. [236] poussent la comparaison plus loin puisqu'ils effectuent trois greffages différents : le greffage par réduction d'un sel de diazonium, le greffage par oxydation d'une amine aromatique et le greffage d'une amine aliphatique. Dans les trois cas, le greffage de groupements phosphines protégés par des boranes est réalisé en milieu acétonitrile. Les phosphines ont des propriétés complexantes des métaux de transition notamment du manganèse et sont utilisées dans cette étude pour complexer Mn(II) .

Cette étude montre que le taux de couverture de la surface par les phosphines est deux fois plus élevé dans le cas des électrodes greffées par voie oxydative et que le potentiel d'oxydation de Mn(II) complexé par les groupements phosphines greffés varie de 14 mV en fonction de la voie de greffage choisie.

Enfin, Feier et coll. [251] comparent des électrodes greffées par des amines aromatiques et aliphatiques en oxydation et par des sels de diazonium en réduction, sur lesquelles ils ont couplé des cyclames, fonction spécifique de Cu(II). Ils démontrent, d'une part, que les groupements NH des électrodes greffées en oxydation, et d'autre part, la flexibilité apportée par les chaînes aliphatiques, favorisent la complexation des cations métalliques. En outre, ils prouvent que, dans le cas où la fonction cyclame est portée par des chaînes longues, la complexation du cuivre est favorisée et les effets des polluants interférents comme le Pb(II) sont alors limités.

IV.3.2.3. Applications capteurs électrochimiques

L'état de l'art effectué sur le greffage en oxydation des amines ne laisse apparaître que quelques travaux traitant d'une application capteur. En plus des travaux de Zhang [244,258,259] et de Feier [251] qui ont été présentés dans le paragraphe précédent, on peut citer les travaux de Kumar et Leech [250] dans lesquels des électrodes en carbone vitreux sont fonctionnalisées par le $[\text{Os}(2,2\text{-bipyridine})_2(4\text{-aminométhylpyridine})\text{Cl}]\cdot\text{PF}_6$ qui a la particularité d'oxyder le glucose ce qui permet ainsi de l'analyser.

Les publications de Yang et coll. [240] et de Zhang et coll.[241] traitent du greffage de l'acide 4-aminobenzoïque pour réaliser des capteurs chimiques pour des polluants médicamenteux. L'équipe de Yang greffe des électrodes de carbone vitreux qui permet de détecter le paracétamol à des concentrations de $3,6 \text{ mg.L}^{-1}$, tandis que Zhang et coll. greffent des électrodes à pâte de carbone dans lesquelles sont incorporées des nanoparticules d'or, ces électrodes permettent de détecter des concentrations en dopamine de $0,99 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$.

Nous terminerons par mentionner les études de Majid et coll. [247] qui portent sur le greffage d'électrodes à pâte de carbone par du Poly(1,8-Diaminonaphthalène). La détection passe par la complexation de Pb(II) et permet de descendre à des concentrations limites de l'ordre de $327 \text{ }\mu\text{g/L}$.

V. Conclusion :

L'évolution de l'industrie, lors des dernières décennies, s'est accompagnée d'une dégradation importante des milieux aquatiques ce qui a entraîné une nouvelle gestion de la qualité de l'eau. Ceci a engendré des contrôles de plus en plus fréquents sur des seuils de concentrations de micropolluants de plus en plus faibles (les directives évoluant parallèlement aux progrès scientifiques et technologiques). Cela nécessite donc de nouvelles méthodes d'analyses performantes pour des mesures en continu et sur site avec une réponse immédiate. Les méthodes actuelles ne répondent pas à ces exigences et sont, en plus, onéreuses avec un temps d'analyse encore beaucoup trop long (prélèvements sur site, conditionnement et transport de l'échantillon et analyse en laboratoire). Les capteurs électrochimiques peuvent apporter une solution appropriée, si les limites de détection permettent de respecter ces normes.

Comme cela a été démontré dans ce chapitre bibliographique, la littérature est abondante dans le domaine des capteurs électrochimiques mais il est nécessaire d'améliorer et d'optimiser ces capteurs afin de les rendre plus sensibles et sélectifs notamment dans le cas de la détection du Ni. Ainsi, dans le cadre de ce travail, dans un premier temps, les fonctions oximes, peu étudiées dans la littérature, ont été testées pour la détection du Ni (II). Dans un second temps, le greffage par oxydation en milieu aqueux a été optimisé notamment avec le greffage de chaînes aliphatiques de longueurs différentes. Enfin, l'influence de la forme allotropique du carbone, en tant qu'électrode a été étudiée et les différentes propriétés électrochimiques ont été comparées.

**Chapitre II : Détection du Nickel par des électrodes fonctionnalisées par le
4-aminobenzamide oxime et 4-aminobenzamide diazonium**

I. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que l'analyse électrochimique du nickel était beaucoup moins étudiée dans la littérature que celles des autres micropolluants métalliques comme le Mercure, le Cadmium ou le Plomb [51,209,260–265]. Le manque de travaux dans le domaine de la détection du nickel à l'état de traces par voie électrochimique a orienté cette étude vers la détection de ce micropolluant. Le chapitre bibliographique a montré que la fonctionnalisation d'électrodes par des groupements complexants est particulièrement intéressante pour l'élaboration de capteurs sélectifs et spécifiques des métaux. Dans le cas du Ni(II), le choix du complexant se porte soit sur des films métalliques [266], notamment de plomb [40], de bismuth [267] ou encore d'antimoine [268], soit sur des agents complexants contenant souvent des fonctions oximes, notamment le diméthylglyoxime (DMG) bien connu de la littérature pour son affinité pour le nickel, puisqu'il forme un complexe selon le mécanisme de la figure II-1 [32].

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'élaborer et de comparer des électrodes greffées par trois types de fonctions afin de comparer leurs affinités avec les cations Ni(II). Les fonctions oximes semblant être particulièrement sensibles et sélectives du nickel, nous avons choisi d'élaborer un capteur contenant des benzamides oximes. Celles-ci sont comparées à des électrodes fonctionnalisées par des fonctions benzamides, très proches dans leurs structures, et aux fonctions carboxyliques bien connues de la littérature pour leurs propriétés complexantes des cations métalliques [200,203,204,210]. Les électrodes sont greffées à partir d'amines précurseurs de sels de diazonium, la 4-aminobenzamide oxime (4-ABO), la 4-aminobenzamide (4-AB) et l'acide 4-aminobenzoïque (4-ABA) dont les structures sont présentées par la figure II-1.

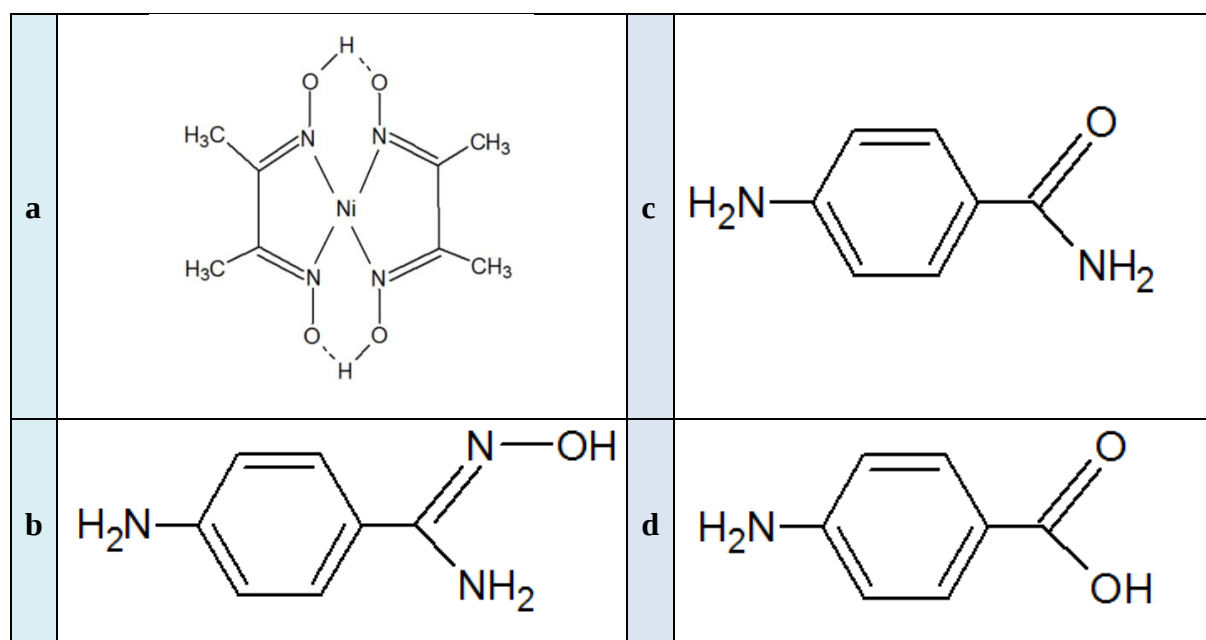


Figure II-1 : a) Mécanisme de complexation du Diméthylglyoxime (DMG) avec le Nickel, b) structure du 4-aminobenzamide oxime (4-ABO), c) du 4-aminobenzamide (4-AB), et d) de l'acide 4-aminobenzoïque (4-ABA).

La partie suivante porte sur le greffage par réduction de sels de diazonium du 4-ABO et du 4-AB ainsi que de leurs caractérisations.

II. Greffage par réduction électrochimique des fonctions benzamide oxime (4-ABO) et benzamide (4-AB)

II.1. Protocole expérimental

L'origine et la pureté des produits sont répertoriées dans l'annexe E. La cellule utilisée pour toutes les mesures électrochimiques est une cellule à trois électrodes ou l'électrode de travail est une électrode en carbone vitreux (GCE) ayant subi des étapes de polissage successives, avec une pâte diamantée à 3 μm pendant 5 min, puis de la pâte diamantée à 1 μm pendant 5 min. Les détails du protocole de polissage sont présentés en annexe B. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre-électrode un fil de platine.

Les greffages des différents sels de diazonium sont réalisés in-situ dans une solution d'acide sulfurique à une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ contenant 2 mmol.L⁻¹ de 4-AB, de 4-ABO ou de 4-ABA et 4 mmol.L⁻¹ de nitrite de sodium (NaNO₂) puis le mélange est agité 5 minutes. Le greffage peut être réalisé selon deux protocoles différents :

- Par balayage en potentiel : Les électrodes de carbone vitreux sont greffées par voltamétrie cyclique entre 0 et -0,8V/ECS à une vitesse de 100 mV.s⁻¹.
- Par imposition de potentiel : Les électrodes de carbone vitreux sont greffées par chronoamperometrie par un potentiel fixe de -0,7V/ECS pendant 5 minutes.

Après greffage, les électrodes sont rincées 5 minutes aux ultrasons dans H₂SO₄ avant utilisation.

II.2. Greffage du 4-aminobenzamide oxime (4-ABO) et du 4-aminobenzamide (4-AB) par réduction de sel de diazonium

Les sels de diazonium de 4-ABO et 4-AB sont greffés dans cette première analyse par un balayage de potentiel en voltammétrie cyclique dans une solution de H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ suivant le protocole explicité précédemment. Les figures II-2 et II-3 présentent les voltampérogrammes obtenus sur des électrodes de carbone vitreux nues, en présence et en absence des sels de diazonium.

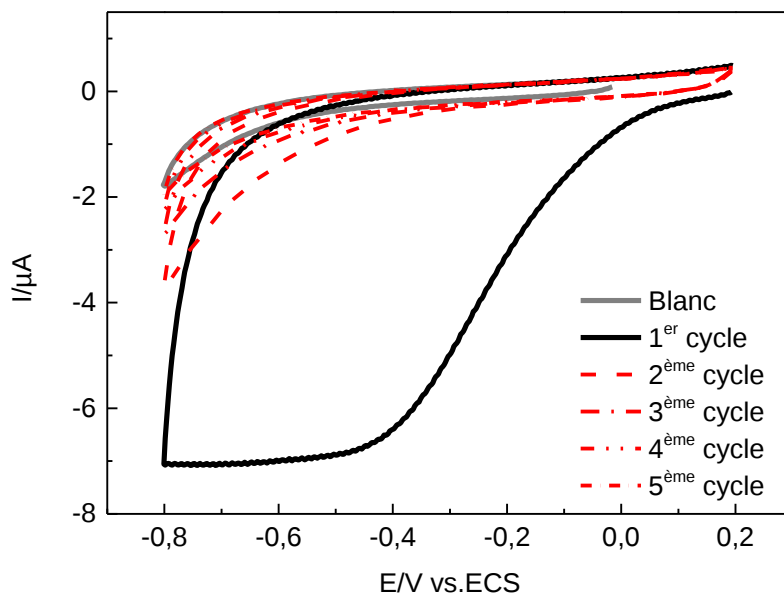


Figure II-2 : Voltampérogrammes cycliques sur GC, avec (en noir) et sans (en gris) sel de diazonium de 4-ABO dans H₂SO₄ 10⁻³ mol.L⁻¹. Vitesse de balayage des potentiels 100 mV.s⁻¹.

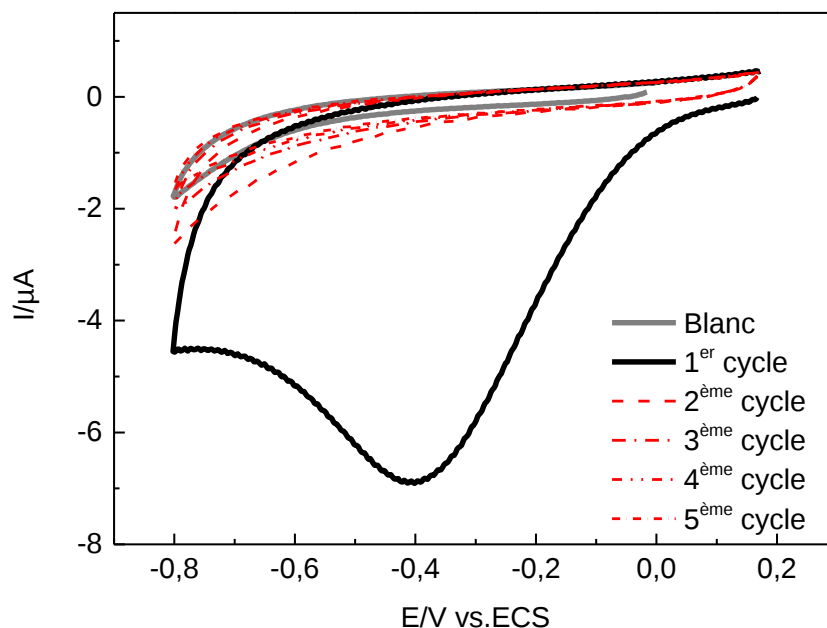


Figure II-3 : Voltampérogrammes cycliques sur GC, avec (en noir) et sans sel de diazonium de 4-AB (en gris) dans H_2SO_4 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Vitesse de balayage des potentiels 100 mV.s $^{-1}$.

Les voltamogrammes obtenus dans les solutions de 4-ABO et de 4-AB présentent un pic lors du premier cycle respectivement à -0,43 V et -0,4 V/ECS, qui correspond à la réduction du sel de diazonium. Ce pic disparaît dès le second cycle indiquant le blocage de l'électrode par la couche en croissance. Ce comportement électrochimique est caractéristique de la réduction des sels de diazonium [165] et correspond au greffage de celui-ci à la surface de l'électrode.

Pour les deux sels, le cinquième cycle montre un blocage total de l'électrode ce qui prouve que seulement cinq cycles de réduction sont nécessaires pour passiver totalement l'électrode par une couche organique dense.

II.3. Caractérisation des couches greffées

La caractérisation des électrodes greffées peut se faire suivant différentes techniques. L'objectif de cette étude est de confirmer la présence d'un film organique correspondant aux fonctions benzamides oximes ou benzamides à la surface des électrodes. Pour cela, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation :

- Par voie électrochimique : les électrodes sont caractérisées par des sondes électrochimiques pouvant être un couple d'oxydo-réduction comme le ferri/ferrocyanure de potassium $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, l'hexamine de ruthénium $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/4+}$ dans une solution de KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ou de la dopamine dans une solution de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On réalise un balayage de potentiel variant en fonction de la sonde. Cette caractérisation met en avant l'effet bloquant des couches organiques greffées.
- Par Microscopie à force atomique (AFM) : Les couches greffées sur des plaques de carbones vitreux sont analysées par AFM. Cette étude permet d'observer la présence des couches, leur rugosité et leur homogénéité.
- Par ellipsométrie : Cette technique permet de mesurer l'épaisseur du film organique à la surface des plaques de carbone vitreux greffées.
- Par XPS : Les plaques de carbone vitreux sont analysées en XPS afin d'identifier les groupements chimiques greffés en surface.

II.3.1. Caractérisation par voie électrochimique

II.3.1.1. Cas du 4-ABO

La fonction benzamide oxime du 4-ABO se protone ou se déprotone en fonction du pH puisqu'elle possède deux pKa, 6,1 et 10,8. Ce qui a pour conséquence de modifier la polarité de la fonction la rendant neutre, positive ou négative en fonction du milieu comme le représente la figure II-4.

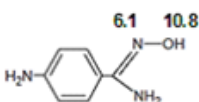
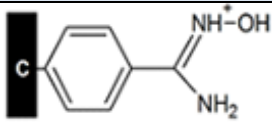
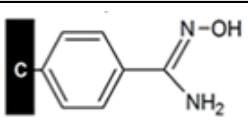
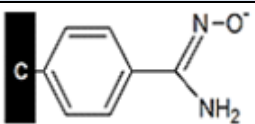
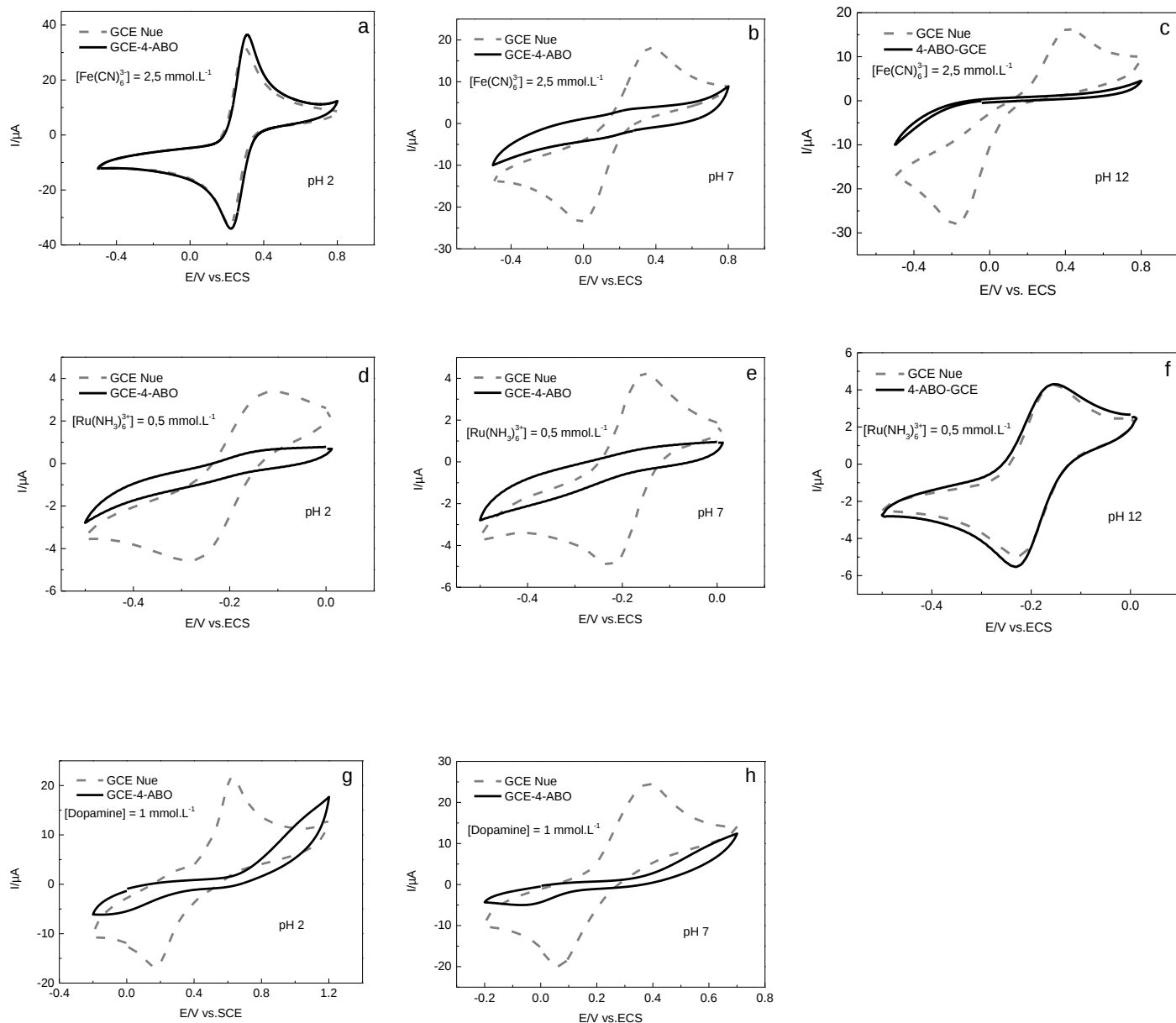
pKa	pH 2	pH 7	pH 12
			

Figure II-4 : Structure de la fonction benzamide oxime en fonction du pH.

Cette particularité est mise à profit pour caractériser le greffage par voie électrochimique en utilisant des sondes électrochimiques à différents pH. Trois sondes sont sélectionnées :

négative, le couple ferri/ferrocyanure de potassium $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ [238,269], positive, avec l'hexaamine de ruthénium $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/4+}$ [55,269] et une neutre, la dopamine fréquemment utilisées dans la littérature [243,257]. L'utilisation des sondes d'oxydo-réduction sert à étudier la capacité de blocage des films greffés. En effet, lorsqu'un film épais et dense de plusieurs nanomètres sans défaut ou trous est présent à la surface d'une électrode, il agit comme une barrière physique et empêche le transfert d'électrons à travers le film. La figure II-5 présente les voltampérogrammes des sondes dans les différents milieux.



	Surface positive	Surface neutre	Surface négative
Sonde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (Négative)	a Non bloquant	b Bloquant	c Bloquant
Sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/4+}$ (Positive)	d Bloquant	e Bloquant	f Non bloquant
Sonde Dopamine (neutre)	g Bloquant	h Bloquant	-

Figure II-5 : Voltampérogrammes cycliques obtenus sur électrodes greffées par 4-ABO dans une solution de $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans une solution de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl à différents pH (a) 2, (b) 7, (c) 12, ou de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ en $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ dans une solution de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl à pH (d) 2, (e) 7, (f) 12 et dans une solution de Dopamine 1 mmol.L^{-1} (f) dans H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 0,6 ou (g) acétate d'ammonium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 7. Vitesse de balayage 100 mV/s .

Les figures II-5 a, b et c montrent les résultats de voltampérométrie cyclique en présence de ferricyanure sur des électrodes GC nues et modifiées par le 4-ABO à pH 2, 7 et 12. On peut remarquer qu'en milieu acide, le film de benzamide oxime greffé ne montre pas d'effet de blocage, alors qu'il empêche complètement le signal électrochimique de ferricyanure en milieu aqueux neutre et basique. Le film greffé agit comme une membrane cationique ou anionique à un pH de 2 et 12. Cet effet permet d'améliorer ou de ralentir la pénétration du ferricyanure à travers le film. L'absence d'un signal ferricyanide à pH 7, lorsque le film greffé n'a pas de charge, met en évidence la présence d'un film dense, sans défaut.

Les figures d, e et f, montrent les voltampérogrammes en présence du ruthénium (III) hexaamine, chargé positivement, sur des électrodes de GC nues et modifiées à pH 2, 7 et 12. Comme nous l'avons vu avec la figure II-4, le film, à pH 2, est chargé positivement, ce qui ralentit le transfert d'électrons à cause des répulsions électrostatiques entre le film et la sonde positive. En contrepartie, lorsque le film est immergé dans une solution de ruthénium (III) hexaamine à pH 12, le signal électrochimique est semblable à celui que l'on obtient sur électrode non modifiée. L'effet de blocage observé à pH neutre confirme la présence d'une couche dense, qui présente de bonnes propriétés barrière.

Nous avons également utilisé la sonde d'oxydo-réduction dopamine qui est neutre. L'absence du signal électrochimique de la dopamine, à diverses valeurs de pH représenté sur les figures II-5 g et h, démontre la compacité du film greffé.

Le comportement électrochimique sur les électrodes de carbone vitreux modifiées par des groupes benzamides oximes vis-à-vis des sondes chargées négativement ferricyanide et positivement ruthénium (III) hexaamine, à différentes valeurs de pH, met en évidence un effet de membranes ioniques de la fonction benzamide oxime, ce qui confirme implicitement la présence de groupes oximes dans le film greffé. Ces résultats mettent aussi en évidence la présence d'une couche compacte à la surface de l'électrode.

II.3.1.2. Cas du 4-aminobenzamide (4-AB)

Le 4-AB ne possède pas de propriétés acido-basiques en solution aqueuse comme c'est le cas pour le 4-ABO. Le comportement électrochimique des sondes doit être identique quel que soit le milieu. La figure II-6 expose la structure du 4-AB.

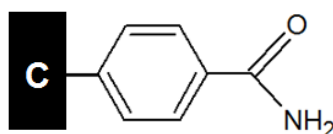


Figure II-6 : Structure de la fonction benzamide greffée.

Nous avons choisi d'étudier le comportement des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par le 4-AB en milieu ferricyanide à pH 4,5 et 12, ainsi que pour le ruthénium (III) hexaamine et la dopamine à pH acide respectivement 2 et 1. La figure II-7 présente les voltampérogrammes des électrodes modifiées dans ces différents milieux.

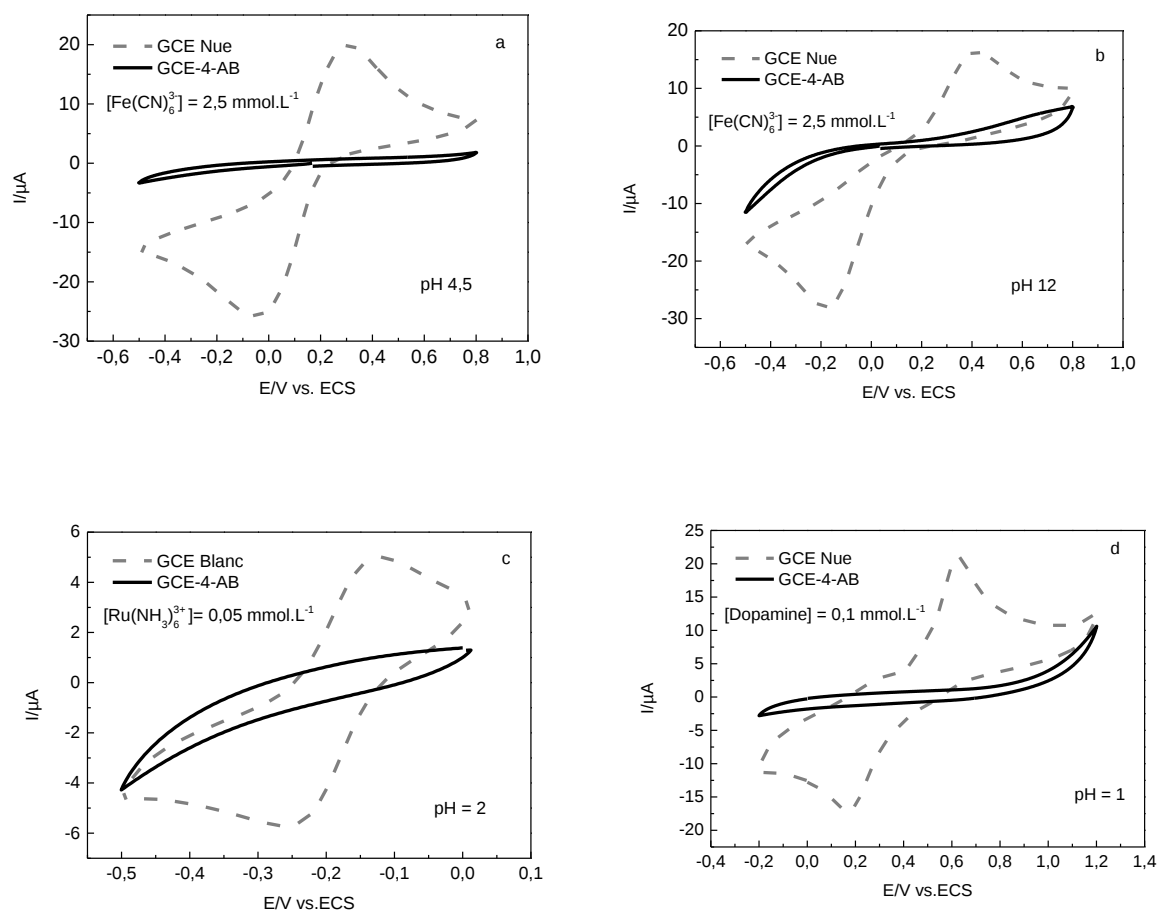


Figure II-7 : Voltampérogrammes cycliques obtenus sur électrodes greffées par 4-AB dans une solution de $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans une solution de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a), (b), ou de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ en $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ dans une solution de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (c), et dans une solution de Dopamine 1 mmol.L^{-1} dans H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (d). Vitesse de balayage 100 mV/s .

Dans le cas des électrodes fonctionnalisées par le 4-AB, aucun signal électrochimique n'est observé, indépendamment de la sonde ou du pH de la solution. Ce comportement est conforme à l'absence de propriétés acido-basiques de la fonction benzamide et confirme implicitement la présence d'un greffage efficace conduisant à une couche exempte de défaut.

II.3.2. Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM) et par ellipsométrie

Nous avons réalisé une caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) ainsi que par ellipsométrie. La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy) est basée sur les forces d'attraction et de répulsion entre les atomes surfaciques d'un échantillon et ceux constituant une pointe nanométrique. Cette technique permet d'analyser des zones extrêmement petites, allant de quelques nanomètres carrés à quelques micromètres carrés. Dans le cas du greffage des sels de diazonium, cette technique est utilisée dans la littérature pour vérifier l'homogénéité d'un greffage sur un substrat [270,271]. Dans notre cas, nous allons observer la présence des films et leurs homogénéités.

Les images AFM présentées sur la figure II-8 sont réalisées en mode tapping sur des électrodes en carbone vitreux nues ou greffées par le 4-ABO.

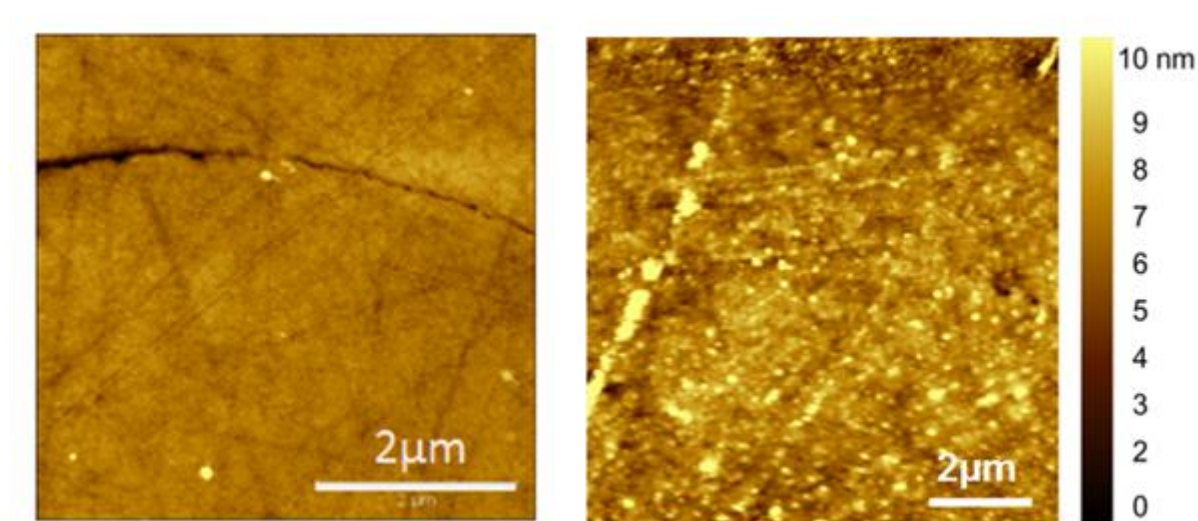


Figure II-8 : Image AFM obtenue sur carbone vitreux nu (à droite) ou greffé par 4-ABO (à gauche). RMS (Root Mean Square, écart quadratique moyen) = 1,42 nm.

Les images AFM exposent la présence d'un film compact multicouche à la surface du carbone. L'épaisseur des couches est mesurée par ellipsométrie et donne des épaisseurs de films

de 8,0 nm et de 5,7 nm respectivement pour le 4-ABO et le 4-AB ce qui confirme le greffage par électro-réduction des deux sels.

II.3.3. Caractérisation par XPS

La présence d'amines électrochimiquement greffées a également été évaluée par des mesures par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ou XPS). Cette technique expérimentale permet d'accéder à la composition chimique des couches supérieures de la surface des échantillons (les 10 premiers nanomètres environ). Elle est parfaitement adaptée à l'étude du greffage sur des surfaces. La présence des groupements benzamide et benzamide oxime peut être montrée par examen des énergies de liaison N1s. La figure II-9 représente le spectre XPS obtenus pour la zone N1s dans le cas de plaques de carbone vitreux nu, fonctionnalisées par 4-ABO ou par 4-AB.

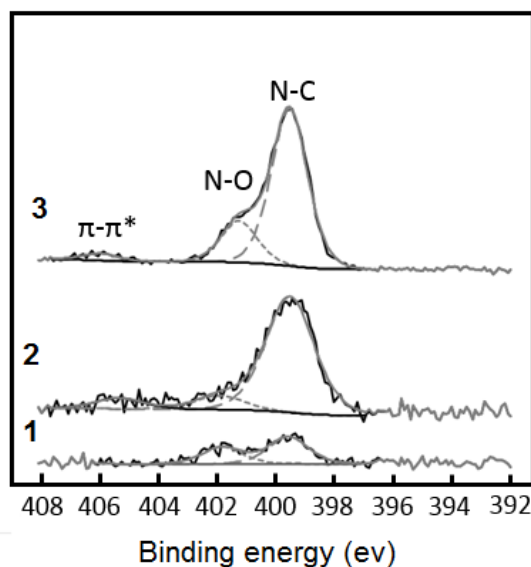


Figure II-9 : Spectre XPS du (1) GC nu, (2) 4-AB-GCE, (3) 4-ABO-GCE (niveau d'énergie de N1s).

La bande d'énergie N1s possède un pic intense à 399,9 eV qui augmente sur les électrodes greffées par le 4-ABO et le 4-AB par rapport au carbone vitreux non greffé. Ce pic, déjà mis en évidence pour le sel de 4-aminobenzene-thiol [272], est attribué au groupement

NH₂. Les électrodes greffées par le 4-ABO présentent aussi un pic satellite à 401,6 eV qui peut être attribué aux groupements oximes [273] mais qui peut aussi correspondre à la protonation de l'amine [274].

La caractérisation des couches greffées a permis d'obtenir des informations sur la structures des couches, avec l'effet barrière et l'effet membrane ionique, par électrochimie, sur l'épaisseur et l'homogénéité des couches, par AFM et ellipsométrie et sur la composition des couches, obtenu par XPS. Ces résultats correspondent aux comportements que nous attendions avec ces fonctions, confirmant que nous avons greffé les fonctions 4-ABO et 4-AB à la surface des électrodes.

Toutefois, avant de pouvoir utiliser ces électrodes pour la détection du Ni(II), il est nécessaire de connaître le comportement électrochimique des groupements benzamide oxime et benzamide.

III. Etude électrochimique du 4-aminobenzamide oxime

La fonction benzamide est connue pour être stable en réduction comme en oxydation. Les électrodes greffées par cette fonction ne présentent donc pas de problème de stabilité.

La fonction benzamide oxime n'ayant jamais été greffée et étant donnée le peu d'informations disponibles dans la littérature, il est indispensable avant de développer une méthode électro-analytique permettant la détection du Ni(II) sur électrodes de carbone vitreux greffées par 4-ABO (4-ABO-GCE) de connaître le comportement électrochimique de cette fonction. La troisième partie de ce chapitre propose donc d'étudier le comportement électrochimique de la benzamide oxime.

III.1. Electro-activité du 4-aminobenzamide oxime

La fonction amidoxime, présentée par la figure II-10, proche de la benzamide oxime, peut se trouver, en milieu aqueux, sous deux formes isomériques à cause de la tautométrie [275–278]. On peut supposer que le 4-ABO se trouve lui aussi sous ces deux formes d'amidoxime et de l'iminohydroxylamine selon les deux formes représentées ci-dessous.

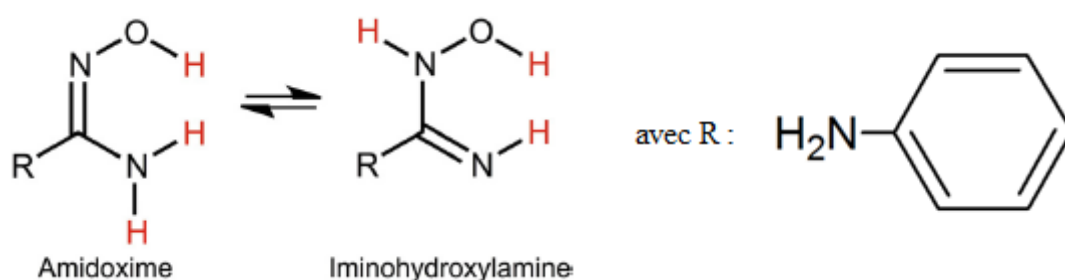


Figure II-10 : Tautomerie des formes possibles du 4-ABO, amidoxime et iminohydroxylamine.

Par ailleurs, nous avons vu dans le paragraphe II.3.1.1., que la benzamide oxime possède deux pKa (de 6,1 et 10,8), qui modifient la fonction greffée quand le pH varie ce qui va aussi modifier les propriétés d'oxydo-réduction de cette molécule.

Cette complexité, entre les formes tautomères et les propriétés acido-basiques de la molécule, nous incite à étudier le comportement électrochimique du 4-ABO dans différents milieux.

Le comportement électrochimique de l'oxime est réalisé à différentes valeurs de pH afin de caractériser les mécanismes d'oxydation et de réduction de chacune des formes du 4-ABO. Les études électrochimiques sont réalisées sur les molécules de 4-aminobenzamide oxime (4-ABO) mais aussi benzamide oxime greffées ou en solution. Les mécanismes proposés seront supportés par des études par spectroscopie XPS.

III.1.1. Comportement en réduction

La littérature donne des indications concernant la réduction des oximes en milieu aqueux ou aprotique. Le mécanisme de réduction généralement admis est le suivant [279–283] :

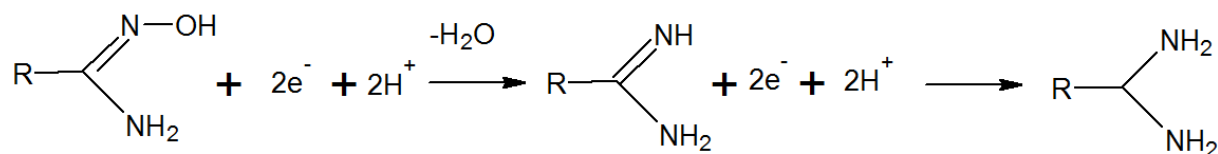


Figure II-12 : Mécanisme de réduction de la fonction benzamide.

En milieu aqueux acide, la littérature indique que les oximes se réduisent à des potentiels faibles vers -1,25 V/ECS à pH 4 ou -1,33 V/ECS à pH 6. Les travaux de Lund indiquent par contre que les groupements NO^- ou NOH se réduisent très difficilement dans l'eau à des valeurs de pH élevées et dans les solvants aprotiques [279,280].

Nous avons cherché à savoir si la fonction oxime du 4-ABO se réduisait dans les milieux utilisés dans notre étude. Le protocole expérimental de l'étude du comportement électrochimique en réduction consiste en la réalisation d'un balayage de potentiel en réduction dans des solutions tampon en milieu aqueux :

- Acide : Avec une solution d'acide sulfurique, H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹ (pH 0,6).
- Basique : Avec une solution de d'acétate d'ammonium 0,1 mol.L⁻¹, dans lequel nous avons ajouté de l'ammoniac pour atteindre un pH de 8,2.

Ces solutions contiennent 5 mmol.L⁻¹ de 4-ABO. Les figures II-11 et II-12 présentent les voltampérogrammes en réduction du 4-ABO sur une électrode de carbone vitreux.

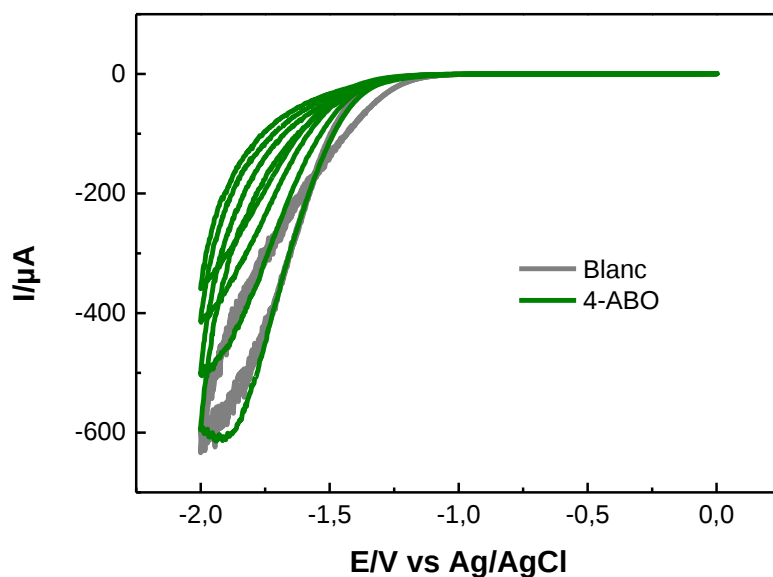


Figure II-11 : Voltammétrie cyclique du 4-aminobenzamide oxime 5 mmol.L⁻¹ sur l'électrode de carbone vitreux, d = 3 mm dans la solution aqueux d'H₂SO₄ 0,1mol.L⁻¹. Vitesse de balayage 100mV/s dégazage Argon 30 min.

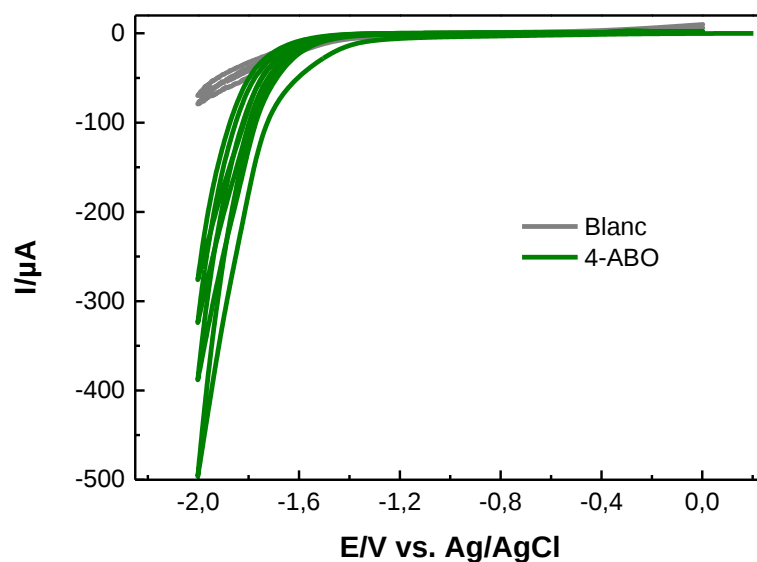
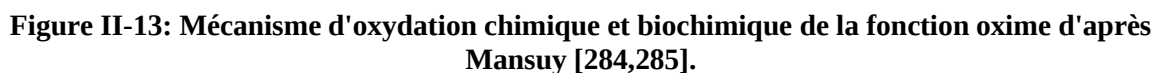


Figure II-12 : Voltammétrie cyclique du 4-aminobenzamide oxime 5 mmol.L⁻¹ sur électrode de carbone vitreux, d = 3 mm dans une solution aqueux d'acétate d'ammonium à pH 8,2. Vitesse de balayage 100mV/s dégazage Argon 30min.

Les courbes intensité-potentiel du 4-ABO obtenues en réduction montrent qu'il ne semble pas y avoir de réduction du groupement oxime dans ces deux milieux, les courbes de réduction étant identiques aux blancs. On peut en déduire que les groupements oximes du 4-ABO ne se réduisent à priori pas en milieu protique dans les conditions étudiées, la présence de groupement aromatique stabilisant sans doute la fonction oxime par rapport à des oximes aliphatiques [279,280].

III.1.2. Comportement en oxydation

Nous n'avons trouvé aucune information concernant l'oxydation électrochimique des oximes. Toutefois, il existe certaines études concernant leurs oxydations chimiques et biochimiques, en présence d'oxydant comme le cytochrome p450 [284,285]. Ces études montrent que l'oxydation de l'oxime dépend du type d'oxydant utilisé. L'oxydation de l'oxime conduit majoritairement à un mélange de fonctions benzamides (1) et de fonctions nitriles (2), en passant par une forme intermédiaire (3) lors de l'utilisation d'oxydants monoélectroniques suivant le mécanisme de la figure II-13. En plus de ces deux produits, les études montrent que l'oxydation des oximes peut entraîner la formation de produits dimériques notamment la forme (4) présentes sur la figure II-13.



Ces mécanismes d'oxydation chimiques et biochimiques, nous donnent des indications sur les mécanismes possibles dans le cas d'oxydation électrochimique. Ces mécanismes montrent que l'oxydation des oximes libère un ou deux électrons suivant la voie d'oxydation.

Dans un premier temps, nous avons cherché à étudier l'électro-oxydation des fonctions oximes à différentes valeurs de pH en travaillant à la fois sur des solutions de 4-ABO ou de BO et sur des électrodes greffées par 4-ABO. La figure II-14 présente les voltampérogrammes du 4-ABO à différentes valeurs de pH obtenus sur électrode en carbone vitreux.

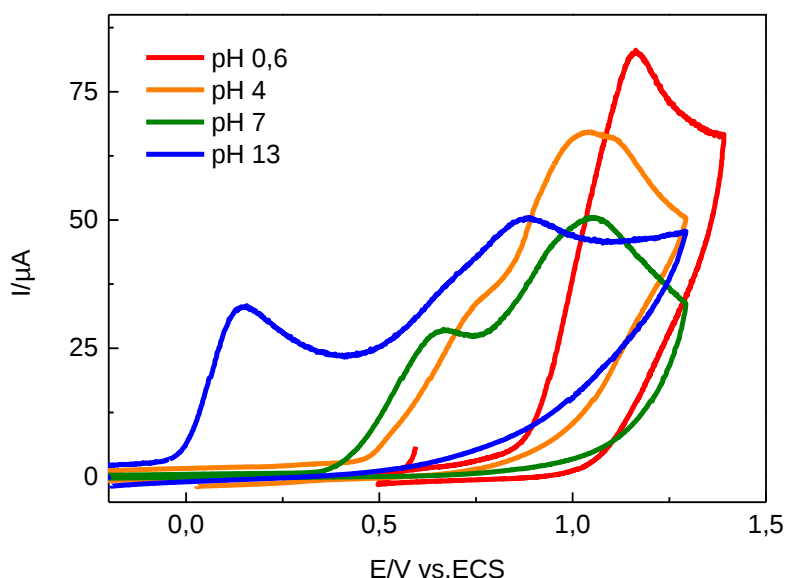


Figure II-14 : Voltampérogramme en oxydation du 4-aminobenzamide oxime 2 mmol.L⁻¹. En milieu : En rouge, acide sulfurique 0,1 mol.L⁻¹; en orange, Tampon acide acétique/acétate d'ammonium; en vert, acétate d'ammonium 0,05 mol.L⁻¹; En bleu, hydroxyde de sodium 0,1 mol.L⁻¹ 0,1mol.L⁻¹ sur carbone vitreux. Vitesse de balayage 100mV/s dégazage Argon 30min.

La Figure II-14 montre que le comportement électrochimique du 4-ABO est clairement pH dépendant. Lorsque le milieu est alcalin, vers pH 13, la fonction oxime se déprotone et les formes NOH devenues NO⁻ pourraient être oxydées sous la forme d'oxydes d'azote si l'oxime s'oxyde en benzamide suivant le mécanisme vu précédemment. On attribuerait alors le premier pic d'oxydation se trouvant vers 0,13 V/ECS en milieu basique à cette réaction. Le pic à 0,88 V/ECS est attribué à l'oxydation de l'amine aromatique qui s'oxyde vers des potentiels de 1 V/ECS [237–239,245] en milieux aqueux.

À pH 7 et pH 4, ces deux pics se décalent respectivement à 0,65 V/ECS puis 1,04 V/ECS (pH 7) et 0,75 V/ECS puis 1,05 V/ECS (pH 4). Les pics d'oxydation sont formés de deux composantes, d'une part, l'oxydation de l'amine aromatique, d'autre part, l'oxydation de l'oxime.

À pH 0,6 on observe un pic unique à 1,15 V/ECS. A ce potentiel, on peut supposer que ce pic correspond à l'oxydation de l'amine aromatique [237–239,245], mais l'intensité de ce pic, comparé à ceux des différents milieux, laisse supposer que l'amine aromatique n'est pas la seule fonction à s'oxyder à ce potentiel dans ces conditions.

Nous avons comparé l'oxydation de cette amine avec celle du 4-aminobenzamide (4-AB). La figure II-15 compare l'oxydation du 4-ABO et du 4-AB en milieu H_2SO_4 $0,1\text{mol.L}^{-1}$.

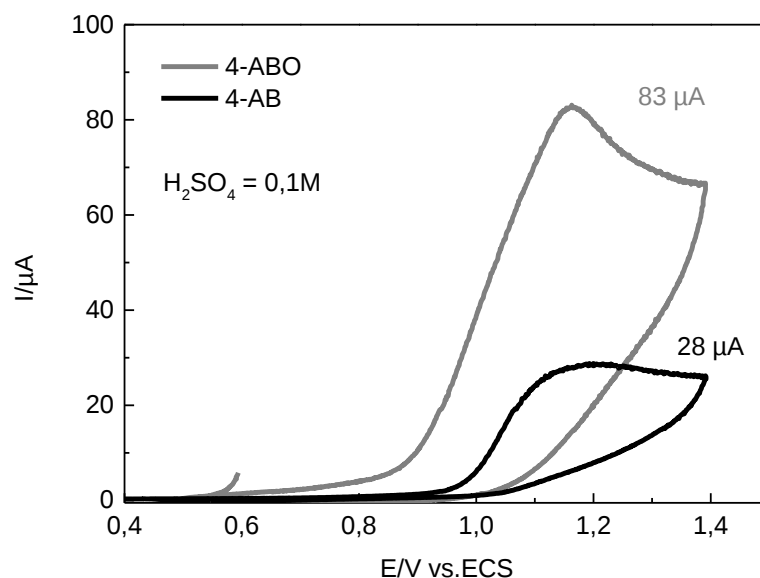


Figure II-15 : Voltammétrie cyclique du 4-ABO 2 mmol.L^{-1} et du 4-AB 2 mmol.L^{-1} sur électrode de carbone vitreux, $d = 3\text{ mm}$ dans la solution aqueuse de H_2SO_4 $0,1\text{mol.L}^{-1}$. Vitesse de balayage 100mV/s dégazage Argon 30min.

Lorsque l'on compare les intensités de pic du 4-ABO et du 4-AB, on remarque que les intensités de pic pour le 4-ABO sont quasiment trois fois supérieures à celle du 4-AB, indiquant une réaction à trois électrons. On suppose que dans le cas du 4-ABO, il se produit au potentiel de $1,15\text{ V/ECS}$ en milieu H_2SO_4 $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, l'oxydation de l'amine aromatique concomitante à l'oxydation de la fonction oxime suivant un des mécanismes présentés précédemment.

Cette étude montre, que les électrodes fonctionnalisées par le sel de diazonium de 4-ABO ne devront pas être oxydées à plus de $0,1\text{ V/ECS}$ en milieu basique, afin d'éviter l'oxydation des fonctions oximes lors de leur utilisation en tant que capteur électrochimique. Cette étude nous a conduits aussi à approfondir l'étude électrochimique afin de déterminer les mécanismes d'oxydation du 4-ABO.

III.2. Mécanisme d'oxydation du 4-aminobenzamide oxime

Etant donné le comportement en électro-oxydation du 4-ABO dans les différents milieux, nous avons cherché à confirmer les hypothèses que nous avons avancées sur l'origine des pics.

III.2.1 Identification du pic à 0,9V/ECS

Pour s'assurer que le pic d'oxydation à 0,9V/ECS correspond à l'oxydation de groupes d'amines liés aux noyaux aromatiques, nous avons oxydé dans les mêmes conditions le 4-ABO et la benzamide oxime (BO). Cette molécule, quasiment identique au 4-ABO ne contient pas de groupes d'amines aromatiques.

La figure II-16 montre les voltampérogrammes de ces deux produits obtenus sur une électrode de carbone au contact de solutions aqueuses de concentrations 2 mmol.L⁻¹ de 4-ABO ou BO dans une solution de NaOH à 0,1 mol.L⁻¹ avec un balayage en potentiel compris entre 0 et 1,3 V/ECS.

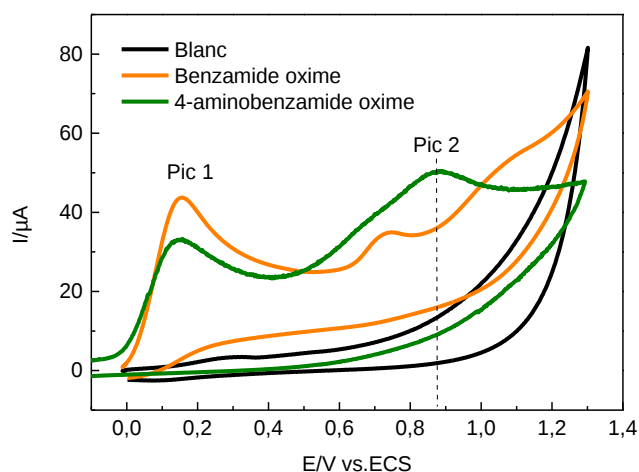


Figure II-16 : Voltammétrie cyclique du 4-aminobenzamide oxime 2 mmol.L⁻¹ et de l'aminobenzamide oxime sur électrode de carbone vitreux, d = 3 mm dans la solution aqueux d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L⁻¹. Vitesse de balayage 100 mV/s dégazage Argon 30 min.

On remarque que pour les deux espèces, il y a présence d'un pic d'oxydation à 0,13 V/ECS ce qui laisse supposer que ce pic correspond à l'oxydation des NO^- . Pour le pic à 0,9 V/ECS, il ne semblerait présent que pour le 4-ABO. Toutefois, le voltampérogramme obtenu dans la solution de BO montre deux pics à 0,7 et 1 V/ECS.

La littérature indique que l'amine aromatique se greffe en milieu aqueux à des potentiels avoisinant les 1 V/ECS [237–240,245]. Nous avons oxydé le 4-ABO selon deux conditions. La première correspond à une oxydation du 4-ABO en milieu aqueux basique en s'arrêtant après le premier pic d'oxydation à un potentiel de 0,5 V/ECS. La deuxième correspond à l'oxydation dans le même milieu en s'arrêtant après le second pic à 1,3 V/ECS. Puis les deux électrodes sont mises en présence d'une sonde électrochimique ferricyanure de potassium afin de caractériser la présence d'un film organique provoqué par le greffage des amines aromatiques à la surface des électrodes.

La figure II-17a présente les voltampérogrammes d'oxydation du 4-ABO dans ces deux conditions et la figure II-17b montre les analyses voltampérométriques en présence de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ à pH 12.

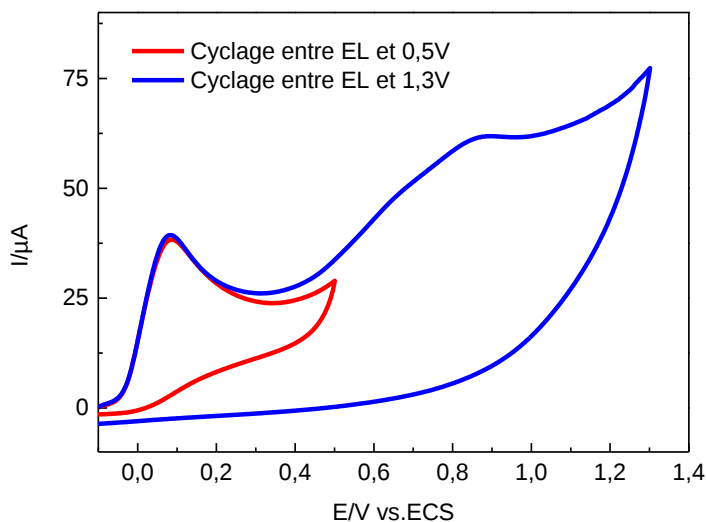


Figure II-17a : Voltampérogrammes en oxydation du 4-aminobenzamide oxime 2 mmol.L⁻¹ dans une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ entre le potentiel du circuit ouvert, E_{ocp}, et 0,5 V (la courbe rouge) ou 1,3 V (la courbe bleu). Vitesse de balayage 100 mV/s dégazage Argon 30 min.

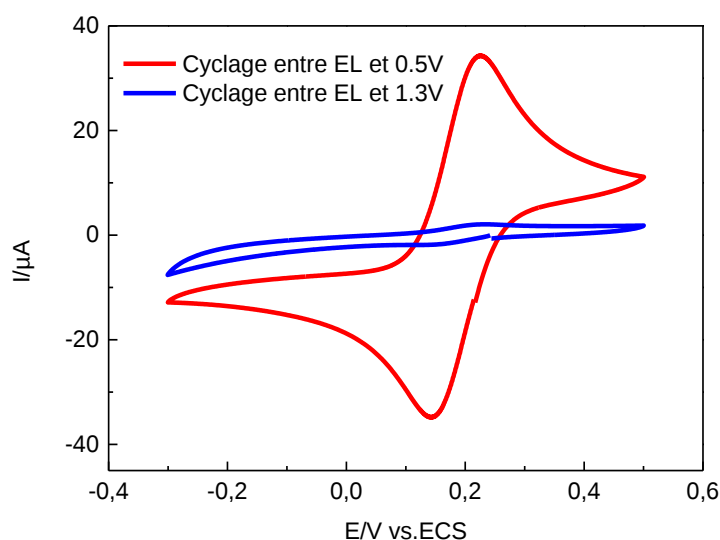


Figure II-17b : Voltampérogrammes cycliques obtenues dans une solution contenant KCl 0,1 mol.L⁻¹ à pH12 et K₃Fe(CN)₆³⁻ 2,5.10⁻³ mol.L⁻¹ sur des électrodes de carbone vitreux oxydées par le 4-ABO dans les conditions 1 et 2, entre le E_{ocp} et 0,5 V ou 1,3 V. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Dans le cas des électrodes traitées par la condition 1 (le balayage entre E_{ocp} et 0,5 V), on observe un signal typique d'une électrode non bloquante. On peut en conclure que le pic d'oxydation à 0,13 V/ECS ne correspond pas au greffage de la molécule de 4-ABO à la surface de l'électrode. En revanche, pour les électrodes traitées par la condition 2 (le balayage entre E_{ocp} et 1,3 V), on observe un signal caractéristique d'un film bloquant à la surface de l'électrode puisque l'on n'observe pas le couple d'oxydoréduction de la sonde électrochimique.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons oxydé la benzamide oxime en appliquant la condition 2. La figure 18 a et 18 b montre l'oxydation de la benzamide oxime et la caractérisation de cette électrode oxydée par sonde de K₃Fe(CN)₆³⁻ à pH 12. L'effet non bloquant observé démontre l'absence de greffage de BO à l'électrode.

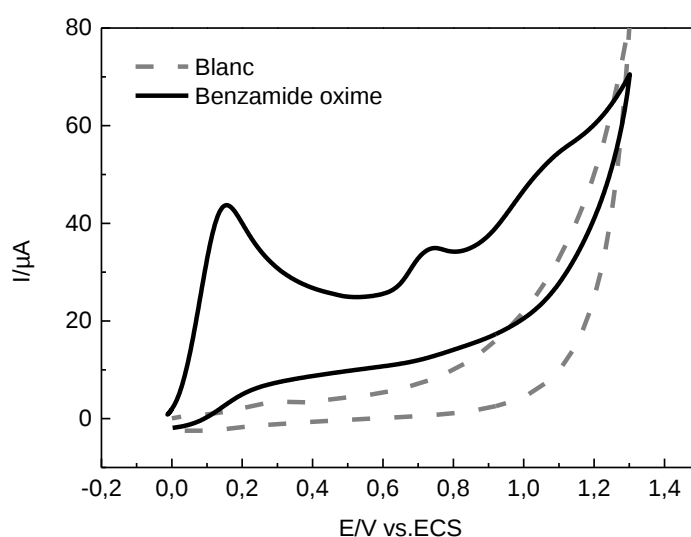


Figure II-18 a : Voltampérogrammes en oxydation de la benzamide oxime 2 mmol.L⁻¹ en milieu aqueux + NaOH 0,1 mol.L⁻¹ entre 0 V/ECS et 1,3 V/ECS. Vitesse de balayage 100 mV/s dégazage Argon 30min.

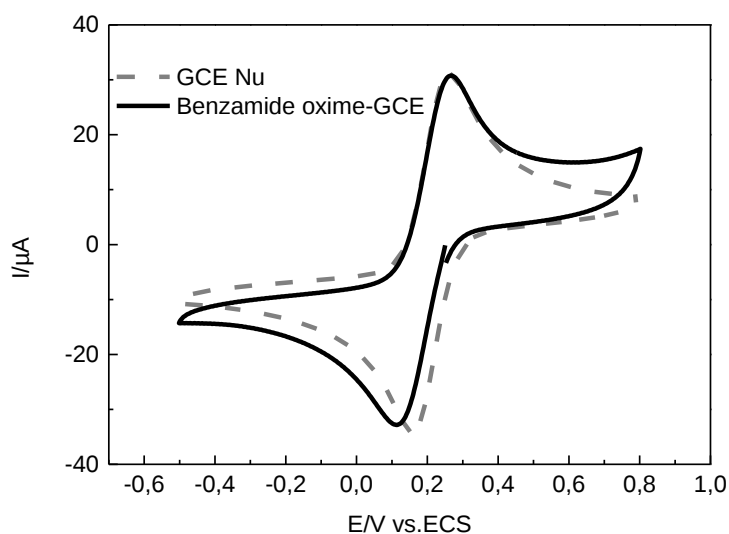


Figure II-18 b : Voltampérogrammes cycliques obtenus dans une solution contenant KCl 0,1 mol.L⁻¹ à pH 12 et K₃Fe(CN)₆ à 2,5.10⁻³ mol.L⁻¹ sur des électrodes de carbone vitreux oxydées par la benzamide oxime. Vitesse de balayage 100 mV/s.

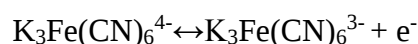
Ces différents résultats apportent la certitude que le pic d'oxydation à 0,9 V/ECS observé pour la 4-ABO correspond bien à l'oxydation de l'amine aromatique.

III.2.2. Identification du pic à 0,2V

III.2.2.1. Oxydation électrochimique : Nombre d'électron mis en jeu

Comme nous l'avons vu précédemment, le nombre d'électrons mis en jeu pendant l'oxydation à ce potentiel nous donne des indications sur les mécanismes d'oxydation de l'oxime. En effet, si l'oxydation tend vers une oxydation à un électron, cela peut laisser supposer que l'oxime s'oxyde en benzamide. Si la réaction tend vers une oxydation à deux électrons, cela peut signifier que le mécanisme d'oxydation correspond à l'oxydation de l'oxime en nitrile, via son composé intermédiaire, ou en un produit dimérique (voir figure II-13).

Afin de déterminer le nombre d'électrons mis en jeu pendant la réaction d'électro-oxydation, nous pouvons en première approche comparer les intensités de pic par rapport à une réaction électrochimique modèle qui met en jeu un seul électron. L'oxydation de la sonde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ met en jeu un seul électron comme le montre l'équation de réaction suivante.



La figure II-19 compare l'oxydation du 4-ABO et celle du ferrocyanure à une même concentration de 5 mmol.L^{-1} , en milieu $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour 4-ABO et $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour la sonde.

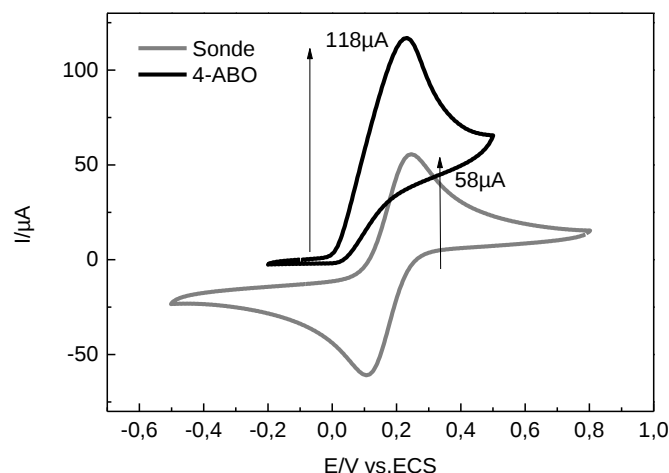


Figure II-19: Voltampérogrammes cycliques obtenus dans une solution contenant KCl 0,1 mol.L⁻¹ et K₃Fe(CN)₆ à 5,10⁻³ mol.L⁻¹ (en gris) et dans une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ contenant 5.10⁻³ mol.L⁻¹ de 4-ABO sur des électrodes de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Vitesse de balayage 100 mV/s.

La figure II-19 montre que l'intensité du pic d'oxydation du 4-ABO est deux fois plus importante que celui de la sonde. On peut en conclure que l'oxydation du 4-ABO au potentiel de 0,2 V/ECS est une réaction à deux électrons. Cette constatation va dans le sens du mécanisme d'oxydation de la benzamide oxime en groupement nitrile via l'intermédiaire NO (3) ou en produits dimériques.

III.2.2. Caractérisations physico-chimiques

Dans cette partie, on choisit de greffer des plaques d'or car nous nous intéressons lors de l'analyse l'XPS aux bandes C1s, N1s et O1s qui peuvent donner des informations sur le greffage. Dans le cas de la bande C1s sur substrat carboné, on mesure systématiquement une composante carbonée venant du substrat car les épaisseurs de la couche greffée sont faibles. On cherche à comparer les analyses XPS et IRRAS (Infrared reflection-absorption spectroscopy) des plaques greffées par les groupements 4-ACN et 4-AB avec celles des plaques greffées par 4-ABO obtenues en oxydation ou en réduction afin d'obtenir des informations sur la nature des

groupements benzamides oxime électro-oxydés. Les plaques de silice sont recouvertes d'un film d'or de 100 nm. Elles sont greffées dans les conditions suivantes

- 4-ABO red : réduction du sel de diazonium de 4-ABO en milieu H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹.
- 4-AB red : réduction du sel de diazonium de 4-AB en milieu H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹.
- 4-ABO ox : oxydation de l'amine 4-ABO en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹.
- 4-AB ox : oxydation de l'amine de 4-AB en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹.
- 4-ABO redox : greffage par réduction du sel de diazonium du 4-ABO en milieu H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹ (condition dans la partie III), puis réoxydé 5 min à un potentiel de 0,7V/ECS pendant 5min.
- 4-ACN : greffage par réduction de sel de diazonium de 4-aminobenzonitrile en milieu H_2SO_4 0,1mol.L⁻¹.

Les plaques greffées sont ensuite analysées par spectrométrie IRRAS puis XPS.

III.2.2.1. Caractérisation par IRRAS

La figure II-21 présente les spectres obtenus pour les plaques de 4-ABO red, 4-ABO ox, 4-ABO redox, 4-AB red et 4-AB ox.

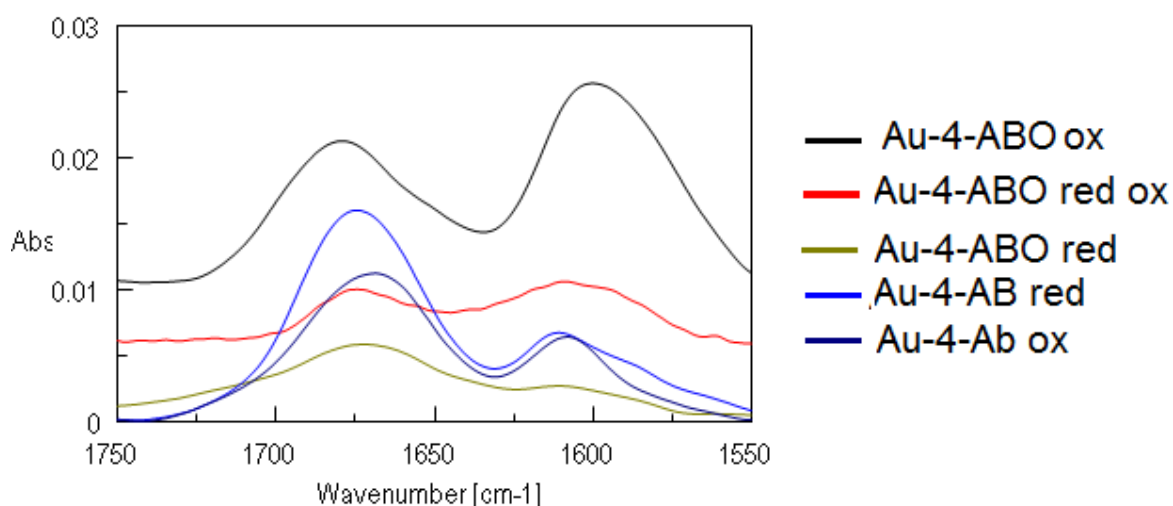


Figure II-21 : Spectre IRRAS des Au-4-ABO red, 4-AB red, Au-4-ABO ox, Au-4-ABO redox, Au-4-AB ox.

On retrouve dans la littérature des études portant sur les groupements benzamides et benzamides oximes en infrarouge. Les contributions des pics de la benzamide et de la benzamide oximes sont connues, mais leurs bandes respectives sont proches.

Le pic à 1618 cm^{-1} peut correspondre selon Kempegowda aux vibrations de C=O et NH présent dans le groupe amide [286]. Cependant, d'autres références interprètent le pic aux alentours de 1600 cm^{-1} aux groupements C=N- et NO caractéristiques des oximes [287,288].

Le spectre IRRAS des plaques greffées par 4-ABO ox et redox ne montre aucune bande caractéristique de la fonction nitrile vers 2200 cm^{-1} [289].

III.2.2.2. Caractérisation par XPS

L'analyse XPS fait apparaître sur les spectres de la figure II-22 les bandes d'énergie C1s, N1s et O1s des plaques greffées. Une analyse de la littérature a permis d'attribuer les énergies de liaison des fonctions greffées qui ont été rassemblées dans le tableau II-6.

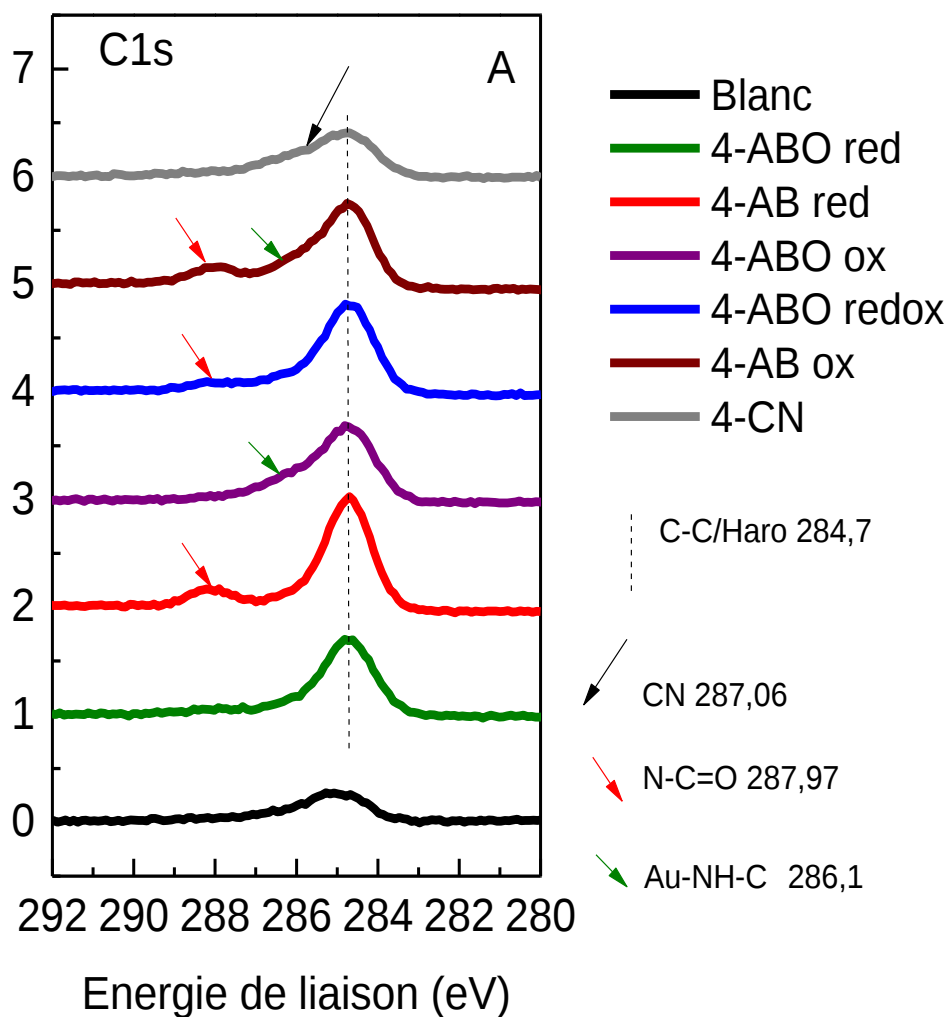


Figure II-22 A: Spectres XPS de Au nu, Au-4-ABO red, 4-AB red, Au-4-ABO ox, Au-4-ABO redox, Au-4-AB ox, Au-4-CN, niveau d'énergie de C1s.

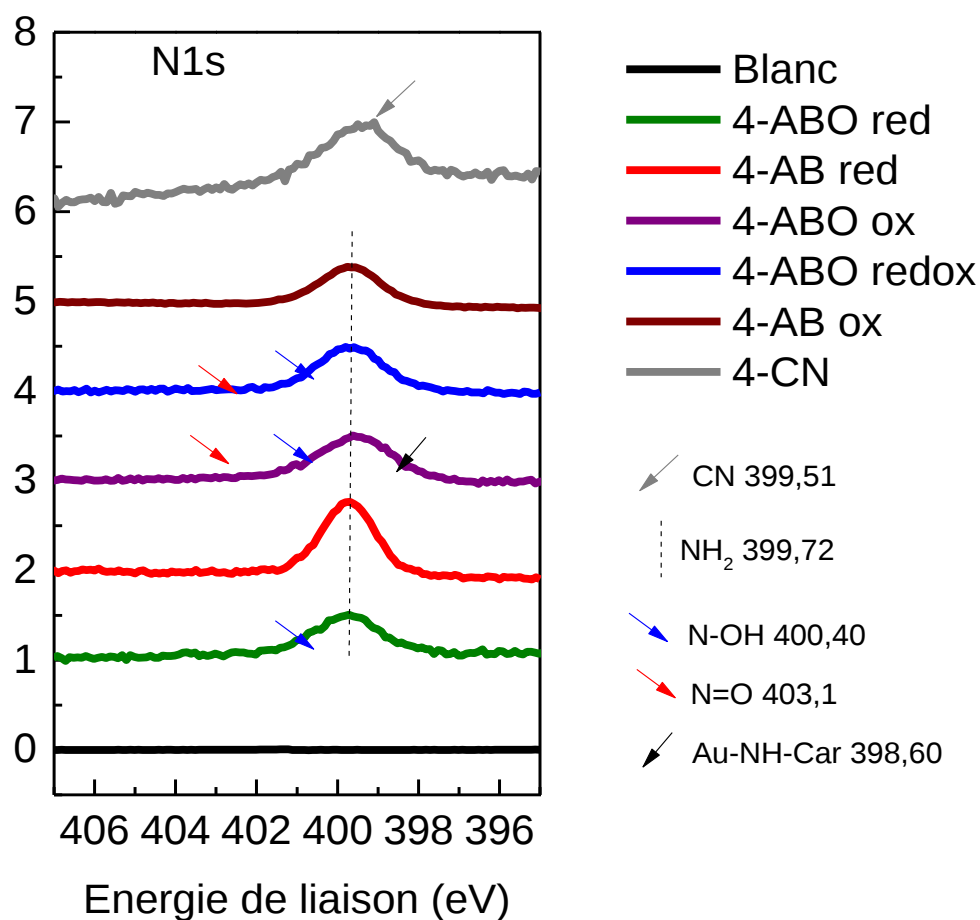


Figure II-22 B : Spectres XPS de Au nu, Au-4-ABO red, 4-AB red, Au-4-ABO ox, Au-4-ABO redox, Au-4-AB ox, Au-4-CN, niveau d'énergie N1s.

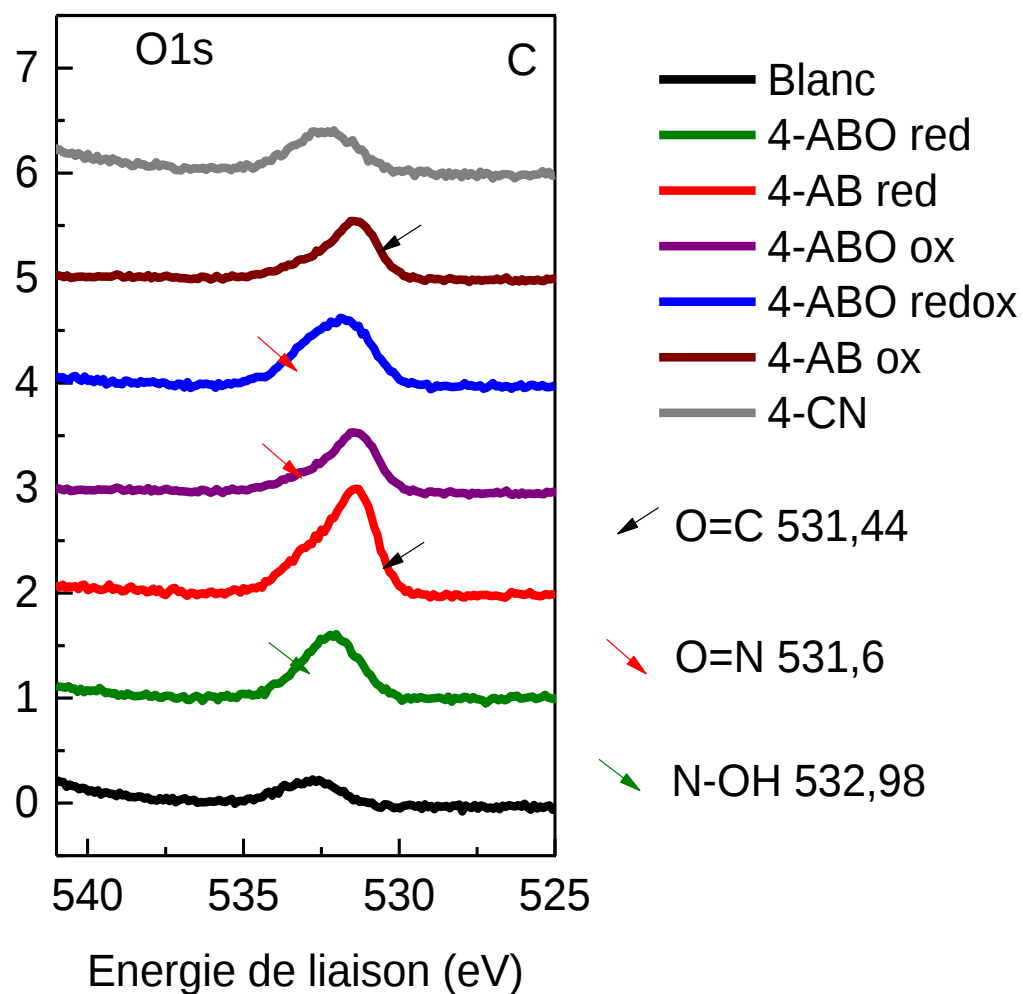


Figure II-22 C : Spectres XPS de Au nu, Au-4-ABO red, 4-AB red, Au-4-ABO ox, Au-4-ABO redox, Au-4-AB ox, Au-4-CN, niveau d'énergie de O1s.

Fonctions	Energie de liaison (eV)	Présent pour	Références
C1s			
<u>C</u> -C/H aromatique	284,7	4-ABO red 4-AB red 4-ABO ox 4-ABO redox 4-AB ox 4-ACN	[132]
N- <u>C</u> =O	288,8	4-AB red 4-AB ox 4-ABO redox	[286]
Au-NH- <u>C</u>	286,1	4-ABO ox 4-AB ox	-
<u>C</u> N	287,1	4-ACN	-

Fonctions	Energie de liaison (eV)	Présent pour	Références
N1s			
<u>N</u> H ₂	399,7	4-ABO red 4-AB red 4-ABO ox 4-ABO redox 4-AB ox	[286,290]
<u>N</u> -OH	400,4	4-ABO ox 4-ABO redox	[290]
<u>N</u> =O	403,1	4-ABO ox 4-ABO redox	-
Au- <u>N</u> H-Car	398,6	4-ABO ox 4-AB ox	-
<u>C</u> N	399,5	4-ACN	[291,292]

Fonctions	Energie de liaison (eV)	Présent pour	Références
O1s			
<u>O</u> =C	531,4	4-AB red 4-AB ox	[132]
<u>O</u> =N	531,6	4-ABO ox 4-ABO redox	-
N- <u>O</u> H	533,0	4-ABO red	[290]

Tableau II-6: Attribution des énergies de liaison.

La bande d'énergie C1s montre une contribution à 284,4 eV correspondant à des carbones du cycle aromatique. Cette contribution est nettement plus importante dans le cas des électrodes greffées que dans le cas de l'or nu, mettant en évidence le greffage sur l'ensemble des plaques fonctionnalisées. Dans le cas des plaques greffées en oxydation ou en réduction par le 4-AB, on observe une contribution supplémentaire à 288,8 eV correspondant au carbone de la fonction amide N-C=O [286]. Dans tous les spectres de plaques greffées en oxydation (ABox et ABOox), on observe une contribution dans le pied du pic des aromatiques correspondant à l'énergie de liaison des carbones liés aux fonctions amines -NH-C confirmant le mécanisme de greffage des amines par électro-oxydation. Enfin, la contribution à 286,1 eV dans le spectre des plaques greffées par ACN correspond aux carbones engagés dans les fonctions nitriles. A signaler, dans le cas de l'électrode 4-ABO redox, on retrouve une légère contribution à 288,0 eV qui pourrait s'expliquer par la présence de groupements amides.

Aucun pic n'apparaît dans le cas de la plaque d'or non greffée, montrant l'absence de contamination du substrat par des molécules contenant des fonctions azotées. Dans le cas des échantillons greffés, le tableau II-6 laisse apparaître pour les groupements amine et nitrile des énergies de liaison très voisines. L'ensemble des spectres des plaques greffées par la benzamide et la benzamide oxime possède logiquement une contribution importante de la bande d'énergie correspondant à des azotes d'amines de type C-NH₂. La déconvolution des spectres laisse apparaître pour ces plaques fonctionnalisées par électro-oxydation une contribution à 398,8 eV

provenant d'amines liées à l'or Au-NH-C confirmant ainsi le greffage covalent des amines ABO et AB sur les substrats d'or. Le spectre de l'échantillon greffé par ACN est caractérisé par une bande N1s centrée sur des énergies légèrement plus faibles que celles des amines à savoir 399,5eV. La déconvolution des spectres N1s des échantillons greffés ABO red, ABO ox et ABO redox laisse apparaître sur les trois spectres une contribution vers 400,4 eV correspondant à la fonction oxime C=N-O mais aussi pour ABO ox et ABO redox une légère contribution vers des énergies plus faibles pouvant être attribuées à des groupements nitriles.

Le spectre de la bande d'énergie O1s de l'or nu montre des oxygènes de contamination se présentant essentiellement sous la forme de groupements -OH dont on retrouve une contribution dans l'ensemble des spectres des différentes plaques greffées. Dans le cas des plaques 4-AB red et 4-AB ox, la composante à 531,4 eV correspondant aux oxygènes des liaisons C=O, est donc attribuée à la fonction benzamide. Dans le cas des électrodes 4-ABO red, la contribution des oxygènes des liaisons N-OH se situe à 533 eV et met en évidence la présence des groupements amide oximes. Dans le cas des échantillons ABO ox et ABO redox, une contribution supplémentaire est présente dans les spectres déconvolués qui peut être attribuée à l'oxygène de groupements de type N=O ou C=O.

L'examen de l'ensemble des spectres XPS dans les zones C1s, N1s et O1s montre clairement la présence à la fois de groupements oximes mais aussi de groupements benzamides à la surface des plaques d'or greffées en oxydation par ABO ou greffées par réduction puis oxydées. Toutefois, il semblerait que la présence de groupements N=O, qui pourrait correspondre à l'intermédiaire (3), semble probable particulièrement dans le cas de l'échantillon ABO redox, la présence de nitrile n'est pas non plus à exclure. En définitive, il semblerait que l'électro-oxydation de l'oxime d'une part ne soit pas totale et d'autre part conduise en partie à la formation de groupements benzamides mais sans doute aussi à la présence de groupements N=O et nitrile.

La caractérisation par XPS et IR nous a montré que les groupements oximes semblent s'oxyder en un mélange de groupement amides, mais aussi de la forme intermédiaire (3) voire peut être un peu de nitrile. Il reste aussi des groupements oximes qui ne sont pas oxydés, on peut faire l'hypothèse qu'il est possible, étant donné les épaisseurs de couche qui sont de plusieurs nanomètres, que les fonctions ne soient pas touchées électrochimiquement.

Cette partie sur la caractérisation électrochimique du 4-aminobenzamide oxime nous a montré que cette fonction s'oxyde en milieux aqueux. Il faut noter que dans certains milieux, notamment basiques, le potentiel d'oxydation est proche de 0 V/ECS. Ces paramètres sont à prendre en compte lors de la mise au point de la méthode électro-analytique au risque de dégrader la fonction.

IV. Détection

Nous allons dans cette quatrième partie, développer une méthode analytique permettant l'analyse de Ni(II) sur les électrodes greffées par 4-AB et 4-ABO en se limitant au domaine d'électro-activité défini pour ces électrodes dans le paragraphe précédent.

IV.1.Mise au point de la méthode électro-analytique

Cette étude commence par une optimisation des paramètres électrochimiques d'analyse du Ni(II) en solution sur électrode de GC. Il est connu dans la littérature que la sensibilité d'une mesure électrochimique peut dépendre de paramètres comme le pH, ou encore le potentiel de réduction [29–31]. La première partie de cette étude consiste donc à optimiser ces paramètres électrochimiques afin d'obtenir les meilleures conditions pour la détection du nickel.

IV.1.1. Optimisation du pH

Le premier paramètre étudié est l'influence du pH. Pour cela, nous avons réalisé une analyse sur électrodes de carbone vitreux nues à une concentration en Ni(II) de 10^{-4} mol.L⁻¹ dans des solutions tampon d'acétate d'ammonium à différentes valeurs de pH. L'analyse se fait par anodique stripping voltametry ASV-SW. Cette analyse repose sur deux étapes, la première est une étape d'accumulation, par la réduction des ions Ni(II) en Ni(0) à la surface de l'électrode. Cette étape est suivie par une redissolution anodique par SW, réoxydant les Ni(0) en Ni(II). Le choix de la gamme de pH est fonction des pKa de la fonction oxime et du diagramme de spéciation du Ni(II). Le pH varie entre pH 7 et 10 en sachant que le Ni(II) forme en milieu ammoniacal un complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

La figure II-23 présente les votampérogrammes ASV-SW de la détection du nickel en fonction du pH.

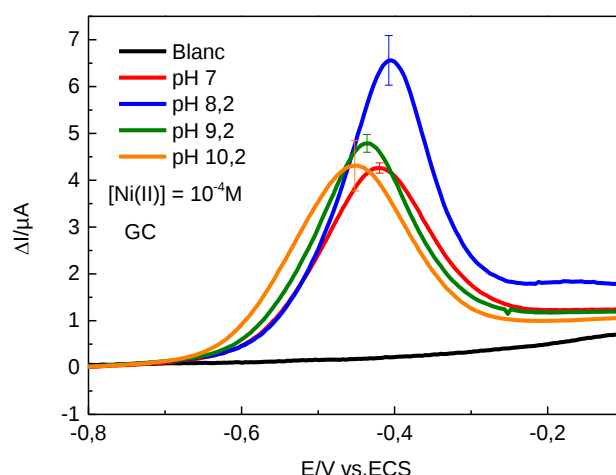


Figure II-23 : Détection de Ni(II) à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sur des électrodes de carbone vitreux, dans des solutions tampon à pH 7/8,2/9,2/10,2. Vitesse de balayage 100 mV/s (pas de potentiel de 4 mV, amplitude de 20 mV et fréquence de 25 Hz) après 10 secondes d'accumulation à -1,8 V/ECS, puis balayage entre -1,8V et -0,1V/ECS.

L'optimum des pH semble être à pH 8,2 puisque c'est pour cette valeur de pH que les intensités de pics sont les plus importantes. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à pH 7, la fonction oxime est neutre et complexe moins bien le Ni(II) que sa forme déprotonée. A pH 10,2 c'est le complexe $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$ qui, commençant à se former diminue la présence des Ni(II).

IV.1.2. Optimisation du potentiel imposé

Le second paramètre étudié est l'influence du potentiel de réduction appliqué lors de la ASV-SW. Malgré un potentiel standard du couple Ni(II)/Ni(0) à -0,5 V/ECS, il est nécessaire d'appliquer un potentiel de réduction plus cathodique que -1,2 V/ECS pour observer un signal significatif lors de la redissolution anodique. La figure II-24 présente les différents voltampérogrammes obtenus sur électrodes de carbone vitreux nues lorsque l'on fait varier le potentiel d'accumulation.

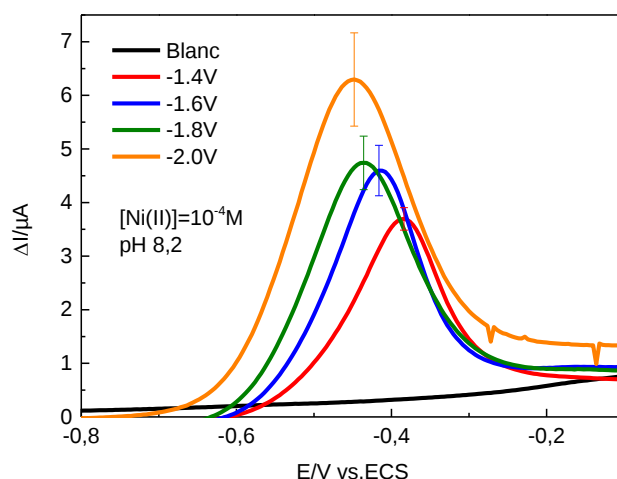


Figure II-24 : Détection de Ni(II) à 10^{-4} mol.L $^{-1}$ par des électrodes de carbone vitreux, dans une solution tampon à pH 8,2. Vitesse de balayage 100 mV/s (pas de potentiel de 4mV, amplitude de 20 mV et fréquence de 25 Hz) après 10 secondes d'accumulation à -1,4/-1,6/-1,8/-2 V/ECS.

Les pics anodiques de détection obtenus indiquent clairement que le potentiel imposé a un impact sur l'intensité des pics de détection. A un potentiel d'accumulation de -2 V/ECS, l'intensité du pic est élevée mais la dispersion des mesures est importante car le potentiel imposé est trop proche du mur de réduction de notre milieu pouvant former des microbulles gênant la détection. Nous considérons dans ce cas que l'optimum du potentiel de réduction est -1,8 V car c'est à ce potentiel que l'on obtient les valeurs de pic de détection de Ni(II) les plus intenses pour une répétabilité des mesures correctes.

IV.2. Détection du Ni(II) sur électrodes greffées par 4-ABO et 4-AB

Le protocole expérimental a été mis en place à partir de l'optimisation de paramètres de l'analyse du Ni(II) en solution. La figure II-25 schématise le protocole utilisé.

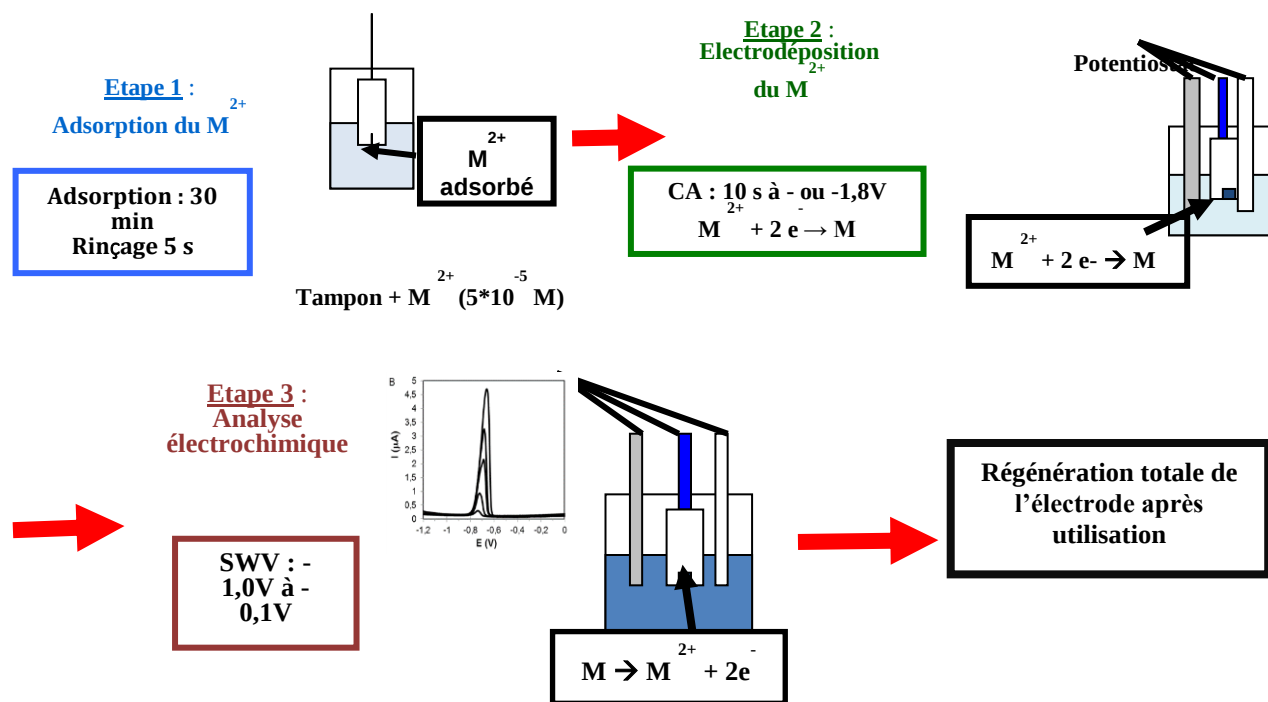


Figure II-25: Schéma du protocole d'électro-analyse du Ni(II) (avec M = Ni).

Les électrodes utilisées sont des électrodes greffées par électro-réduction de 4-ABO et 4-AB selon les conditions décrites au paragraphe II.1. Pour l'électro-analyse, le protocole se déroule en trois étapes. La première consiste en une étape d'adsorption. Les électrodes greffées sont immergées dans une solution d'acétate d'ammonium 0,05 mol.L⁻¹, à laquelle nous avons ajouté de l'ammoniac pour être à pH 8,2, contenant du Ni(II) à différentes concentrations. Les ions Ni(II) s'adsorbent à la surface des électrodes par complexation avec les fonctions benzamide oxime ou benzamide greffées. Après rinçage, la seconde étape correspond à l'électrodeposition. Les électrodes sont immergées dans une cellule contenant l'acétate d'ammonium à pH 8,2 libre de cations métalliques.

On applique un potentiel de -1,8 V/ECS, pendant 10 secondes pour réduire le Ni(II) en Ni(0). Suit une étape de redissolution anodique, par SWV (voltampérométrie à vague carrée, amplitude d'impulsion : 25 mV, pas : 4 mV, fréquence : 100 Hz, avec un potentiel entre -1 et 0,1V/ECS), le Ni(II) se réoxyde en Ni(0). C'est cette oxydation qui donne un signal de détection, le potentiel du pic est caractéristique de la réaction d'oxydation du couple Ni(II)/Ni(0) et l'intensité dépend de la concentration en polluant à la surface de l'électrode. Les électrodes,

après traitement en milieu acide, sont totalement régénérées et peuvent être réutilisées pour une nouvelle analyse.

IV.2.1. Optimisation du temps de complexation

Le temps de complexation de Ni(II) dans la solution contenant les ions Ni(II) est un facteur clé de la détection. Nous avons donc cherché à optimiser ce paramètre. La figure II-26 représente l'évolution des intensités de pic de détection en fonction du temps de complexation de Ni(II) sur GCE-ABO.

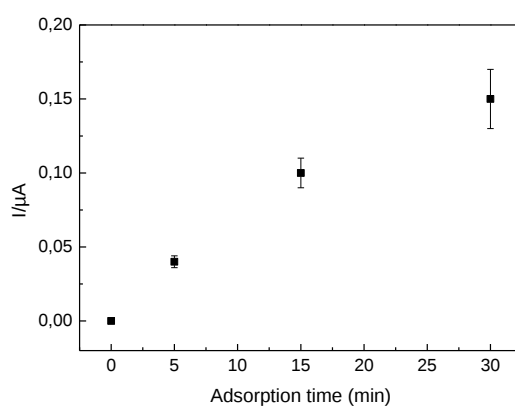


Figure II-26 : Influence des intensités de pics en fonction du temps d'accumulation à l'électrode greffée par le 4-ABO dans une solution tampon acétate d'ammonium/ammoniaque 0,1 mol.L⁻¹ pH 8,2 avec Ni(II) à 5.10⁻⁵mol.L⁻¹ avec un potentiel d'accumulation de -1,8 V/ECS pendant 10s.

Cette étude montre que l'intensité de pic devient satisfaisante pour un temps d'adsorption de 30 min. Au delà de ce temps, nous observons une légère diminution de I_{pic} , la couche greffée semblant se saturer en nickel. Des temps d'adsorption plus longs ne seraient pas compatibles avec les mesures de détection *in situ* que l'on veut développer et qui devront être réalisées rapidement.

IV.2.2. Influence de la concentration

La figure II-27 représente les voltampérogrammes Ad-SV pour les électrodes 4-ABO-GCE ou 4-AB-GCE.

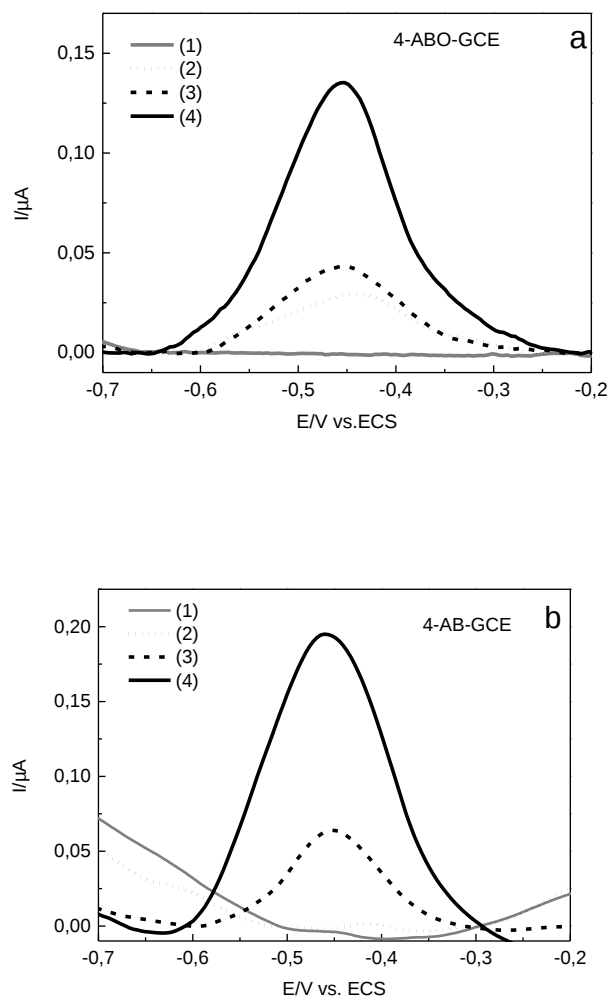


Figure II-27 : Voltampérogrammes obtenus sur différentes électrodes de carbone vitreux greffées par le 4-ABO et 4-AB dans une solution tampon acétate d'ammonium/ammoniac 0,1 mol.L $^{-1}$ pH 8,2 après une étape d'adsorption du $Ni(II)$ dans une solution de concentration de (1) 0, (2) $5 \cdot 10^{-6}$, (3) 10^{-5} , (4) $5 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ de 30 min : potentiel d'accumulation de -1,8 V/ECS pendant 10s.

Le pic anodique obtenu entre -0,6 et -0,3 V suggère qu'il y a un effet d'adsorption des ions $Ni(II)$ à la surface de l'électrode via la couche complexante greffée de la benzamide oxime

et de la benzamide. L'intensité de ces pics anodiques est comparable aux intensités trouvées dans la littérature lorsque le nickel est détecté en présence du DMG (Diméthylglyoxime) [32]. De plus, l'intensité du pic anodique de détection augmentant avec la concentration en Ni(II), cela suggère que les GCE greffées peuvent être utilisées pour la détection de Ni(II). On remarque que les électrodes greffées par la benzamide oxime présentent une meilleure sensibilité soit 59 ppb ($5 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹) que les électrodes greffées par la benzamide soit 294 ppb (10^{-5} mol.L⁻¹).

IV.3. Sélectivité de la fonction 4-ABO

Nous avons choisi d'étudier la sélectivité de la fonction benzamide oxime par rapport au plomb et au cuivre qui sont largement répandus dans les milieux naturels.

La sélectivité de la couche de 4-ABO est déterminée par analyse électrochimique dans des solutions tampon pH 8,2 contenant du Ni(II) à 10^{-5} mol.L⁻¹, ou dans une solution d'acétate d'ammonium contenant du Pb(II) à $5 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ ou du cuivre à 10^{-5} mol.L⁻¹. La sélectivité du 4-ABO est comparée à la sélectivité du 4-ABA qui est connue dans la littérature pour être un bon complexant métallique [200,203,204,210]. Les volampérogrammes SW-ASV correspondant sont présentés figure 28 (a-c).

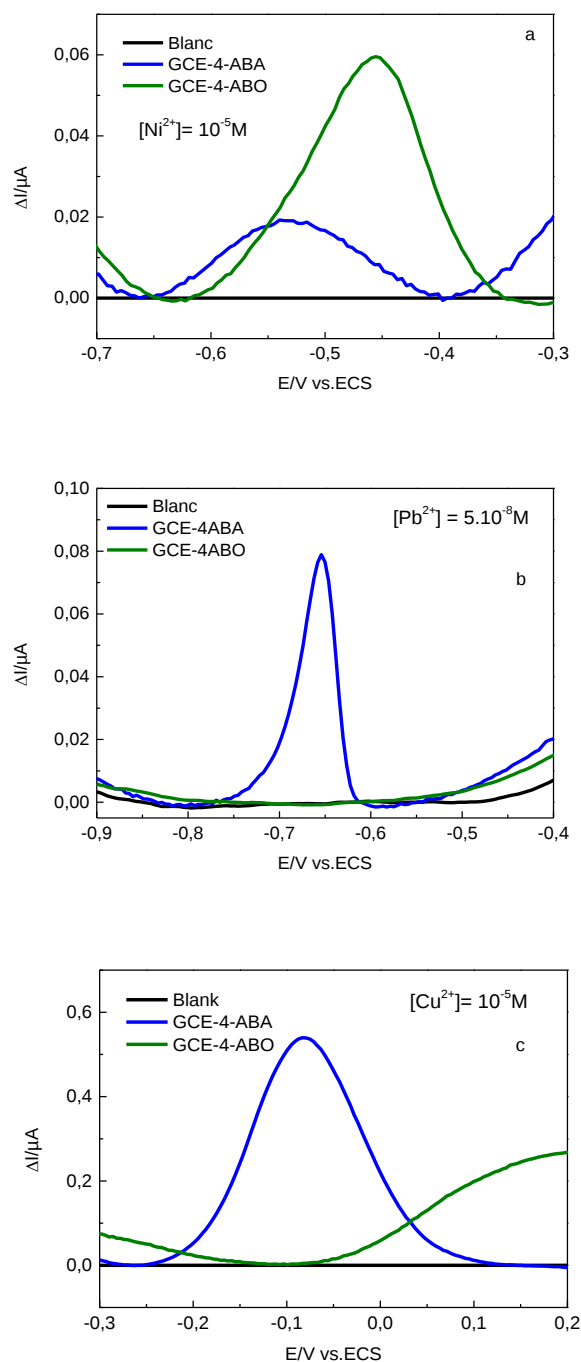


Figure II-28 : Détection de (a) Ni(II), (b) Pb(II), (c) Cu(II) par des électrodes fonctionnalisées par des fonctions benzoïque acide (en bleu) ou benzamide oxime (en vert) dans une solution d'acétate d'ammonium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ou tampon pH 8,2 vitesse de balayage 100 mV/s (pas de potentiel de 4 mV , amplitude de 20 mV et fréquence de 25 Hz).

Il apparaît clairement que la complexation des ions Ni(II) est obtenue sur les électrodes greffées par 4-ABO, elle est beaucoup moins favorable pour les électrodes greffées par le 4-ABA (concentration maximale détectée 10^{-5} mol.L⁻¹). Dans les deux cas, la détection s'effectue avec des temps d'adsorption longs (30 min) dénotant une cinétique lente. Les figures 5b et 5c montrent les résultats obtenus pour la détection des cations Pb(II) et Cu(II) sur les deux électrodes greffées par des groupements 4-ABA ou 4-ABO. Dans les deux cas aucun signal n'est détecté sur électrode 4-ABO-GC avec des temps d'adsorption très élevés (30 min) montrant ainsi la sélectivité de la fonction benzamide oxime pour les ions Ni(II) par rapport aux ions Cu(II) et Pb(II). Cette fonction est donc particulièrement prometteuse pour le développement d'un capteur sélectif du Nickel, toutefois la sensibilité reste à améliorer

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons greffé avec succès le 4-aminobenzamide et le 4-aminobenzamide oxime, sur des électrodes en carbone vitreux via réduction de sel de diazonium en milieu aqueux. Le 4-aminobenzamide oxime n'avait jamais été greffé auparavant, et le 4-aminobezamide est peu présent dans les études. Nous avons prouvé leurs greffages par différentes techniques de caractérisation, XPS, AFM et analyse électrochimique. Le 4-ABO-GCE agit comme une membrane cationique ou anionique en fonction du milieu ce qui confirme la présence des oximes tandis que le 4-AB-GCE montre un effet barrière avec les sondes électrochimiques dans tous les média.

Nous avons déterminé le domaine d'électro-activité des électrodes greffées par le 4-ABO. En effet, l'étude du comportement électrochimique de la fonction benzamide oxime, inconnue de la littérature, ne semble pas présenter de réduction en milieu protique. En oxydation, les résultats semblent démontrer que les fonctions benzamides oximes s'oxydent dans les conditions de l'étude, en un mélange de fonctions, benzamide (CONH₂) mais aussi probablement en composé NO intermédiaire tout en gardant une part non oxydée de benzamide oxime (CNONH₂).

Enfin, les GCE fonctionnalisées par le 4-AB et 4-ABO ont été utilisées pour la détection du Ni(II). Les électrodes 4-ABO-GCE semblent montrer par rapport aux polluants interférents étudiés une sélectivité pour les Ni(II).

Chapitre III : Fonctionnalisation d'amines aromatiques et aliphatiques
pour la détection du Pb(II)

I. Introduction

Les résultats du chapitre II ont montré que les électrodes greffées par 4-ABO et 4-AB bien que sélectives et permettant la détection du nickel avaient une sensibilité limitée. Ce constat nous a amenés à chercher dans la littérature des stratégies visant à améliorer la sensibilité des capteurs.

Une première stratégie consiste à travailler sur la mobilité/flexibilité des fonctions complexantes greffées à l'électrode qui est un facteur influant la sensibilité. Un ligand placé sur un bras mobile comme une chaîne carbonée a plus de latitude pour complexer un cation métallique qu'une fonction liée à un aromatique beaucoup plus contrainte stériquement. Dans le cas d'un greffage par électroréduction des diazoniums, le choix du sel est déterminant. Il a été montré que les sels d'aryl diazonium dont les groupements complexants sont liés au cycle aromatique par une chaîne carbonée aliphatique plus ou moins longue [201] (spaceur) permettent effectivement d'augmenter la sensibilité des méthodes de détection impliquant des électrodes greffées. Le greffage par électro-oxydation des amines aromatiques conduit naturellement à des couches greffées moins contraintes puisque le cycle aromatique est lié au substrat via l'amine NH qui joue alors le rôle d'espaceur [240,241].

Une seconde stratégie consiste à augmenter la concentration surfacique en fonctions complexantes. En augmentant le nombre de groupements ligands par molécules précurseurs du greffage, il est possible de complexer plus de cations métalliques dans la couche greffée, donc une plus grande quantité de micropolluants peut être piégée à la surface de l'électrode. Là aussi, le choix du sel de diazonium est donc déterminant. C'est le cas par exemple du 3,5-dicarboxyphenyl diazonium qui possède deux fonctions complexantes [201]. La voie de greffage par électro-oxydation d'amines va introduire dans la couche greffée des groupements amines qui sont connues pour leurs propriétés complexantes des cations métalliques [208] et va permettre si le choix est porté sur une amine fonctionnalisée d'augmenter la concentration en groupements complexants greffés.

Notre approche dans ce chapitre va consister à greffer des amines aliphatiques portant un groupement acide carboxylique par électro-oxydation en milieu aqueux, la présence dans les

couches greffées de groupements amines et acétates mobiles devrait améliorer la sensibilité des électrodes.

La première partie de cette étude portera sur le mécanisme de greffage en oxydation d'amines primaires contenant une fonction terminale acide carboxylique. Une optimisation des paramètres de greffage de l'électro-oxydation des amines sera ensuite effectuée. Enfin, les électrodes seront utilisées pour la détection du Pb(II). Une comparaison entre les électrodes fonctionnalisées par électro-réduction de sel de diazonium, ou par électro-oxydation d'amines aromatiques ou aliphatiques sera réalisée afin d'étudier l'influence de la structure et de la longueur de la chaîne de l'espèce greffée sur la détection.

II. Etude préliminaire : caractérisation des mécanismes de greffage

II.1. Choix des molécules étudiées

La première partie de cette étude consiste à oxyder électrochimiquement différentes molécules composées de groupements amines (NH₂) et/ou de différents groupements fonctionnels afin d'étudier le mécanisme d'oxydation. Dans le chapitre I, il est montré que le greffage covalent peut-être réalisé par oxydation électrochimique d'amine mais aussi d'alcool ou d'acide par la réaction de Kolbe. Il est donc important de déterminer si lors de l'oxydation électrochimique, le greffage se fait préférentiellement par oxydation de l'amine ou par réaction de Kolbe dans le cas des amines précurseurs qui nous intéressent.

Dans cette étude préliminaire, nous avons sélectionné des amines aromatiques, la 4-aminobenzamide oxime (4-ABO), la 4-aminobenzamide (4-AB) déjà étudiées dans le chapitre II. Pour comparaison, nous avons aussi oxydé la benzamide oxime et la benzamide, semblables aux amines 4-ABO et 4-AB sans groupement NH₂ aromatique, ainsi que la Diméthylglyoxime (DMG) et le Pyridine-2-aldoximemethiohide (P2MA) sélectionnées pour leurs similitudes structurales avec les amines 4-ABO et 4-AB.

Le tableau III-1 regroupe les structures chimiques des molécules étudiées.

Blanc	GC
Pyridine-2-AldoximeMethiodide (P2AM)	
Benzamide	
Benzamide oxime	
Dimethylglyoxime (DMG)	
4-aminobenzamide oxime (4-ABO)	
4-aminobenzamide (4-AB)	

Table III-1 : Structures chimiques des molécules étudiées en oxydation.

II.2 Comportement électrochimique en oxydation des amines et oximes

II.2.1 Protocole expérimental d'électro-oxydation des amines et oximes

L'étude que nous avons réalisée dans le chapitre II nous a permis de conclure qu'il est possible de greffer une amine aromatique en oxydation. Nous sommes partis du protocole

expérimental utilisé dans le chapitre II qui nous a conduits au greffage du 4-ABO en oxydation (Chapitre II Partie III.2). Ce protocole est appliqué à toutes les molécules sélectionnées.

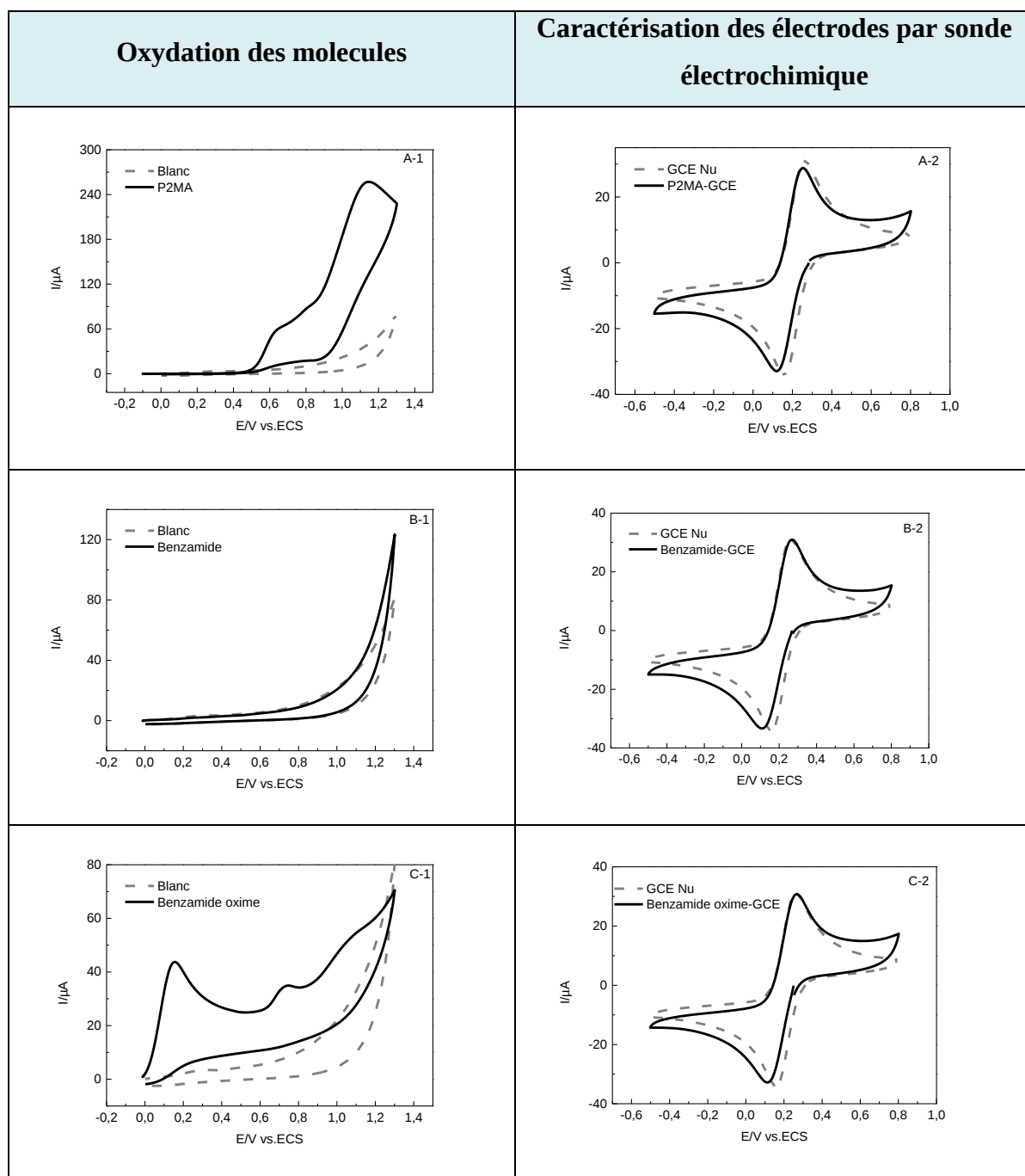
Les différents protocoles de préparation, polissage et conditionnement des électrodes sont regroupés en **annexe A et B**. L'oxydation électrochimique est réalisée en milieu aqueux NaOH 0,1 mol.L⁻¹ désaéré par un balayage de potentiel allant du potentiel libre jusqu'à 1,3V/ECS dans une solution contenant 2 mmol.L⁻¹ de la molécule étudiée durant 5 cycles.

Les électrodes sont caractérisées électrochimiquement, après rinçage dans une solution de KCl 0,1 mol.L⁻¹, en présence de la sonde électrochimique ferricyanure de potassium (K₃Fe(CN)₆³⁻) à une concentration de 2,5 mmol.L⁻¹ dans une solution de KCl 0,1 mol.L⁻¹, ajustée à pH 12 par l'ajout de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, par un balayage de potentiel compris entre -0,5 et 0,8V/ECS.

II.2.2 Electro-oxydation des amines et oximes et caractérisation électrochimique

II.2.2.1 Caractérisation électrochimique

La figure III-1 rassemble l'ensemble des voltammogrammes obtenus sur les électrodes GCE lors de leur oxydation électrochimique en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et ceux obtenus lors de la caractérisation des électrodes dans une solution de ferricyanure.



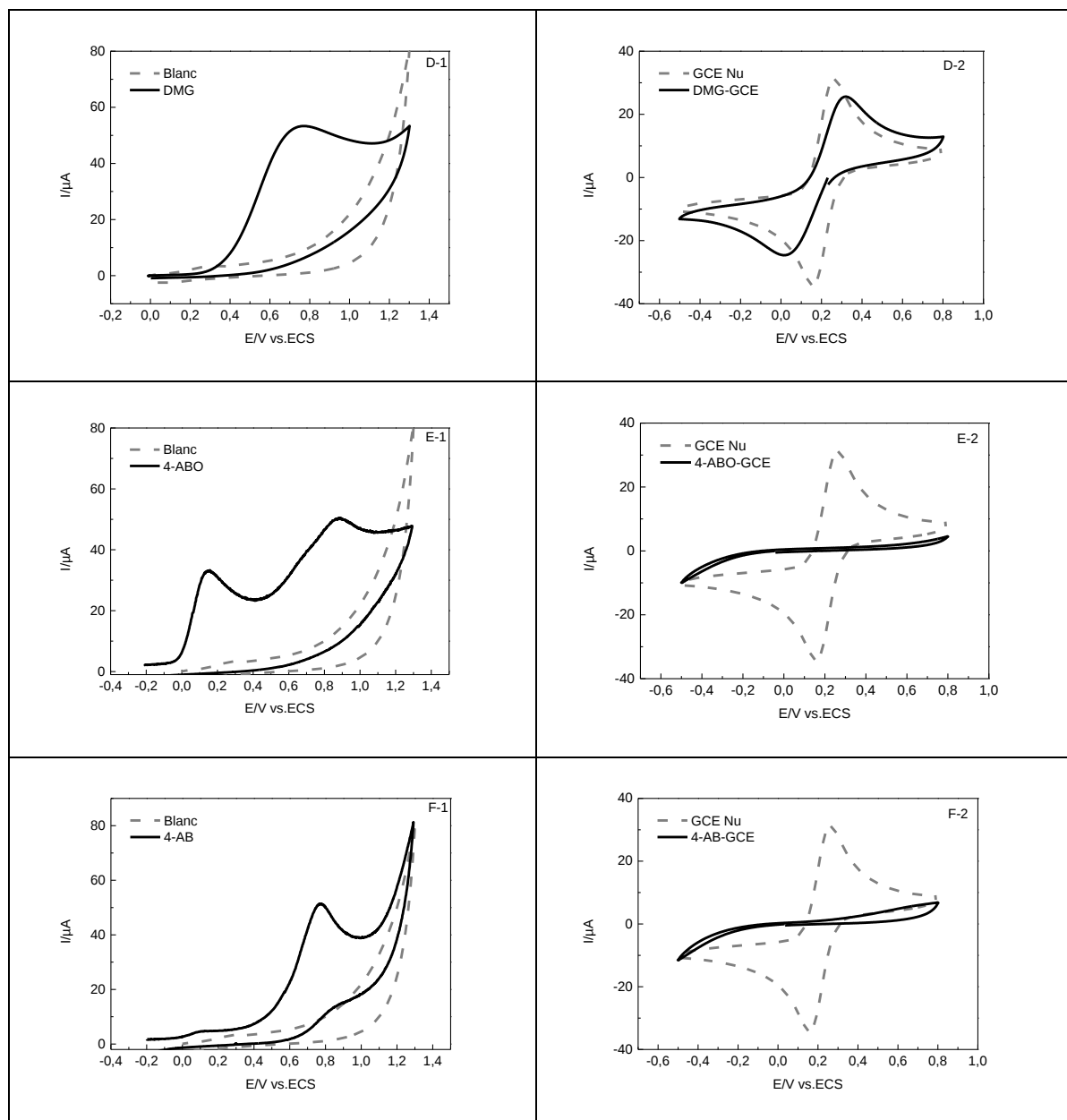


Figure III-1 : (1) Voltammogrammes sur GCE dans une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ contenant 2 mmol.L⁻¹ de (A) P2AM, (B) Benzamide, (C) Benzamide oxime, (D) DMG, (E) 4-ABO, (F) 4-AB; Vitesse de balayage des potentiels : 100 mV.s⁻¹.

(2) Voltammogrammes obtenus sur électrodes de carbone vitreux nues (pointillés) et sur électrodes de carbone vitreux oxydées par (A) P2AM, (B) Benzamide, (C) Benzamide oxime, (D) DMG, (E) 4-ABO, (F) 4-AB ; vitesse de balayage des potentiels à 100 mV.s⁻¹, dans une solution contenant KCl (10⁻¹ mol.L⁻¹) et K₃Fe(CN)₆³⁻ (2,5.10⁻³ mol.L⁻¹) pH 12.

L'examen des voltampérogrammes obtenus lors de l'électro-oxydation des différentes molécules (A-1, B-1, C-1, D-1, E-1, F-1) fait apparaître un comportement électrochimique différent pour chaque molécule. On retrouve cependant un pic commun à 0,2V/ECS dans le cas de la benzamide oxime et du 4-ABO. Ce pic, que nous avons déjà identifié dans le chapitre II, correspond à l'oxydation des NO⁻ (qui est la forme des NOH à pH 12). Le pic à 0,9 V/ECS

présent dans les voltampérogrammes du 4-AB et du 4-ABO correspond à l'oxydation des NH_2 aromatiques.

Les voltampérogrammes de la caractérisation électrochimique laisse apparaître que seules les GCE ayant subi l'électro-oxydation en présence des amines aromatiques possèdent des propriétés bloquantes. On peut en conclure que le mécanisme de greffage en oxydation se fait par électro-oxydation des amines et non par les groupements OH ou NOH dans le cas des molécules précurseurs étudiées.

Le tableau III-2 présente les différents résultats obtenus lors de cette étude.

	Oxydation de NO V/ECS	NH_2 aromatique V/ECS	Film bloquant
P2AM	-	-	Non
Benzamide	-	-	Non
Benzamide oxime	0,15	-	Non
DMG	-	-	Non
4-ABO	0,15	0,88	Oui
4-AB	-	0,77	Oui

Tableau III-2 : Détermination des pics d'oxydation et capacité à être greffée en fonction de la molécule étudié

II.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie ATR Infra-Rouge

L'étude précédente semble indiquer que, en milieux NaOH $0,1\text{mol.L}^{-1}$, ce sont les amines qui se greffent et non les groupements oximes. Afin de confirmer si le greffage se fait préférentiellement par oxydation d'amine ou par réaction de Kolbe, nous avons analysé des plaques de carbone vitreux greffées par sel de diazonium comme décrit dans le chapitre précédent, ou par oxydation d'une amine aromatique (4-ABA), et par des amines aliphatiques, acide 6-aminocaproïque (6-ACA) comprenant un COOH ou l'Hexylamine, en milieu NaOH $0,1\text{mol.L}^{-1}$ dans les mêmes conditions que décrites dans le paragraphe II.2.2.2.1..

La figure III-2 présente les spectres IR des plaques greffées par sel de diazonium de 4-ABA et le 4-ABA greffées par oxydation.

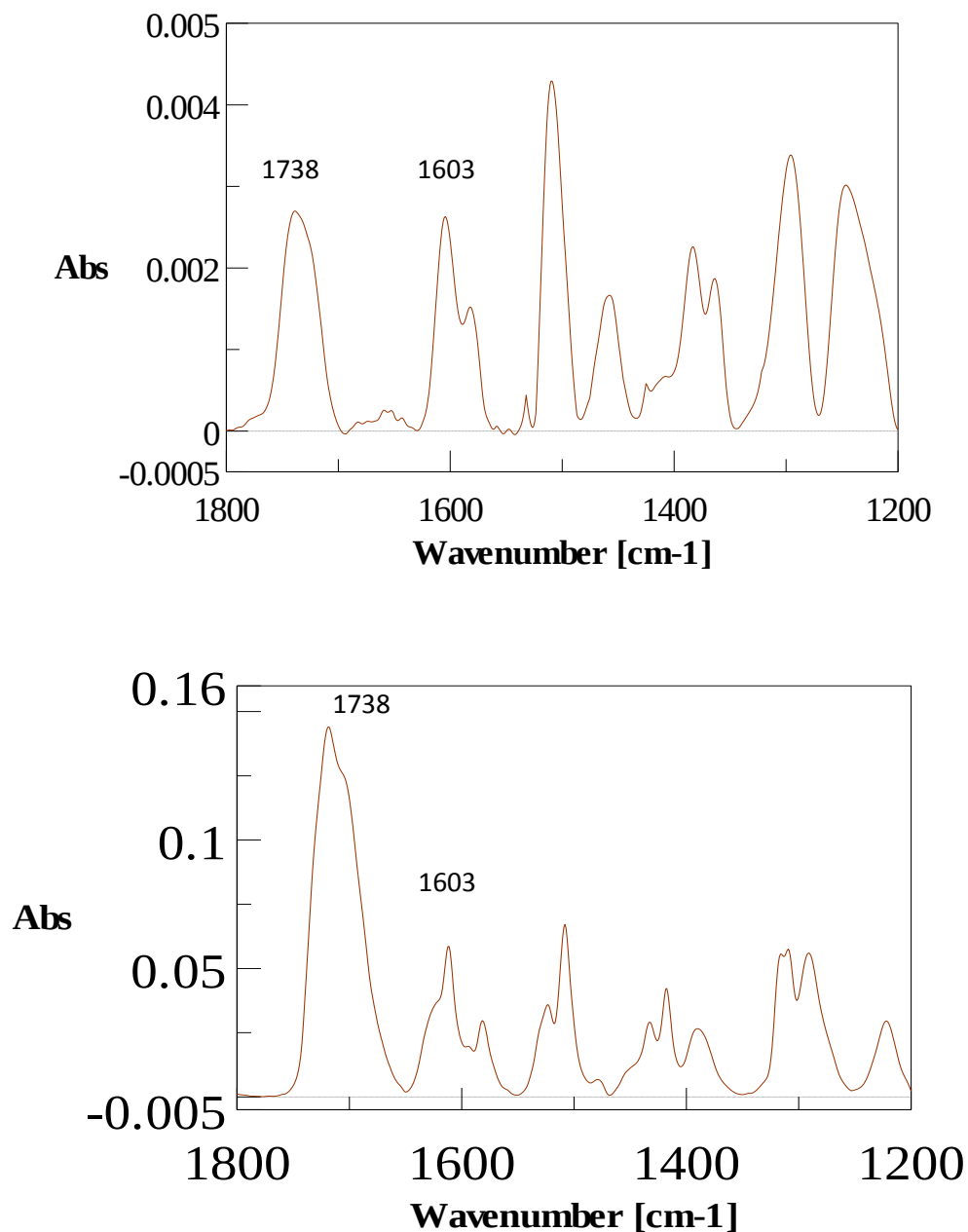


Figure III-2 : Spectres ATR IR de plaques de carbone vitreux greffées par sel de 4-ABA (en haut) et oxydation d'amine de 4-ABA (en bas).

Les résultats IR de ces plaques ci-dessus présentent un pic à 1738 cm^{-1} , dans tous les cas. Ce pic est attribué à la vibration de la liaison C=O de l'acide [223,225]. Le pic à 1603 cm^{-1} correspond à la vibration des atomes de carbone du cycle benzénique [224].

La figure III-3 montre le spectre ATR IR de la plaque greffée par l'acide 6-aminocaproïque (6-ACA) et Hexylamine.

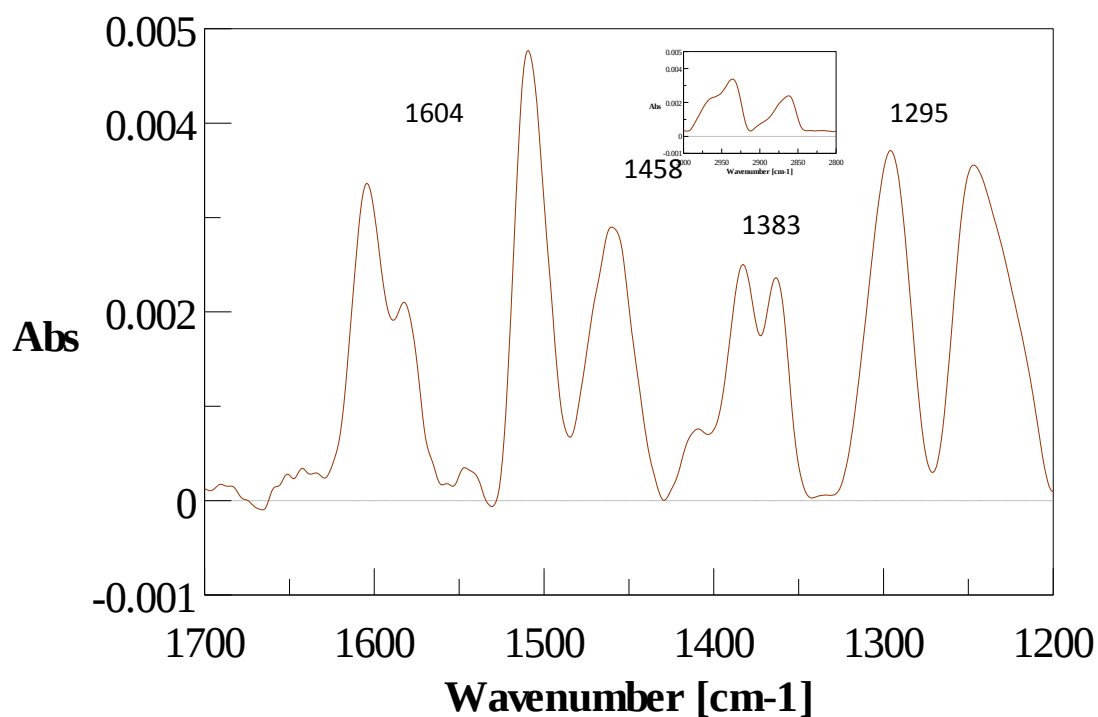
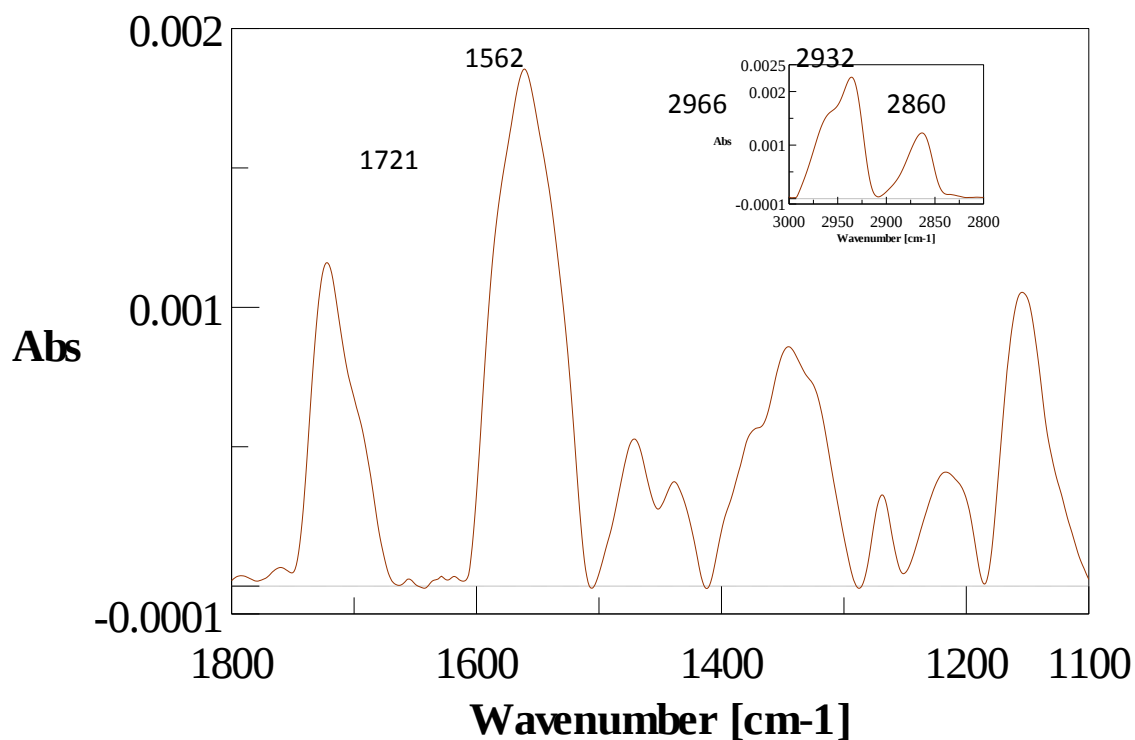


Figure III-3 : Spectres ATR IR d'une plaque de carbone vitreux greffée par oxydation de l'acide 6-aminocaproïque (en haut) et hexylamine (en bas).

Dans le cas du spectre de la plaque oxydée par l'Hexylamine, on observe des pics à 1604, 1458, 1383 et 1295 cm^{-1} qui sont attribués à la déformation de la liaison NH et à la vibration du squelette C-C. Dans le cas des électrodes oxydées par 6-ACA, cette contribution est visible par le large pic à 1562 cm^{-1} [224,225]. Les pics à 2860 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} et 2964 cm^{-1} sont attribués aux vibrations asymétriques et symétriques de l'étirement des groupes CH_3 et CH_2 venant du groupement hexyle présent pour les deux amines [221,224,225].

On retrouve en plus, dans le cas de la plaque greffée par 6-ACA uniquement, la présence d'un pic à 1721 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la liaison C=O, caractéristique des groupements COOH [223,225].

Cette étude nous a montré que, les amines aliphatiques et aromatiques se greffent par l'amine et non par la réaction de Kolbe, l'Hexylamine se greffant de la même manière que le 6-ACA.

III. Fonctionnalisation d'amines aromatiques et aliphatiques par électro-oxydation

III.1. Protocole expérimental de la fonctionnalisation

Ayant confirmé la possibilité de greffer à la fois les amines aromatiques et les amines aliphatiques par électro-oxydation, nous avons choisi d'étudier le greffage d'une amine aromatique greffée par électro-oxydation ou par électro-réduction du sel de diazonium correspondant et le greffage par électro-oxydation d'amines aliphatiques possédant des longueurs de chaînes carbonées différentes. L'objectif est d'étudier l'influence de la structure des groupements greffés, notamment la présence d'amines au sein des groupements et la flexibilité du squelette carboné porteur des groupements carboxyliques, sur la détection de cations Pb(II). Le Tableau III-3 donne la structure de l'ensemble des amines utilisées et leurs pKa.

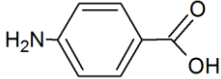
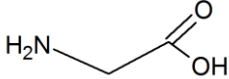
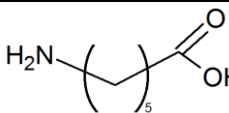
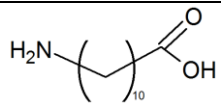
Amines	pKa (NH ₂ /COOH)	Appellation correspondante
 4-aminobenzoïque acide	4,77/2,69	4-ABA
 Glycine	9,24/2,31	Gly
 β-Alanine	10,31/4,08	Ala
 γ-Aminobutyric	10,22/4,53	But
 5-Aminovaleric acid	10,21/4,65	5-AVA
 6-Aminocaproïc acide	10,21/4,73	6-ACA
 11-Aminoundecanoïc acide	10,21/4,65	11-ADA

Tableau III-3 : Structure des amines et pKa des fonctions acido/basiques.

La fonctionnalisation par électro-réduction du sel de diazonium est réalisée par voltammétrie cyclique entre 0,4 et -0,8V/ECS pendant 5 cycles. Le sel de diazonium est synthétisé *in-situ* par ajout de l'amine 4-ABA (2 mmol.L⁻¹) et de nitrite de sodium (4 mmol.L⁻¹) dans une solution désaérée d'acide sulfurique 0,1 mol.L⁻¹. Les greffages des amines en oxydation sont réalisés par un balayage de potentiel entre 0 et 1,8V/ECS pendant 20 cycles dans une solution de soude à 0,1 mol.L⁻¹ désaérée contenant 5 mmol.L⁻¹ d'amine.

III.2 Greffage

Nous allons étudier les voltampérogrammes obtenus pour la réduction du sel de diazonium 4-ABA et pour l'oxydation des amines aromatiques et aliphatiques et présentés ci-dessous.

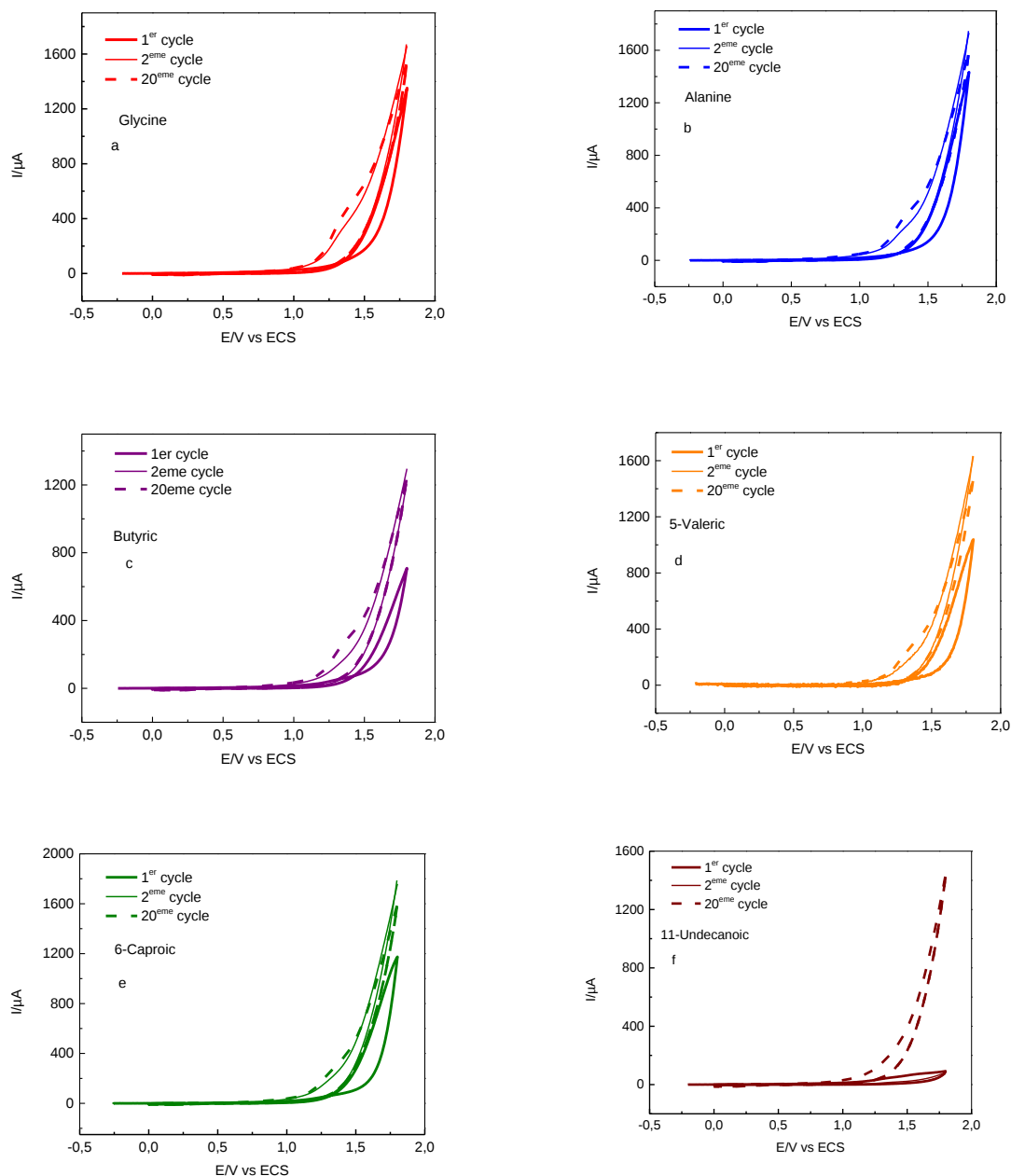


Figure III-4a : Voltampérogrammes correspondants aux greffages de, (a) glycine, (b)β-Alanine,(c)γ-Butyric,(d) acide 5-Aminovaleric, (e) acide 6-Aminocaproic,(f) acide 11-Amino-undecanoic,(dans NaOH 0,1mol.L⁻¹ à une concentration de 5 mmol.L⁻¹ en amine. Vitesse de balayage 100mV/s.

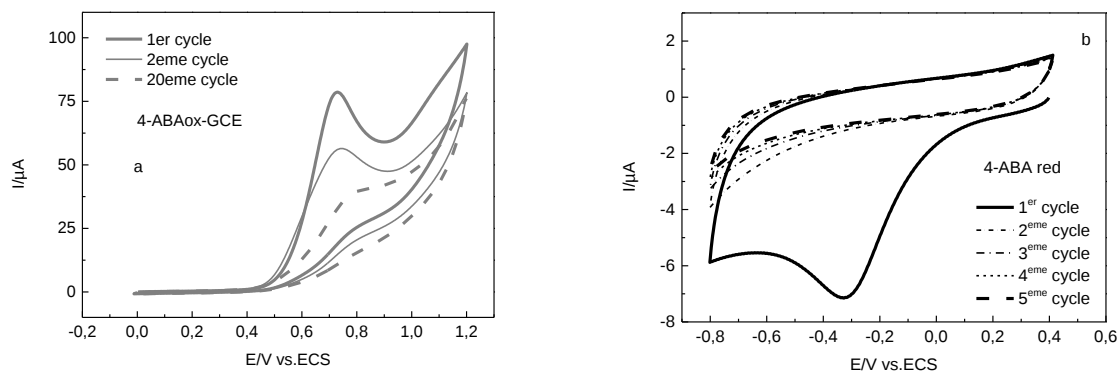


Figure III-4b : Voltampérométries correspondants aux greffages de (a)4-ABA dans NaOH 0,1mol.L⁻¹ à une concentration de 5 mmol.L⁻¹ en amine (b) 4-ABA (2 mmol.L⁻¹) et NaNO₂ (4mmol.L⁻¹) dans H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹. Vitesse de balayage 100mV/s.

Les voltampérométries de la figure III-4b a présentent l'oxydation du 4-ABA en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Le pic d'oxydation présent à 0,68 V/ECS est caractéristique de l'oxydation des amines aromatiques [165,239,245]. Cette diminution met en évidence l'électro-oxydation de l'amine aromatique. Cependant, le film n'est pas bloquant dès le second cycle mais il s'amortit progressivement quand le potentiel imposé ne dépasse pas 1,2V/ECS. La figure III-4b) expose les voltampérométries obtenus lors de la réduction du sel de diazonium de 4-ABA. On observe, lors du premier cycle, un pic de réduction à -0,32V/ECS qui est caractéristique de la réduction de ce sel de diazonium [203]. Ce pic disparaît dès le second cycle indiquant le blocage de l'électrode par la couche en croissance. La surface de l'électrode est entièrement passivée par un film organique en seulement trois cycles.

La figure III-4a a-g) présente les voltampérométries obtenus lors de l'électro-oxydation des différentes amines aliphatiques. Dans la littérature, il n'existe aucune étude reportant le pic d'oxydation des amines aliphatiques en milieu basique. Cependant la littérature reporte que l'oxydation des amines provoque un pic à 1,3V/ECS en milieu acide, dans le cas de la Dopamine [243], ou en milieu organique (Acétonitrile + NBu₄BF₄) pour la glycine et la β-alanine [258,296]. Dans notre cas, pour toutes ces amines, aucun pic d'oxydation n'est visible au premier cycle, toutefois lors des cycles suivants, le transfert électronique semble modifié et même facilité avec un mur d'oxydation de l'eau qui est moins anodique. A noter aussi la présence d'un épaulement dans le pied du mur d'oxydation qui pourrait peut-être correspondre

à l'oxydation des amines malgré une intensité élevée. Ces résultats ne permettent pas, à ce stade de l'étude, de conclure sur la réalité d'un greffage des électrodes par les amines aliphatiques.

III.3 Caractérisation des surfaces greffées

Une fois les électrodes fonctionnalisées, par réduction de sel de diazonium ou par oxydation d'amines, il est important de caractériser le greffage pour mettre en évidence la présence de la couche greffée et les propriétés du film formé. Dans cette partie, nous nous sommes attachés à caractériser l'homogénéité et les propriétés barrières de la couche par caractérisation électrochimique à l'aide d'une sonde redox et AFM, la composition des films par spectroscopie XPS et leur propriété complexante vis-à-vis de Pb(II) en étudiant la détection du plomb par ASV-SW.

III.3.1 Caractérisation électrochimique

III.3.1.1 Etude électrochimique en présence d'une sonde ferri/ferrocyanure

La figure III-5 présente les voltampérogrammes obtenus dans une solution de KCl $0,1\text{mol.L}^{-1}$ contenant $2,5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ obtenues sur les électrodes ayant subi au préalable les processus d'électro-oxydation ou d'électro-réduction décrits dans le paragraphe précédent. Nous avons choisi d'étudier les électrodes réduites par le sel de 4-ABA et électro-oxydées par le 4-ABA, la glycine et le 11-ADA. Le pH de la solution est fixé à 12. Les groupements carboxyliques, sont dans ces conditions, sous la forme carboxylate et sont susceptibles d'avoir un effet répulsif pour la sonde électrochimique négative.

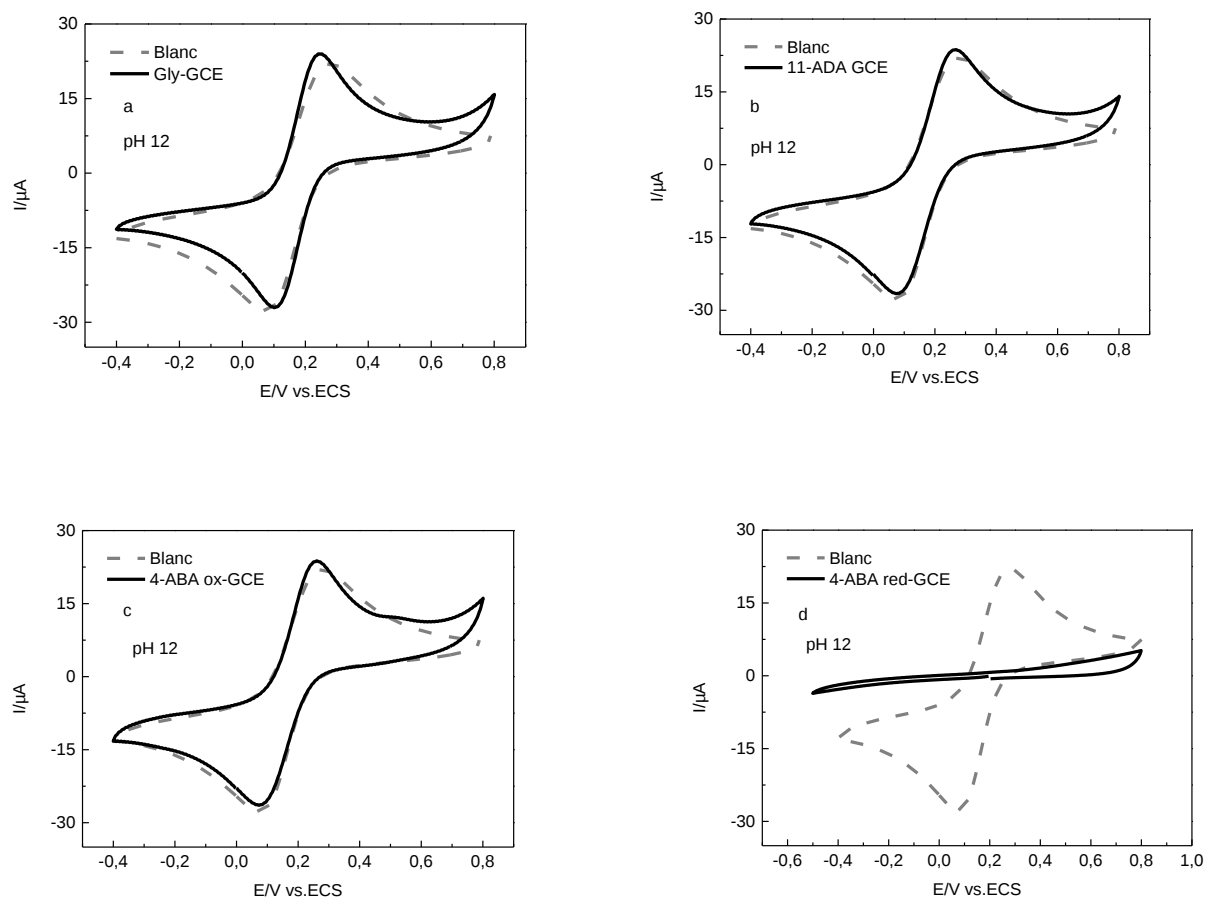


Figure III-5 : Voltampérogrammes correspondant à la caractérisation électrochimique dans une solution de KCl 0,1mol.L⁻¹ contenant 2,5 10⁻³ mol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆³⁻ à pH 12 sur une électrode greffée par oxydation d'amine, (a) glycine, (b) 11-Aminoundecanoïque, (c) 4-ABA ou par (d) 4-ABA en réduction. Vitesse de balayage 100mV/s.

La caractérisation par sonde électrochimique nous montre deux comportements totalement différents pour les électrodes greffées par sel de diazonium et par oxydation d'amine. Dans le cas des électrodes greffées par le sel de diazonium de 4-ABA de la figure III-5 d), on observe pour ces électrodes un effet bloquant caractéristique de la présence d'un film organique dense et homogène à la surface de l'électrode [203,238].

Dans le cas des électrodes fonctionnalisées par électro-oxydation des amines, le comportement en présence de la sonde électrochimique est totalement différent puisque pour l'amine aromatique comme pour les aliphatiques l'étape de greffage semble n'avoir aucun effet sur le transfert électronique, le signal de réduction et d'oxydation de la sonde restant identique à ceux obtenus pour les électrodes nues. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées.

Premièrement, les électrodes pourraient ne pas avoir été greffées, toutefois dans le cas de l'amine aromatique, cette hypothèse est contradictoire avec l'amortissement du pic d'oxydation de l'amine observé lors du greffage. Une deuxième hypothèse consiste à penser qu'il y a une couche greffée mais que celle-ci ne présente pas de propriétés barrières vis-à-vis de la sonde ferricyanure. A pH 12, les fonctions carboxyliques se trouvent sous forme carboxylates et l'amine est sous sa forme neutre. Les couches sont donc chargées négativement, on pourrait donc s'attendre à observer un effet répulsif, ce qui n'est pas le cas. Cela peut être dû à un film greffé très mince, peu dense, ou permettant de par sa structure ou sa charge, l'accès de la sonde jusqu'à la surface carbonée de l'électrode. On peut imaginer que, dans le cas d'un greffage en oxydation, la mobilité apportée par la fonction NH à la base du greffage peut avoir un effet pivot permettant la diffusion de la sonde dans la couche. Dans le cas de la glycine, les très courtes chaînes, pourraient ne pas être suffisantes pour bloquer la surface.

Le tableau III-4 schématise les différentes théories avancées concernant l'effet non bloquant des couches d'amines.

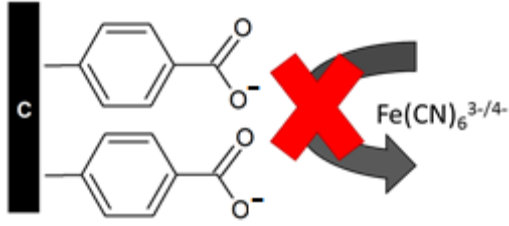
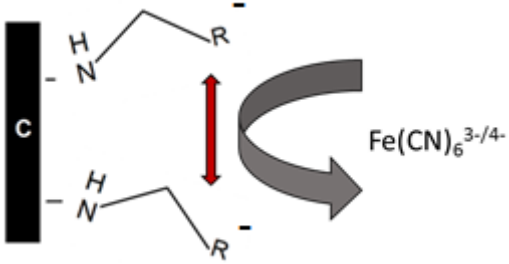
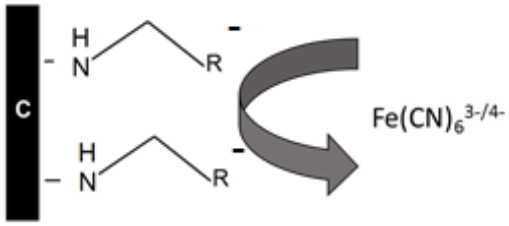
		Effet bloquant classique en présence d'un film dense ou d'une charge répulsive
Hypothèse 1		Effet pivot du groupement NH dû à la flexibilité des chaînes
Hypothèse 2		Effet longueur de chaîne : Transfert électronique possible dû à des chaînes carbonées courtes.

Tableau III-4 : Schémas des hypothèses concernant l'effet non bloquant des couches d'amines oxydées.

La caractérisation électrochimique, à l'aide d'une sonde ferri/ferro cyanure, ne nous permet pas de confirmer le greffage pour les électrodes électro-oxydées par les amines.

La fonction carboxylique que nous avons greffée est connue pour ses propriétés complexantes des cations métalliques, nous allons donc mettre à profit cette propriété pour mettre en évidence le greffage.

III.3.1.2 Par complexation du Pb(II)

L'objectif de cette caractérisation consiste à complexer Pb(II) à la surface des électrodes ayant subi le protocole de greffage en oxydation ou en réduction. Le protocole est le même que celui appliqué à la détection (Chapitre II, paragraphe IV.2), après une étape de complexation de 5 minutes dans une solution d'acétate d'ammonium à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant du Pb(II) à une concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les électrodes sont rincées puis immergées dans la cellule d'analyse contenant de l'acétate d'ammonium libre de cations métalliques. Puis après l'application d'un potentiel de $-1,4 \text{ V/ECS}$ pendant 5 secondes par chronoampérométrie pour réduire Pb(II) en Pb(0), on applique une SWV pour réoxyder Pb(0) en Pb(II). La figure III-6 présente les voltampérogrammes obtenus en square wave réalisés sur les différentes électrodes greffées.

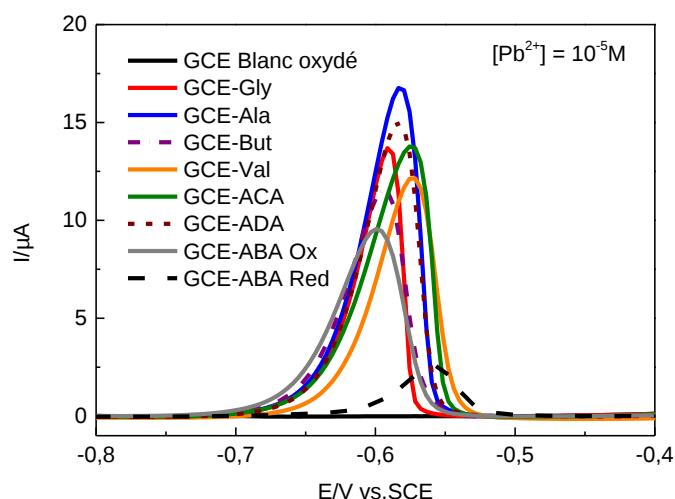


Figure III-6 : Voltampérogrammes SW-ASV, sur GCE greffées par réduction du diazonium 4-ABA ou par électro-oxydation de différentes amines, après une étape de complexation de 5 min dans une solution contenant Pb(II) à une concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{dép}} = -1,4 \text{ V}$; $t_{\text{dép}} = 5 \text{ s}$; SW : Fréq 25 Hz, $\Delta V = 4 \text{ mV.s}^{-1}$ Milieu acétate d'ammonium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Rappelons que la solution lors de l'analyse électrochimique est exempte de Pb(II), l'examen des voltampérogrammes montre donc que toutes les électrodes complexent Pb(II). Cette complexation prouve la présence de fonctions carboxylates à la surface des électrodes et met donc en évidence clairement la présence d'une couche greffée à la surface de toutes électrodes ayant été soumises au protocole de greffage. L'intensité des pics est beaucoup plus

importante lorsque le greffage a été réalisé par électro-oxydation d'amines ce qui indique une concentration surfacique en groupement carboxylate à la surface des électrodes élevée. On en déduit que l'épaisseur des films greffés par oxydation est importante.

Si on corrèle ces résultats à ceux de la caractérisation électrochimique par la sonde ferri/ferrocyanure, on arrive à renforcer l'hypothèse que les couches greffées par électro-oxydation d'amines semblent conduire à des films épais, non bloquants, la flexibilité des chaînes permettant de laisser l'accès à Pb(II) et au ferricyanure dans toute la couche greffée.

III.3.1.3 Caractérisation par ellipsométrie

Afin de vérifier l'évidence du greffage, nous avons complété les analyses par une caractérisation des couches greffées carbone par ellipsométrie, les épaisseurs trouvées ont été reportées dans le tableau III-5 :

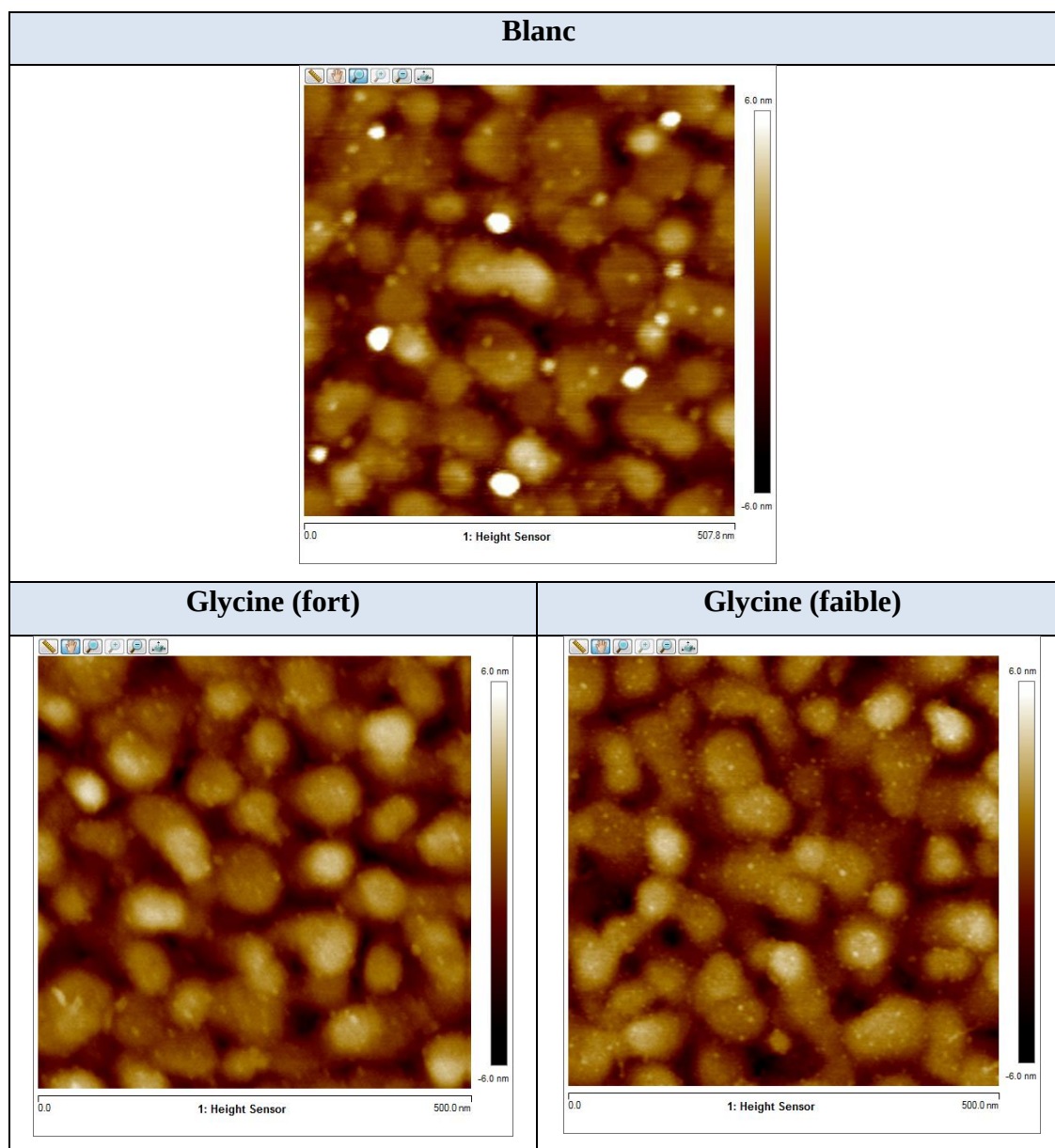
	GCE (en nm)
4-ABA red	$7,57 \pm 0,35$
4-ABA Ox	$5,50 \pm 0,05$
Glycine	$3,10 \pm 0,45$
11-ADA	$33,9 \pm 2,61$

Tableau III-5 : Valeurs des épaisseurs des couches greffées.

Cette caractérisation par ellipsométrie apporte la preuve que l'épaisseur de la couche dépend bien de la longueur de la chaîne.

III.3.2. Caractérisation par AFM

Afin de caractériser la topologie des surfaces greffées des plaques d'or, fonctionnalisées par électro-oxydation des amines aliphatiques, glycine, acide 6-aminocaproïque et l'acide 11-amino-undécanoïque ainsi que par l'amine aromatique de l'acide 4-aminobenzoïque et par électroréduction du sel de diazonium correspondant ont été analysées par AFM. La figure III-8 montre les images AFM réalisées en mode « Taping avancé ».



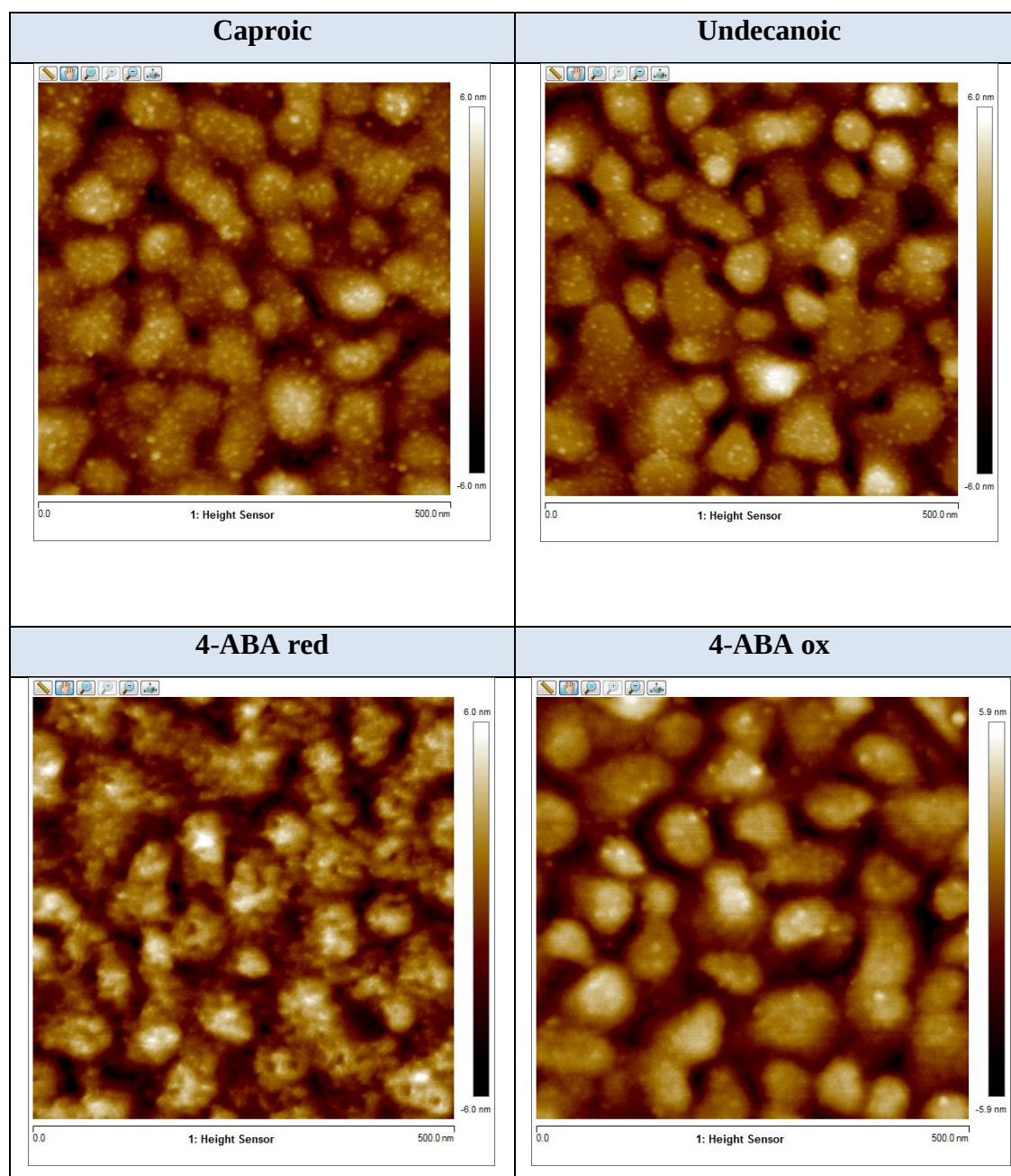


Figure III-7 : Image AFM obtenue sur plaques d'or nues, greffées par les amines aliphatiques (gly, 6-ACA, 11-ADA) ou aromatique (4-ABO ox) ainsi que par sels de diazonium (4-ABA red).

Dans le cas du blanc, on retrouve des sphères lisses caractéristiques des grains d'or en surface du substrat.

Dans le cas de l'échantillon greffé par réduction du sel de diazonium, 4-ABA red, l'image est caractéristique de la couverture de la surface par un film compact multicouche [182,239,297]. Dans le cas du greffage de la plaque greffée par oxydation de l'amine aromatique (4-ABA-ox), le greffage est moins important mais la présence sur l'or "d'objets" d'une dizaine de nm confirme la présence d'un film en surface de l'électrode.

Pour les amines aliphatiques, nous avons, dans un premier temps, réalisé des mesures avec une force de pointe (peak force setpoint) que nous avons utilisées pour les aromatiques (0,150nN). Dans ces conditions, l'image obtenue ressemble au blanc (Glycine fort). Puis, nous avons diminué la force appliquée (0,025nN), nous observons dans ces conditions l'apparition "d'objets" d'une dizaine de nm à la surface de l'or apportant la preuve du greffage (Image Glycine faible). Cette constatation montre que, dans le cas d'une force de pointe élevée, il existe un effet « champs de blé ». Les amines aliphatiques possèdent une structure beaucoup plus flexible que les amines aromatiques. Lorsque la force de pointe est élevée, l'amine aliphatique se plie et lorsque la force diminue, l'amine se redresse.

Dans le cas des amines aliphatiques 6-ACA et 11-ADA, on observe aussi ce phénomène. Lorsque la force est faible, on observe les objets caractéristiques d'une surface greffée. On remarque que les surfaces sont recouvertes par des particules plus grandes, environ 15nm, et en plus grandes quantités pour les 6-ACA alors qu'elles sont de 10 nm pour le 11-ADA et de 8 nm pour la glycine.

La caractérisation par AFM apporte elle aussi la preuve du greffage des électrodes mais aussi la preuve de la flexibilité des molécules aliphatiques liées à la surface. On peut s'étonner de la différence importante qui existe entre les images AFM obtenues pour la surface greffée par réduction du diazonium et celles correspondant à l'oxydation des amines aliphatiques. Il faut toutefois préciser qu'il est possible sur or, lors du processus d'oxydation de l'amine, étant donné les potentiels élevés qui sont appliqués, d'avoir un processus d'oxydation de l'or concurrent du greffage et donc la couche greffée sur or n'est peut-être pas totalement représentative de celles obtenues sur carbone.

Les résultats mettent en évidence la formation d'un film greffé à la surface des électrodes de carbone vitreux. Les épaisseurs obtenues montrent que ces films correspondent à des multicouches. Dans le cas du greffage du 4-ABA, les épaisseurs des films greffés par électro-oxydation d'amine ou par électro-réduction de diazonium sont du même ordre de grandeur. Enfin pour le greffage des amines aliphatiques, l'épaisseur des films greffés semble corrélée à la longueur des chaînes.

III.3.3 Caractérisation par XPS

La caractérisation du greffage est réalisée par XPS. La figure III-8 montre la bande d'énergie O1s pour les plaques greffées par le 4-ABA, la glycine, le 6-ACA, et le 11-ADA, greffées en oxydation.

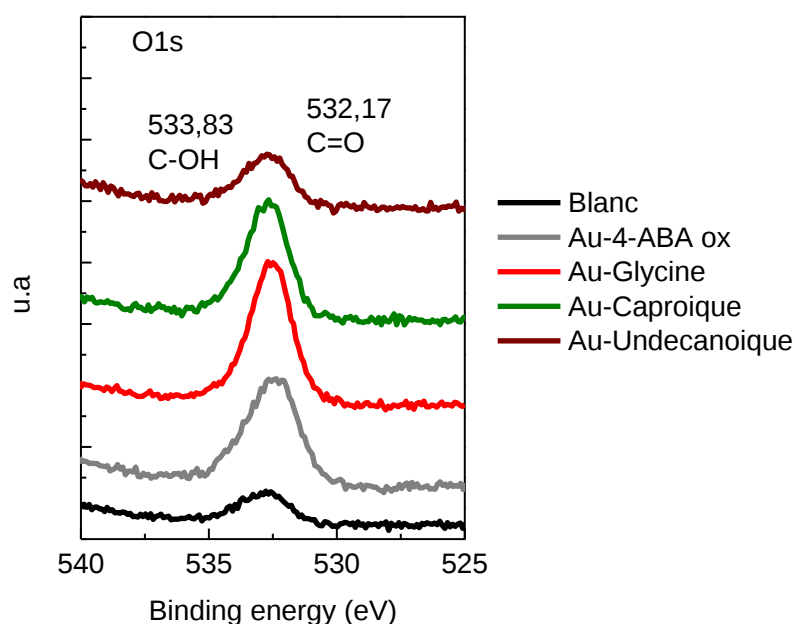


Figure III-8 : Spectre XPS de Au nu, Au-4-ABAox, Au-Glycine, Au-Caproïque, Au-Undecanoïque, niveau d'énergie de O1s

	Blanc	Glycine	Caproïque	Undecanoïque	4-ABA ox
C=O %	6	15,8	13,1	6,5	10,5
C-OH %		1,9	2,0	1,6	4,6

Tableau III-6 : Valeurs en pourcentages (atomiques) d'oxygène sur les plaques d'or greffées.

L'ensemble des spectres de la bande O1s montre une différence avec le blanc. Les pourcentages atomiques mettent en évidence une présence plus importante d'oxygène dans le cas des électrodes greffées, provenant des liaisons C=O et C-OH à 532,17 et 533,83 eV des

fonctions carboxyliques. L'évolution de la concentration en oxygène dans la couche semble suivre logiquement celle attendue avec un pourcentage atomique pour O d'autant plus élevé que la chaîne carbonée est courte.

Les spectres de la bande N1s (non présentées ici) montrent très peu d'azote pour tous les greffages en oxydation. Le pourcentage atomique de l'azote est aux alentours de 1% avec un pic à 399,07 eV correspondant à la liaison Au-NH-C. Toutefois, l'azote est toujours difficile à analyser par XPS pour des échantillons dont les couches sont très fines et lorsque le pourcentage atomique reste faible. Or, comme nous l'avons vu en AFM, les films obtenus sur or semblent très fins.

IV. Détection du Pb(II) par les électrodes électro-oxydées par des amines

IV.1 Influence du nombre de carbone et de la structure carbonée

Dans le paragraphe précédent, nous avons caractérisé les électrodes en mettant en évidence la complexation de Pb(II). Il a été ainsi prouvé que les électrodes étaient greffées par des groupements carboxylates. Nous allons maintenant nous intéresser aux potentialités des électrodes greffées pour des applications analytiques. Sur la base des mêmes expériences de détection de Pb(II) à 10^{-5} mol.L⁻¹, nous allons maintenant chercher à corréler la structure des films greffés avec les performances en détection des électrodes fonctionnalisées.

La figure III-9 et le tableau III-7 présentent respectivement les valeurs des intensités de pics des différentes électrodes lors de la détection du Pb(II) à une concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹.

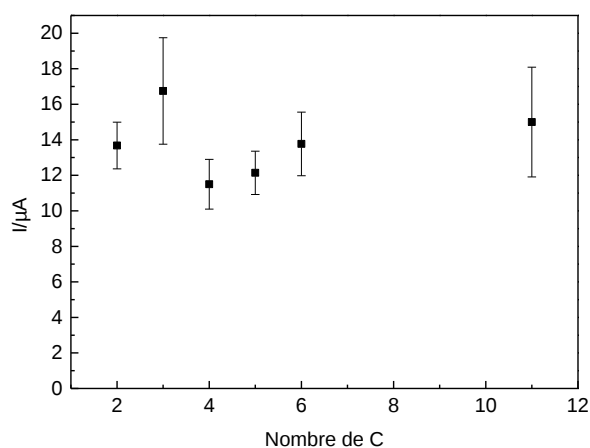


Figure III-9 : Intensité des pics de détection de Pb(II) à une concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹ adsorbé 5 min dans une solution de CH₃COONH₄ 0,05 mol.L⁻¹.

	Gly (2C)	Ala (3C)	But (4C)	Val (5C)	6-ACA (6C)	11-ADA (11C)	4-ABA ox	4-ABA red
I (μA)	13,68	16,75	11,50	12,14	13,77	15,00	9,50	2,56
Ecart (μA)	1,31	3,00	1,40	1,22	1,79	3,69	0,53	0,15

Tableau III-7 : Valeurs des intensités des pics de détection du Pb(II) à une concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹ adsorbé 5 min dans une solution de CH₃COONH₄ 0,05 mol.L⁻¹.

Dans le cas des électrodes greffées par les amines aromatiques, soit par réduction du diazonium 4-ABA soit par oxydation de l'amine 4-ABA, on remarque que les électrodes greffées en oxydation ont des intensités de pic quasiment 4 fois plus élevées que les électrodes

greffées par réduction du sel de diazonium. Cette différence peut être attribuée à la présence des groupements amines NH pour les électrodes greffées en oxydation. Ceux-ci renforcent les propriétés de complexation de l'électrode greffée, en augmentant, à la fois la mobilité des groupements carboxylates [201,208] et en augmentant les groupements complexant au sein du film puisque l'amine peut, à l'aide de son doublet libre, participer à la complexation des cations métalliques [298,299].

Lorsque l'on compare les électrodes greffées par les amines aromatiques et les amines aliphatiques, on remarque que les valeurs des intensités du pic de redissolution anodique de Pb(II) pour les amines aliphatiques sont nettement plus importantes. Cela peut être attribué à l'encombrement stérique. Dans le cas des amines aromatiques, 4-ABA red ou 4-ABA ox, les groupements phényles porteurs des fonctions carboxylates dans la couche greffée sont plus encombrants que les chaînes carbonées aliphatiques, on peut supposer que l'accessibilité aux groupements complexants est donc plus difficile au sein des couches greffées aromatiques. Cette différence peut aussi être attribuée en partie, à une plus grande mobilité des groupements carboxylates dans le cas des couches aliphatiques.

On s'intéresse ensuite à l'influence de la taille du squelette carboné des aliphatiques. Les greffages par les amines possédant des chaînes carbonées courtes (glycine et alanine) présentent les pics de détection les plus intenses et semblent donc complexer plus de cations Pb(II) au sein de la couche greffée. On peut avancer comme hypothèse que des chaînes plus longues peuvent se replier, s'enrouler sur elles-mêmes rendant ainsi plus difficile l'accès des polluants aux fonctions carboxylates complexantes. Cependant, dans le cas des amines à plus longues chaînes, l'undécanoïque, les propriétés complexantes restent élevées, cette performance analytique pourrait être liée au piégeage du polluant dans les enchevêtrements provoqués par l'enroulement des longues chaînes sur elles-mêmes, bien que cette hypothèse reste peu probable. La figure III-10 schématise les propriétés complexantes des groupements greffés vis-à-vis des cations Pb(II) en fonction de leurs structures.

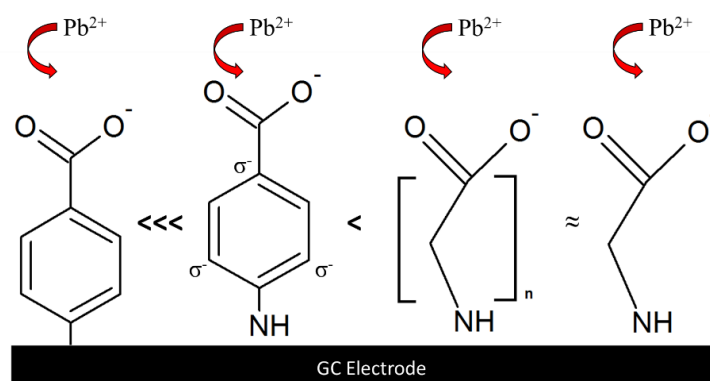


Figure III-10 : Schématisation des propriétés complexantes des groupements greffés en fonction de leurs structures

IV.2 Optimisation des greffages

L'étude qui suit se focalise sur l'optimisation du greffage en oxydation pour les amines de 4-ABA, Gly et 11-ADA. Nous avons choisi d'étudier ces trois amines car elles sont représentatives de l'étude puisque le 4-ABA est la seule amine aromatique. Parmi les aliphatiques la Gly et la 11-ADA possèdent respectivement la plus petite et la plus grande chaîne carbonée. L'objectif est d'optimiser les paramètres du greffage par électro-oxydation des différentes amines afin d'augmenter la sensibilité des capteurs. Nous avons donc fait varier différents paramètres comme la technique électrochimique utilisée pour l'oxydation : voltammétrie cyclique ou chrono-ampérométrie. L'influence du potentiel appliqué et le nombre de cycles réalisés en voltammétrie ont aussi été étudiés.

Tous les greffages sont réalisés dans une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, en présence d'une concentration en amine (aromatique ou aliphatique) de 5 mmol.L⁻¹.

Les performances analytiques des électrodes greffées 4-ABA ox, Gly et 11-ADA pour la détection du Pb(II) ont ensuite été déterminées et comparées à celles obtenues avec les électrodes greffées par électro-réduction du diazonium 4-ABA.

IV.2.1 Optimisation du greffage de 11-ADA

La première amine étudiée est le 11-ADA. Les paramètres électrochimiques, comme l'influence de la technique de greffage, seront fixés sur le 11-ADA avant d'être transposés aux autres amines.

IV.2.1.1 Influence de la technique électrochimique d'électro-oxydation des amines

Nous avons greffé le 11-ADA par balayage de potentiel par voltammétrie cyclique entre 0 et 1,5 V/ECS pendant 10 cycles et par application d'un potentiel par chrono-ampérométrie à 1,5V/ECS pendant 5 min dans une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ contenant 5 mmol.L⁻¹ de 11-ADA. Les électrodes greffées sont rincées puis immergées dans une solution d'acétate d'ammonium 0,05 mol.L⁻¹ contenant Pb(II) à une concentration de 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Les électrodes sont par la suite utilisées pour la détection selon le protocole déjà évoqué dans la partie III.3.1.2. La figure III-11 présente les voltampérogrammes SW-ASV réalisés sur les électrodes greffées par le 11-ADA selon les deux modes de greffage.

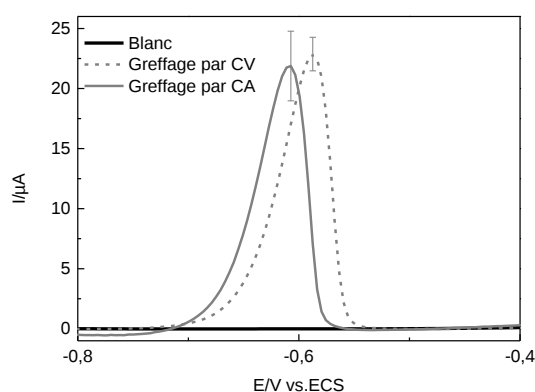


Figure III-11 : Voltampérogrammes SW-ASV, sur GCE greffée par Undécanoïque en CA (5 min à 1,5 V/ECS) ou en CV (10 cycles entre 0V et 1,5V/ECS) après une étape complexation du Pb(II) à 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Edép = -1,4V, tdép = 5s ; Fréq = 25Hz ; Δ4mV.s⁻¹- Milieu acétate d'ammonium (0,05 mol.L⁻¹).

Les voltampérogrammes montrent que les deux types de fonctionnalisation permettent d'obtenir des intensités de pics de détection du même ordre de grandeur. Les électrodes greffées par CV toutefois semblent être plus répétables. C'est pourquoi par la suite, nous avons choisi de greffer les amines en oxydation par CV dans la suite de l'étude.

IV.2.1.2 Influence du nombre de cycles

L'épaisseur du film organique a une influence sur le nombre de fonctions complexantes présentes à la surface de l'électrode. Dans le cas des sels de diazonium, cette épaisseur peut

varier en fonction du nombre de cycles réalisé pendant la fonctionnalisation comme le rapportent les travaux de Haccoun [297]. On peut supposer que le même comportement peut avoir lieu pour les électrodes greffées par oxydation d'amine. La figure III-12 présente le pic de redissolution anodique du plomb et l'évolution des intensités de pics de détection du Pb(II) en fonction du nombre de cycles de greffage imposés.

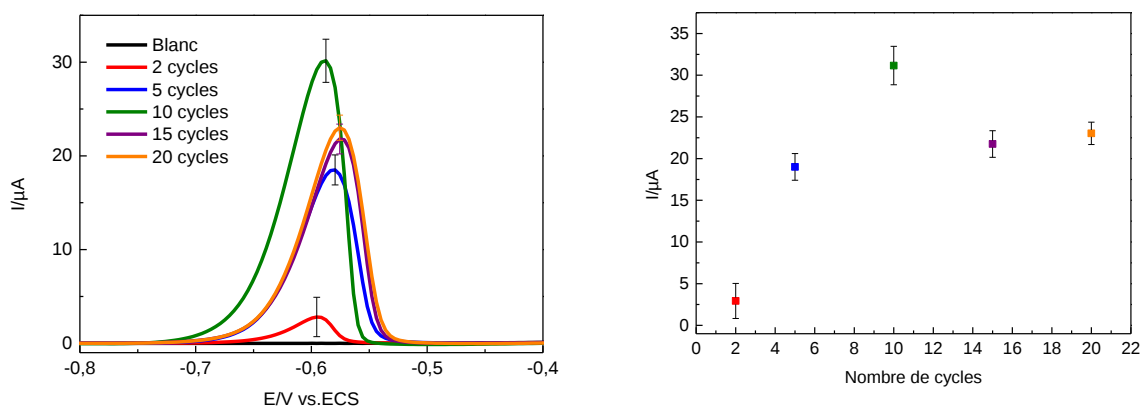


Figure III-12 : Voltampérogrammes SW-ASV, sur GCE greffée par Undécanoïc CV CV (2/5/10/45/20 cycles entre 0 et 1,35V/ECS) après une étape complexation du Pb(II) à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Edép = -1,4V, t dép = 5s ; Fréq = 25Hz ; $\Delta 4 \text{ mV.s}^{-1}$ Milieu acétate d'ammonium ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$).

Cette étude montre qu'il existe un optimum pour un greffage de 10 cycles. On peut supposer que pour un nombre de cycles inférieurs, la surface de l'électrode n'est pas entièrement recouverte. Pour les greffages allant au-delà de 10 cycles, il est possible que la couche formée soit trop épaisse formant un enchevêtrement et bloquant l'accès aux fonctions carboxyliques diminuant la capacité à complexer Pb(II).

Nous avons déterminé à partir des résultats obtenus pour les 11-ADA, un protocole de greffage des amines, en milieu NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons donc choisi pour la suite de greffer les amines par CV par un balayage de potentiel de 10 cycles.

Par la suite, nous avons optimisé le potentiel de greffage pour chaque amine.

IV.2.2. Influence du potentiel de greffage

Dans cette partie, le potentiel de fin de balayage anodique sera optimisé pour chacune des amines.

IV.2.2.1. Pour le 11-ADA

Pour les sels de diazonium, l'épaisseur des couches greffées peut aussi être influencée par la variation du potentiel de réduction comme le montre les travaux de Bélanger [238] ou de Haccoun [297]. C'est aussi le cas pour le greffage en oxydation d'amines qu'elles soient aromatiques [238] ou aliphatiques [259]. Les électrodes ont donc été greffées par CV en faisant varier le potentiel anodique de fin de balayage. La figure III-13 présente les pics de redissolution anodique du plomb montrant l'évolution des intensités en fonction du potentiel de greffage des électrodes par le 11-ADA.

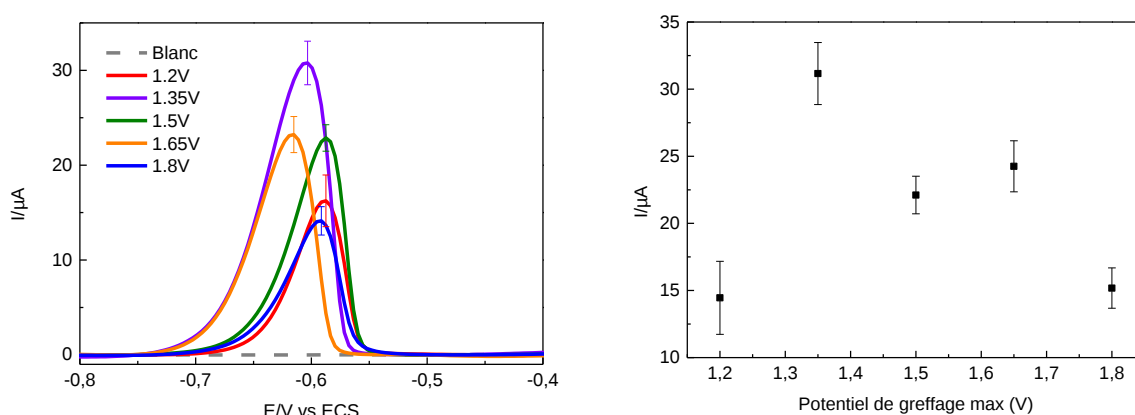


Figure III-13 : Voltampérogrammes SW-ASV, sur GCE greffée par Undécanoïque en CV (10 cycles entre 0V et 1,2/1,35/1,5/1,65/1,8V/ECS) après une étape complexation du Pb(II) à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. $E_{\text{dép}} = -1,4 \text{ V}$, $t_{\text{dép}} = 5 \text{ s}$; Fréq = 25 Hz ; $\Delta 4 \text{ mV.s}^{-1}$ - Milieu acétate d'ammonium ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$).

Cette étude montre un optimum pour les électrodes greffées par un balayage de potentiel allant jusqu'à 1,35V/ECS. On peut supposer que les électrodes greffées par des potentiels inférieurs à 1,35V/ECS, se trouvent en dessous du potentiel d'oxydation de l'amine, ce qui limite son greffage. Le greffage de la surface est alors sans doute partiel ce qui implique une présence moins importante de groupements complexants par rapport au greffage optimal. Pour les potentiels supérieurs à 1,35V/ECS, on peut supposer que l'épaisseur de la couche peut limiter l'accès des cations Pb(II) d'où des intensités du pic de détection plus faibles.

IV.2.2 Pour la glycine

La figure III-14 présente les voltampérogrammes SW-ASV montrant l'évolution des intensités des pics de détection du Pb(II) en fonction de potentiel de greffage des électrodes lors de l'oxydation de la glycine.

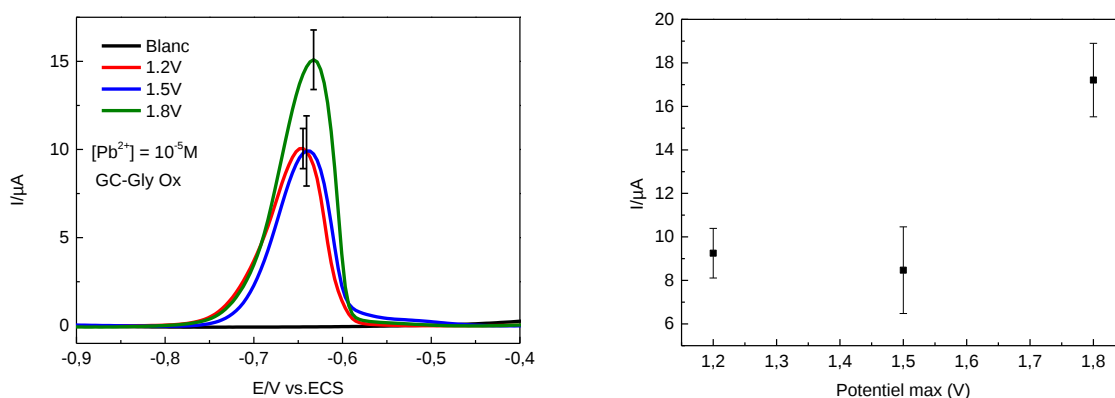


Figure III-14 : Voltampérogrammes SW-ASV, sur GCE greffée par Gly en CV (10 cycles entre 0V et 1,2/1,5/1,8V/ECS) après une étape complexation du Pb(II) à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de 5min dans $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Edép = -1,4V, tdép = 5s ; Fréq = 25Hz ; $\Delta 4 \text{ mV.s}^{-1}$. Milieu acétate d'ammonium ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$).

Nous observons un comportement différent de celui constaté pour les électrodes greffées par 11-ADA. Plus le potentiel de greffage est important, plus les intensités des pics de détection sont importantes. Cette augmentation des intensités de pic peut s'expliquer par un potentiel d'oxydation des groupements amines de la glycine plus élevé que celui du 11-ADA. Le greffage se fait donc à un potentiel plus anodique. Il n'est toutefois pas possible de réaliser de greffage à un potentiel plus anodique que 1,8V/ECS à cause du mur d'oxydation du milieu.

IV.2.3 Pour le 4-ABA ox

À la différence des amines aliphatiques, l'oxydation de l'amine aromatique de 4-ABA permet d'observer un pic d'oxydation à un potentiel de 0,75V/ECS. L'optimisation du potentiel d'oxydation se fait donc autour de ce potentiel en appliquant des potentiels de greffages avant, sur et après le pic d'oxydation respectivement à 0,4V/ECS, 0,75V/ECS et 1,2V/ECS. La figure III-15 présente le voltampérogramme obtenu lors de l'oxydation de l'amine et les

voltampérogrammes SW-ASV montrant l'évolution des intensités des pics de détection du Pb(II) en fonction du potentiel anodique de fin de cycle appliqué lors du greffage des électrodes par le 4-ABA.

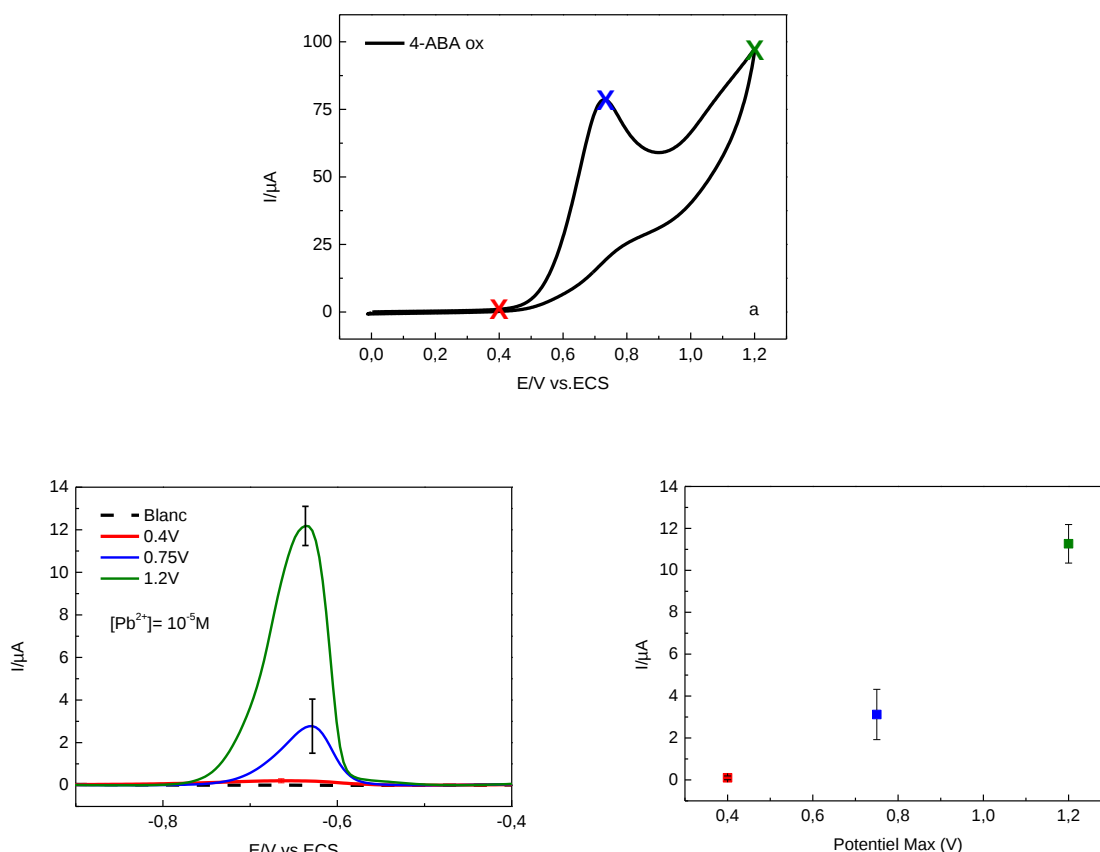


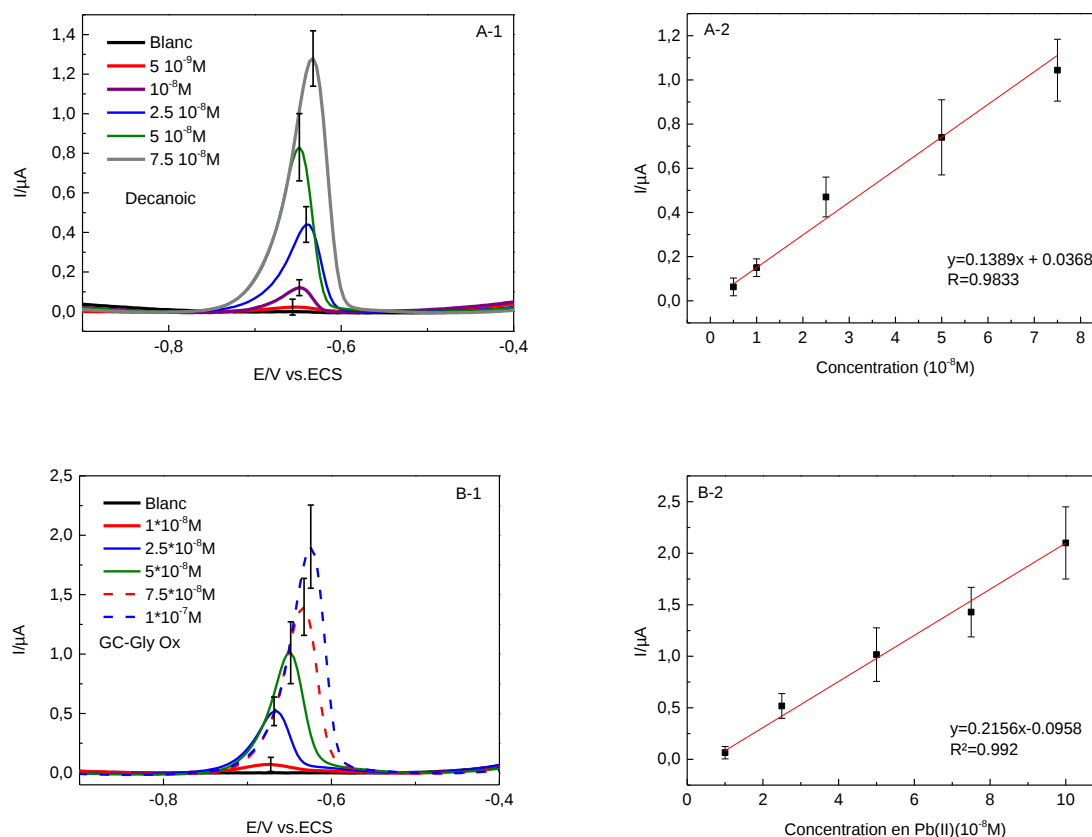
Figure III-15 : a) Voltampérogrammes cycliques obtenus pour le greffage de 4-ABA 5mmol.L⁻¹ dans NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Vitesse de balayage 100mV/s. b) Voltampérogramme SW-ASV, sur GCE greffée par 4-ABA en CV (10 cycles entre 0V et 0,4/0,75/1,2V/ECS) après une étape complexation du Pb(II) à 10⁻⁵mol.L⁻¹ de 5min dans CH₃COONH₄ 0,05 mol.L⁻¹. Edép = -1,4V, tdép = 5s ; Fréq = 25Hz ; Δ4mV.s⁻¹- Milieu acétate d'ammonium (0,05mol.L⁻¹).

Les résultats montrent que pour le potentiel de greffage inférieur au potentiel d'oxydation de l'amine (pour un greffage à 0,4V/ECS), les intensités de pics sont quasiment nulles, l'amine ne s'oxydant pas, il n'y a pas de greffage. Pour les potentiels de greffage égaux ou supérieurs au pic d'oxydation de l'amine, on retrouve une augmentation des intensités de pic de détection en fonction du potentiel d'oxydation. On peut supposer que le nombre de fonctions greffées est plus important lorsque le potentiel d'oxydation est supérieur au potentiel d'oxydation de l'amine.

Ces résultats sur l'influence du potentiel de greffage corroborent ceux de la littérature, notamment les travaux de Bélanger qui caractérisent des électrodes fonctionnalisées par des amines aromatiques par sonde électrochimique [238], ou par Zhang pour les amines aliphatiques caractérisées par XPS [259].

IV.3 Performances analytiques des électrodes greffées par amines aromatiques et aliphatiques pour la détection du Pb(II)

Le greffage des électrodes ayant été optimisé pour chacune des amines aromatiques 4-ABA ou aliphatiques, glycine et 11-Aminoundecanoïque, nous avons réalisé une calibration de la détection du Pb(II) pour chaque famille de capteur. La figure III-16 rassemble les voltampérogrammes SW-AdSV ainsi que les droites de calibration correspondantes pour chaque électrode greffée.



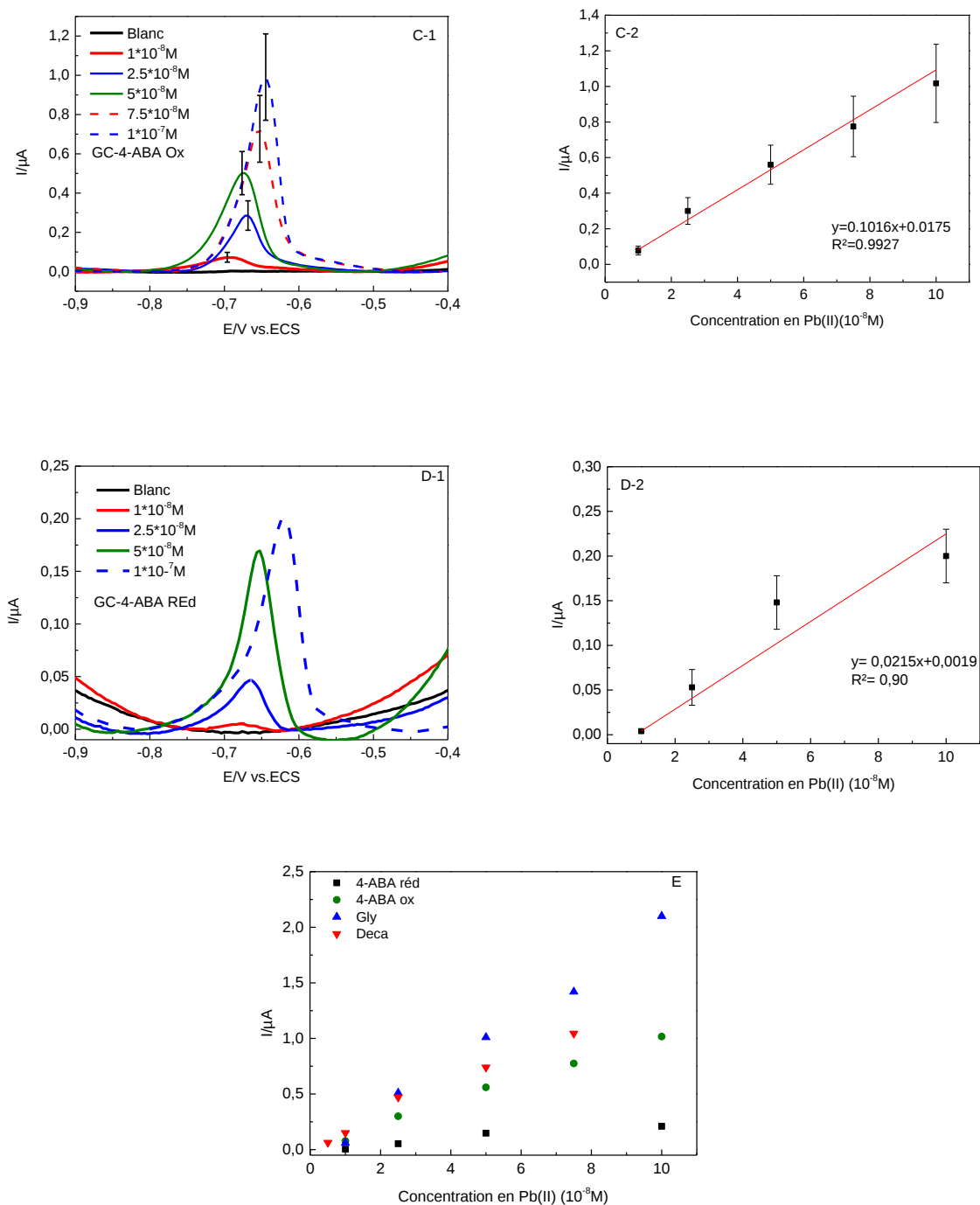


Figure III-16 : Voltampérogrammes SW-ASV, sur GCE greffée par (A-1) le Undécanoïc, (B-1) la glycine, (C-1) le 4-ABA en oxydation, (D-1) le 4-ABA en réduction, après une étape complexation du Pb (II) à $5.10^{-9}/10^{-8}/2.5.10^{-8}/5.10^{-8}/7.5.10^{-8}/10^{-7}$ mol.L⁻¹. Ainsi que leur droite de calibration respective (A-2/B-2/C-2/D-2 et E). Edép = -1,4V, tdép = 5s ; Fréq = 25Hz ; $\Delta 4mV.s^{-1}$ - Milieu acétate d'ammonium (0,05mol.L⁻¹).

Cette étude nous montre que tous les capteurs permettent de détecter le Pb(II) à l'état de traces et nous observons pour chaque électrode une augmentation linéaire des intensités de pics de détection en fonction de la concentration ce qui permet d'obtenir des droites d'étalonnage pour chacune des électrodes greffées.

Sur l'électrode greffée par 4-ABA red en réduction on observe un plateau vers la concentration de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce plateau peut s'expliquer par la saturation de la couche greffée en Pb(II). En effet, le nombre de groupements carboxyliques à la surface des électrodes est limité, quand toutes les fonctions complexantes atteignent l'équilibre thermodynamique entre Pb(II) en solution et Pb(II) complexé dans la couche, on atteint le seuil de détection de l'électrode. On retrouve ce phénomène dans les travaux de Bouden [200], pour le même sel de diazonium greffé pour la détection du Pb(II) sur SPE, la concentration limite étant d'environ $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce plateau n'est pas retrouvé pour les électrodes greffées par oxydation dans cette gamme de concentration. Ce fait corrobore les résultats précédemment exposés dans ce chapitre à savoir la capacité plus importante de complexation des cations Pb(II) par les couches greffées par les amines aliphatiques.

Si toutes les électrodes permettent de détecter le Pb(II) à faible concentration, on retrouve la même évolution à faible concentration que celle qui avait été observée à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (paragraphe IV.1.). A savoir que les électrodes greffées par les amines aliphatiques à courtes chaînes ont une meilleure sensibilité que les électrodes greffées par les longues chaînes. Les électrodes greffées par des aliphatiques ont de meilleures performances que celles greffées par l'amine aromatique, qui sont elles-mêmes plus performantes que les électrodes greffées par sel de diazonium.

Il est possible de déterminer les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) à partir des droites d'étalonnage. La méthode utilisée est disponible en Annexe D. Le tableau III-8 rassemble les limites de détections (LOD) et les limites de quantification (LOQ) des différents capteurs fonctionnalisés.

	Undécanoïque-GCE	Glycine-GCE	4-ABAox-GCE	4-ABARed-GCE
LOD / mol.L⁻¹	2,13.10 ⁻⁹ (0,44 µg.L ⁻¹)	1,42.10 ⁻⁹ (0,29 µg.L ⁻¹)	2,92.10 ⁻⁹ (0,60 µg.L ⁻¹)	1,38.10 ⁻⁸ (2,87 µg.L ⁻¹)
LOQ / mol.L⁻¹	7,1.10 ⁻⁹ (1,47 µg.L ⁻¹)	4,75.10 ⁻⁹ (0,98 µg.L ⁻¹)	9,74.10 ⁻⁹ (2,02 µg.L ⁻¹)	4,62.10 ⁻⁸ (9,56 µg.L ⁻¹)

Tableau III-8 : Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ) obtenues avec des électrodes greffées par Undécanoïque-GCE/Glycine-GCE/4-ABAox-GCE/4-ABARed-GCE.

On remarque que tous les capteurs permettent de détecter des concentrations inférieures aux limites prévues dans les directives européennes notamment pour la concentration maximale admise dans les eaux de consommation humaine qui la limite à 10 µg.L⁻¹. Cependant, ces limites restent trop élevées, car une technique d'analyse doit être capable de détecter un dixième de la limite pour être validée. Ce qui correspond pour le plomb à une concentration de 1 µg.L⁻¹. Dans la littérature, ces limites sont déjà atteintes, dans le cas de SPE fonctionnalisée par le sel de diazonium de 4-ABA, les LOD et LOQ atteintes sont respectivement de 1,2 10⁻⁹ mol.L⁻¹ et 4,1 10⁻⁹ mol.L⁻¹ [200]. L'ensemble des électrodes se retrouvent sur ou au-dessus de cette limite, demandant avant validation une nouvelle optimisation. Une des pistes étudiée est le choix du matériau d'électrode abordé par la suite, dans le chapitre IV.

IV.4 Influence d'autres éléments sur la détection du Pb(II)

La sélectivité d'un capteur est aussi à prendre en compte lors de son utilisation. Les fonctions carboxylates étant bien connues dans la littérature pour leurs propriétés complexantes des cations métalliques, il est important de contrôler la réponse des électrodes greffées en présence d'interférents métalliques qui peuvent simultanément se réduire et se complexer à la surface des électrodes dans des conditions similaires. L'étude des ions interférents sera menée sur les électrodes greffées par la glycine, cette fonctionnalisation ayant permis d'obtenir les meilleures performances analytiques.

Parmi les polluants interférents possibles, seront étudiés les autres cations métalliques présents dans la Directive Cadre Européennes sur l'Eau à savoir le mercure, le cadmium et le nickel, auquel nous avons ajouté le cuivre largement répandu dans les eaux.

Le protocole expérimental consiste à immerger 5 minutes les électrodes fonctionnalisées dans une solution de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant du Pb(II) seul ou un mélange de Pb(II) et d'un cation interférent. La concentration en Pb(II) est fixée à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et celles des interférents varient entre $5.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Après complexation, les électrodes sont rincées puis immergées dans la cellule d'analyse. Pour la détection, on réalise une adsorptive stripping voltammetry. Les cations métalliques présents à la surface des électrodes sont dans une première étape réduits par l'application d'un potentiel de $-1,4\text{V}$ pendant 5 secondes par chrono-ampérométrie puis on réalise une redissolution anodique par l'application d'un SWV.

La figure III-17 présente les voltampérogrammes SW-AdSV réalisés sur ces électrodes greffées par la glycine pour la détection du Pb(II) et de ces interférents métalliques.

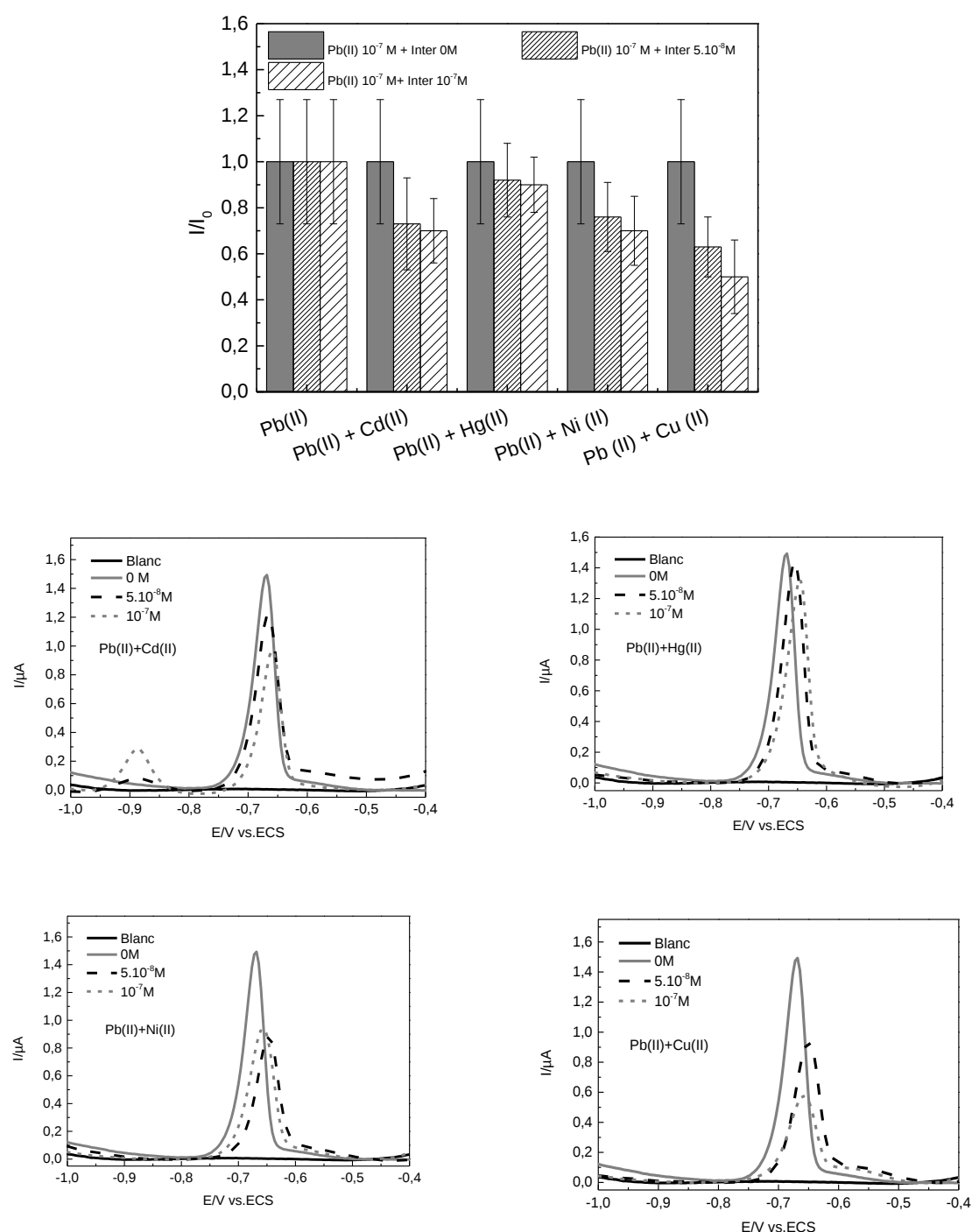


Figure III-18 : Histogrammes représentant l'évolution du rapport I/I_0 en fonction de la nature de l'interfèrent métallique. Concentration fixe de Pb(II) 10^{-7} mol.L $^{-1}$.

Voltampérogrammes SW-ASV, obtenus pour la détection du Pb(II) seul, ou Pb(II) avec l'élément interfèrent à une concentration de 5.10^{-8} mol.L $^{-1}$ ou 10^{-7} mol.L $^{-1}$ sur des électrodes GCE-Gly.Edép = -1,4V, tdép = 5s ; Fréq = 25Hz ; $\Delta 4$ mV.s $^{-1}$ - Milieu acétate d'ammonium (0,05 mol.L $^{-1}$).

L'examen de l'histogramme et des voltampérogrammes présentés sur la Figure III-17 nous montre que le mercure n'affecte quasiment pas le signal du Pb(II). Cependant, dans le cas du Cd(II), du Ni(II) et du Cu(II) on observe une influence. On peut attribuer cette baisse d'intensité à la complexation des cations interférents sur les fonctions carboxyliques puisque l'on observe le pic du Cd(II) à -0,88V/ECS et du Cu(II) à -0,3V/ECS ainsi qu'un épaulement à -0,6V correspondant à un intermétallique cuivre-plomb généré au cours de l'étape de réduction [300].

Le cadmium se trouve généralement dans les eaux naturelles à des concentrations beaucoup plus faibles que le plomb [9]. On peut admettre que l'interférence du cadmium sur la détection du plomb dans les eaux naturelles est négligeable. Dans le cas du cuivre, sa concentration est généralement plus élevée que celle du Pb(II) en milieux naturels [9] il est donc nécessaire de s'affranchir de cette contamination avant la détection en utilisant par exemple des milieux complexant le cuivre comme l'utilisation de Acide N-Tris(hydroxyl méthyl)méthyl-3-aminopropane sulfonique (TAPS) qui va complexer le Cu(II) en solution [28].

Cette étude montre cependant que le groupement carboxylique complexe préférentiellement les Pb(II) puisque pour une même concentration, c'est le pic que Pb (II) qui est le plus intense.

V.Conclusion

Dans cette partie, nous avons cherché à greffer des amines aromatiques et aliphatiques en oxydation en milieu aqueux. Une comparaison systématique a été réalisée avec les résultats obtenus sur des électrodes greffées par réduction d'un sel de diazonium 4-ABA. Nous avons, dans une première partie, confirmé le mécanisme de greffage de l'amine, puis la faisabilité du greffage des amines aliphatiques en milieu aqueux. La caractérisation des électrodes greffées a été réalisée par différentes approches, et cette étude a permis d'entrevoir les limites de la caractérisation par sonde électrochimique.

Dans le cadre du greffage des aliphatiques, nous avons cherché à développer une méthode de caractérisation électrochimique rapide, en mettant à profit les propriétés complexantes des groupements carboxylates greffés par détection d'un cation métallique Pb(II). Les autres techniques de caractérisation, XPS, AFM, Ellipsométrie ont confirmé la présence de couches organiques à la surface des électrodes et apportées des informations en termes d'épaisseur, de composition de la couche et d'homogénéité.

La détection des cations Pb(II) a ensuite été réalisée après optimisation des conditions de greffage de différentes amines. Cette étude a permis de montrer que les électrodes greffées par oxydation sont plus performantes que les électrodes greffées par réduction de sels de diazonium. Les capteurs greffés par les amines aliphatiques permettent d'atteindre des limites de détection et de quantification respectivement de $0,44 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $1,47 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le 11-ADA et de $0,29 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0,98 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la Gly soit un gain d'un facteur 1,5 par rapport aux performances des électrodes greffées par réduction d'un diazonium

En terme de sélectivité, les électrodes obtenues sont plutôt sensibles à la contamination au Cu(II) et au Cd(II), imposant dans les perspectives de cette étude, de trouver des solutions pour s'affranchir de ces interférents.

D'un point de vue de la durabilité, la littérature met en avant dans le cas des greffages par des amines aliphatiques une perte de performances analytiques de l'ordre de 25 % au bout d'un mois [258].

Afin d'améliorer encore la sensibilité des capteurs, il est possible d'intervenir sur le matériau d'électrode en augmentant sa surface spécifique et ses propriétés en terme d'électro-activité. Nous verrons dans le chapitre suivant l'influence de la phase carbonée des électrodes lors de la détection.

**Chapitre IV : Influence de la phase carbonée sur les propriétés
électrocatalytique des électrodes**

I. Introduction

Le chapitre I bibliographique a montré que les électrodes à base de phases carbonées sont principalement des électrodes massives, des électrodes à pâte de carbone (CPE, CarbonPaste Electrode) ou des électrodes sérigraphiées (SPE, Screen Printed Electrode). Un grand nombre de revues traitent de ces différents types d'électrodes [301–306] mais peu d'articles comparent les différents matériaux qui les constituent pour une application relevant de l'électro-analyse. Ainsi, il est très difficile d'estimer l'efficacité de ces différentes électrodes quelle que soit l'application considérée dans des conditions identiques.

Ce constat est le même concernant les phases carbonées. Les différentes formes allotropiques du carbone sont très fréquemment utilisées pour l'élaboration d'électrodes. Malheureusement, il est très difficile de retrouver dans la littérature les propriétés électrochimiques de ces différentes phases.

Ce chapitre est consacré à la comparaison d'électrodes sérigraphiées composées de différentes phases carbonées pour la détection du Pb(II). Ce travail a pour objectif d'étudier l'influence du matériau carboné dans les propriétés du capteur (électro-catalytiques et électrochimiques). Les SPE sont des électrodes particulièrement adaptées pour cette étude. Elles sont faciles à mettre en œuvre en laboratoire, reproductibles dans les résultats et peu onéreuses. En outre, elles sont sensibles car elles permettent d'atteindre des limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) particulièrement faibles (de l'ordre du ppb) [200]. Le choix des substrats des SPE permet d'adapter le type de matériaux en fonction de l'application à laquelle le capteur est destiné. Des électrodes à substrats durs comme les matériaux polymères durs [103,200] ou céramiques [301] sont généralement utilisées pour des applications environnementales en milieu aqueux. Mais il existe aussi des substrats souples comme le papier [307], les polymères souples [308], le tissu [308,309] ou même l'épiderme [308] utilisés en tant que capteurs chimiques, biologiques, médicaux,... Ceci montre que les procédés de sérigraphie permettent d'élaborer des électrodes résistant parfaitement à de fortes contraintes mécaniques. Le développement d'électrodes commerciales a permis aux chercheurs d'utiliser ce type de matériels, l'engouement pour ces électrodes est à l'origine d'un nombre croissant de publications qui ne cessent d'augmenter au cours de ces dernières années [301,310–314].

Ce chapitre compare différentes électrodes carbonées élaborées au laboratoire à des électrodes commerciales.

Les électrodes élaborées au laboratoire sont des électrodes de carbone vitreux et des SPE fabriquées à partir d'une encre de carbone (Electrodag PF-407A). Les électrodes commerciales proviennent de chez Dropsens et sont composées de différentes phases carbonées (des carbones mésoporeux (MC), des nanotubes (CNT), des nanofibres (CNF) ou du graphène (GPH)). Les différentes références et méthodes de production sont rassemblées en **annexe A**.

La figure IV-1 présente les photographies des différentes électrodes utilisées dans cette étude.

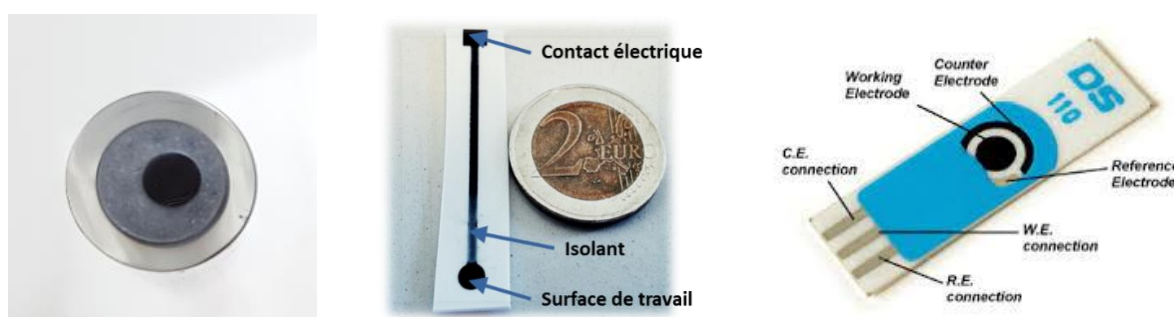


Figure IV-1 : Photographie des électrodes de carbone vitreux (à gauche), des SPE fabriquées au laboratoire (au centre) et des électrodes SPE commerciales (à droite).

Ces électrodes sont dans un premier temps caractérisées en termes de morphologie, de composition en phase carbonée et de surfaces spécifiques. Une fois la caractérisation réalisée, ces dernières subissent un greffage par réduction de sels de diazonium, puis sont analysées à l'aide d'une sonde électrochimique. A la suite de cette étape, les électrodes sont utilisées pour la détection électrochimique du Pb (II) et leurs propriétés analytiques sont comparées. Les propriétés analytiques de chaque électrode ne sont pas le seul critère observé. La durabilité, qui correspond à la capacité des capteurs à garder leurs propriétés malgré les contraintes du milieu, est aussi à prendre en compte pour les applications environnementales. Les tenues mécanique, chimique et électrochimique de chaque famille d'électrodes sont comparées.

II. Caractérisation des phases carbonées

Les SPE étudiées et les encres utilisées étant commerciales, l'origine, la pureté ainsi que la composition exacte des phases carbonées sont inconnues. La première étape de cette étude consiste donc à caractériser ces électrodes en termes de morphologie, de composition en phases carbonées et de surfaces spécifiques en utilisant différentes techniques de caractérisation complémentaires.

L'étude de la morphologie est réalisée par microscopie électronique à transmission (MET) dont les références se trouvent en Annexe F. Le MET va nous permettre de visualiser la présence et de la nature des phases carbonées et de déterminer la présence éventuelle d'impuretés.

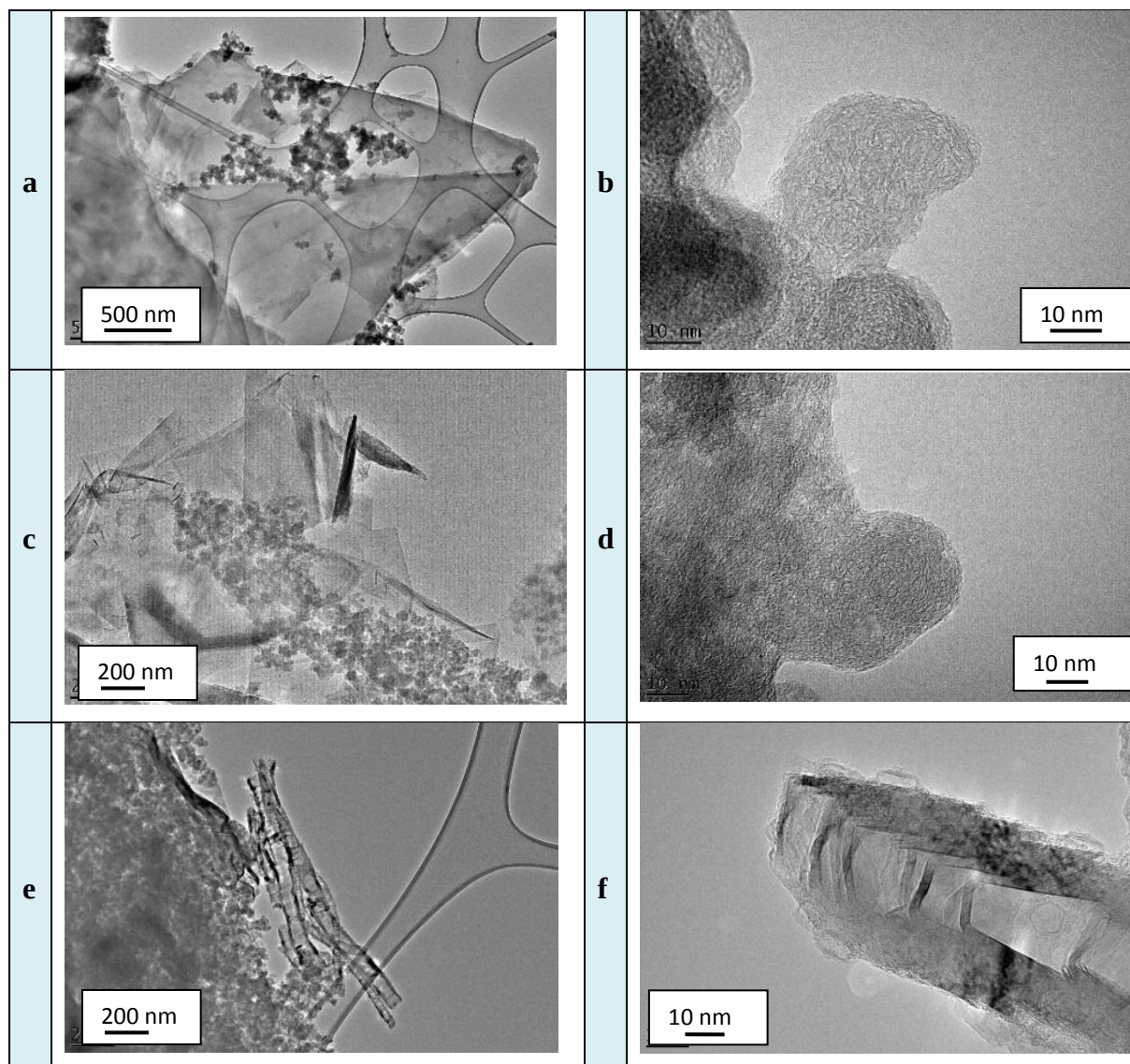
La spectroscopie Raman, utilisée dans la littérature pour la caractérisation des phases carbonées [315–317], permet l'identification des différentes formes allotropiques du carbone présentes à la surface de chaque électrode. La spectroscopie Raman permet aussi de réaliser des cartographies. Cette particularité est utilisée pour vérifier l'homogénéité des phases carbonées en présence sur l'électrode.

La surface spécifique est déterminée par voie électrochimique. La méthode explicitée dans les paragraphes suivants, permet de voir si une corrélation entre la rugosité des électrodes et leurs surfaces actives existe.

II.1 Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

La MET est une technique fréquemment utilisée dans la littérature pour caractériser les phases carbonées comme les carbones mésoporeux [318], les nanotubes de carbone [179,319], les nanofibres de carbone [320], le graphite ou le graphène [321]. Dans notre cas, cette analyse a pour objectif, d'identifier la nature et la morphologie des phases carbonées à la surface des électrodes et de mettre en évidence les cas pour lesquels le matériau d'électrodes est constitué d'un mélange de phases carbonées. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique sont comparés par la suite aux résultats obtenus avec la spectroscopie Raman qui est susceptible de

confirmer la présence des noirs de carbone, de nanotubes ou nanofibres de carbone, de graphène, de graphite ou de carbone mésoporeux. Pour l'analyse MET, la préparation des échantillons se déroule en plusieurs étapes. La première étape consiste à gratter la surface de l'électrode afin de récupérer les phases carbonées. La poudre obtenue est broyée au mortier puis dispersée dans une solution d'éthanol. Une fois passée aux ultrasons, une goutte de la suspension est déposée sur une grille en cuivre, puis les échantillons sont passés au MET après évaporation du solvant.



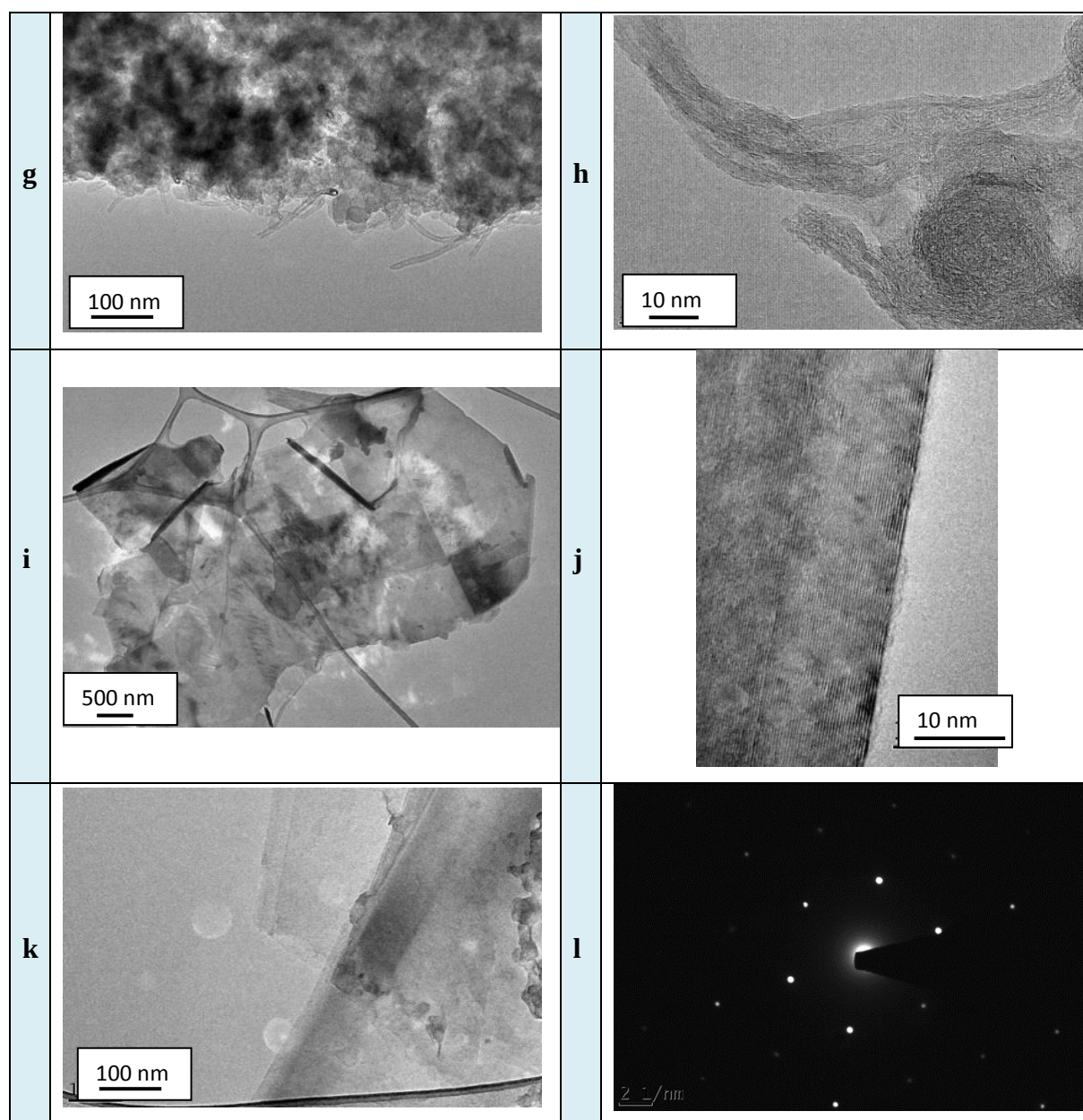


Figure IV-2 : Images MET des électrodes sérigraphiées ICMN-SPE (a,b), MC-SPE (c,d), CNF-SPE (e,f), CNT-SPE (g,h) et GPH-SPE (i,j,k) et diffraction d'électrons des GPH-SPE (l).

Les images de microscopie à transmission de la Figure IV-2 présentent la morphologie à différents grossissements des différentes phases carbonées qui composent les encres des électrodes. Deux photos sont réalisées pour chaque cas : la première consiste à prendre une vue d'ensemble des phases carbonées dans l'échantillon avec un grossissement compris entre x10000 et x20000, la seconde correspondant à un zoom sur les différentes espèces observées afin de caractériser plus en détail les formes allotropiques en présence avec un grossissement compris entre x250 000 et x310000.

Les images *a* et *b* présentent l'encre commerciale utilisée pour réaliser les SPE-ICMN. L'image *a* montre la présence de deux formes allotropiques du carbone. La première correspondant à des cristallites de graphite de quelques μm , mis en évidence par la présence de grains gris observés au centre de l'image. La deuxième forme correspond à des noirs de carbone mis en évidence par la présence de petites sphères noires agglomérées de quelques dizaines de nm. L'image *b* correspond à un grossissement du noir de carbone et permet d'observer la présence de « nœuds » désorganisés d'oignons de carbone plus ou moins définis dans les carbones et sont caractéristiques des noirs de carbones [322,323].

Les images *c* et *d*, présentent les phases carbonées qui composent les électrodes Dropsens SPE-MC. L'image *c* montre la présence de deux formes allotropiques différentes. Les plaques grises caractéristiques de cristallite de graphite sont présentes ainsi que des grains de carbone mésoporeux correspondant aux sphères noires [318]. Les cristallites de graphites sont de l'ordre de quelques centaines de nm, ils sont plus petits que ceux des SPE-ICMN. L'image *d* correspondant au grossissement des carbones mésoporeux ne permet pas de visualiser à cette échelle la porosité du matériau. Ces carbones mésoporeux ressemblent globalement à des noirs de carbone.

Les images *e* et *f*, présentent les phases carbonées qui composent les électrodes Dropsens SPE-CNF. L'image *e* permet d'observer la présence de noir de carbone (sphère noire) mais aussi de nanofibres de carbone caractérisées par les fibres noires de tailles variées en forme de bambou caractéristique de certaines nanofibres de carbone [320]. Le grossissement en image *f*, confirme la forme bambou des nanofibres. Le diamètre de ces nanofibres est hétérogène mais reste de l'ordre de dizaines de nanomètre.

Les images *g* et *h*, présentent les phases carbonées qui composent les électrodes Dropsens CNT. La présence de noirs de carbone est là aussi mise en évidence. Les nanotubes de carbones sont, quant à eux, mis en évidence par les tubes creux caractéristiques [319,324] sur lesquels sont observés des grains de catalyseurs métalliques aux extrémités. Les nanotubes de carbones étant constitués d'enroulement de feuillets de graphène qui ne dépassent pas la dizaine de nanomètre, l'image *h* montre que les parois sont composées de plusieurs feuillets, prouvant la présence de nanotubes multi-parois. Les nanotubes sont très peu présents dans l'échantillon, et cela indique une faible proportion de cette phase carbonée dans l'électrode.

Les images *i*, *j*, *k* montrent les phases carbonées composant les électrodes SPE-GPH. L'image *i* présente une superposition de feuillets de graphène représenté par l'ensemble de franges sombres et claires sur le bord de la plaque grise. Les images *j* et *k* confirment que les feuillets ne sont pas du graphène monofeuillet mais bien une superposition de graphène [325]. Il est possible de réaliser, à partir du MET, des images de diffraction des électrons. Un monofeuillet de graphène est, en théorie, caractérisé par une image de diffraction hexagonale (structure du carbone dans le feuillet de graphène). Dans notre cas, l'image *k* présente un hexagone dédoublé caractéristique de la présence d'un empilement de feuillets de graphène. La forme de ce dédoublement donne des informations sur le type d'empilement, car les feuillets peuvent avoir entre eux des angles de rotation modifiant la forme des spectres de diffraction. Le dédoublement est caractéristique d'un empilement Bernal qui correspond à une superposition entre les feuillets avec une rotation de 0°. Dans les autres cas, pour des angles allant de 1° à 29°, le spectre de diffraction observé correspond à un cercle plus ou moins bien délimité. Dans tous les cas, les images MET montrent que la phase présente dans l'échantillon ne correspond pas à du graphène monofeuillet [321].

La caractérisation au MET des différents matériaux, constituant les électrodes, confirme la présence des phases carbonées attendues dans les différentes SPE Dropsens. Toutefois, en plus de la phase carbonée affichée par le vendeur, la présence de noir de carbone est confirmée dans toutes les électrodes, présent pour améliorer la conductivité des électrodes. Les électrodes en carbone mésoporeux (MC) montrent clairement la présence de grains de graphite. Les images MET de ces électrodes SPE-MC présentent les plus grandes similarités avec celles des électrodes SPE-ICMN élaborées au laboratoire. Il faut aussi signaler que dans les électrodes CNT, la proportion de nanotubes reste très faible et ce dans les différents échantillons que nous avons analysés, et que des résidus de catalyseurs métalliques, inhérents au mode de fabrication de cette forme allotropique, sont présents. La présence de ces métaux risque de provoquer des contaminations lors des mesures électrochimiques. Enfin, les électrodes en graphène sont constituées de grains de graphène très loin d'être monofeuillet. Nous allons par la suite affiner les résultats et constatations effectuées par microscopie MET à l'aide des analyses par spectroscopie Raman.

II.2 Caractérisation par Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique particulièrement utilisée pour la caractérisation des phases carbonées comme le graphite [326], les nanotubes [327], le graphène [328] ou les carbones activés [326]. La spectroscopie Raman, est une spectroscopie vibrationnelle reposant sur un processus de diffusion inélastique de la lumière par la matière. Les spectres Raman vont apporter des informations sur la structure cristallographique et les caractéristiques électroniques des liaisons atomiques déduites de la position, la forme, ou l'intensité des pics Raman.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude des pics Raman G et D. Le pic G à 1580 cm^{-1} est caractéristique de la liaison sp^2 présente dans les matériaux comme le graphène ou le graphite. La position et la largeur de ce pic peuvent être corrélées avec les propriétés mécaniques et/ou de dopage électronique de ces matériaux. La bande D située à 1360 cm^{-1} est caractéristique de la présence de défauts cristallins (trou dans les feuillets de graphène, bord de zones) et de la présence de liaisons sp^3 . En plus de ces pics, certains carbones possèdent des pics très spécifiques, comme par exemple, à basse fréquence les modes de respiration des nanotubes de carbones (RBM= *Radial Breathing Mode*) qui correspondent à l'expansion-contraction des nanotubes, et la bande 2D. Les résultats obtenus devraient confirmer les caractérisations réalisées en microscopie et vont permettre de déterminer la nature des espèces carbonées présentes en surface de chaque électrode.

La figure IV-3 présente les différents spectres Raman réalisés sur les électrodes utilisées au cours de cette étude. Les spectres sont obtenus par une irradiation d'un laser monochromatique de longueur d'onde de 633 nm. On peut aussi mettre en regard ces résultats avec les spectres Raman de différentes formes allotropiques du carbone disponibles dans la littérature, en **annexe H** [305].

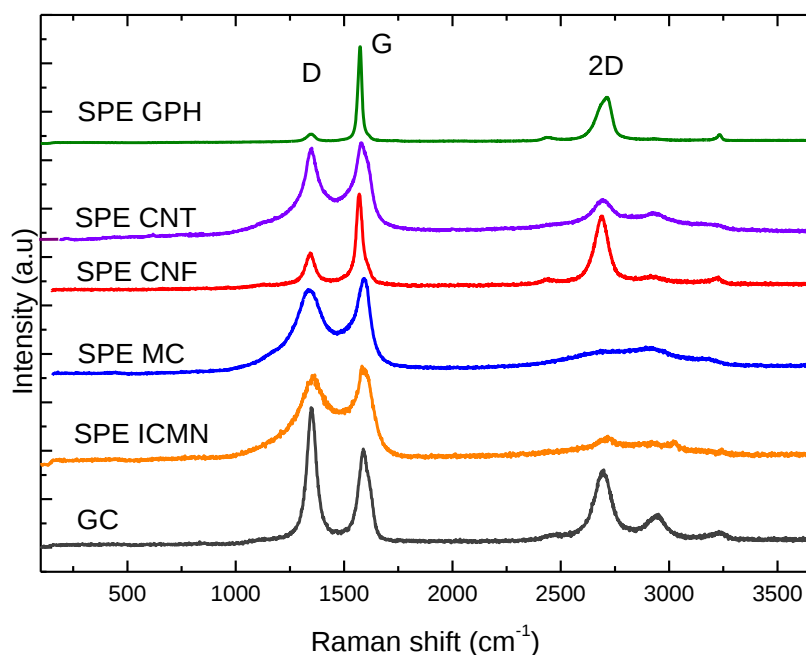


Figure IV-3 : Spectres Raman réalisés sur des électrodes GC, SPE-ICMN, SPE-MC, SPE-CNF, SPE-CNT, SPE-GPH.

Les spectres Raman sont généralement basés sur la mesure de trois pics de diffusion de la lumière.

Le premier pic que nous avons étudié est le pic G à 1580 cm^{-1} caractéristique de la liaison sp^2 présente dans le graphite [326], le graphène [328], les nanotubes, les nanofibres mais aussi dans d'autres formes carbonées désordonnées comme le carbone vitreux ou les noirs de carbones [329]. Tous les spectres Raman des électrodes présentent un pic G de forte intensité ce qui met en évidence la présence de liaisons sp^2 et donc une organisation lamellaire de nos phases carbonées ce qui est conforme aux observations faite par microscopie MET. Toutefois, la largeur de ce pic G est importante dans les électrodes CNT, MC, ICMN et GC ce qui est caractéristique d'une phase carbonée désordonnée dans les électrodes [80].

Ceci est confirmé par la présence du pic D à 1360 cm^{-1} caractéristique des défauts ou de la présence de liaisons sp^3 . Le carbone vitreux étant un mélange de sp^2 et de sp^3 tout comme les noirs de carbone, il est donc normal de retrouver cette bande sur toutes les électrodes. Elle est

toutefois très peu intense dans les électrodes de GPH pour lesquelles nous avons constaté une proportion beaucoup plus faible de noirs de carbone sur les images MET.

Dans le spectre des électrodes GC, SPE ICMN, MC, CNF et CNT, la déconvolution des pics de la zone située entre 1200 et 1750 cm^{-1} met en évidence une composante à 1465 cm^{-1} . Celle-ci est attribuée dans la littérature au pic D3 [330] située entre le pic D et le pic G et correspondant à la présence de carbone amorphe. Les noirs de carbone et les carbones vitreux ayant des parties amorphes, on retrouve cette composante pour toutes les électrodes intégrant ces formes allotropiques.

Le pic 2D à 2720 cm^{-1} , aussi notée G' dans la littérature [331], est le second ordre du pic D. C'est un pic toujours présent dans le graphite et le graphène. Ce pic permet, dans le cas du graphène, de déterminer le nombre de feuillets [328]. Sur le spectre présenté, la forme du pic, dans le cas des SPE GPH, ne correspond pas à un monofeuillet mais à un empilement Bernal de plusieurs feuillets ce qui est en adéquation avec les observations MET.

Dans le cas des SPE CNT, des pics à basse fréquence les RBM (Radial Breathing Mode) devraient être présents car caractéristiques des CNT [332,333]. Dans le cas des matériaux étudiés, ces pics ne sont pas mesurables, indiquant que les CNT sont en très faible proportion à la surface de l'électrode. Afin d'étudier l'homogénéité de la surface des SPE-CNT, une cartographie Raman de ces électrodes a été réalisée. Une zone de 120 μm sur 120 μm est étudiée. Au total, 784 spectres sont réalisés pour cette étude. L'ensemble des résultats montre que 95% des spectres sont identiques au spectre présenté dans la figure IV-3. Les 5% restant sont des spectres non représentatifs.

La forme générale des spectres SPE-CNT ne correspond pas aux spectres associés aux nanotubes de carbone, ce qui prouve que cette phase carbonée est très peu présente à la surface de l'électrode. Cette observation correspond aux conclusions faites après la microscopie MET qui montre que les CNT sont peu nombreux en surface de SPE CNT.

La nature des phases carbonées est mise en évidence à la fois au MET et au Raman.

II.3 Caractérisation des surfaces des électrodes carbonées

Cette partie a pour objectif d'étudier l'influence que peuvent avoir les différentes phases carbonées composant les électrodes sur la surface spécifique de chaque électrode.

Dans cette partie, on distinguera différents types de surfaces :

- La surface géométrique, qui correspond à la surface de l'électrode dans le cas où la porosité/rugosité des capteurs n'est pas prise en compte. Dans notre cas, les capteurs étant des disques, la mesure de la surface géométrique dépend de la formule $A=\pi R^2$.
- La surface spécifique, surface électrochimiquement active, correspond à la surface de l'électrode qui réagit lors des réactions électrochimiques. Cette surface prend en compte la porosité/rugosité accessible du capteur. Cette surface est déterminée expérimentalement comme décrit par la suite.

Pour contrôler la rugosité des différentes électrodes, nous avons réalisé des analyses au profilomètre optique. Le principe de cette méthode de caractérisation des surfaces est décrit en annexe G. Le profil de chaque électrode est disponible en annexe G.

Plusieurs informations sont récupérées pendant la mesure :

- *PV (Peak-to-Valley)* est la distance entre le point le plus bas et le point le plus haut. Cette valeur nous donne une information sur l'amplitude, qui correspond l'écart maximal que peut avoir la surface par rapport à sa valeur moyenne.
- *RMS (Root-Mean-Square)* est l'écart quadratique moyen à la ligne des hauteurs moyennes. Cette valeur donne des informations sur la rugosité des échantillons.

	SPE-ICMN	GCE	SPE-CNF	SPE-CNT	SPE-MC	SPE-GPH
PV (µm)	11,6	0,8	19,6	12,9	12,6	24,9
RMS(µm)	1,2	0,023	1,5	1,5	1,3	2,7

Table IV-1: Comparaison entre les valeurs de PV, de RMS réalisées sur les différentes électrodes en µm.

Les valeurs du tableau IV-1 mettent en évidence une forte différence de rugosité entre les électrodes.

Dans le cas des électrodes GCE, la RMS et le PV sont faibles. Ces valeurs montrent que le GC est un matériau particulièrement plan et ne présente pas de rugosité apparente comme attendu.

Lors de l'observation des électrodes au MET, nous avons vu que les électrodes SPE-CNF et SPE-GPH, avaient des particules de grandes tailles, soit des nanofibres de plusieurs centaines de nanomètres soit des cristallites de "graphène" de quelques micromètres. Ces particules de grandes tailles peuvent être la raison de PV plus important pour les électrodes SPE-GPH et SPE CNF par rapport aux autres électrodes.

Dans le cas de la RMS, on remarque que les électrodes commerciales et SPE ICMN possèdent des RMS de même ordre de grandeur, alors que les GCE ont une RMS cent fois inférieure. Cette différence est liée à la rugosité des électrodes, le GC étant une surface plane, elle présente peu de rugosité, alors que les SPE composées d'une encre avec des phases carbonées multiples, présentent de la rugosité. Ces résultats laissent apparaître que la surface réelle des électrodes est plus élevée pour les électrodes commerciales.

II.4 Courant résiduel des électrodes

Pour des applications capteurs électrochimiques, il est important d'avoir une bonne sensibilité mais aussi d'avoir une augmentation de l'intensité du pic qui n'est pas systématique d'une augmentation de la sensibilité. C'est la différence entre i_{pic} et $i_{résiduel}$ qui est déterminante

pour la sensibilité mais aussi pour la sélectivité des électrodes puisqu'elle contribue à une meilleure séparation des pics.

Le courant résiduel possède une part faradique, qui correspond à l'influence d'impuretés électro-actives à électrodes, du solvant, de l'électrolyte support mais aussi de la surface de l'électrode. Cette composante peut être diminuée par certains traitements, comme le conditionnement des électrodes, ou le dégazage par exemple. L'autre composante correspond à la part capacitive, due à l'effet capacitif du matériau qui peut augmenter avec la surface des électrodes.

Avant d'utiliser les électrodes, il est important de mesurer le courant résiduel des électrodes. Dans ce paragraphe, l'influence des différentes phases carbonées sur le courant résiduel est évalué lors de voltampérométrie cyclique en milieu KCl 0,1 mol.L⁻¹. La figure IV-4 et le tableau IV-2 présentent les valeurs obtenues pour chaque famille d'électrode.

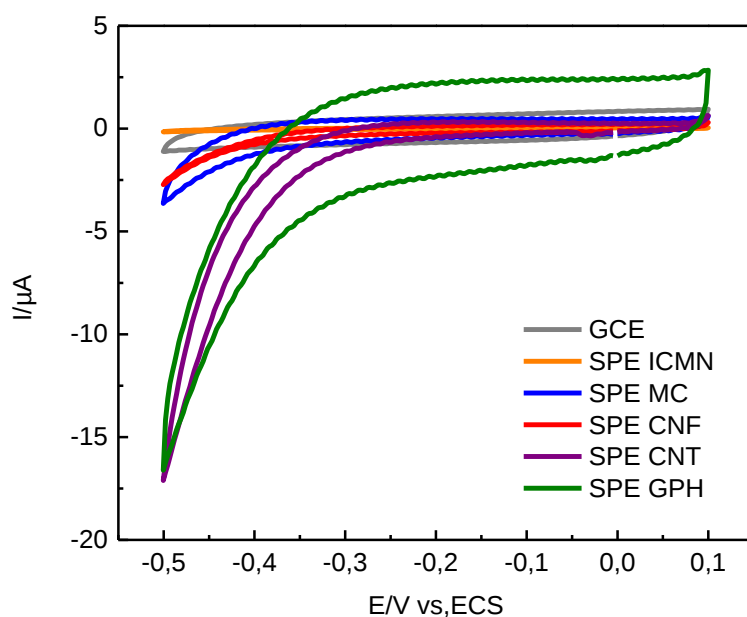


Figure IV-4 : Voltampérométrie cyclique sur les différentes électrodes, mesure de l'effet capacitif dans KCl 0,1 mol.L⁻¹. Vitesse de balayage 100mV.s⁻¹.

L'ensemble des mesures est répertorié dans le tableau IV-3 :

	GCE	SPE-ICMN	SPE-MC	SPE-CNF	SPE-CNT	SPE-GPH
Courant résiduel des électrodes(μA)	1,24 $\pm 0,01$	0,062 $\pm 0,001$	0,92 $\pm 0,05$	0,36 $\pm 0,03$	1,00 $\pm 0,05$	4,18 $\pm 0,14$

Table IV-2: Valeurs du courant capacitif des électrodes.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que les électrodes commerciales et GCE semblent avoir des courants résiduels du même ordre de grandeur à l'exception des électrodes SPE GPH qui possèdent un courant résiduel entre 4 et 11 fois plus important. Les électrodes SPE ICMN ont un courant résiduel entre dix et cent fois plus faible que les autres électrodes.

Le courant résiduel élevé de certaines électrodes est sûrement lié aux formes allotropiques de carbone qui les composent. C'est probablement le cas des électrodes composées de graphite ou les électrodes SPE GPH composées de feuillets de "graphène". Dans le cas de ces types de matériaux, la distance entre les parois des feuillets est suffisamment importante pour être considérée comme isolée les uns des autres. Lors de la réaction électrochimique, les parois peuvent être chargées négativement par un excès d'électrons ou positivement par un déficit d'électrons. L'électrode agit alors comme une capacité, origine du courant capacitif [305,334]. Dans notre cas, l'augmentation du courant capacitif, va augmenter le courant résiduel des électrodes.

III Fonctionnalisation

III.1 Greffage par réduction de sel de diazonium

III.1.1 Protocole expérimental

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'influence de la nature des phases carbonées dans ces électrodes sur le comportement électrochimique pendant et après le greffage.

Pour ce faire, le choix de la fonction à greffer s'est porté sur un sel de diazonium référence étudié dans la littérature afin de comparer les résultats obtenus par rapport aux travaux existants [200,203,204,335]. Ce sel de diazonium est synthétisé à partir du 4-aminobenzoïque acide (4-ABA), dont les groupements carboxy en milieu neutre sont connus pour leurs propriétés complexantes des cations métalliques.

Le greffage du sel de diazonium par réduction est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans les chapitres précédents. Après conditionnement des électrodes, par l'application d'un balayage en potentiel de 5 cycles entre 0 et -1V/ECS dans la solution aqueuse de H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, à laquelle nous avons ajouté du nitrite de sodium (4mmol.L⁻¹) et le 4-ABA (2mmol.L⁻¹). Après une agitation de 5 min pour synthétiser le sel, le greffage est réalisé par un balayage de potentiel réalisé entre 0,5 et -0,8V/ECS. Après greffage, les électrodes sont rincées 5 min dans H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ avant utilisation puis caractérisées par sonde électrochimique de ferricyanure de potassium.

III.1.2 Greffage par réduction du sel de 4-ABA

Dans cette étude, le protocole de greffage utilisé est issu de la littérature [200]. Il est appliqué dans les mêmes conditions pour toutes les électrodes afin de pouvoir comparer les performances de chaque électrode dans ces conditions expérimentales. La figure IV-5 présente les voltampérogrammes obtenus sur les différentes électrodes commerciales et celles élaborées au laboratoire.

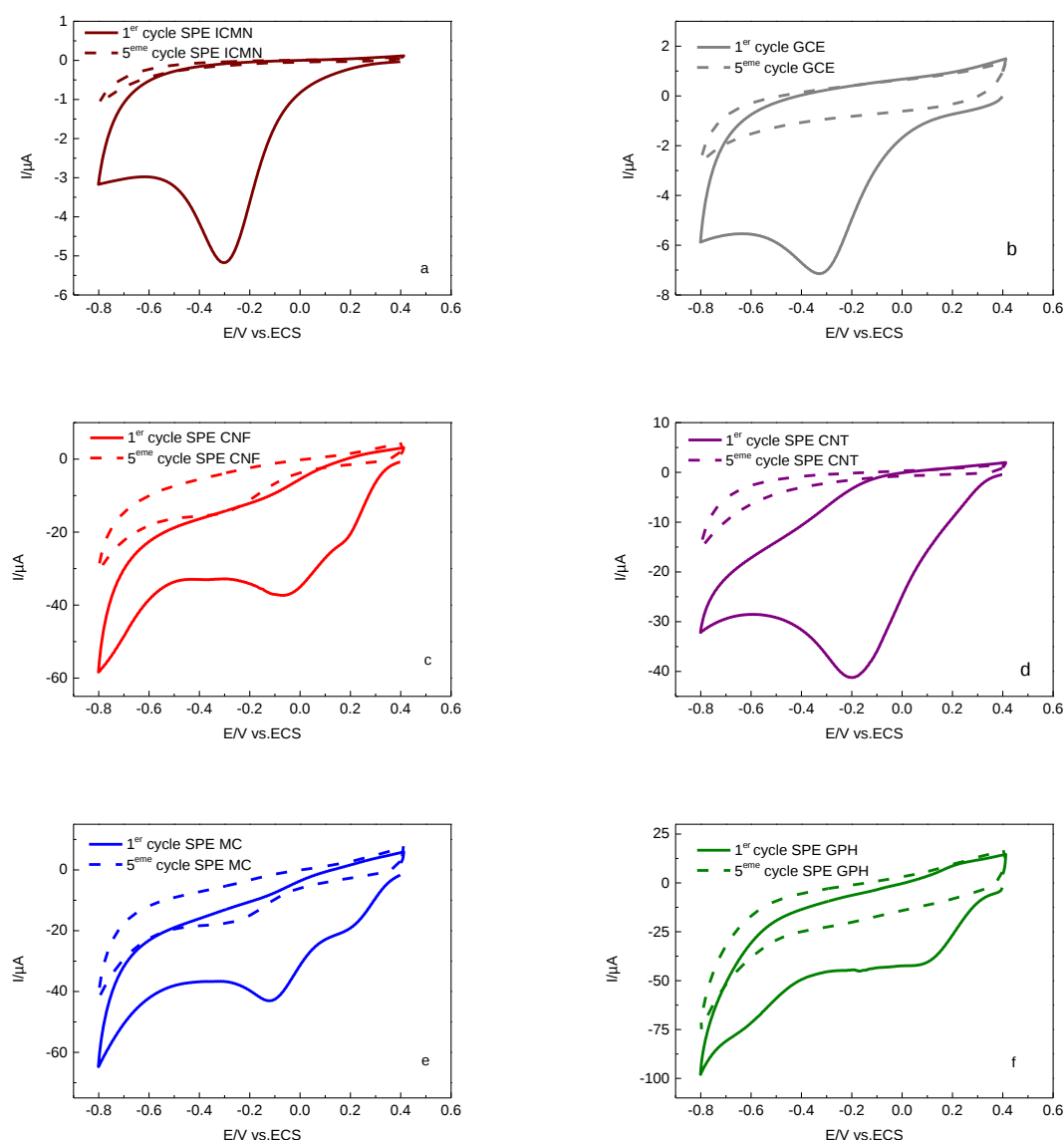


Figure IV-5 : Voltampérogrammes cycliques de greffage du 4-ABA sur (a) SPE-ICMN, (b) GCE, (c) SPE-NFC, (d) SPE-NCT, (e) SPE-MC, (f) SPE-GPH dans H_2SO_4 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Vitesse de balayage des potentiels 100 mV.s^{-1} .

Deux comportements distincts semblent se dégager.

Les voltampérogrammes obtenus lors du greffage des électrodes GCE et des SPE-ICMN, montrent un pic unique de greffage à $-0,3\text{V/ECS}$. Ce potentiel correspond au potentiel de réduction du sel de diazonium de 4-ABA sur GCE et sur SPE mentionné habituellement dans la littérature [200,203,204]. Dans le cas des électrodes commerciales, on remarque que les pics de réduction observés lors du greffage sont moins définis et possèdent même parfois deux composantes. Dans le cas des SPE-CNF et SPE-MC, le pic de réduction principal se situe vers $-0,2\text{V/ECS}$ et est précédé d'un pic vers $0,2\text{V/ECS}$. Dans le cas des SPE-CNT, le

voltampérogramme est assez semblable mais la première composante est moins importante et prend l'aspect d'un épaulement. Enfin, dans le cas des SPE-GPH, le pic de réduction situé à 0,1V/ECS est suivi d'un plateau allant jusqu'à -0,4V. Les potentiels des pics de réduction sont rassemblés dans le tableau IV-3 suivant :

	SPE-ICMN	GCE	SPE-CNF	SPE-CNT	SPE-MC	SPE-GPH
V/ECS	-0,32	-0,30	0,18 -0,07	0,2 -0,19	0,20 -0,11	0,1 Puis plateau entre 0,1 et - 0,4

Table IV-3 : Valeur des potentiels de pics de réduction des sels de diazonium.

Dans le cas des SPE-GPH, la forme du voltampérogramme est semblable à ce qui est observé dans la littérature pour la réduction du même sel en milieu HCl [336,337] toutefois aucun commentaire n'est fait concernant ce plateau.

Il est communément admis que la réduction du sel de diazonium est réalisée par un processus de transfert à un électron concerté avec la perte du diazote suivi par la formation d'une liaison covalente résultant de la réaction du radical formé avec le substrat [338]. Le pic cathodique observé correspond donc à la réduction de diazonium en radical [178]. Cependant dans la littérature, le dédoublement des pics lors de la réduction des sels de diazonium a été parfois observé [339] pour différents sels de diazonium : nitrobenzène diazonium, sel de diazonium fluoré mais aussi le 4-ABA sur des substrats d'or ou de carbone vitreux en milieu acétonitrile [339] ou aqueux. Plusieurs interprétations ont été proposées pour l'origine des deux pics de réduction des ions aryldiazonium. Dans une étude portant sur trois sels de diazonium (benzènediazonium, 4-méthylbenzènediazonium et nitrobenzène diazonium), Andrieux et Pinson en 2002 ont montré qu'à des vitesses de balayage élevées ($\geq 1 \text{ V s}^{-1}$), le radical aryle qui est responsable de la réaction de greffage, peut être réduit en aryl anion mais il donne alors un petit pic à un potentiel plus cathodique que celui de la réduction de l'ion aryldiazonium. Ce second pic n'a été observé que pour des réductions effectuées pour des faibles concentrations en sel de diazonium ($< 1 \text{ mmol.L}^{-1}$), où le greffage est minimisé. Pour le nitrobenzène diazonium, les auteurs ont rapporté que le deuxième pic était beaucoup plus faible, à cause de la très grande réactivité du radical aryle correspondant. Le premier pic observé dans nos voltampérogrammes est obtenu pour des potentiels plus élevés, à des concentrations plus

élevées en diazonium et à des vitesses de balayage plus faibles par conséquent, il n'est pas attribuable à la réduction des radicaux aryles en anions.

Brooksby et Downard [150] sont les premiers à avoir noté l'apparition lors du premier cycle d'un premier pic de réduction plus ou moins important précèdent le pic de réduction principal du sel de diazonium. Ils ont signalé l'absence de reproductibilité concernant la présence et l'intensité de ce pic. Ce pic moins cathodique que le pic principal, observé généralement pour la réduction des sels de diazonium, a été constaté pour des vitesses de balayage ≤ 200 mV/s et pour des concentrations millimolaires, il semble correspondre à nos observations. L'origine de ce premier pic parfois mentionné a fait l'objet dans la littérature de plusieurs hypothèses que nous allons discuter. Palacin et al. en 2008 ont étudié l'électroréduction d'aryl diazonium fluoré $C_6F_{13}-S-Ar-N_2^+$ en milieu acétonitrile sur des surfaces d'or présentant différentes orientations cristallographiques [340]. Ils ont trouvé jusqu'à trois pics distincts qu'ils attribuent à la réduction à un électron du diazonium sur les différents sites cristallins. Ces auteurs ont suggéré que, sur carbone vitreux, les deux pics de réduction parfois observés pourraient provenir de différents sites cristallins; cependant, ils n'ont procédé à aucune étude expérimentale sur carbone.

Cline et al. en 2009 ont étudié l'origine des deux pics lors de la réduction sur GCE du nitrobenzène diazonium et du 4-ABA en milieu acétonitrile [341]. Ils ont démontré que les deux pics correspondent à la réduction de l'ion aryldiazonium sur deux sites différents de l'électrode influençant l'adsorption des ions diazonium et/ou la fixation des radicaux aryles. Il est suggéré que le premier pic de réduction conduit à la formation d'une liaison entre un groupe aryle et la surface, tandis que le second pic pourrait correspondre à la fixation des radicaux sur des sites de surface différents ou sur la couche organique en croissance. La surface d'un carbone vitreux est complexe et difficile à caractériser, et même si elle est beaucoup moins ordonnée que celle du graphite, elle possède toutefois des zones graphitiques présentant des sites distincts. Ces travaux semblent montrer que le rapport C/O de la surface et donc le niveau de son oxydation, ne joue pas de rôle sur ces deux réponses électrochimiques. Par contre, la présence d'espèces organiques adsorbées ou greffées à la surface de l'électrode semble diminuer le premier pic, ce qui est le cas notamment quand l'électrode reste en contact avec la solution de diazonium avant le démarrage de la voltamétrie et que du greffage spontané peut se produire.

Enfin, il est clair dans leur étude que l'histoire de l'électrode avant le greffage est très influente sur la réponse électrochimique lors de la réduction du sel. Les travaux de P. Gros et al. [342] s'intéressent à la présence des deux pics lors de la réduction en milieu HCl 0,1mol.L⁻¹ de nitrobenzène sur carbone vitreux. Ils ont montré que les voltampérogrammes obtenus sur une électrode "bien polie" (polissage 1µm) présentaient deux pics de réduction, tandis que ceux obtenus sur une électrode ayant fait l'objet d'un polissage grossier (polissage 9µm) ne contenaient qu'un seul pic de réduction, ces travaux montrent donc qu'en milieu aqueux l'histoire de l'électrode conduit à des voltampérogrammes différents. Toutefois dans cette étude, le second pic est attribué à la réduction du groupement nitro greffé en hydroxylamine, réaction qui peut être plausible en milieu aqueux mais n'explique pas la présence de deux pics en milieu acétonitrile.

Enfin récemment, nous pouvons signaler les travaux de Downard et al. [339] qui portent sur la compréhension de l'origine des deux pics de réduction du nitrobenzène diazonium sur des électrodes de carbone vitreux, HOPG et PPF (Pyrolyzed photoresistant film) en milieu acétonitrile. Il est suggéré que la réduction s'effectuant lors du premier pic correspond à la réduction du diazonium catalysée par des sites de surface mais celle-ci n'empêche pas le greffage sur le film en croissance et peut conduire à des multicouches formant un film hétérogène et peu bloquant. Le second pic est alors attribué à la réduction non catalysée qui se produit lorsque tous les sites de surface sont recouverts, le greffage se produisant au niveau de ce second pic conduit à une couche beaucoup plus homogène et bloquante. Les résultats sur HOPG ne semblent pas indiquer que les sites catalytiques soient limités à des sites de type plan ou bord de zone.

Dans notre cas, les spectres Raman ont confirmé que les électrodes commerciales sont composées de plusieurs phases carbonées, notamment de sites graphitiques, il est probable que les différentes phases présentent des réactivités différentes. Le dédoublement du pic de réduction des diazoniums sur les différentes électrodes Dropsens semble confirmer les hypothèses récentes avancées par Downard et al. attribuant le premier pic à des sites catalytiques. Enfin, nous tenons toutefois à préciser que nous n'avons jamais observé sur les

GCE et les SPE ICMN deux pics lors de la réduction du 4-ABA malgré une préparation de l'électrode GCE semblable à celle de Gros et al.

Il existe aussi une différence dans les valeurs des potentiels de réduction entre les électrodes élaborées au laboratoire et les électrodes commerciales. Il a été montré dans la littérature que le pic de réduction du sel de diazonium dépend de la nature du matériau d'électrode [203,343,344]. Pour les électrodes élaborées au laboratoire (SPE-ICMN et GCE), les potentiels de pics sont voisins et correspondent aux valeurs trouvées sur carbone dans la littérature [200,203,204]. En revanche les valeurs des potentiels de pic pour les électrodes commerciales sont moins cathodiques en accord avec celles trouvées dans la littérature pour ce sel [337] pour ce type de matériaux. Ce décalage peut être expliqué, là aussi, par l'effet catalytique des nanomatériaux présents dans la formulation des encres des électrodes (nanofibres, nanotubes, graphène par exemple). En effet, certaines phases carbonées peuvent faciliter le transfert électronique et permettre au sel de diazonium de se réduire à des potentiels moins cathodiques.

Dans le cas de GCE, SPE-CNT et SPE ICMN, il suffit de moins de cinq cycles pour passiver entièrement la surface de l'électrode, la recouvrant d'une couche organique dense. Cette passivation se traduit par la disparition totale du pic de réduction du sel de diazonium. Cependant, dans le cas des SPE-CNF, SPE-MC, et dans une moindre mesure SPE GPH, un courant, voire un pic est perceptible après le cinquième cycle, synonyme de la continuité de la réaction provoquée probablement par une accessibilité persistante à la surface de l'électrode du sel de diazonium si le film n'est pas suffisamment dense. L'hypothèse d'un greffage hétérogène constaté dans les travaux de Downard et al. [339] dû au greffage se produisant lors de la réduction catalysée par des sites du carbone pourrait expliquer la persistance d'un courant de réduction après plusieurs cycles.

III.2 Caractérisation du greffage

Après greffage, les électrodes sont caractérisées par sonde électrochimique afin de mettre en évidence la formation d'un film bloquant à la surface des électrodes greffées. Dans cette partie, une caractérisation avec la sonde électrochimique négative $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans une

solution de KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a été réalisée . Les voltampérogrammes de la figure IV-6 présentent les résultats de la caractérisation électrochimique sur les différents types d'électrodes greffées par le 4-ABA.

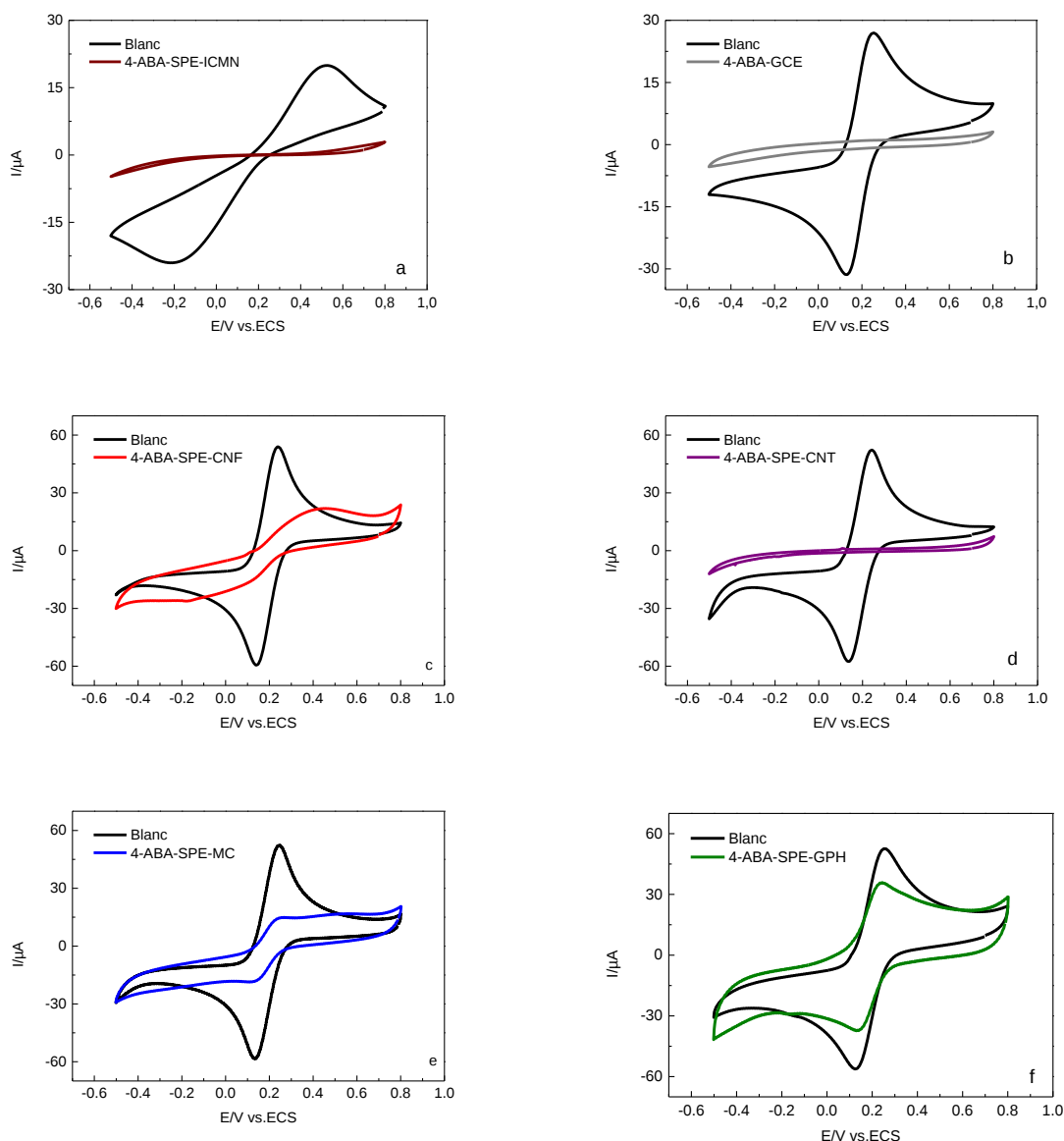


Figure IV-6 : Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des électrodes (a) SPE-ICMN, (b) GCE, (c)SPE-CNF, (d) SPE-CNT, (e) SPE-MC, (f) SPE-GPH greffées par 4-ABA dans une solution de $2,5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3-}$ / $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$ à pH7. Vitesse de balayage 100 mV/s .

L'ensemble des électrodes présente un signal électrochimique caractéristique de la présence d'un film bloquant à la surface de l'électrode [238]. Cet effet est renforcé dans le cas

de la sonde ferricyanure de potassium en milieu neutre par l'effet répulsif dû à la charge négative des groupements carboxy des couches greffées. Pour les électrodes SPE-ICMN (a), GCE (b), SPE-CNT (d), le signal est caractéristique d'un blocage total [238]. Les électrodes SPE-MC (e), SPE-CNF(c) et SPE-GPH (f) présentent un signal caractéristique d'un blocage partiel de l'électrode [238]. Le blocage partiel est dû à une couverture imparfaite de la surface des électrodes par la couche greffée, cela peut correspondre à des défauts ou une hétérogénéité d'épaisseur dans la couche notamment.

Les électrodes Dropsens ont déjà fait l'objet d'études rapportant les propriétés barrières des SPE greffées par réduction de sel de diazonium. Certaines études montrent que ces électrodes sont généralement recouvertes entièrement d'un film organique dense [345–347], mais dans le cas des SPE-CNF et SPE-GPH, des études montrent que ces électrodes peuvent, dans certaines conditions, n'être que partiellement greffées [336,347].

Le greffage partiel de ces électrodes est cohérent avec les résultats précédents qui montrent que l'amortissement du pic de réduction du diazonium n'était pas total au bout de 5 cycles dans le cas des SPE-CNF, SPE-MC et SPE-GPH. On peut aussi émettre l'hypothèse que le greffage s'effectuant en partie sur les sites catalytiques présente un caractère hétérogène marqué rejoignant par-là les résultats obtenus par Downard et al. [339].

IV. Influence des formes allotropiques du carbone pour la détection du Pb(II)

Dans cette partie détection, nous avons choisi d'adopter le protocole d'électro-analyse du plomb mis au point dans les travaux de Sarra Bouden [28]. Cette étude a pour objectif de comparer les propriétés de chaque famille d'électrodes fonctionnalisées par la 4-ABA pour la détection d'un micropolluant de type cation métallique.

IV.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental de la détection du Pb(II) consiste à complexer ces ions pendant 5 min dans une solution tampon d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05 mol.L⁻¹ (pH7)) contenant du Pb(II) à différentes concentrations. Après rinçage, les électrodes sont introduites dans la cellule d'analyse contenant du $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05 mol.L⁻¹ libre de cations métalliques. Le Pb(II) est réduit en Pb(0) par l'application d'un potentiel de -1,4V/ECS pendant 5s réalisé par chronoampérométrie. La détection est réalisée à la suite par l'application d'une voltampérométrie à vague carrée (SWV) (amplitude d'impulsion : 25mV, pas : 4mV, fréquence : 100Hz) entre les potentiels de -1 et 0,1V/ECS.

IV.2 Détection

L'étude de la détection est réalisée en deux étapes. La première partie consiste à comparer l'ensemble des électrodes greffées dans les paragraphes précédents par 4-ABA pour la détection du Pb(II) à une concentration relativement élevée de 10⁻⁵mol.L⁻¹. Cette étape permet d'une part de comparer l'ensemble des électrodes avec un signal de détection bien visible et d'autre part de sélectionner les électrodes qui semblent les plus intéressantes pour la suite de l'étude. La seconde partie consiste à étudier l'influence de la concentration du Pb(II) lors de sa détection sur les électrodes de SPE-ICMN, GCE, SPE CNT et SPE-GPH, avec pour objectif de connaître leurs limites de détection. La figure IV-7 présente les voltampérogrammes de la détection du Pb(II) sur les différentes électrodes pour des concentrations de 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

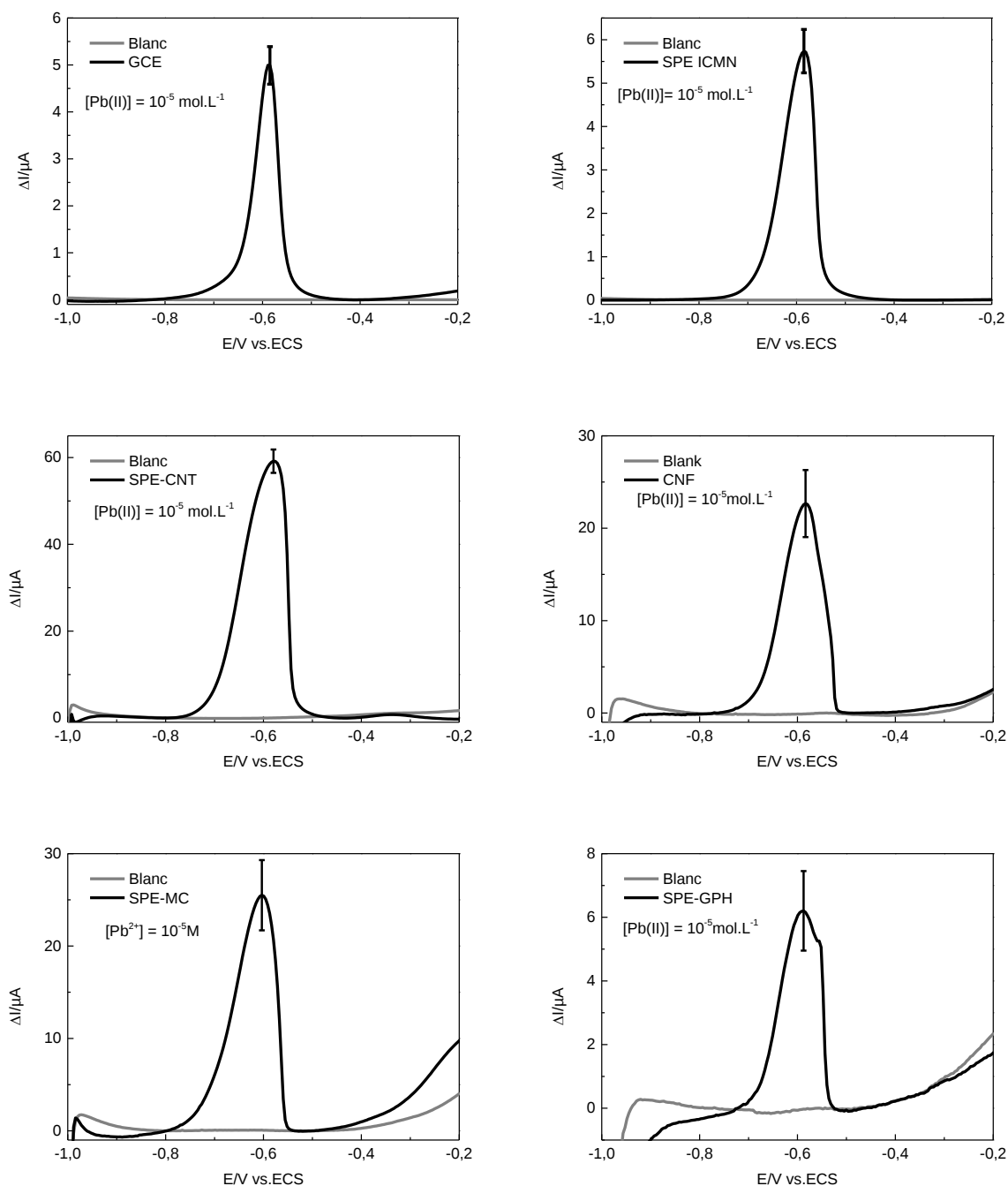


Figure IV-7 : Détection de Pb(II) sur, SPE-ICMN, GCE, SPE-NTC, SPE-CNF, SPE-MC, SPE-GPH greffée par 4-ABA à une concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, dans une solution d'acétate d'ammonium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ 100 mV/s (pas de potentiel de 4 mV , amplitude de 20 mV et fréquence de 25 Hz).

Les intensités des pics de détection du Pb (II) à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ obtenus sur les différentes électrodes ont été reportées dans le tableau IV-4.

	SPE-ICMN	GCE	SPE-CNF	SPE-CNT	SPE-MC	SPE-GPH
I/ μ A	5,9 $\pm 0,4$	5,0 $\pm 0,4$	22,4 $\pm 3,6$	60,0 $\pm 2,7$	25,0 $\pm 3,8$	6,4 $\pm 1,3$

Table IV-4 : Intensité des pics de détection pour les différentes électrodes greffées étudiées.

Cette étude montre qu'il existe une grande différence d'intensité de pic de détection du Pb(II) entre les électrodes. Les électrodes commerciales permettent d'obtenir, pour cette concentration, des intensités de pics nettement supérieures aux électrodes réalisées au laboratoire à l'exception des électrodes de SPE-GPH. Cette différence peut être attribuée à différents points notamment la surface des électrodes. Les électrodes commerciales ayant une surface active supérieure aux électrodes réalisées au laboratoire (comme montré précédemment), le nombre de fonctions carboxyliques à la surface de l'électrode susceptibles de complexer le Pb(II) est plus important. La présence d'une plus grande quantité de fonctions complexantes peut expliquer la présence d'une concentration plus élevée de polluant en surface des électrodes et donc une intensité plus élevée.

Dans le cas des électrodes SPE CNF, SPE MC et SPE GPH, il a été montré précédemment que ces électrodes sont susceptibles d'être greffées par une couche moins dense, ce que peut expliquer des performances plus faibles que pour les électrodes SPE-CNT. Enfin, les électrodes réalisées au laboratoire présentent une surface active plus faible ce qui explique leurs faibles intensités de pics.

Pour la suite de l'étude, le travail s'est focalisé sur les électrodes de SPE-CNT et SPE-GPH (électrodes commerciales) qui ont obtenu les intensités de pics les plus importantes et plus faibles pendant la détection du Pb(II) à la concentration de 10^{-5} mol.L⁻¹ pour comparaison avec les électrodes GCE et SPE ICMN. Sur la figure IV-8, la détection est effectuée pour une concentration en Pb(II) comprise entre 10^{-5} mol.L⁻¹ et 5.10^{-8} mol.L⁻¹ dans une solution d'acétate d'ammonium 0,05 mol.L⁻¹ (pH7).

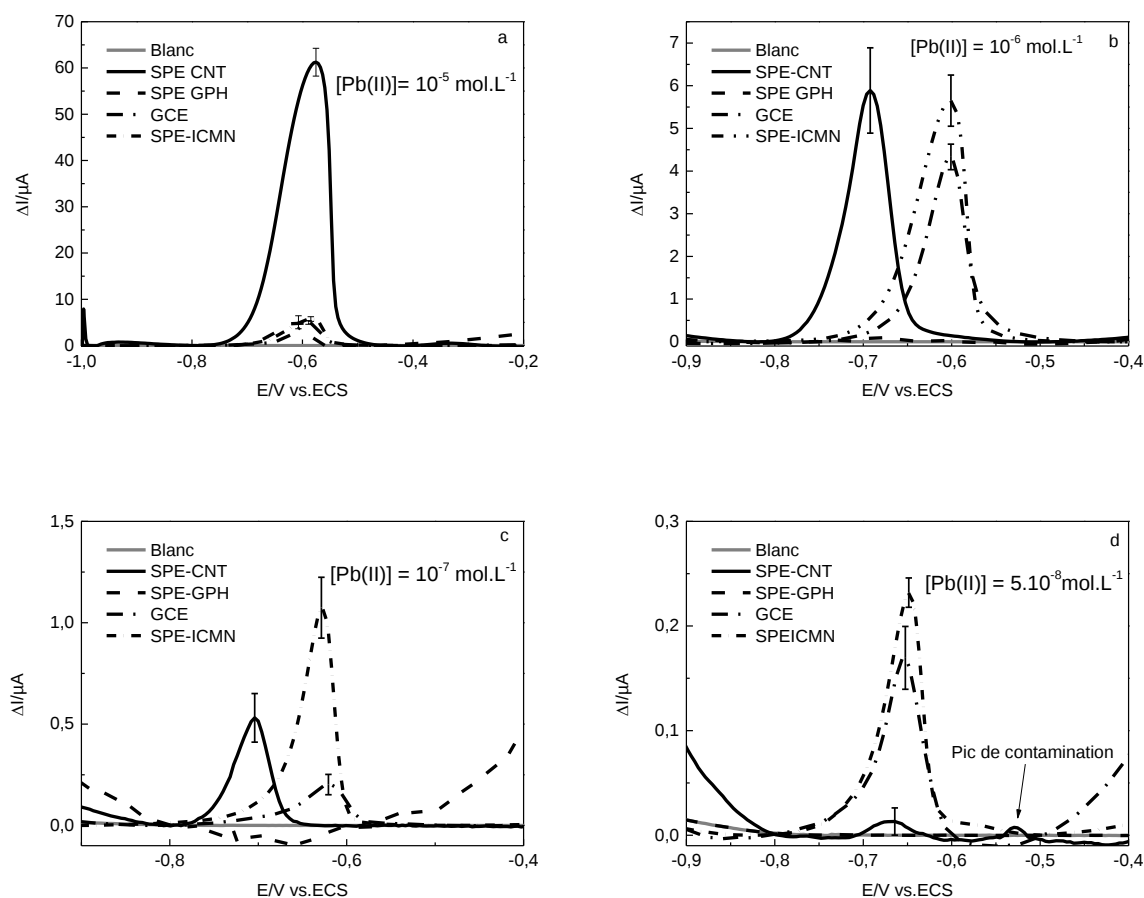


Figure IV-8 : Détection de Pb(II) sur, SPE-ICMN, GCE, SPE-CNT, SPE-GPH greffée par 4-ABA à une concentration de (a) $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $5.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution d'acétate d'ammonium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ 100 mV/s (pas de potentiel de 4 mV , amplitude de 20 mV et fréquence de 25 Hz).

La figure IV-8 (a,b,c,d) reprend l'évolution de la détection sur les quatre électrodes sélectionnées pour quatre concentrations différentes.

La figure IV-8 b), présente la détection du Pb(II) à une concentration de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Premièrement, il faut noter que les électrodes SPE-GPH ne permettent pas la détection du Pb(II) à cette concentration. Cela est dû au fort courant résiduel de ces électrodes qui limite la détection pour les faibles concentrations. Deuxièmement, un décalage de potentiel entre les pics de détection pour les électrodes SPE-CNT et les électrodes SPE-ICMN et GCE est mis en évidence. Ce décalage est probablement dû à l'effet catalytique des CNT qui facilitent la

réoxydation du plomb et explique le potentiel moins anodique du pic. Cette figure montre aussi que les électrodes SPE ICMN et CNT possèdent des pics de détection du même ordre de grandeur.

Pour les concentrations en plomb les plus faibles 1.10^{-7} et 5.10^{-8} mol.L⁻¹ présentées sur les figures IV-8 (c) et (d), les électrodes SPE-ICMN donnent les meilleurs signaux. En accord avec les résultats à 10^{-6} mol.L⁻¹, aucun pic n'est observé pour les SPE-GPH. Les électrodes SPE-CNT présentent un pic de contamination à -0,53V/ECS qui correspond sans doute au catalyseur métallique présent sur les CNT et observés au MET. Cette contamination, même si elle n'est présente qu'en faible quantité, peut interférer avec les concentrations extrêmement faibles de l'ordre du ppm de micropolluants à détecter. Ce résultat décevant obtenu pour les SPE-CNT s'explique peut-être aussi par un courant résiduel important qui est visible sur les voltammogrammes bruts même s'il n'apparaît pas sur les voltampérogrammes traités de la figure IV-8.

Dans la littérature, les électrodes Dropsens sont utilisées pour la détection des cations métalliques comme le Pb(II). Elles sont fonctionnalisées par des espèces comme le Glutathion et permettent d'atteindre des limites de détection de 80µg.L⁻¹ (soit 4.10^{-7} mol.L⁻¹) [118], ou encore dans le cas des SPE-CNF, 3 µg.L⁻¹ (soit $1,5 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹) [347]. On rappelle que les limites de détection atteintes avec les SPE ICMN pour la détection et de quantification de Pb(II) sont de $1,2 \cdot 10^{-9}$ mol.L⁻¹ et $4,1 \cdot 10^{-9}$ mol.L⁻¹.

V. Durabilité

Dans le cadre de l'utilisation de capteurs électrochimiques pour des applications environnementales, une grande importance est donnée à la durabilité des électrodes. En effet, les électrodes dites « jetables » ne constituent pas un support adéquat pour la mise en œuvre d'un suivi in situ en temps réel de la présence ou pas de micropolluants à l'état de traces. De plus, il est nécessaire de s'assurer de leur bonne résistance aux différents milieux avec lesquels elles seront en présence au cours de leurs fonctionnalisations ou utilisations : milieu organique, ultrasons ..., c'est pourquoi plusieurs essais de durabilité et de robustesse des électrodes ont été

réalisés selon des critères pratiques dépendant des protocoles de greffage et de détection établis dans le cadre de ce travail.

Les électrodes commerciales Dropsens sont décrites par le constructeur comme étant des électrodes à usage unique. Ce qui suppose que ces électrodes ne sont pas conçues pour résister dans le temps. Nous allons dans cette étude vérifier si elles peuvent résister aux mêmes conditions que les électrodes élaborées au laboratoire.

Dans un premier temps, un test de résistance aux milieux organiques a été réalisé car certains sels de diazonium sont greffés dans ce type de milieux. Dans un second temps, un test de résistance aux ultrasons a été réalisé puisqu'ils sont utilisés tout au long de leurs cycles de vie, tant lors de leur préparation pour le greffage que lors de la régénération des électrodes pendant la détection. La dernière partie consiste à vérifier la résistance électrochimique des électrodes en réalisant un balayage de potentiel au voisinage des murs de réduction et d'oxydation de l'électrolyte support sur un grand nombre de cycles. L'objectif de cette étude est de s'assurer que les électrodes peuvent subir un grand nombre de cycles de détection sans perdre leurs performances analytiques.

V.1 Résistance au solvant organique

V.1.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental de la résistance au solvant consiste à immerger les électrodes dans de l'acétone ou de l'acétonitrile pendant une durée de 1 heure et de comparer visuellement les électrodes avant et après l'immersion.

V.1.2 Résultats

La figure IV-9 présente les photographies réalisées sur les électrodes commerciales et SPE-ICMN avant et après immersion dans l'acétone. Les électrodes GCE ne subissent pas de modification au cours de cette immersion, les images ne sont donc pas présentées.

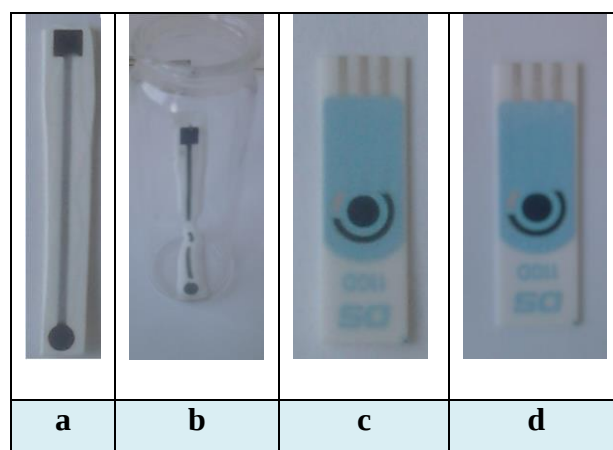


Figure IV-9 : Photographies avant immersion dans l'acétone des électrodes SPE-ICMN (a) et commerciale (c) ou après immersion des électrodes SPE-ICMN (b) et commerciale (d).

Cette étude permet de voir que les électrodes SPE-ICMN ne résistent pas aux milieux organiques (acétone et acétonitrile). En effet, le substrat de l'électrode est en polystyrène choc qui est un matériau soluble dans ces milieux. Le polystyrène se ramollit dès l'immersion de l'électrode dans le solvant. L'image de la figure IV-9 b montre une photographie de l'électrode déformée après 1 heure d'immersion. Une scission de la piste carbonée conductrice de l'électrode est aussi observée.

Pour les électrodes commerciales, la phase carbonée ainsi que le substrat ne sont pas dégradés. Cependant, dans le cas de l'acétone, l'isolant, réalisé en matière polymère, présente des cloques après son immersion.

Les deux électrodes subissent une dégradation au contact des solvants organiques mais à différents niveaux, les électrodes SPE-ICMN sont totalement détériorées, elles ne sont donc pas utilisables en milieu organique. Pour les électrodes Dropsens, même si le constructeur ne donne pas de contre-indication à l'utilisation de ces électrodes en milieux organiques, les études utilisant ces électrodes se font en milieux aqueux. L'utilisation en milieu organique ne semble pas impossible, mais une immersion prolongée risque de les dégrader, car elles restent des électrodes à usage unique.

V.2 Résistance mécanique aux ultrasons

La résistance aux ultrasons est réalisée en passant aux ultrasons les électrodes 10 minutes dans une solution d'acide sulfurique 0,1 mol.L⁻¹.

La figure VI-10 présente les photographies réalisées sur les électrodes commerciales et les SPE-ICMN, avant et après passage aux ultrasons. Les électrodes GCE ne subissant pas de modification dans ces conditions, il ne semble pas nécessaire de présenter des images de ces dernières.

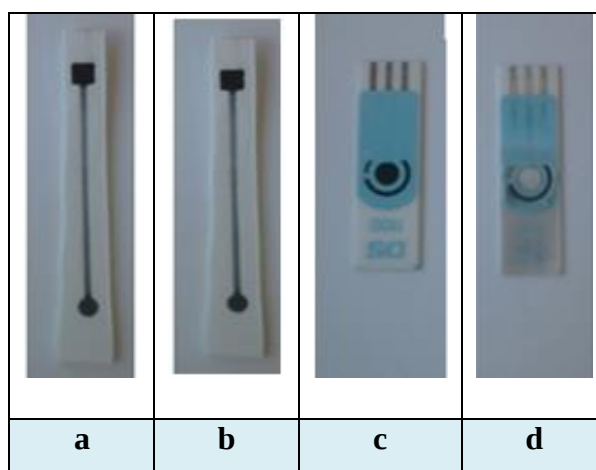


Figure IV-10 : Photographies avant ultrasons dans H₂SO₄ 0,1mol.L⁻¹ des électrodes SPE-ICMN (a) et commerciale (c) ou après ultrasons des électrodes SPE-ICMN (b) et commerciales (d).

Dans le cas des SPE-ICMN, les électrodes ne sont pas dégradées. De plus, elles gardent des performances électrochimiques identiques avant et après les ultrasons. Ces résultats obtenus sont en adéquation avec les résultats issus de la littérature sur le même type d'électrodes [200].

En revanche, les électrodes commerciales ne résistent pas aux ultrasons, comme le montre la figure IV-10 d) avec le décollement de la phase carbonée dans la partie centrale constituant l'électrode de travail. Ce décollement est vraisemblablement dû au mode de dépôt des encres carbonées à la surface du substrat céramique qui ne possède pas nécessairement de bonnes propriétés adhésives.

Ce décollement de l'électrode de travail est un point négatif pour la durabilité de ces électrodes mais aussi pour leur préparation car elles ne peuvent ni être prétraitées avant greffage ni être régénérées aux ultrasons.

V.3 Résistance électrochimique

L'étude de la résistance électrochimique est réalisée par l'application d'un balayage de potentiel entre -2V et 2V/ECS dans H_2SO_4 0,1mol.L⁻¹ durant 10 cycles.

Chaque famille d'électrodes a été testée et aucune ne se dégrade d'un point de vue physique ou électrochimique dans ces conditions. Toutes les électrodes étudiées étant utilisables dans cette gamme de potentiel.

Au cours de l'utilisation des électrodes Dropsens, nous avons observé dans certains cas le décollement de la phase carbonée constituant l'électrode de travail. Ce décollement peut être dû à des défauts d'adhésion entre le substrat céramique et l'encre de carbone. Même si ce cas de figure reste très rare (environ 10% d'électrodes sur plus de 200 électrodes utilisées), ce décollement ne peut pas être négligé au vue d'une utilisation pour un capteur électrochimique en mesure continue.

La littérature rapporte aussi des cas des dégradations des électrodes commerciales, notamment lors de l'utilisation de ces dernières en milieu acide pH 2 [347].

VI. Conclusion

Dans cette partie, différents types d'électrodes ont été comparés. L'influence de leurs phases carbonées sur le greffage, la durabilité a été étudiée permettant d'évaluer leur potentialité pour les applications capteurs.

D'un point de vue de la caractérisation, l'objectif était de déterminer la nature des phases carbonées à la surface des électrodes en utilisant différentes techniques d'analyses. Les électrodes fabriquées par Dropsens ou l'encre utilisée par l'ICMN pour fabriquer les électrodes étant de natures commerciales, il était important de s'assurer de leurs compositions. Dans le cas des électrodes commerciales, peu de CNT à la surface des électrodes ont été observés. En outre, la présence de catalyseur métallique, à la surface des nanotubes multiparois (de diamètres hétérogènes) sont perceptibles lors de la détection ce qui fausse la mesure.

Dans le cas des électrodes à base de graphène, les images MET et les spectres Raman montrent des feuillets ne correspond pas à du graphène monoparois, tel que décrit la littérature [100]. Les résultats obtenus indiquent la présence de graphite et non pas de graphène.

Ces différences entre le produit attendu et le produit acheté posent un problème à l'utilisateur connaissant l'importance de la phase carbonée dans ce type d'application. Cette étude justifie notre volonté de réaliser des électrodes 100% réalisées au laboratoire, afin de connaître entièrement la composition des électrodes.

D'un point de vue électrochimique, toutes les électrodes peuvent être greffées par les sels de diazonium et peuvent servir de capteurs pour le Pb(II). Cependant, les électrodes commerciales possèdent un fort courant résiduel qui masque la détection lors d'analyses à faibles valeurs de concentration. Ce type d'électrode est très bien adapté pour la détection de fortes concentrations mais elles ne sont pas optimisées pour la détection des micropolluants présents à l'état de traces contrairement aux électrodes réalisées au laboratoire.

En ce qui concerne la durabilité des électrodes, les électrodes commerciales semblent être moins robustes que les électrodes SPE-ICMN et GCE, ce qui nécessite de les renouveler plus fréquemment.

Enfin, d'un point de vue économique, les électrodes commerciales Dropsens représentent un coût aux alentours de 200 euros pour 50 électrodes alors que 50 électrodes SPE-ICMN ont un coût de revient avoisinant les 25 euros pour une élaboration au laboratoire.

Pour conclure, dans l'état d'avancement actuel des travaux, ce sont les électrodes SPE-ICMN les plus adéquates pour la réalisation de capteurs pour la détection de micropolluants à l'état de traces. Mais la volonté du laboratoire est de réaliser des électrodes sérigraphiées « home made » comportant des phases carbonées de natures variées telles que les nanotubes de carbones, le graphène, afin d'exploiter leurs propriétés électroniques et électro-catalytiques dans le cadre de l'élaboration de capteurs pour la détection de micropolluants.

Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans un contexte législatif exigeant, dans le domaine de la protection des eaux, qui demande des performances analytiques de plus en plus sensibles et rapides. Ces lois conduisent la recherche à mettre en place des méthodes d'analyses de substitutions aux procédés actuels de contrôle de qualité des eaux, trop coûteux en temps et en budget. L'utilisation de capteurs électrochimiques (portatifs, durables, faciles à utiliser, avec un temps d'analyse court) est une voie envisagée pour répondre à cette problématique ; ils, possèdent les qualités requises pour compléter voire remplacer les méthodes d'analyses classiques. Les travaux de cette étude sont consacrés au développement de capteurs électrochimiques à la fois sensibles et sélectifs pour la détection des micropolluants métalliques tels que le nickel et le plomb. Les résultats obtenus ont montré qu'il est possible, en jouant sur les matériaux d'électrodes et sur les fonctions complexantes greffées en surface des capteurs, d'améliorer la sensibilité et la sélectivité de ces derniers.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, des électrodes ont été fonctionnalisées pour la détection spécifique du Ni (II). Le choix des fonctions greffées s'est porté sur des groupements benzamides et benzamides oximes, proches du diméthylglyoxime, connu de la littérature pour son affinité pour les ions Ni(II). La molécule sélectionnée, le 4-aminobenzamide oxime, n'avait jamais été étudiée électro-chimiquement. Ainsi, une étude portant sur la détermination du domaine d'électro-activité de cette espèce, a été menée avec un double objectif : déterminer le mécanisme de réduction et d'oxydation de la fonction benzamide oxime et définir les paramètres d'utilisation des électrodes fonctionnalisées par cette molécule. Il a été montré par analyse XPS que la benzamide oxime s'oxydait partiellement dans nos conditions en un mélange de benzamide, de NO mais aussi probablement de nitrile. Une méthode d'électro-analyse pour la détection du Ni(II) a été développée et optimisée. Celle-ci comprend une étape de complexation du polluant à la surface de l'électrode, suivie d'une étape d'analyse électrochimique (composée d'une réduction de Ni(II) en Ni(0), puis d'une redissolution anodique de Ni(0) en Ni(II)). Les électrodes en carbone vitreux, greffées par les fonctions benzamide oximes 4-ABO-GCE ont ainsi permis de détecter le Ni(II) à une concentration pouvant aller jusqu'à 5.10^{-6} mol.L⁻¹. Ces électrodes sont également sélectives pour le Ni(II) vis-à-vis d'interférents tels que le Pb(II) et le Cu(II). La sensibilité de ces capteurs devra cependant être améliorée car les limites de détection obtenues sont encore au-dessus des normes actuelles.

Les électrodes 4-ABO-GCE permettent donc une détection de Ni(II) mais les limites de détections doivent être encore améliorées pour être utilisées dans des capteurs électrochimiques.

Le second chapitre de cette étude a porté sur l'influence du squelette carboné de la fonction greffée, aromatiques, aliphatiques, longueur des chaînes sur la sensibilité du capteur. Dans la littérature, les amines, notamment aliphatiques, sont généralement greffées en milieu organique. Les résultats de ce chapitre ont montré qu'il était possible de greffer les amines aromatiques et aliphatiques en oxydation en milieux aqueux. Pour mettre en évidence le greffage, il a été montré que, dans le cas des greffages en oxydation, que la caractérisation classique par sonde électrochimique n'est pas adaptée. Néanmoins, une méthode de caractérisation indirecte s'appuyant sur la complexation d'ions a permis de mettre en évidence la formation d'un film homogène à la surface des électrodes, hypothèse confirmée par les analyses AFM et XPS. Les électrodes greffées par les amines aromatiques et aliphatiques ont servi à la détection du Pb(II). Ces électrodes ont prouvé leur efficacité en atteignant des limites de détection et de quantification allant respectivement jusqu'à $2,09 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0,98 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le cas des électrodes 4-ABAOx-GCE et Glycine-GCE. Cette étude a montré clairement une corrélation entre la mobilité des fonctions complexantes et la sensibilité des électrodes. Les capteurs fonctionnalisés par les amines aliphatiques possèdent une sensibilité nettement plus importante que les électrodes greffées par les amines aromatiques et les sels de diazonium ouvrant ainsi la possibilité d'améliorer les performances actuelles sur de tels capteurs d'un facteur quatre.

Enfin, le dernier chapitre de ce mémoire a porté sur l'influence du matériau d'électrodes, en comparant des électrodes composées de différentes formes allotropiques de carbone. Une caractérisation des phases carbonées composant les électrodes a été réalisée par microscopie électronique à transmission (MET) et par spectroscopie Raman. Ces analyses ont permis de montrer que la composition des électrodes sérigraphiées commerciales ne correspond pas forcément à la composition donnée par le fournisseur. Les matériaux susceptibles d'être présents au sein des électrodes commerciales, comme les nanotubes de carbone et le graphène, se retrouvent finalement en très faible quantité, ou sont remplacés par d'autres formes allotropiques. Les électrodes commerciales ont été greffées dans les mêmes conditions que celles utilisées dans les chapitres précédents par des fonctions carboxyliques. Elles ont ensuite été utilisées comme capteurs pour la détection de Pb(II). Les résultats ont montré que pour des concentrations élevées de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, toutes les électrodes étaient susceptibles de

détecter Pb(II). Dans cette gamme de concentration, la sensibilité des capteurs donne un avantage pour les électrodes SPE-CNT (nanotubes de carbone) commerciales. Cependant, pour la détection à de faibles concentrations, les tendances s'inversent et le courant résiduel des électrodes commerciales empêche la détection d'éléments à l'état de traces. Dans le cas des électrodes SPE-CNT, la présence de résidus de catalyseurs métalliques, due à la méthode d'élaboration des nanotubes, entraîne une contamination visible lors de la détection. Cette étude montre l'intérêt de travailler sur les différentes formes allotropiques du carbone pour améliorer la sensibilité des électrodes mais aussi de maîtriser la mise en œuvre du matériau afin d'utiliser au mieux les potentialités des phases carbonées les plus actives électrochimiquement.

L'ensemble des travaux décrits a mis en évidence qu'il existe des marges d'amélioration, notamment sur les limites de détection mais aussi sur la sélectivité. Ces perspectives d'amélioration peuvent passer par différentes voies.

Dans le cas de la détection de Ni(II), l'utilisation d'électrodes sérigraphiées à base d'encre de carbone commerciale développées au laboratoire devrait permettre d'améliorer les limites de détection de Ni(II). Une autre voie pourrait passer par le greffage d'amines aliphatiques complexant spécifiquement le Ni(II), comme la dopamine. Des études préliminaires ont déjà été réalisées sur des électrodes en carbone vitreux, durant cette thèse, les résultats montrent qu'il est possible de complexer et de détecter le Ni(II) à de faibles concentrations, cependant une optimisation du protocole est encore à réaliser.

Dans le cas des matériaux d'électrodes, nous savons que les électrodes en carbone vitreux bien que performantes, possèdent des limites, les surfaces développées restent faibles d'où des performances électroanalytiques moindres que celles des nanotubes à titre d'exemple. La formulation d'encres de carbones permettant d'obtenir des électrodes sérigraphiées dont la nature des matériaux contrôlée et parfaitement connue devraient permettre d'améliorer les sensibilités. Le contrôle de la formulation des encres, de la mise en œuvre des électrodes et du choix des substrats devraient permettre, en plus, de prendre en compte leur robustesse. Elles pourront alors servir de capteurs fonctionnalisés par des amines aliphatiques en oxydation comme la Glycine.

Enfin, pour améliorer la sélectivité des capteurs, le greffage de groupements complexants est une voie intéressante qui permet d'accéder à la sélectivité. Celle-ci pourrait cependant être renforcée en travaillant sur des capteurs en réseau constitués de plusieurs

électrodes greffées en jouant à la fois sur les fonctions portées par chaque électrode mais aussi sur le protocole analytique associé à chacune d'elles. Une autre voie intéressante qui permettrait de viser un plus grand nombre de polluants et notamment les polluants organiques porte sur, des capteurs à base de matériaux polymères à empreintes moléculaires (MIP), capables de détecter sélectivement un polluant.

Références bibliographiques

- [1] Loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution | Legifrance, (n.d.).
- [2] LOI n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau, 1992.
- [3] Directive 60/2000/EC, (n.d.).
- [4] Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques, n.d.
- [5] World Health Organization, Guidelines for Drinking Water Quality, 4th ed., World Health Organization, 2011,
- [6] Règlement (UE) n° 847/2012 du 19/09/12 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne le mercure | AIDA, (n.d.).
- [7] Directive n° 2011/65/UE du 08/06/11 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques | AIDA, (n.d.).
- [8] Règlement (CE) N°1907/2006 Du parlement Européen et du conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/ CE et 2000/21/CE de la Commission,
- [9] F. Le Goff, V. Bonnomet, Devenir et comportement des métaux dans l'eau: biodisponibilité et modèles BLM, (2004). http://www.ineris.fr/centredoc/03_0693_Rapp_Technique_biodisp_ecot.pdf (accessed March 16, 2016).
- [10] JINERIS (2006) fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimique – Nickel et ses dérivés
- [11] R. Garnier, Toxicité du plomb et de ses dérivés, EMC - Toxicol.-Pathol. 2 (2005) 67–88. doi:10.1016/j.emctp.2004.10.004.
- [12] V. Laperche, M.C. Dictor, B. Clozel-Leloup, P. Baranger, Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués, (2004).
- [13] Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 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 | AIDA,
- [14] Circulaire du 07/05/07 définissant les “ normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p) ” des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Cette circulaire fixe également les objectifs nationaux

- de réduction des émissions de ces substances et modifie la circulaire DCE 2005/12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du “ bon état ” | AIDA,.
- [15] Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine | AIDA,
- [16] Arrêté du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance, n.d.
- [17] Arrêté du 02/02/98 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation | AIDA, (n.d.).
- [18] F.W. Sunderman, B. Dingle, S.M. Hopfer, T. Swift, Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride, *Am. J. Ind. Med.* 14 (1988) 257–266.
- [19] P.-H. Lin, K. Suresh Kumar Danadurai, S.-D. Huang, Simultaneous determination of cobalt, nickel and copper in seawater with a multi-element electrothermal atomic absorption spectrometer and microcolumn preconcentration, *J Anal Spectrom.* 16 (2001) 409–412. doi:10.1039/B008510N.
- [20] C.D. Quarles, D.R. Jones, J.M. Jarrett, G. Shakirova, Y. Pan, K.L. Caldwell, R.L. Jones, Analytical method for total chromium and nickel in urine using an inductively coupled plasma-universal cell technology-mass spectrometer (ICP-UCT-MS) in kinetic energy discrimination (KED) mode, *J Anal Spectrom.* 29 (2014) 297–303. doi:10.1039/C3JA50272D.
- [21] N.H. Hepp, W.R. Mindak, J.W. Gasper, C.B. Thompson, J.N. Barrows, Survey of cosmetics for arsenic, cadmium, chromium, cobalt, lead, mercury, and nickel content, *J Cosmet Sci Internet.* 65 (2014) 125–45.
- [22] J.-P. Goullé, L. Mahieu, J. Castermant, N. Neveu, L. Bonneau, G. Lainé, D. Bouige, C. Lacroix, Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole blood, plasma, urine and hair, *Forensic Sci. Int.* 153 (2005) 39–44. doi:10.1016/j.forsciint.2005.04.020.
- [23] E. Chevallier, R. Chekri, J. Zinck, T. Guérin, L. Noël, Simultaneous determination of 31 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation based on the accuracy profile, *J. Food Compos. Anal.* 41 (2015) 35–41. doi:10.1016/j.jfca.2014.12.024.
- [24] R.N.C.S. Carvalho, G.B. Brito, M.G.A. Korn, J.S.R. Teixeira, F. de S. Dias, A.F. Dantas, L.S.G. Teixeira, Multi-element determination of copper, iron, nickel, manganese, lead and zinc in environmental water samples by ICP OES after solid phase extraction with a C18 cartridge loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Anal Methods.* 7 (2015) 8714–8719. doi:10.1039/C5AY01929J.
- [25] R. Singh, Murthy, Govingh, Diwakar, Nagalakshmi, A Simple inexpensive detection method of Nickel in Water using Optical Sensor, 3 (2011) 1285–1291.

- [26] C.F. Harrington, R. Clough, L.R. Drennan-Harris, S.J. Hill, J.F. Tyson, Atomic spectrometry update. Elemental speciation, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 1561. doi:10.1039/c1ja90030g.
- [27] M.B. Gumpu, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappan, A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach, *Sens. Actuators B Chem.* 213 (2015) 515–533. doi:10.1016/j.snb.2015.02.122.
- [28] S. Bouden, *Fonctionnalisation et caractérisation d'électrodes sérigraphiées pour la détection d'éléments-traces métalliques*, 2014.
- [29] G. March, T. Nguyen, B. Piro, Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis, *Biosensors.* 5 (2015) 241–275. doi:10.3390/bios5020241.
- [30] S. Neodo, M. Nie, J.. Wharton, K.R. Stokes, Nickel-ion detection on a boron-doped diamond electrode in acidic media, *Electrochimica Acta.* (2013) 718–724.
- [31] M. Morfobos, A. Economou, A. Voulgaropoulos, Simultaneous determination of nickel(II) and cobalt(II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode, *Anal. Chim. Acta.* 519 (2004) 57–64. doi:10.1016/j.aca.2004.05.022.
- [32] J. Wang, V.B. Nascimento, J. Lu, D.S. Park, L. Angnes, Disposable nickel screen-printed sensor based on dimethylglyoxime-containing carbon ink, *Electroanalysis.* 8 (1996) 635–638.
- [33] J.-L. Burgot, *Méthodes électrochimiques d'analyse*, Lavoisier, 2012. <http://www.lavoisier.fr/livre/chimie/methodes-electrochimiques-d-analyse/burgot/descriptif-9782743014445> (accessed April 27, 2016).
- [34] M. Korolczuk, Voltammetric method for direct determination of nickel in natural waters in the presence of surfactants, *Talanta.* 53 (2000) 679–686.
- [35] M. Korolczuk, K. Tyszczyk, M. Grabarczyk, Adsorptive stripping voltammetry of nickel and cobalt at in situ plated lead film electrode, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1185–1189. doi:10.1016/j.elecom.2005.08.022.
- [36] M. Korolczuk, K. Tyszczyk, Application of lead film electrode for simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of Ni(II) and Co(II) as their nioxime complexes, *Anal. Chim. Acta.* 580 (2006) 231–235. doi:10.1016/j.aca.2006.07.060.
- [37] R. Segura, M. Pradena, D. Pinto, F. Godoy, E. Nagles, V. Arancibia, Adsorptive stripping voltammetry of nickel with 1-nitroso-2-naphthol using a bismuth film electrode, *Talanta.* 85 (2011) 2316–2319. doi:10.1016/j.talanta.2011.07.062.
- [38] E.A. Hutton, B. Ogorevc, S.B. Hočevár, M.R. Smyth, Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples, *Anal. Chim. Acta.* 557 (2006) 57–63. doi:10.1016/j.aca.2005.10.003.

- [39] S. Legeai, S. Bois, O. Vittori, A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry, *J. Electroanal. Chem.* 591 (2006) 93–98. doi:10.1016/j.jelechem.2006.03.054.
- [40] A. Bobrowski, A. Królicka, M. Maczuga, J. Zarębski, A novel screen-printed electrode modified with lead film for adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel, *Sens. Actuators B Chem.* 191 (2014) 291–297. doi:10.1016/j.snb.2013.10.006.
- [41] S. Kanchi, B. Ayyappa, M.I. Sabela, K. Bisetty, N.V. Naidu, Polarographic Interaction of Nickel (II) with Ammonium Piperidine-1-Carbodithioate: Application to Environmental Samples, *J. Environ. Anal. Chem.* 2014 (2014).
- [42] K.. Lee, K. Oshita, A. Sabarudin, M. Oshima, Motomizu, Estimation of Metal Impurities in High-Purity Nitric Acids Used for Metal Analysis by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Anal. Sci.* 19 (2003) 1561.
- [43] Y.-L. Huang, Y.-F. Tsai, T.-H. Lin, Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cobalt and Nickel in Serum with Deproteinization Technique, *Anal. Sci.* 15 (1999) 79.
- [44] S. Dal Borgo, H. Sopha, S. Smarzewska, S.B. Hočevár, I. Švancara, R. Metelka, Macroporous Bismuth Film Screen-Printed Carbon Electrode for Simultaneous Determination of Ni(II) and Co(II), *Electroanalysis*. 27 (2015) 209–216. doi:10.1002/elan.201400422.
- [45] C. Kokkinos, A. Economou, I. Raptis, T. Speliotis, Disposable mercury-free cell-on-a-chip devices with integrated microfabricated electrodes for the determination of trace nickel(II) by adsorptive stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta.* 622 (2008) 111–118. doi:10.1016/j.aca.2008.05.051.
- [46] G. Durand, Potentiométrie-Dosages et titrages. Caractéristiques analytiques. P2117, (2010). <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42388210-p2117.pdf> (accessed April 11, 2016).
- [47] N.R. Stradiotto, H. Yamanaka, M.V.B. Zanoni, Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 159–173.
- [48] F. Bedioui, S. Griveau, Voltampérométrie sur électrode solide: Diverses géométries d'électrode, (2009). <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42388210-p2129.pdf> (accessed March 7, 2016).
- [49] W. Zhang, S. Zhu, R. Luque, S. Han, L. Hu, G. Xu, Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications, *Chem Soc Rev.* 45 (2016) 715–752. doi:10.1039/C5CS00297D.
- [50] V. Adam, J. Zehnalek, J. Petrlova, D. Potesil, B. Sures, L. Trnkova, F. Jelen, J. Vitecek, R. Kizek, Phytochelatins modified electrode surface as a sensitive heavy-metal ion biosensor, *Sensors*. 5 (2005) 70–84.

- [51] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 456–469. doi:10.1016/S0165-9936(03)00703-9.
- [52] K.C. Honeychurch, Screen-printed Electrochemical Sensors and Biosensors for Monitoring Metal Pollutants, *Insciences J.* (2012) 1–51. doi:10.5640/insc.020101.
- [53] T.M. Florence, Determination of trace metals in marine samples by anodic stripping voltammetry, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 35 (1972) 237–245.
- [54] M.F.M. Noh, I.E. Tothill, Development and characterisation of disposable gold electrodes, and their use for lead(II) analysis, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 2095–2106. doi:10.1007/s00216-006-0904-5.
- [55] J.-P. Jasmin, C. Cannizzo, E. Dumas, A. Chaussé, Fabrication and characterization of all-covalent nanocomposite functionalized screen-printed voltammetric sensors, *Electrochimica Acta.* 133 (2014) 467–474. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.069.
- [56] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, B. Ogorevc, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218–3222. doi:10.1021/ac000108x.
- [57] G. Kefala, A. Economou, M. Sofoniou, Determination of trace aluminium by adsorptive stripping voltammetry on a preplated bismuth-film electrode in the presence of cupferron, *Talanta.* 68 (2006) 1013–1019. doi:10.1016/j.talanta.2005.07.001.
- [58] A. Mardegan, S. Dal Borgo, P. Scopece, L.M. Moretto, S.B. Hočevár, P. Ugo, Bismuth modified gold nanoelectrode ensemble for stripping voltammetric determination of lead, *Electrochem. Commun.* 24 (2012) 28–31. doi:10.1016/j.elecom.2012.08.012.
- [59] S.B. Hocevar, I. Švancara, B. Ogorevc, K. Vytřas, Antimony Film Electrode for Electrochemical Stripping Analysis, *Anal. Chem.* 79 (2007) 8639–8643. doi:10.1021/ac070478m.
- [60] B. Sebez, B. Ogorevc, S.B. Hocevar, M. Veber, Functioning of antimony film electrode in acid media under cyclic and anodic stripping voltammetry conditions, *Anal. Chim. Acta.* 785 (2013) 43–49. doi:10.1016/j.aca.2013.04.051.
- [61] N.G. Yasri, A.J. Halabi, G. Istamboulie, T. Noguer, Chronoamperometric determination of lead ions using PEDOT:PSS modified carbon electrodes, *Talanta.* 85 (2011) 2528–2533. doi:10.1016/j.talanta.2011.08.013.
- [62] Q. Liu, F. Wang, Y. Qiao, S. Zhang, B. Ye, Polyaniline Langmuir–Blodgett film modified glassy carbon electrode as a voltammetric sensor for determination of Ag⁺ ions, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 1795–1800. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.069.
- [63] I.K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, Preconcentration and voltammetric analysis of mercury(II) at a carbon paste electrode modified with natural smectite-type clays grafted with organic chelating groups, *Sens. Actuators B Chem.* 110 (2005) 195–203. doi:10.1016/j.snb.2005.01.027.

- [64] I.K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, From clay- to organoclay-film modified electrodes: tuning charge selectivity in ion exchange voltammetry, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 3435–3443. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.012.
- [65] C. Mousty, Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes? new trends, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 159–177. doi:10.1016/j.clay.2004.06.005.
- [66] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C.E. Koning, G. de With, Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder, *Powder Technol.* 221 (2012) 351–358. doi:10.1016/j.powtec.2012.01.024.
- [67] A.K. Geim, Graphene: status and prospects, *Science*. 324 (2009) 1530–1534.
- [68] A. Celzard, J.F. Mareche, G. Furdin, S. Puricelli, Electrical conductivity of anisotropic expanded graphite-based monoliths, *J. Phys. Appl. Phys.* 33 (2000) 3094.
- [69] J. Hone, M.C. Llaguno, N.M. Nemes, A.T. Johnson, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, R.E. Smalley, Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 666. doi:10.1063/1.127079.
- [70] S.B. Saban, R.B. Darling, Multi-element heavy metal ion sensors for aqueous solutions, *Sens. Actuators B Chem.* 61 (1999) 128–137. doi:10.1016/S0925-4005(99)00256-7.
- [71] F. Bonet, C. Guéry, D. Guyomard, R. Herrera Urbina, K. Tekaiia-Elhsissen, J.-M. Tarascon, Electrochemical reduction of noble metal species in ethylene glycol at platinum and glassy carbon rotating disk electrodes, *Solid State Ion.* 126 (1999) 337–348. doi:10.1016/S0167-2738(99)00240-4.
- [72] Z. Zhang, S. Han, C. Wang, J. Li, G. Xu, Single-Walled Carbon Nanohorns for Energy Applications, *Nanomaterials*. 5 (2015) 1732–1755. doi:10.3390/nano5041732.
- [73] E. Raymundo-Piñero, F. Leroux, F. Béguin, A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1877–1882. doi:10.1002/adma.200501905.
- [74] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem Soc Rev.* 42 (2013) 2423–2436. doi:10.1039/C2CS35360A.
- [75] S.R. Sandeman, H. Jeffery, C.A. Howell, M. Smith, S.V. Mikhlovsky, A.W. Lloyd, The in vitro corneal biocompatibility of hydroxyapatite coated carbon mesh, *Biomaterials*. 30 (2009) 3143–3149. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.02.042.
- [76] O. Chedeville, A. Di Giusto, S. Delpeux, B. Cagnon, Oxidation of pharmaceutical compounds by ozonation and ozone/activated carbon coupling: a kinetic approach, *Desalination Water Treat.* (2015) 1–8. doi:10.1080/19443994.2015.1093552.
- [77] F. Perreault, A. Fonseca de Faria, M. Elimelech, Environmental applications of graphene-based nanomaterials, *Chem Soc Rev.* 44 (2015) 5861–5896. doi:10.1039/C5CS00021A.

- [78] S. Delpeux-Ouldriane, M. Gineys, N. Cohaut, F. Béguin, The role played by local pH and pore size distribution in the electrochemical regeneration of carbon fabrics loaded with bentazon, *Carbon*. 94 (2015) 816–825. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.010.
- [79] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI, Trace lead analysis based on carbon-screen-printed-electrodes modified via 4-carboxy-phenyl diazonium salt electroreduction, *Talanta*. 106 (2013) 414–421. doi:10.1016/j.talanta.2013.01.021.
- [80] R.L. McCreery, Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646–2687. doi:10.1021/cr068076m.
- [81] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M.S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 206–209. doi:10.1038/nnano.2008.58.
- [82] A.D. McNaught, A. Wilkinson, Compendium of Chemical Terminology - IUPAC Recommendations, 2 edition, Wiley, Oxford England ; Malden, MA, USA, 1997.
- [83] P. Bernier, S. Lefrant, *Le Carbone Dans Tous Ses Etats*, Taylor & Francis, 1997.
- [84] K. Kendall, Solid surface energy measured electrically, *J. Phys. Appl. Phys.* 23 (1990) 1329.
- [85] G.M. Jenkins, K. Kawamura, Structure of Glassy Carbon, *Nature*. 231 (1971) 175–176. doi:10.1038/231175a0.
- [86] B. Redfern, Bodies and shapes of carbonaceous materials and processes for their production, US3109712A, 1963. <http://www.google.com/patents/US3109712> (accessed March 10, 2016).
- [87] K.C.N.I.I. Saito, A.C.N.I.I. Hagiwara, Vitreous carbon-active carbon composite material, process for producing said composite material, and polarizable electrode using said composite material for use in electric double layer capacitor, EP0626357 A2, 1994. <http://www.google.dj/patents/EP0626357A2> (accessed June 14, 2016).
- [88] W.. Van Der Linden, J.. Dieker, GLASSY CARBON AS ELECTRODE MATERIAL IN ELECTRO-ANALYTICAL CHEMISTRY, (1980).
- [89] R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan, Detection of lead ions in picomolar concentration range using underpotential deposition on silver nanoparticles-deposited glassy carbon electrodes, *Talanta*. 85 (2011) 2142–2147. doi:10.1016/j.talanta.2011.07.057.
- [90] C.Y. Ji, P. Li, H.W. Ma, G.C. Yang, M. Zhang, Ultrasensitive and stable determination of lead ions by a glassy carbon electrode modified with a phenanthroline-based electropolymerized film, *RSC Adv.* 5 (2015) 797–802. doi:10.1039/C4RA10906F.

- [91] L. Fan, J. Chen, S. Zhu, M. Wang, G. Xu, Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1823–1825. doi:10.1016/j.elecom.2009.07.026.
- [92] S.C.S. Lai, A.N. Patel, K. McKelvey, P.R. Unwin, Definitive Evidence for Fast Electron Transfer at Pristine Basal Plane Graphite from High-Resolution Electrochemical Imaging, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5405–5408. doi:10.1002/anie.201200564.
- [93] C.C.M. Neumann, C. Batchelor-McAuley, C. Downing, R.G. Compton, Anthraquinone Monosulfonate Adsorbed on Graphite Shows Two Very Different Rates of Electron Transfer: Surface Heterogeneity Due to Basal and Edge Plane Sites, *Chem. - Eur. J.* 17 (2011) 7320–7326. doi:10.1002/chem.201002621.
- [94] A.N. Patel, S. Tan, T.S. Miller, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, Comparison and Reappraisal of Carbon Electrodes for the Voltammetric Detection of Dopamine, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11755–11764. doi:10.1021/ac401969q.
- [95] S.S. Lord Jr, L.B. Rogers, Polarographic studies with gold, graphite, and platinum electrodes, *Anal. Chem.* 26 (1954) 284–295.
- [96] M. Lu, K.E. Toghill, R.G. Compton, Simultaneous Detection of Trace Cadmium(II) and Lead(II) Using an Unmodified Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode, *Electroanalysis*. 23 (2011) 1089–1094. doi:10.1002/elan.201000721.
- [97] G. Achary, M.N. Kumaraswamy, R. Viswanatha, Y. Arthoba Nayaka, An organically modified exfoliated graphite electrode for the voltammetric determination of lead ions in contaminated water samples, *Russ. J. Electrochem.* 51 (2015) 679–685. doi:10.1134/S1023193515020020.
- [98] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, F. Geneste, Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection, *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 9–14. doi:10.1016/j.jelechem.2009.10.028.
- [99] G. Liu, Y. Lin, Y. Tu, Z. Ren, Ultrasensitive voltammetric detection of trace heavy metal ions using carbon nanotube nanoelectrode array, *The Analyst*. 130 (2005) 1098. doi:10.1039/b419447k.
- [100] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
- [101] C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications, *Carbon*. 54 (2013) 1–21. doi:10.1016/j.carbon.2012.11.030.
- [102] D. Zhang, Z. Jin, J. Shi, X. Wang, S. Peng, S. Wang, The electrochemical transfer of CVD-graphene using agarose gel as solid electrolyte and mechanical support layer, *Chem Commun.* 51 (2015) 2987–2990. doi:10.1039/C4CC09404B.
- [103] Z. Wang, H. Wang, Z. Zhang, G. Liu, Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic

- liquid composite modified screen-printed electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 199 (2014) 7–14. doi:10.1016/j.snb.2014.03.092.
- [104] P.K. Sahoo, B. Panigrahy, S. Sahoo, A.K. Satpati, D. Li, D. Bahadur, In situ synthesis and properties of reduced graphene oxide/Bi nanocomposites: As an electroactive material for analysis of heavy metals, *Biosens. Bioelectron.* 43 (2013) 293–296. doi:10.1016/j.bios.2012.12.031.
- [105] M. Pumera, Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage, *Chem. Rec.* 9 (2009) 211–223. doi:10.1002/tcr.200900008.
- [106] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [107] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H.B. Yang, B. Liu, Y. Yang, Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications, *Chem Soc Rev.* 44 (2015) 3295–3346. doi:10.1039/C4CS00492B.
- [108] C.B. Jacobs, M.J. Pears, B.J. Venton, Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules, *Anal. Chim. Acta.* 662 (2010) 105–127. doi:10.1016/j.aca.2010.01.009.
- [109] F.C. Vicentini, T.A. Silva, A. Pellatieri, B.C. Janegitz, O. Fatibello-Filho, R.C. Faria, Pb(II) determination in natural water using a carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan, *Microchem. J.* 116 (2014) 191–196. doi:10.1016/j.microc.2014.05.008.
- [110] G. Hwang, W. Han, J. Park, S. Kang, Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode, *Talanta.* 76 (2008) 301–308. doi:10.1016/j.talanta.2008.02.039.
- [111] C. Kim, S.-H. Park, J.-I. Cho, D.-Y. Lee, T.-J. Park, W.-J. Lee, K.-S. Yang, Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 928–933. doi:10.1002/jrs.1233.
- [112] A. Tanaka, S.-H. Yoon, I. Mochida, Formation of fine Fe–Ni particles for the non-supported catalytic synthesis of uniform carbon nanofibers, *Carbon.* 42 (2004) 1291–1298. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.029.
- [113] S. Shanmugam, A. Gedanken, Electrochemical properties of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes generated by solid state pyrolysis, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1099–1105. doi:10.1016/j.elecom.2006.05.001.
- [114] Y. Liu, H. Teng, H. Hou, T. You, Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 3329–3334. doi:10.1016/j.bios.2009.04.032.
- [115] G. Dupupet, *Fibres de carbone*, Ed. Techniques Ingénieur, 2008.

- [116] A. Baranski, H. Quon, Potentionmetric Stripping Determination of Heavy Metals with Carbon Fiber and fold Microelectrodes, *Anal. Chem.* 58 (1986) 407–412.
- [117] P. Salgado-Figueroa, C. Gutiérrez, J.A. Squella, Carbon nanofiber screen printed electrode joined to a flow injection system for nimodipine sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 220 (2015) 456–462. doi:10.1016/j.snb.2015.05.104.
- [118] C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, New approaches to antimony film screen-printed electrodes using carbon-based nanomaterials substrates, *Anal. Chim. Acta.* 916 (2016) 17–23. doi:10.1016/j.aca.2016.03.003.
- [119] M. Sbaï, H. Essis-Tome, U. Gombert, T. Breton, M. Pontié, Electrochemical stripping analysis of methyl-parathion (MPT) using carbon fiber microelectrodes (CFME) modified with combinations of poly-NiTSPc and Nafion® films, *Sens. Actuators B Chem.* 124 (2007) 368–375. doi:10.1016/j.snb.2006.12.051.
- [120] I. Tapsoba, S. Bourhis, T. Feng, M. Pontié, Sensitive and Selective Electrochemical Analysis of Methyl-parathion (MPT) and 4-Nitrophenol (PNP) by a New Type p-NiTSPc/p-PPD Coated Carbon Fiber Microelectrode (CFME), *Electroanalysis.* 21 (2009) 1167–1176. doi:10.1002/elan.200804529.
- [121] M. Pontié, L. Sikpo, G. Thouand, R. Lahan, I. Tapsoba, R. Mallet, T. Feng, Direct Electroanalysis of p-Nitrophenol (PNP) in Estuarine and Surface Waters by a High Sensitive Type C/p-NiTSPc Coating Carbon Fiber Microelectrode (CFME), *Electroanalysis.* 23 (2011) 433–441. doi:10.1002/elan.201000384.
- [122] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.W.Z. Ngah, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 46 (2015) 218–235. doi:10.1016/j.rser.2015.02.051.
- [123] M.A. Nahil, P.T. Williams, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass Bioenergy.* 37 (2012) 142–149. doi:10.1016/j.biombioe.2011.12.019.
- [124] W. Li, K. Yang, J. Peng, L. Zhang, S. Guo, H. Xia, Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars, *Ind. Crops Prod.* 28 (2008) 190–198. doi:10.1016/j.indcrop.2008.02.012.
- [125] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 292–298. doi:10.1016/j.biortech.2008.06.009.
- [126] J.-H. Choi, Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process, *Sep. Purif. Technol.* 70 (2010) 362–366. doi:10.1016/j.seppur.2009.10.023.
- [127] E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Béguin, Carbon/carbon supercapacitors, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 226–240.

- [128] Noir de carbone (FT 264) - Fiche toxicologique - INRS, (n.d.).
- [129] J.H.T. Luong, K.B. Male, J.D. Glennon, Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications, *The Analyst*. 134 (2009) 1965. doi:10.1039/b910206j.
- [130] M. Iwaki, S. Sato, K. Takahashi, H. Sakairi, Electrical conductivity of nitrogen and argon implanted diamond, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 209 (1983) 1129–1133.
- [131] K. Patel, K. Hashimoto, A. Fujishima, Application of boron-doped CVD-diamond film to photoelectrode, *ELECTROCHEMICAL SOC JAPAN 12-1 1 CHOME YURAKU-CHO, CHIYODA-KU, TOKYO 100, JAPAN*, 1992.
- [132] Y. Zhou, J. Zhi, The application of boron-doped diamond electrodes in amperometric biosensors, *Talanta*. 79 (2009) 1189–1196. doi:10.1016/j.talanta.2009.05.026.
- [133] J.. Diard, N. Glandut, B. Le Gorrec, B. Marcus, M. Mermoux, Comportement électrochimique de l'interface diamant dopé bore : couple redox, (2000).
- [134] C. Provent, W. Haenni, E. Santoli, P. Rychen, Boron-doped diamond electrodes and microelectrode-arrays for the measurement of sulfate and peroxodisulfate, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 3737–3744. doi:10.1016/j.electacta.2004.02.047.
- [135] H.B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A.B. Anderson, J.C. Angus, Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L133–L136. doi:10.1149/1.1836901.
- [136] O. El Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Nanocrystalline Boron-Doped Diamond Electrode, *Electroanalysis*. 19 (2007) 1152–1159. doi:10.1002/elan.200603834.
- [137] C.L. Bentley, A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, P.J. Mahon, J. Zhang, Concentration and electrode material dependence of the voltammetric response of iodide on platinum, glassy carbon and boron-doped diamond in the room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, *Electrochimica Acta*. 109 (2013) 554–561. doi:10.1016/j.electacta.2013.07.101.
- [138] S. Anandhakumar, J. Mathiyarasu, Detection of lead(II) using an glassy carbon electrode modified with Nafion, carbon nanotubes and benzo-18-crown-6, *Microchim. Acta*. 180 (2013) 1065–1071. doi:10.1007/s00604-013-1022-7.
- [139] S. Palanisamy, S. Ku, S.-M. Chen, Dopamine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide and palladium nanoparticles composite, *Microchim. Acta*. 180 (2013) 1037–1042. doi:10.1007/s00604-013-1028-1.
- [140] M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, A. Heydari, R. Ghanei-Motlagh, V.K. Gupta, A novel voltammetric sensor for sensitive detection of mercury(II) ions using glassy carbon electrode modified with graphene-based ion imprinted polymer, *Mater. Sci. Eng. C*. 63 (2016) 367–375. doi:10.1016/j.msec.2016.03.005.

- [141] R.. Adams, Carbon paste electrodes, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1576–1576.
- [142] I. Švancara, K. Vytrás, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis, *Electroanalysis*. 21 (2009) 7–28. doi:10.1002/elan.200804340.
- [143] W. Wonsawat, S. Chuanuwatanakul, W. Dungchai, E. Punrat, S. Motomizu, O. Chailapakul, Graphene-carbon paste electrode for cadmium and lead ion monitoring in a flow-based system, *Talanta*. 100 (2012) 282–289. doi:10.1016/j.talanta.2012.07.045.
- [144] J.P. Hart, S.A. Wring, Screen-printed voltammetric and amperometric electrochemical sensors for decentralized testing, *Electroanalysis*. 6 (1994) 617–624.
- [145] J. Wang, J. Lu, C. Yarnitzky, Highly sensitive and selective measurements of lead by stripping voltammetry/potentiometry following adsorptive accumulation of the lead-*o*-cresolphthalexon complex, *Anal. Chim. Acta*. 280 (1993) 61–67.
- [146] V. Dijk, N. J, Rapid prototyping of electrode materials for fuel cells., Thesis, © N.J. van Dijk, 2005. <https://dspace.lboro.ac.uk/dspace-jspui/handle/2134/11031> (accessed April 14, 2016).
- [147] E.A. McGaw, G.M. Swain, A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media, *Anal. Chim. Acta*. 575 (2006) 180–189. doi:10.1016/j.aca.2006.05.094.
- [148] T.M. Arantes, A. Sardinha, M. R. Baldan, F. H. Cristovan, N. G. Ferreira, Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry, *Talanta*. 128 (2014) 132–140. doi:10.1016/j.talanta.2014.04.074.
- [149] A.J. Downard, D.J. Garrett, E.S.Q. Tan, Microscale Patterning of Organic Films on Carbon Surfaces Using Electrochemistry and Soft Lithography [†], *Langmuir*. 22 (2006) 10739–10746. doi:10.1021/la061148k.
- [150] P.A. Brooksby, A.J. Downard, Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions, *Langmuir*. 20 (2004) 5038–5045. doi:10.1021/la049616i.
- [151] F. Valentini, A. Amine, S. Orlanducci, M.L. Terranova, G. Palleschi, Carbon Nanotube Purification: Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes, *Anal. Chem.* 75 (2003) 5413–5421. doi:10.1021/ac0300237.
- [152] R.C. Engstrom, Electrochemical pretreatment of glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.* 54 (1982) 2310–2314.
- [153] R.C. Engstrom, V.A. Strasser, Characterization of electrochemically pretreated glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.* 56 (1984) 136–141.

- [154] J.F. Evans, T. Kuwana, Introduction of functional groups onto carbon electrodes via treatment with radio-frequency plasmas, *Anal. Chem.* 51 (1979) 358–365.
- [155] M. Poon, R.L. McCreery, In situ laser activation of glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2745–2750.
- [156] M. Zhong, Y. Teng, S. Pang, L. Yan, X. Kan, Pyrrole–phenylboronic acid: A novel monomer for dopamine recognition and detection based on imprinted electrochemical sensor, *Biosens. Bioelectron.* 64 (2015) 212–218. doi:10.1016/j.bios.2014.08.083.
- [157] J.G. Pacheco, M. Castro, S. Machado, M.F. Barroso, H.P.A. Nouws, C. Delerue-Matos, Molecularly imprinted electrochemical sensor for ochratoxin A detection in food samples, *Sens. Actuators B Chem.* 215 (2015) 107–112. doi:10.1016/j.snb.2015.03.046.
- [158] S.-J. Liu, H.-G. Nie, J.-H. Jiang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu, Electrochemical Sensor for Mercury(II) Based on Conformational Switch Mediated by Interstrand Cooperative Coordination, *Anal. Chem.* 81 (2009) 5724–5730. doi:10.1021/ac900527f.
- [159] D. Han, Y.-R. Kim, J.-W. Oh, T.H. Kim, R.K. Mahajan, J.S. Kim, H. Kim, A regenerative electrochemical sensor based on oligonucleotide for the selective determination of mercury(ii), *The Analyst.* 134 (2009) 1857. doi:10.1039/b908457f.
- [160] D. Bagal-Kestwal, M.S. Karve, B. Kakade, V.K. Pillai, Invertase inhibition based electrochemical sensor for the detection of heavy metal ions in aqueous system: Application of ultra-microelectrode to enhance sucrose biosensor's sensitivity, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2008) 657–664. doi:10.1016/j.bios.2008.06.027.
- [161] X. Zhu, H. Qin, J. Liu, Z. Zhang, Y. Lu, X. Yuan, D. Wu, A novel electrochemical method to evaluate the cytotoxicity of heavy metals, *J. Hazard. Mater.* 271 (2014) 210–219. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.02.030.
- [162] W. Su, M. Cho, J.-D. Nam, W.-S. Choe, Y. Lee, Highly sensitive electrochemical lead ion sensor harnessing peptide probe molecules on porous gold electrodes, *Biosens. Bioelectron.* 48 (2013) 263–269. doi:10.1016/j.bios.2013.04.031.
- [163] A. Tchinda, E. Ngameni, A. Walcarius, Thiol-functionalized porous clay heterostructures (PCHs) deposited as thin films on carbon electrode: Towards mercury(II) sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 121 (2007) 113–123. doi:10.1016/j.snb.2006.09.005.
- [164] M. Chehimi, Wiley: Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents and Surface Science - Mohamed Mehdi Chehimi, (2012). <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527329986.html> (accessed March 24, 2016).
- [165] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995. doi:10.1039/c0cs00149j.
- [166] G. Zeb, P. Viel, S. Palacin, X.T. Le, On the chemical grafting of titanium nitride by diazonium chemistry, *RSC Adv.* 5 (2015) 50298–50305. doi:10.1039/C5RA07875J.

- [167] X. Li, W. Xu, Y. Zhang, D. Xu, G. Wang, Z. Jiang, Chemical grafting of multi-walled carbon nanotubes on metal phthalocyanines for the preparation of nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application, *RSC Adv.* 5 (2015) 51542–51548. doi:10.1039/C5RA07641B.
- [168] L. Netzer, J. Sagiv, A new approach to construction of artificial monolayer assemblies, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 674–676.
- [169] J. Tamura, A. Ono, Y. Sugano, C. Huang, H. Nishizawa, S. Mikoshiba, Electrochemical reduction of CO₂ to ethylene glycol on imidazolium ion-terminated self-assembly monolayer-modified Au electrodes in an aqueous solution, *Phys Chem Chem Phys.* 17 (2015) 26072–26078. doi:10.1039/C5CP03028E.
- [170] L. Newton, T. Slater, N. Clark, A. Vijayaraghavan, Self assembled monolayers (SAMs) on metallic surfaces (gold and graphene) for electronic applications, *J Mater Chem C.* 1 (2013) 376–393. doi:10.1039/C2TC00146B.
- [171] A. Fidélis, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, Fully methylated, atomically flat (111) silicon surface, *Surf. Sci.* 444 (2000) L7–L10.
- [172] H.-Z. Yu, S. Morin, D.D.M. Wayner, P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, Molecularly Tunable “Organic Capacitors” *at Silicon/Aqueous Electrolyte Interfaces*¹, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11157–11161. doi:10.1021/jp0014768.
- [173] J. Simonet, Glassy carbon perceived as graphitized material. Cathodic charge and reactivity toward alkyl halides. A new concept in surface modifications of carbons, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 107–110. doi:10.1016/j.elecom.2010.10.021.
- [174] K.H. Vase, A.H. Holm, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Immobilization of Aryl and Alkynyl Groups onto Glassy Carbon Surfaces by Electrochemical Reduction of Iodonium Salts, *Langmuir.* 21 (2005) 8085–8089. doi:10.1021/la050933e.
- [175] K.H. Vase, A.H. Holm, K. Norrman, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, Electrochemical Surface Derivatization of Glassy Carbon by the Reduction of Triaryl- and Alkyldiphenylsulfonium Salts, *Langmuir.* 24 (2008) 182–188. doi:10.1021/la702301a.
- [176] D. Wang, J.M. Buriak, Electrochemically driven organic monolayer formation on silicon surfaces using alkylammonium and alkylphosphonium reagents, *Surf. Sci.* 590 (2005) 154–161. doi:10.1016/j.susc.2005.06.018.
- [177] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5883–5884.
- [178] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 429. doi:10.1039/b406228k.

- [179] M.-C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M.M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-UI, Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3450–3462.
- [180] A. Chaussé, M.M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-UI, The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion, *Chem. Mater.* 14 (2002) 392–400. doi:10.1021/cm011212d.
- [181] T. Matrab, M. Save, B. Charleux, J. Pinson, E. Cabet-deliry, A. Adenier, M.M. Chehimi, M. Delamar, Grafting densely-packed poly(n-butyl methacrylate) chains from an iron substrate by aryl diazonium surface-initiated ATRP: XPS monitoring, *Surf. Sci.* 601 (2007) 2357–2366. doi:10.1016/j.susc.2007.03.046.
- [182] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts, *Surf. Sci.* 600 (2006) 4801–4812. doi:10.1016/j.susc.2006.07.061.
- [183] C.H. De Villeneuve, J. Pinson, M.C. Bernard, P. Allongue, Electrochemical formation of close-packed phenyl layers on Si (111), *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 2415–2420.
- [184] A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2021–2029. doi:10.1021/cm052065c.
- [185] J.K. Kariuki, M.T. McDermott, Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts, *Langmuir.* 17 (2001) 5947–5951. doi:10.1021/la010415d.
- [186] J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6536–6542. doi:10.1021/ja010462s.
- [187] Y. Wang, L. Meng, L. Fan, G. Wu, L. Ma, M. Zhao, Y. Huang, Carboxyl functionalization of carbon fibers via aryl diazonium reaction in molten urea to enhance interfacial shear strength, *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 341–347. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.232.
- [188] Z. Qiu, J. Yu, P. Yan, Z. Wang, Q. Wan, N. Yang, Electrochemical Grafting of Graphene Nano Platelets with Aryl Diazonium Salts, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2016). doi:10.1021/acsami.5b11593.
- [189] S. Baranton, D. Bélanger, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 24401–24410.
- [190] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers

- Obtained from Diazonium Salts, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4570–4575. doi:10.1021/cm0700551.
- [191] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2905–2909. doi:10.1021/cm401512c.
- [192] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8576–8577. doi:10.1021/ja8018912.
- [193] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon: Effect of Radical Scavenger on Organic Layer Formation, *Langmuir*. 30 (2014) 7913–7918. doi:10.1021/la501437g.
- [194] D.K. Aswal, S.P. Koiry, B. Jousset, S.K. Gupta, S. Palacin, J.V. Yakhmi, Hybrid molecule-on-silicon nanoelectronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*. 41 (2009) 325–344. doi:10.1016/j.physe.2008.11.001.
- [195] Q. Pan, H. Wang, Y. Jiang, Covalent modification of natural graphite with lithium benzoate multilayers via diazonium chemistry and their application in lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 754–760. doi:10.1016/j.elecom.2006.11.013.
- [196] C.A. Mitchell, J.L. Bahr, S. Arepalli, J.M. Tour, R. Krishnamoorti, Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene, *Macromolecules*. 35 (2002) 8825–8830. doi:10.1021/ma020890y.
- [197] S.T. Gashi, N.M. Daci, F.I. Podvorica, T. Selimi, B.S. Thaçi, Effect of the modification time of coal with aryl diazonium salts on the performance of cellulose–acetate coal heterogeneous reverse osmosis membranes, *Desalination*. 240 (2009) 1–8. doi:10.1016/j.desal.2007.12.045.
- [198] A. Adenier, M.-C. Bernard, M.M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica, Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 4541–4549. doi:10.1021/ja003276f.
- [199] J.J. Gooding, Advances in Interfacial Design for Electrochemical Biosensors and Sensors: Aryl Diazonium Salts for Modifying Carbon and Metal Electrodes, *Electroanalysis*. 20 (2008) 573–582. doi:10.1002/elan.200704124.
- [200] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI, Trace lead analysis based on carbon-screen-printed-electrodes modified via 4-carboxy-phenyl diazonium salt electroreduction, *Talanta*. 106 (2013) 414–421. doi:10.1016/j.talanta.2013.01.021.
- [201] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, C. Vautrin-UI, Performances of carbon-based screen-printed electrodes modified by diazonium salts with various carboxylic functions

- for trace metal sensors, *Electrochem. Commun.* 41 (2014) 68–71. doi:10.1016/j.elecom.2014.01.028.
- [202] Z. Üstündağ, A.O. Solak, EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 6426–6432. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.015.
- [203] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI, Correlations between the grafting conditions and the copper detection by diazonium functionalized carbon screen-printed electrodes, *Electrochimica Acta.* 125 (2014) 149–155. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.083.
- [204] S. Betelu, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 383–386. doi:10.1016/j.elecom.2008.11.035.
- [205] S. Mahouche Chergui, N. Abbas, T. Matrab, M. Turmine, E. Bon Nguyen, R. Losno, J. Pinson, M.M. Chehimi, Uptake of copper ions by carbon fiber/polymer hybrids prepared by tandem diazonium salt chemistry and in situ atom transfer radical polymerization, *Carbon.* 48 (2010) 2106–2111. doi:10.1016/j.carbon.2010.01.050.
- [206] J. Marwan, T. Addou, D. Bélanger, Functionalization of Glassy Carbon Electrodes with Metal-Based Species, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2395–2403. doi:10.1021/cm047871i.
- [207] S. Griveau, D. Mercier, C. Vautrinul, A. Chausse, Electrochemical grafting by reduction of 4-aminoethylbenzenediazonium salt: Application to the immobilization of (bio)molecules, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2768–2773. doi:10.1016/j.elecom.2007.09.004.
- [208] B. Feier, D. Floner, C. Cristea, R. Sandulescu, F. Geneste, Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt, *Electrochem. Commun.* 31 (2013) 13–15. doi:10.1016/j.elecom.2013.02.025.
- [209] G. Liu, T. Böcking, J.J. Gooding, Diazonium salts: Stable monolayers on gold electrodes for sensing applications, *J. Electroanal. Chem.* 600 (2007) 335–344. doi:10.1016/j.jelechem.2006.09.012.
- [210] S. Betelu, C. Vautrin-UI, J. Ly, A. Chaussé, Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis, *Talanta.* 80 (2009) 372–376. doi:10.1016/j.talanta.2009.06.076.
- [211] T. Shahar, N. Tal, D. Mandler, The synthesis and characterization of thiol-based aryl diazonium modified glassy carbon electrode for the voltammetric determination of low levels of Hg(II), *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 1543–1552. doi:10.1007/s10008-013-2009-3.
- [212] N. Serrano, B. Prieto-Simón, X. Cetó, M. del Valle, Array of peptide-modified electrodes for the simultaneous determination of Pb(II), Cd(II) and Zn(II), *Talanta.* 125 (2014) 159–166. doi:10.1016/j.talanta.2014.02.052.

- [213] M.A. Alonso-Lomillo, O. Domínguez-Renedo, A. Hernández-Martín, M.J. Arcos-Martínez, Horseradish peroxidase covalent grafting onto screen-printed carbon electrodes for levetiracetam chronoamperometric determination, *Anal. Biochem.* 395 (2009) 86–90. doi:10.1016/j.ab.2009.08.004.
- [214] L. Kong, J. Wang, X. Fu, Y. Zhong, F. Meng, T. Luo, J. Liu, p-Hexafluoroisopropanol phenyl covalently functionalized single-walled carbon nanotubes for detection of nerve agents, *Carbon*. 48 (2010) 1262–1270. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.051.
- [215] A.-E. Radi, J.M. Montornés, C.K. O’Sullivan, Reagentless detection of alkaline phosphatase using electrochemically grafted films of aromatic diazonium salts, *J. Electroanal. Chem.* 587 (2006) 140–147. doi:10.1016/j.jelechem.2005.11.003.
- [216] R. Polsky, J.C. Harper, S.M. Dirk, D.C. Arango, D.R. Wheeler, S.M. Brozik, Diazonium-Functionalized Horseradish Peroxidase Immobilized via Addressable Electrodeposition: Direct Electron Transfer and Electrochemical Detection, *Langmuir*. 23 (2007) 364–366. doi:10.1021/la062916a.
- [217] M.B. Smith, J. March, in: *March’s Adv. Org. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001: pp. 448–816.
- [218] A. Streitwieser, W. Schaeffer, Stereochemistry of the primary carbon. VI. The reaction of Optically active 1-Aminobutane-1-d with Nitrous Acid. Mechanism of the Amine-Nitrous Acid Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 2888–2893.
- [219] C.J. Collins, Reactions of Primary Aliphatic Amines with Nitrous Acid, *Acc. Chem. Res.* (1971) 315–322.
- [220] S.A. Lawrence, *Amines: Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge University Press, 2004.
- [221] D. Hetemi, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Surface modification by electrochemical reduction of alkyl diazonium salts, *Electrochem. Commun.* 68 (2016) 5–9. doi:10.1016/j.elecom.2016.04.001.
- [222] D. Hetemi, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Pinson, F.I. Podvorica, Electrografting of Alkyl Films at Low Driving Force by Diverting the Reactivity of Aryl Radicals Derived from Diazonium Salts, *Langmuir*. 30 (2014) 13907–13913. doi:10.1021/la503833j.
- [223] D. Hetemi, J. Médard, P. Decorse, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Surface Functionalization of Metals by Alkyl Chains through a Radical Crossover Reaction, *Langmuir*. 32 (2016) 6335–6342. doi:10.1021/acs.langmuir.6b01557.
- [224] D. Hetemi, H. Hazimeh, P. Decorse, A. Galtayries, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.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 (2015) 5406–5415. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00754.

- [225] D. Hetemi, J. Médard, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Pinson, F.I. Podvorica, Surface Modification of Polymers by Reaction of Alkyl Radicals, *Langmuir*. 32 (2016) 512–518. doi:10.1021/acs.langmuir.5b03669.
- [226] H. MAEDA, Y. YAMAUCHI, M. YOSHIDA, H. OHMORI, Voltammetric Behaviors of Dopamine and Ascorbic Acid at a Glassy Carbon Electrode Anodized in 1,. OMEGA.-Alkanediol., *Anal. Sci.* 11 (1995) 947–952.
- [227] F. Geneste, M. Cadoret, C. Moinet, G. Jezequel, Cyclic voltammetry and XPS analyses of graphite felt derivatized by non-Kolbe reactions in aqueous media, *New J. Chem.* 26 (2002) 1261–1266. doi:10.1039/b203542a.
- [228] K. Vaik, U. Mäeorg, F.C. Maschion, G. Maia, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on glassy carbon grafted with anthraquinone by anodic oxidation of a carboxylate substituent, *Electrochimica Acta.* 50 (2005) 5126–5131. doi:10.1016/j.electacta.2005.01.056.
- [229] C.P. Andrieux, F. Gonzalez, J.-M. Savéant, Derivatization of carbon surfaces by anodic oxidation of arylacetates. Electrochemical manipulation of the grafted films, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4292–4300.
- [230] A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, S.B. Thompson, A.R. Bourne, P.A. Huf, T.G. Watson, Analytical and mechanistic aspects of the electrochemical oxidation of keto steroids derivatized with phenylhydrazine,(4-nitrophenyl) hydrazine, and (2, 4-dinitrophenyl) hydrazine, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1023–1027.
- [231] B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, Electrochemical bonding of amines to carbon fiber surfaces toward improved carbon-epoxy composites, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1757–1764.
- [232] R.S. Deinhammer, M. Ho, J.W. Andereg, M.D. Porter, Electrochemical oxidation of amine-containing compounds: a route to the surface modification of glassy carbon electrodes, *Langmuir*. 10 (1994) 1306–1313.
- [233] G. Herlem, C. Goux, B. Fahys, F. Dominati, A.-M. Gonçalves, C. Mathieu, E. Sutter, A. Trokourey, J.-F. Penneau, Surface modification of platinum and gold electrodes by anodic oxidation of pure ethylenediamine, (1997).
- [234] I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, Spontaneous Attachment of Amines to Carbon and Metallic Surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 19521–19529. doi:10.1021/jp063368c.
- [235] A. Adenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces, *Langmuir*. 20 (2004) 8243–8253. doi:10.1021/la049194c.
- [236] Q.T. Tran, J.-F. Bergamini, C. Mangeney, C. Lagrost, P. Pellon, Grafting of borane-protected aliphatic and aromatic aminophosphine ligands to glassy carbon electrodes, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 844–847. doi:10.1016/j.elecom.2011.05.018.

- [237] G. Yang, B. Liu, S. Dong, Covalent modification of glassy carbon electrode during electrochemical oxidation process of 4-aminobenzylphosphonic acid in aqueous solution, *J. Electroanal. Chem.* 585 (2005) 301–305. doi:10.1016/j.jelechem.2005.09.017.
- [238] O.D. Benjamin, M. Weissmann, D. Bélanger, Electrochemical modification of carbon electrode with benzylphosphonic groups, *Electrochimica Acta.* 122 (2014) 210–217. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.135.
- [239] G. Yang, Y. Shen, M. Wang, H. Chen, B. Liu, S. Dong, Copper hexacyanoferrate multilayer films on glassy carbon electrode modified with 4-aminobenzoic acid in aqueous solution, *Talanta.* 68 (2006) 741–747. doi:10.1016/j.talanta.2005.05.017.
- [240] G. Yang, L. Yu, J. Jia, Z. Zhao, 4-Aminobenzoic acid covalently modified glassy carbon electrode for sensing paracetamol at different temperatures, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1363–1368. doi:10.1007/s10008-011-1529-y.
- [241] L. Zhang, X. Jiang, Attachment of gold nanoparticles to glassy carbon electrode and its application for the voltammetric resolution of ascorbic acid and dopamine, *J. Electroanal. Chem.* 583 (2005) 292–299. doi:10.1016/j.jelechem.2005.06.014.
- [242] J. Liu, L. Cheng, B. Liu, S. Dong, Covalent Modification of a Glassy Carbon Surface by 4-Aminobenzoic Acid and Its Application in Fabrication of a Polyoxometalates-Consisting Monolayer and Multilayer Films, *Langmuir.* 16 (2000) 7471–7476. doi:10.1021/la9913506.
- [243] J. Ghilane, F. Hauquier, J.-C. Lacroix, Oxidative and Stepwise Grafting of Dopamine Inner-Sphere Redox Couple onto Electrode Material: Electron Transfer Activation of Dopamine, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11593–11601. doi:10.1021/ac402994u.
- [244] L. Zhang, X. Lin, Covalent Modification of Glassy Carbon Electrodes with. glycine for Voltammetric Separation of Dopamine and Ascorbic Acid., *Fresenius J Anal Chem.* 370 (2001) 956–962.
- [245] X. Li, Y. Wan, C. Sun, Covalent modification of a glassy carbon surface by electrochemical oxidation of r-aminobenzene sulfonic acid in aqueous solution, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 79–87. doi:10.1016/j.jelechem.2004.01.036.
- [246] F. Geneste, C. Moinet, Electrochemically linking TEMPO to carbon via amine bridges, *New J. Chem.* 29 (2005) 269. doi:10.1039/b413627f.
- [247] S. Majid, M.E. Rhazi, A. Amine, A. Curulli, G. Palleschi, Carbon Paste Electrode Bulk-Modified with the Conducting Polymer Poly(1,8-Diaminonaphthalene): Application to Lead Determination, *Microchim. Acta.* 143 (2003) 195–204. doi:10.1007/s00604-003-0058-5.
- [248] K. Malmos, J. Iruthayaraj, S.U. Pedersen, K. Daasbjerg, General Approach for Monolayer Formation of Covalently Attached Aryl Groups Through Electrografting of Arylhydrazines, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13926–13927. doi:10.1021/ja905919u.

- [249] O. Buriez, F.I. Podvorica, A. Galtayries, E. Labbé, S. Top, A. Vessières, G. Jaouen, C. Combellas, C. Amatore, Surface grafting of a π -conjugated amino-ferrocifen drug, *J. Electroanal. Chem.* 699 (2013) 21–27. doi:10.1016/j.jelechem.2013.04.004.
- [250] R. Kumar, D. Leech, Immobilisation of Alkylamine-Functionalised Osmium Redox Complex on Glassy Carbon using Electrochemical Oxidation, *Electrochimica Acta.* 140 (2014) 209–216. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.090.
- [251] B. Feier, I. Fizesan, C. Mériadec, S. Ababou Girard, C. Cristea, R. Sandulescu, F. Geneste, Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper (II), *J. Electroanal. Chem.* 744 (2015) 1–7. doi:10.1016/j.jelechem.2015.02.032.
- [252] A.J. Downard, A. Mohamed, Suppression of protein adsorption at Glassy Carbon Electrodes Covalently Modified with tetraethylene glycol Diamine, *Electroanalysis.* (1999).
- [253] Jianyun Liu, S. Dong, Grafting of diaminoalkane on glassy carbon surface and its functionalization, (2000). http://ac.els-cdn.com/S1388248100001053/1-s2.0-S1388248100001053-main.pdf?_tid=cc9b0120-d659-11e5-825f-00000aacb35d&acdnat=1455811867_45666d13e837a6ae8c1b9c96c91b8726 (accessed February 18, 2016).
- [254] A.C. Cruickshank, E.S.Q. Tan, P.A. Brooksby, A.J. Downard, Are redox probes a useful indicator of film stability? An electrochemical, AFM and XPS study of electrografted amine films on carbon, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1456–1462. doi:10.1016/j.elecom.2007.02.004.
- [255] M.A. Ghanem, J.-M. Chrétien, J.D. Kilburn, P.N. Bartlett, Electrochemical and solid-phase synthetic modification of glassy carbon electrodes with dihydroxybenzene compounds and the electrocatalytic oxidation of NADH, *Bioelectrochemistry.* 76 (2009) 115–125. doi:10.1016/j.bioelechem.2009.02.008.
- [256] D.J. Garrett, B.S. Flavel, J.G. Shapter, K.H.R. Baronian, A.J. Downard, Robust Forests of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Chemically Assembled on Carbon Substrates, *Langmuir.* 26 (2010) 1848–1854. doi:10.1021/la902575w.
- [257] J. Ghilane, P. Martin, H. Randriamahazaka, J.-C. Lacroix, Electrochemical oxidation of primary amine in ionic liquid media: Formation of organic layer attached to electrode surface, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 246–249. doi:10.1016/j.elecom.2009.12.005.
- [258] L. Zhang, Y.-G. Sun, Covalent Modification of Glassy Carbon Electrodes with. BETA.-Alanine for Voltammetric Separation of Dopamine and Ascorbic Acid., *Anal. Sci.* 17 (2001) 939–943.
- [259] L. Zhang, X. Lin, Covalent modification of glassy carbon electrode with glutamic acid for simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid, *The Analyst.* 126 (2001) 367–370. doi:10.1039/b009415n.

- [260] K. Duarte, C.I.L. Justino, A.C. Freitas, A.M.P. Gomes, A.C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, Disposable sensors for environmental monitoring of lead, cadmium and mercury, *TrAC Trends Anal. Chem.* 64 (2015) 183–190. doi:10.1016/j.trac.2014.07.006.
- [261] G. Aragay, A. Merkoçi, Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals, *Electrochimica Acta.* 84 (2012) 49–61. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.044.
- [262] V. Meucci, S. Laschi, M. Minunni, C. Pretti, L. Intorre, G. Soldani, M. Mascini, An optimized digestion method coupled to electrochemical sensor for the determination of Cd, Cu, Pb and Hg in fish by square wave anodic stripping voltammetry, *Talanta.* 77 (2009) 1143–1148. doi:10.1016/j.talanta.2008.08.008.
- [263] R. Güell, G. Aragay, C. Fontàs, E. Anticó, A. Merkoçi, Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis, *Anal. Chim. Acta.* 627 (2008) 219–224. doi:10.1016/j.aca.2008.08.017.
- [264] G. Herzog, D.W.M. Arrigan, Determination of trace metals by underpotential deposition–stripping voltammetry at solid electrodes, *TrAC Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 208–217. doi:10.1016/j.trac.2004.11.014.
- [265] J. Buffle, M.-L. Tercier-Waeber, Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements, *TrAC Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 172–191. doi:10.1016/j.trac.2004.11.013.
- [266] M. Díaz-González, M. Gutiérrez-Capitán, P. Niu, A. Baldi, C. Jiménez-Jorquera, C. Fernández-Sánchez, Electrochemical devices for the detection of priority pollutants listed in the EU water framework directive, *TrAC Trends Anal. Chem.* 77 (2016) 186–202. doi:10.1016/j.trac.2015.11.023.
- [267] H. Sopha, V. Jovanovski, S.B. Hocevar, B. Ogorevc, In-situ plated antimony film electrode for adsorptive cathodic stripping voltammetric measurement of trace nickel, *Electrochem. Commun.* 20 (2012) 23–25. doi:10.1016/j.elecom.2012.03.048.
- [268] L.A. Piankova, N.A. Malakhova, N.Y. Stozhko, K.Z. Brainina, A.M. Murzakaev, O.R. Timoshenkova, Bismuth nanoparticles in adsorptive stripping voltammetry of nickel, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 981–984. doi:10.1016/j.elecom.2011.06.017.
- [269] T. Doneux, A. de Ghellinck, E. Triffaux, N. Brouette, M. Sferrazza, C. Buess-Herman, Electron Transfer Across an Antifouling Mercapto-hepta(ethylene glycol) Self-Assembled Monolayer, *J. Phys. Chem. C.* (2016). doi:10.1021/acs.jpcc.5b12260.
- [270] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts, *Surf. Sci.* 600 (2006) 4801–4812. doi:10.1016/j.susc.2006.07.061.
- [271] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction, *Chem. Mater.* (2005) 491–501.

- [272] P.M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, S. Krakert, B. Schüpbach, A. Terfort, W.E.S. Unger, Amine species on self-assembled monolayers of ω -aminothiols on gold as identified by XPS and NEXAFS spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 1184–1187. doi:10.1002/sia.3224.
- [273] E.W.L. Chan, M.N. Yousaf, Immobilization of Ligands with Precise Control of Density to Electroactive Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15542–15546. doi:10.1021/ja065828l.
- [274] J.E. Baio, T. Weidner, J. Brison, D.J. Graham, L.J. Gamble, D.G. Castner, Amine terminated SAMs: Investigating why oxygen is present in these films, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 172 (2009) 2–8. doi:10.1016/j.elspec.2009.02.008.
- [275] D.S. Bolotin, N.A. Bokach, V.Y. Kukushkin, Coordination chemistry and metal-involving reactions of amidoximes: Relevance to the chemistry of oximes and oxime ligands, *Coord. Chem. Rev.* 313 (2016) 62–93. doi:10.1016/j.ccr.2015.10.005.
- [276] H. Ungnager, L. Kissinger, The Structure of Amidoxime, *J. Organomet. Chem.* 1958 (n.d.) 1794–96.
- [277] C.. Bell, C.N.. Nambury, L. Bauer, The Structure of Amidoximes, *J. Organomet. Chem.* 29 (1964) 2873–2877.
- [278] H. Tavakol, S. Arshadi, Theoretical investigation of tautomerism in N-hydroxy amidines, *J. Mol. Model.* 15 (2009) 807–816. doi:10.1007/s00894-008-0435-4.
- [279] H. Lund, Reduction of compounds containing the azomethine group, *Acta Chem. Scand.* (1959) 249–267.
- [280] B. Souvaze-Guillous, H. Lund, Electrochemical Reduction of oximes in Aprotic Media, *Acta Chem. Scand.* (1998) 417–424.
- [281] H. Celik, J. Ludvik, P. Zuman, Two reduction waves of oximes and imine formation in acidic media, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 5845–5852. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.020.
- [282] H. Celik, G. Ekmekci, J. Ludvík, J. Pícha, P. Zuman, Electroreduction of Aromatic Oximes: Diprotonation, Adsorption, Imine Formation, and Substituent Effects, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 6785–6796. doi:10.1021/jp056808t.
- [283] O. Hammerich, B. Speiser, *Organic Electrochemistry: Revised And Expanded*, 5th ed., Taylor & Francis, 2016. <http://www.crcnetbase.com/doi/pdf/10.1201/b19122-1> (accessed June 30, 2016).
- [284] S. Vadon-Le Goff, J.-L. Boucher, D. Mansuy, Oxidation of arylamidoximes by various chemical and biomimetic systems: comparison with their oxidations by heme proteins, *Bioorganic Med. Chem.* (2000) 785–792.
- [285] J.-L. Boucher, S. Vadon, A. Tomas, B. Viossat, D. Mansuy, Oxidation of Arylamidoximes by Hydrogen Peroxide and Horseradish Peroxidase in water: easy

- Preparation and X-ray Structure of O-(Arylimidoyl)Arylamidoximes, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 3113–3116.
- [286] R.G. Kempegowda, P. Malingappa, Covalent modification of glassy carbon spheres through ball milling under solvent free conditions: A novel electrochemical interface for mercury(II) quantification, *Talanta*. 126 (2014) 54–60. doi:10.1016/j.talanta.2014.02.043.
- [287] G. Tian, J. Geng, Y. Jin, C. Wang, S. Li, Z. Chen, H. Wang, Y. Zhao, S. Li, Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 442–450. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.066.
- [288] V. Arjunan, C.V. Mythili, K. Mageswari, S. Mohan, Experimental and theoretical investigations of benzamide oxime, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 245–253. doi:10.1016/j.saa.2011.02.050.
- [289] M. Bouriga, M. Chehimi, C. Combellas, P. Decorse, F. Kanoufi, A. Deronzier, J. Pinson, Sensitized photografting of Diazonium Salt by visible light, *Chem. Mater.* (2013) 90–27.
- [290] Y. Wang, Z. Gu, J. Yang, J. Liao, Y. Yang, N. Liu, J. Tang, Amidoxime-grafted multiwalled carbon nanotubes by plasma techniques for efficient removal of uranium(VI), *Appl. Surf. Sci.* 320 (2014) 10–20. doi:10.1016/j.apsusc.2014.08.182.
- [291] X. Peng, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, Functionalization of Graphene with Nitrile Groups by Cycloaddition of Tetracyanoethylene Oxide, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–5. doi:10.1155/2013/841789.
- [292] D. Bouša, O. Jankovský, D. Sedmidubský, J. Luxa, J. Šturala, M. Pumera, Z. Sofer, Mesomeric Effects of Graphene Modified with Diazonium Salts: Substituent Type and Position Influence its Properties, *Chem. – Eur. J.* 21 (2015) 17728–17738. doi:10.1002/chem.201502127.
- [293] O. Chailapakul, S. Korsrisakul, W. Siangproh, K. Grudpan, Fast and simultaneous detection of heavy metals using a simple and reliable microchip-electrochemistry route: An alternative approach to food analysis, *Talanta*. 74 (2008) 683–689. doi:10.1016/j.talanta.2007.06.034.
- [294] T.L. Read, M.B. Joseph, J.V. Macpherson, Manipulation and measurement of pH sensitive metal–ligand binding using electrochemical proton generation and metal detection, *Chem Commun.* 52 (2016) 1863–1866. doi:10.1039/C5CC09326K.
- [295] M.A. Armas, R. Maria-Hormigos, A. Canralapiedra, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, Procopio, Multiparametric optimization of a new high-sensitive and disposable mercury (II) electrochemical sensor, *Anal. Chim. Acta.* (2016) 76–82. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.016.
- [296] Lei Zhang, Y.-G. Sun, Covalent Modification of glassy Carbon Electrodes with B-Alanine for voltammetric Separation of Dopamine and ascorbic acid, (2001). https://www.jstage.jst.go.jp/article/analsci/17/8/17_8_939/_pdf (accessed February 16, 2016).

- [297] J. Haccoun, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, A. Adenier, Electrochemical grafting of organic coating onto gold surfaces: Influence of the electrochemical conditions on the grafting of nitrobenzene diazonium salt, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 18–24. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.04.001.
- [298] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 70–79. doi:10.1016/j.cej.2009.06.016.
- [299] M. Choi, J. Jang, Heavy metal ion adsorption onto polypyrrole-impregnated porous carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 325 (2008) 287–289. doi:10.1016/j.jcis.2008.05.047.
- [300] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta.* 431 (2001) 89–99.
- [301] J. Barton, M.B.G. García, D.H. Santos, P. Fanjul-Bolado, A. Ribotti, M. McCaul, D. Diamond, P. Magni, Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review, *Microchim. Acta.* 183 (2016) 503–517. doi:10.1007/s00604-015-1651-0.
- [302] J.P. Metters, R.O. Kadara, C.E. Banks, New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments, *Analyst.* 136 (2011) 1067–1076. doi:10.1039/C0AN00894J.
- [303] A. Hayat, J. Marty, Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring, *Sensors.* 14 (2014) 10432–10453. doi:10.3390/s140610432.
- [304] M. Li, Y.-T. Li, D.-W. Li, Y.-T. Long, Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—A review, *Anal. Chim. Acta.* 734 (2012) 31–44. doi:10.1016/j.aca.2012.05.018.
- [305] P.N. Bartlett, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*, John Wiley & Sons, 2015.
- [306] M. Zaib, M.M. Athar, A. Saeed, U. Farooq, Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic—A review, *Biosens. Bioelectron.* 74 (2015) 895–908. doi:10.1016/j.bios.2015.07.058.
- [307] T. Nurak, N. Praphairaksit, O. Chailapakul, Fabrication of paper-based devices by lacquer spraying method for the determination of nickel (II) ion in waste water, *Talanta.* 114 (2013) 291–296. doi:10.1016/j.talanta.2013.05.037.
- [308] J.R. Windmiller, A.J. Bandodkar, S. Parkhomovsky, J. Wang, Stamp transfer electrodes for electrochemical sensing on non-planar and oversized surfaces, *The Analyst.* 137 (2012) 1570. doi:10.1039/c2an35041f.
- [309] K. Malzahn, J.R. Windmiller, G. Valdés-Ramírez, M.J. Schöning, J. Wang, Wearable electrochemical sensors for in situ analysis in marine environments, *The Analyst.* 136 (2011) 2912. doi:10.1039/c1an15193b.

- [310] P.T. Lee, R.G. Compton, Selective electrochemical detection of thiol biomarkers in saliva using multiwalled carbon nanotube screen-printed electrodes, *Sens. Actuators B Chem.* 209 (2015) 983–988. doi:10.1016/j.snb.2014.12.070.
- [311] E.M. Materon, A. Wong, S.I. Klein, J. Liu, M.D.P.T. Sotomayor, Multi-walled carbon nanotubes modified screen-printed electrodes for cisplatin detection, *Electrochimica Acta.* 158 (2015) 271–276. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.184.
- [312] A. Sánchez, S. Morante-Zarcelo, D. Pérez-Quintanilla, I. Sierra, I. del Hierro, Development of screen-printed carbon electrodes modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles: Application to voltammetric stripping determination of Pb(II) in non-pretreated natural waters, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 6983–6990. doi:10.1016/j.electacta.2010.06.090.
- [313] R. María-Hormigos, M.J. Gismara, J.R. Procopio, M.T. Sevilla, Disposable screen-printed electrode modified with bismuth–PSS composites as high sensitive sensor for cadmium and lead determination, *J. Electroanal. Chem.* 767 (2016) 114–122. doi:10.1016/j.jelechem.2016.02.025.
- [314] I.T. Somé, A.K. Sakira, D. Mertens, S.N. Ronkart, J.-M. Kauffmann, Determination of groundwater mercury (II) content using a disposable gold modified screen printed carbon electrode, *Talanta.* 152 (2016) 335–340. doi:10.1016/j.talanta.2016.02.033.
- [315] H. Kaper, J. Nicolle, J. Cambedouzou, A. Grandjean, Multi-method analysis of functionalized single-walled carbon nanotubes for cesium liquid–solid extraction, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 147–154. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.04.021.
- [316] S. Ghosh, F. Wei, S.M. Bachilo, R.H. Hauge, W.E. Billups, R.B. Weisman, Structure-Dependent Thermal Defunctionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano.* 9 (2015) 6324–6332. doi:10.1021/acsnano.5b01846.
- [317] R. Beams, L. Gustavo Cançado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015) 083002. doi:10.1088/0953-8984/27/8/083002.
- [318] T. Mitome, Y. Iwai, Y. Uchida, Y. Egashira, M. Matsuura, K. Maekawa, N. Nishiyama, Synthesis of mesoporous carbons using a triblock copolymer containing sulfonic acid groups and their capacitance property, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 10104. doi:10.1039/c4ta01497a.
- [319] M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with (R-)Oxycarbonyl Nitrenes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8566–8580. doi:10.1021/ja029931w.
- [320] G. Tibbetts, M. Lake, K. Strong, B. Rice, A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 1709–1718. doi:10.1016/j.compscitech.2006.06.015.
- [321] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, Structural Defects in Graphene, *ACS Nano.* 5 (2011) 26–41. doi:10.1021/nn102598m.

- [322] B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, Carbon black, multiwall carbon nanotubes, expanded graphite and functionalized graphene flame retarded polypropylene nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.* 24 (2013) 916–926. doi:10.1002/pat.3165.
- [323] G.C. Li, J.J. Hu, G.R. Li, S.H. Ye, X.P. Gao, Sulfur/activated-conductive carbon black composites as cathode materials for lithium/sulfur battery, *J. Power Sources.* 240 (2013) 598–605. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.095.
- [324] M.M. Bernal, M. Liras, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, I. Quijada-Garrido, R. París, Modification of carbon nanotubes with well-controlled fluorescent styrene-based polymers using the Diels–Alder reaction, *Polymer.* 52 (2011) 5739–5745. doi:10.1016/j.polymer.2011.10.031.
- [325] H. Yang, Y. Hernandez, A. Schlierf, A. Felten, A. Eckmann, S. Johal, P. Louette, J.-J. Pireaux, X. Feng, K. Mullen, V. Palermo, C. Casiraghi, A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt, *Carbon.* 53 (2013) 357–365. doi:10.1016/j.carbon.2012.11.022.
- [326] F. Tuinstra, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126. doi:10.1063/1.1674108.
- [327] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Structural (n, m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1118–1121. doi:10.1103/PhysRevLett.86.1118.
- [328] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [329] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black, *Chem. Phys. Lett.* 590 (2013) 153–159. doi:10.1016/j.cplett.2013.10.071.
- [330] M. Lezanska, P. Pietrzyk, Z. Sojka, Investigations into the Structure of Nitrogen-Containing CMK-3 and OCM-0.75 Carbon Replicas and the Nature of Surface Functional Groups by Spectroscopic and Sorption Techniques, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 1208–1216. doi:10.1021/jp909529x.
- [331] S. Teixeira, R.S. Conlan, O.J. Guy, M.G.F. Sales, Novel single-wall carbon nanotube screen-printed electrode as an immunosensor for human chorionic gonadotropin, *Electrochimica Acta.* 136 (2014) 323–329. doi:10.1016/j.electacta.2014.05.105.
- [332] R. Gupta, B.P. Singh, V.N. Singh, T.K. Gupta, R.B. Mathur, Origin of radial breathing mode in multiwall carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition, *Carbon.* 66 (2014) 724–726. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.057.

- [333] N. Al-Altar, I. Kopf, K. Flavin, E. Kennedy, S. Giordani, J.H. Rice, Surface-enhanced Raman scattering spectra of radial breathing and G band modes in functionalised nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 568–569 (2013) 95–100. doi:10.1016/j.cplett.2013.02.072.
- [334] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2219–2251. doi:10.1002/adma.201304137.
- [335] S. Betelu, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 383–386. doi:10.1016/j.elecom.2008.11.035.
- [336] S. Eissa, M. Zourob, A graphene-based electrochemical competitive immunosensor for the sensitive detection of okadaic acid in shellfish, *Nanoscale.* 4 (2012) 7593. doi:10.1039/c2nr32146g.
- [337] S. Eissa, L. L'Hocine, M. Siaj, M. Zourob, A graphene-based label-free voltammetric immunosensor for sensitive detection of the egg allergen ovalbumin, *The Analyst.* 138 (2013) 4378. doi:10.1039/c3an36883a.
- [338] C.P. Andrieux, J. Pinson, The standard redox potential of the phenyl radical/anion couple, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14801–14806.
- [339] L. Lee, P.A. Brooksby, P. Hapiot, A.J. Downard, Electrografting of 4-Nitrobenzenediazonium Ion at Carbon Electrodes: Catalyzed and Uncatalyzed Reduction Processes, *Langmuir.* 32 (2016) 468–476. doi:10.1021/acs.langmuir.5b03233.
- [340] A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. Le Derf, M. Sallé, S. Palacin, Electro-reduction of diazonium salts on gold: Why do we observe multi-peaks?, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 7117–7122. doi:10.1016/j.electacta.2008.05.001.
- [341] K.K. Cline, L. Baxter, D. Lockwood, R. Saylor, A. Stalzer, Nonaqueous synthesis and reduction of diazonium ions (without isolation) to modify glassy carbon electrodes using mild electrografting conditions, *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 283–290. doi:10.1016/j.jelechem.2009.06.013.
- [342] W. Richard, D. Evrard, P. Gros, New insight into 4-nitrobenzene diazonium reduction process: Evidence for a grafting step distinct from NO₂ electrochemical reactivity, *J. Electroanal. Chem.* 685 (2012) 109–115. doi:10.1016/j.jelechem.2012.09.014.
- [343] A.-E. Radi, V. Lates, J.-L. Marty, Mediatorless Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Horseradish Peroxidase Immobilized on 4-Carboxyphenyl Film Electrografted on Gold Electrode, *Electroanalysis.* 20 (2008) 2557–2562. doi:10.1002/elan.200804359.
- [344] S.M. Seck, S. Charvet, F. Modou, E. Baudib, F. Geneste, M. Lejeune, M. Benlahsen, Functionalization of amorphous carbon nitrogenated thin film electrodes for detection of cadmium vs copper cation

- [345] M. Revenga-Parra, T. Garcia-Mendiola, J. Gonzalez-Costas, E. Gonzalez-Romero, A. Garcia Marin, J.. Pau, F. Pariente, E. Lorenzo, Simple diazonium chemistry to develop specific gene sensing platforms, *Anal. Chim. Acta.* (2014) 41–47.
- [346] M. Moreno-Guzmán, A. González-Cortés, P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón, Multiplexed Ultrasensitive Determination of Adrenocorticotropin and Cortisol Hormones at a Dual Electrochemical Immunosensor, *Electroanalysis*. 24 (2012) 1100–1108. doi:10.1002/elan.201200070.
- [347] C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Glutathione modified screen-printed carbon nanofiber electrode for the voltammetric determination of metal ions in natural samples, *Talanta*. (2016) 8–13.
- [348] C. Goubeyre, Caractérisation et modélisation de couches minces de 3C-SiC pour applications aux microsystèmes en environnements sévères, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000. <http://csidoc.insa-lyon.fr/these/2000/goubeyre/page-de-titre.pdf> (accessed September 1, 2016).

Annexes

A- Conception des électrodes

A-1 Electrodes en carbone vitreux

Lors de ce travail, nous avons utilisé des électrodes de carbone vitreux que nous avons élaborées à partir de barreaux de carbone (Tokai) de 7mm² de surface. Les barreaux sont soudés à un fil conducteur de cuivre par une colle contenant des particules d'argent.

L'ensemble est par la suite inséré dans un tube en verre rempli de résine isolante. Après séchage de la résine, les électrodes passent par une étape de polissage (Annexe B).

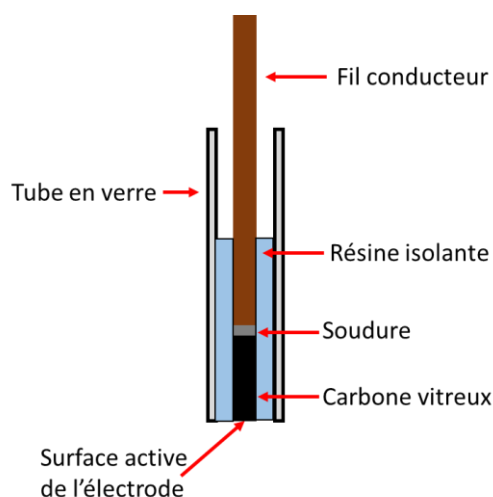


Figure A-1 : Schéma d'une électrode de carbone vitreux.

A-2 Electrodes sérigraphiées

A-2-1 Encre de carbone

Les électrodes sérigraphiées au laboratoire sont réalisées à partir d'une encre de carbone commerciale (Electrodag PF-407A, Acheson). Cette encre est composée d'après le fabricant, d'un mélange de noir de carbone de particules proches de 1µm et de graphite dont la taille des

particules peut varier entre 8,5 μ m et 18 μ m. Les phases carbonées sont dispersées dans un mélange d'éther mono butylique de diéthylène glycol, d'acétate de mono-éther méthylique, du propylène-glycol et par de l'acétate de propyle.

A-2-2 Le pochoir

Le pochoir est réalisé par dépôt d'une résine photosensible sur un treillis de fils en polyester de 90 mesh tendu sur un cadre en bois. Un transparent de photocopieur, sur lequel est reproduite la forme des électrodes, est déposé sur la résine photosensible. L'ensemble est placé sous une lampe UV. Après une irradiation de 3 min, la résine exposée aux UV est réticulée, alors que la partie protégée par le masque, la partie non réticulée, est soluble dans l'eau. On retire alors la résine non réticulée à l'aide d'un jet d'eau de faible pression, permettant d'obtenir la forme définitive du pochoir.



Figure A-2 : Photographie d'un pochoir de sérigraphie.

A-2-3 Sérigraphie

Les plaques de polystyrène choc (PS) (qui servent de substrat pour les électrodes) et le pochoir sont alignés sur un socle. Le support et le pochoir sont préalablement nettoyés à l'alcool

et séchés afin d'éviter les poussières. L'opérateur dépose une quantité d'encre à la surface du pochoir, puis, à l'aide d'une raclette, fait traverser l'encre à travers les mailles du pochoir. L'encre imprime alors le support (PS). L'opération étant rapide, il est possible d'obtenir plusieurs centaines d'électrodes en reproduisant l'opération.

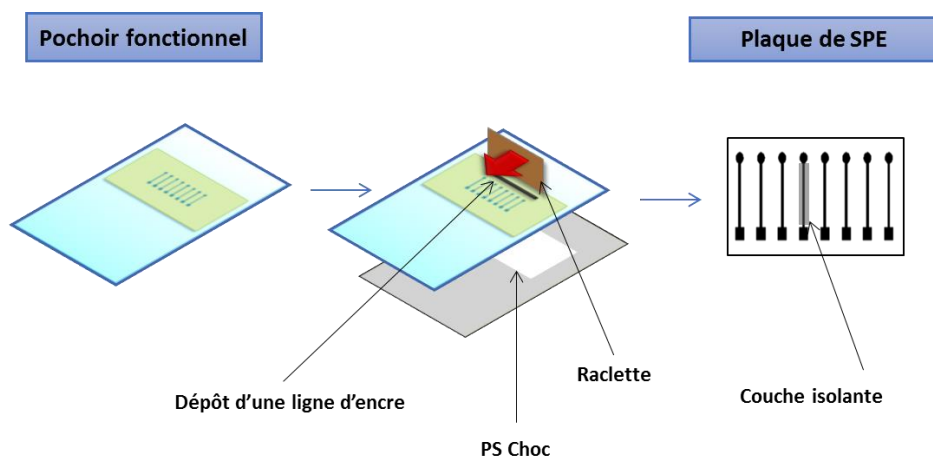


Figure A-3 : Schéma de principe de la sérigraphie.

Une fois l'encre déposée sur le substrat, les plaques sont séchées au four à une température de 90°C, pour sécher complètement l'encre, pendant une durée de 30 minutes.

Une fois séchées, les électrodes sont isolées par un mélange de polystyrène et de mésithylène.

A-3 Références des électrodes commerciales

Les électrodes commerciales ont été achetées chez Metrohm et élaborées par Dropsens. Les références des différentes électrodes sont réunies dans le tableau suivant :

Références utilisées dans l'étude	Références commerciales (Dropsens)
SPE MC	DRP-110 MC
SPE CNF	DRP-110CNF
SPE CNT	DRP-110CNT
SPE GPH	DRP-110GPH

Table A-1 : Références des électrodes commerciales étudiées.

B- Préparation des électrodes de carbone vitreux

La fonctionnalisation des électrodes est grandement influencée par son état de surface (rugosité, propreté, etc.). La préparation des surfaces d'électrodes au préalable est importante pour assurer le greffage des électrodes dans de bonnes conditions.

B-1 Polissage

Les électrodes en carbone vitreux (Tokai), que nous avons utilisées, ont une surface de 7mm². Le carbone vitreux est préparé par plusieurs étapes de polissage successives selon le protocole suivant :

- Polissage sur papier SiC grain 1200 sous filet d'eau pendant 30s.
- Polissage sur papier SiC grain 4000 sous filet d'eau pendant 5 min jusqu'à l'obtention d'une surface ayant un effet miroir

Ces deux premières étapes sont réalisées pour la première fois. Par la suite, les électrodes sont polies selon les protocoles suivants :

- Polissage sur feutre abrasif (Struers, MD-DAC) en présence de pâte diamantée 3µm (Struers, DP-Paste P 3µm) et du lubrifiant à base d'alcool Struers, DP-Lubricant Blue) pendant 5 min.
- Polissage sur feutre abrasif avec de la pâte diamantée 1µm (Struers, DP-Paste P1 µm) et du lubrifiant à base d'huile (Struers DP-Lubricantred) pendant 5min.
- Rinçage des électrodes après chaque étape polissage, les électrodes sont passées 5 min aux ultrasons dans l'acétone
- Activation 5 min aux ultrasons avant utilisation dans le futur milieu d'utilisation sous bullage d'argon.

B-2 Prétraitement électrochimique des électrodes

Le conditionnement consiste à préparer la surface des électrodes en réalisant un balayage de potentiel entre 0,1V et -1V/ECS dans le futur milieu de greffage désaéré sous bullage d'argon pendant 5 cycles à une vitesse de balayage de 100mV/s.

Le montage électrochimique utilisé est une cellule à trois électrodes composée d'une contre électrode de platine, d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et de l'électrode de travail (en carbone vitreux ou les électrodes sérigraphiées). Le prétraitement a pour objectif de diminuer le courant capacitif des électrodes.

C- Greffage des électrodes

C-1 Greffage des sels de diazonium

Les sels de diazonium sont greffés en réduction selon le mécanisme suivant :

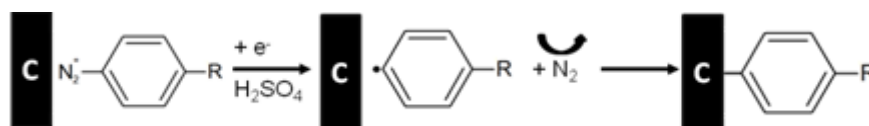


Figure C-1: Réaction de greffage des amines aromatiques en réduction.

L'origine commerciale et la pureté des produits utilisés sont données dans **l'annexe E**.

Dans la cellule électrochimique, on ajoute 30 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) 0,1M dégazé préalablement 30min sous bullage d'argon dans lequel on ajoute l'amine aromatique (4-aminobenzamide oxime 9,2mg/4-aminobenzamide 8,2mg/4-aminobenzoïque acide 8,2 mg) pour faire 2mM et le nitrite de sodium (8,2mg) pour faire 4mM.

Les deux réactifs forment naturellement le sel de diazonium selon la réaction suivante.

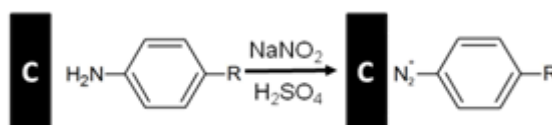


Figure C-2: Réaction de synthèse de sel de diazonium *in-situ*.

On laisse la synthèse du sel se faire pendant 5 minutes puis on immerge les électrodes en lançant sans attendre la procédure électrochimique afin d'éviter le greffage chimique spontané.

La procédure électrochimique peut être réalisée selon deux modes.

- Soit en réalisant un balayage de potentiel: on réalise une voltamétrie cyclique entre 0V/ECS (selon le potentiel libre) jusqu'à -0,8V/ECS. On réalise 5 cycles avec une vitesse de balayage de 100mV/s.
- Soit en imposant un potentiel fixe: On réalise une chrono-ampérométrie à -0,7V pendant 5 min.

C-2 Greffage des amines en oxydation

Les amines sont greffées en oxydation selon le mécanisme suivant :

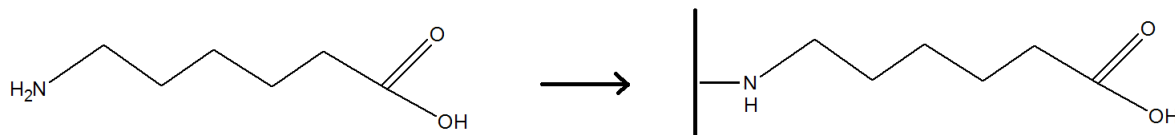


Figure C-3 : Mécanisme de greffage par oxydation de l'amine 6-aminocaproïc acide.

Les électrodes sont immergées dans une solution désaérée sous bullage d'argon de NaOH 0,1M contenant 5mmol.L⁻¹ d'amine (aromatique ou aliphatique). Le greffage est réalisé par un balayage de potentiel par voltamétrie cyclique entre 0V/ECS (selon le potentiel libre) et 1,8V/ECS durant 2 à 20 cycles avec une vitesse de balayage de 100mV/s.

C-3 Oxydation des molécules du chapitre III

Dans la cellule contenant 30 mLNaOH 0,1 mol.L⁻¹ dégazé sous bullage d'argon 30 min on ajout 2mmol.L⁻¹ de produit.

Blanc	0 mg
Pyridine-2-AldoximeMethiodide (P2MA)	16 mg
Benzamide	7,2 mg
Benzamideoxime	8,1 mg
Dimethylglyoxime (DMG)	14,4 mg
4-aminobenzamide oxime (4-ABO)	9,2 mg
4-aminobenzamide (4-AB)	8,2 mg

Table C-1 : Masse de molécules étudiées.

On agite pendant 5 min le temps de dissoudre le produit en solution. Puis on réalise une voltamétrie cyclique en oxydation entre 0 et 1,8V/ECS durant 5 cycles à une vitesse de balayage de 100mV/s.

D- Détermination des caractéristiques de performances

D-1 Répétabilité et reproductibilité des mesures

Afin de s'assurer de la répétabilité et de la reproductibilité des mesures, chaque série d'analyse est réalisée sur trois électrodes et chaque mesure est répétée au minimum trois fois.

D-2 Estimation de la limite de détection LOD

La limite de détection LOD est calculée selon la formule suivante :

$$LOD = (k.Sb)/m$$

$k = 3$, pour un niveau de confiance de 95%.

Sb : écart type sur le point d'intersection entre l'axe des abscisses et la droite d'étalonnage

m : pente de la droite

D-3 Estimation de la limite de détection LOQ

La limite de détection LOQ est calculée selon la formule suivante :

$$LOQ = (k.Sb)/m$$

$k = 10$ pour un niveau de confiance de 95%.

Sb : écart type sur le point d'intersection entre l'axe des abscisses et la droite d'étalonnage

m : pente de la droite

E- Produits chimiques utilisés

Tous les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont des produits de qualité analytique. Les solutions sont réalisées à partir d'eau ultra pure de résistivité $R = 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

Produits	Fournisseur
11-Aminoundecanoïc acide (97%)	Sigma Aldrich
4-Aminobenzamide	Sigma Aldrich
4-Aminobenzamide oxime	Sigma Aldrich
4-Aminobenzoïque acide	Sigma Aldrich
5-Aminovaleric acide (97%)	Sigma Aldrich
6-Aminocaproïc acide (99%)	Sigma Aldrich
Acétate d'ammonium (99%)	Sigma Aldrich
Acétonitrile	Sigma Aldrich
Acide Nitrique 70%	J.T Baker
Acide sulfurique (98%)	Sigma Aldrich
Chlorure de potassium	Alfa Aesar
Dopamine Hydrochloride	Sigma Aldrich
Ferricyanure de potassium (99%)	Sigma Aldrich
Glycine (98,5%)	Sigma Aldrich
Hexaamine de ruthénium (99%)	Sigma Aldrich
Hexylamine (99%)	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium 50%	Sigma Aldrich
Nitrite de sodium (99,999%)	Sigma Aldrich
Solution standard 1000 $\mu\text{g/L}$ HNO_3 5% de Pb(II), Cu(II), Cd(II)	Sigma Aldrich
Solution standard 1000 $\mu\text{g/L}$, HNO_3 5% de Hg(II)	J.T Baker
Solution standard 1000 $\mu\text{g/L}$, HNO_3 5% de Ni(II)	Fluka
β -Alanine (99%)	Sigma Aldrich
γ -Aminebutyric (99%)	Sigma Aldrich

F- Références des appareils

Appareils utilisés :

Potentiostat : MetrohmPGSTAT12

Raman : Renishaw ,InVia

MET : CM20 Philips : à 200 kV

Profilomètre :Zygo®, NewView™ 7100

Ellipsometre : Sentech SE400

IRRAS: Jasco FT

XPS : Thermo-Fisher 250 ESCALAB

Matériel utilisé

Plaque d'or	Sigma aldrich : wafer Si recouvert d'un film d'Or de 100 nm
-------------	---

G- Profilométrie

Principe

Cette technique est basée sur la réflexion d'un signal lumineux sur une surface à analyser. L'échantillon (7) est placé sur une table mobile en XY. Un laser qui émet une longueur d'onde proche de l'infrarouge (1) est focalisé, par un jeu de prismes et de lentilles (2-4-5-6), sur la surface à étudier (7). L'onde incidente vient se réfléchir sur deux photodiodes (3) (toujours par un jeu de lentilles et de prismes). Lorsque la surface est plane, les deux photodiodes mesurent le même signal, la mesure est nette. Lorsque la surface possède un défaut (de la rugosité), les deux photodiodes ne reçoivent plus le même signal ce qui provoque des franges d'interférences. Pour corriger cela, un décalage en Z des photodiodes est réalisé. La distance en Z parcourue est reliée à la rugosité de l'échantillon, permettant d'analyser la topographie de la surface. La Figure suivante présente le schéma de la profilométrie optique.

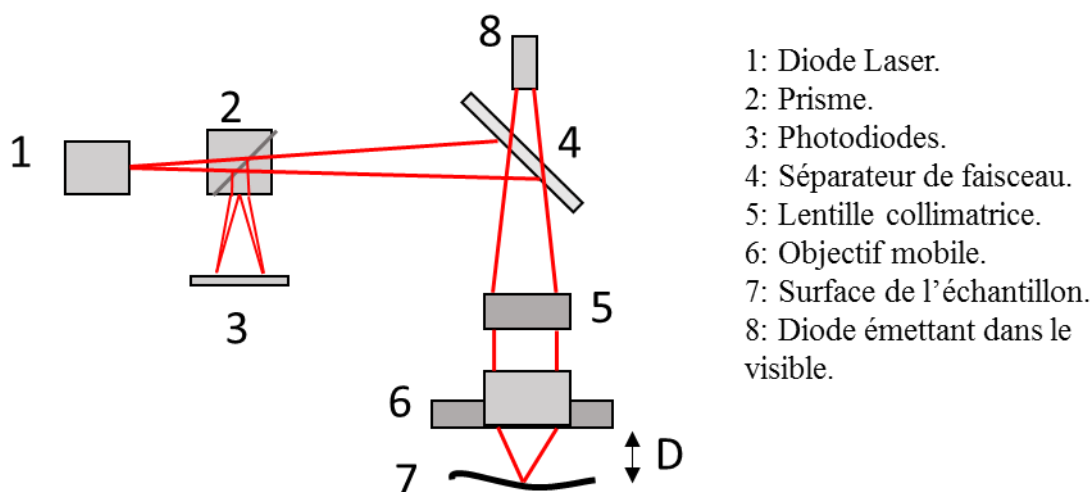
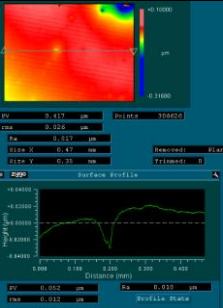
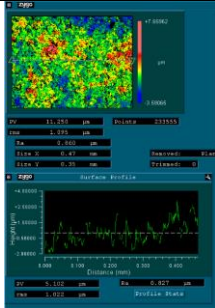
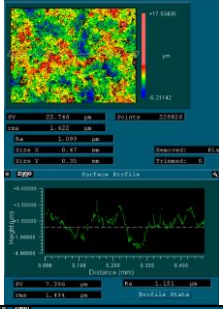
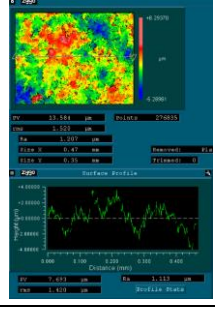
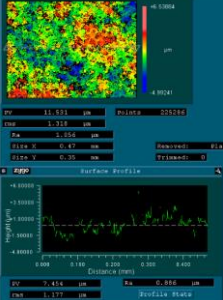
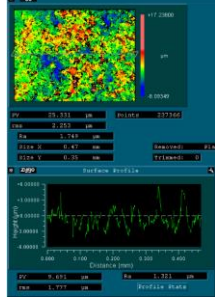


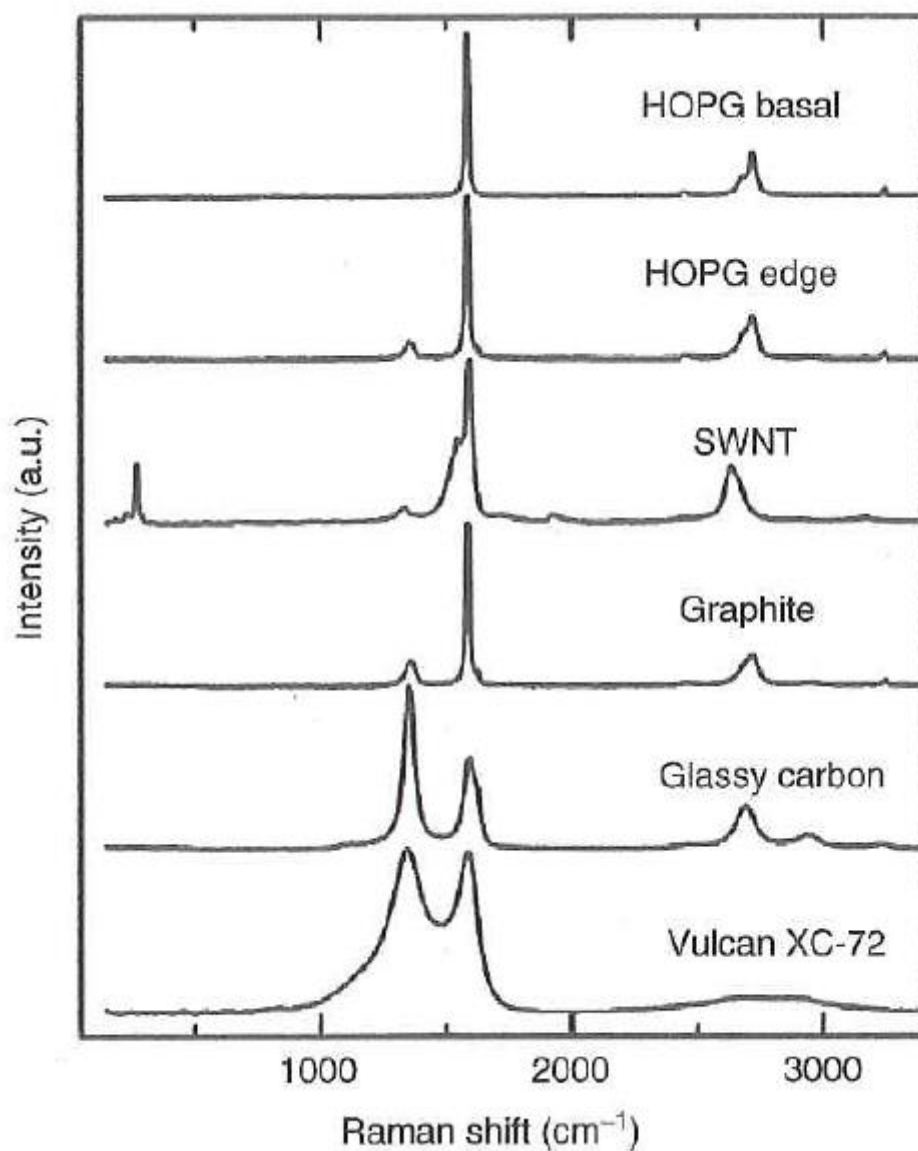
Schéma du principe du profilomètre optique d'après Goubeyre [348]

Résultats du chapitre IV

GC			SPE-ICMN
SPE-CNF			SPE-CNT
SPE-MC			SPE-GPH

H-Références de spectres Raman de phases carbonées

Ces spectres proviennent des travaux de Langner, publiés dans le livre « Electrochemistry of carbonelectrodes » [305]. Le Vulcan XC-72 est un noir de carbone.



David PALLY

Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : Application à la détection de micropolluants métalliques (nickel et plomb)

Résumé :

Les travaux de cette thèse portent sur l'élaboration de capteurs électrochimiques pour la détection de micropolluants mis sous surveillance par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE/200/60/CE) tels que Ni(II) et Pb(II). Actuellement, le contrôle des eaux est effectué par prélèvements cependant les méthodes d'analyses sont longues et coûteuses et les seuils de concentration très faibles imposés par la loi, nécessitent d'avoir recourt à d'autres types d'équipements, tels que les capteurs électrochimiques. L'amélioration indispensable de leur sensibilité et de leur sélectivité peut être atteinte par le choix du matériau d'électrode et de sa fonctionnalisation de surface. Ces capteurs ont pour objectif, à terme, d'analyser la qualité des eaux sur site en continu ou semi-continu. Dans le cas de l'étude de la sélectivité, les sels de diazonium ont été choisis pour le greffage des fonctions benzamides oximes, complexantes du Ni(II). Cette molécule n'ayant jamais été étudiée électro-chimiquement, son domaine d'électro-activité et les mécanismes d'oxydation ont été étudiés. Les électrodes greffées ont permis la détection électrochimique et montrent une sélectivité pour le Ni(II), en présence d'interférents comme Pb(II) et Cu(II). Cette étude a prouvé que les amines aromatiques et aliphatiques peuvent être greffées par oxydation en milieux aqueux. Les électrodes ainsi fonctionnalisées ont montré que la mobilité des fonctions complexantes, via la structure et la longueur du squelette carboné, influence la limite de détection des capteurs, les chaînes aliphatiques complexant particulièrement bien les cations métalliques. Enfin, l'influence de différentes formes allotropiques du carbone, utilisées en tant que phases actives d'électrodes sérigraphiées, a été étudié. Des électrodes composées de différentes formes allotropiques de carbones ont été fonctionnalisées par des sels de diazonium et utilisées pour la détection du Pb(II). Les résultats montrent que certains matériaux carbonés, comme les nanotubes de carbone, améliorent les propriétés électro-catalytiques des capteurs.

Mots clés : Fonctionnalisation électrochimique, électrodes en carbone, capteurs électrochimiques

**Electrochemical functionalization of carbon materials,
dedicated to metallic micropollutants detection of Ni(II) and Pb(II)**

Summary :

This work is focused on the elaboration of electrochemical sensors for Ni(II) and Pb(II) micropollutants detection, targeted by the Water Framework Directive (WFD 2000/60/CE). Currently, water supervision is carried out by sampling and analytical equipments, however these methods are too long and too expensive, the very low concentration limits imposed by laws, needed to be reached using other kind of equipments such as electrochemical sensors. The sensitivity and selectivity of these sensors can be improved by the choice of the electrode materials and their surface functionalization. The aim of these sensors is to make possible the water quality analysis on site, continuously or semi-continuously. The selectivity was reached by grafting diazonium salts composed of benzamide oxime functions, complexing Ni(II). The electro-activity area and the oxidation mechanisms of this molecule were investigated. It is to be underlined that the electrochemical behavior of this molecule has never been studied in the literature. The grafted electrodes were used for the electrochemical detection, and they turned out to be selective for Ni(II) detection in the presence of both Pb(II) and Cu(II). To improve the sensitivity of these sensors, the mobility of the complexing function is important. This study shows the possibility to graft aliphatic and aromatic amines via oxidation reactions in aqueous media. These electrodes revealed better analytical performances for the sensors grafted by aliphatic amines through the mobility of the carbon chains complexing metallic cations. Finally, the influence of the different allotropic kind of carbons, used as screen printing electrodes, were compared. These electrodes, functionalized with diazonium salts and used for the detection of the Pb (II) showed that some carbonaceous materials such as carbon nanotubes, improve the electro-catalytic properties of the sensors.

Keywords : Electrochemical functionalization, carbon electrodes, electrochemical sensors ...



ICMN, 1b rue de la Férolerie,
Orléans 45071

