



HAL
open science

Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques

Larbi Oularbi

► **To cite this version:**

Larbi Oularbi. Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques. Matériaux. Sorbonne Université; Université Hassan II Casablanca, 2018. Français. NNT : 2018SORUS110 . tel-02305396

HAL Id: tel-02305396

<https://theses.hal.science/tel-02305396v1>

Submitted on 4 Oct 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Sorbonne Université
Université Hassan II de Casablanca

Ecole doctorale ED 388

*Laboratoire interfaces et systèmes et électrochimiques, (LISE)-UMR8235 & Laboratoire
Matériaux Membrane et Environnement, (L2ME)*

**Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par
impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux
capteurs électrochimiques**

Par M. Larbi OULARBI

Thèse de doctorat de Physico-chimie des matériaux et électrochimie

Dirigée par Pr Mama EL RHAZI et Dr Mireille TURMINE

Présentée et soutenue publiquement le 29 Juin 2018

Devant un jury composé de :

Pr Aziz AMINE	Professeur d'enseignement supérieur, FST Mohammedia	Président et rapporteur
Dr Chantal GONDRAN	Maitre de conférences HDR, Université Grenoble Alpes	Rapporteur
Pr Mohamed HAMDANI	Professeur d'enseignement supérieur, Faculté des Sciences Agadir	Rapporteur
Dr Vincent VIVIER	Directeur de recherche, Sorbonne Université	Examineur
Dr Mireille TURMINE	Maitre de conférences HDR, Sorbonne Université	Co-Directeur de thèse
Pr Mama EL RHAZI	Professeur d'enseignement supérieur, FST Mohammedia	Directeur de thèse



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre »

Marie Curie

7/11/1867 – 4/7/1934

Résumé

L'avènement des nanotechnologies constitue une révolution scientifique majeure du XXI^e siècle. Elles impliquent la manipulation et la caractérisation de la matière à l'échelle nanométrique afin de concevoir de nouveaux nanocomposites de hautes performances. L'application des nanotechnologies dans différents domaines a permis de développer et de proposer des solutions prometteuses, efficaces et souvent inattendues. En particulier dans le domaine des capteurs, les nanomatériaux ont ouvert de nouvelles pistes de recherches permettant le développement de dispositifs miniaturisés, peu coûteux et très efficaces. L'objectif de ce travail est d'étudier de nouveaux nanocomposites à base de polypyrrole et de nanoparticules de carbone et leurs applications comme capteurs électrochimiques de polluants métalliques. Plusieurs approches simples ont été appliquées pour combiner les propriétés uniques de différents matériaux afin d'obtenir des électrodes à base de nouveaux nanocomposites de haute performance, en associant, notamment les propriétés uniques des liquides ioniques ou des films de bismuth à des films de polymère. Le comportement électrochimique et électrogravimétrique des films et les nanocomposites conçus a été étudié par différentes techniques électrochimiques dont l'impédance électrochimique, l'électrogravimétrie cyclique et l'*ac*-électrogravimétrie. Les transferts ioniques et les mécanismes électrochimiques qui ont lieu à l'interface électrode modifiée/électrolyte ont été examinés pour la première fois, grâce aux mesures d'*ac*-électrogravimétrie, qui résultent du couplage simultané de mesures gravimétriques de la microbalance à quartz et d'impédance électrochimique.

L'originalité de ce travail consiste donc en l'élaboration et la caractérisation d'électrode à base de nouveaux nanocomposites et de leurs applications comme capteurs électrochimiques peu coûteux, faciles à préparer, très sensibles, reproductibles et stables pour la détection des traces d'ions métalliques dans des échantillons environnementaux et alimentaires.

Mots clés : Polypyrrole, nanomatériaux de carbone, liquide ionique, film de bismuth, impédance électrochimique, microbalance à quartz, *ac*-électrogravimétrie, capteurs électrochimiques, polluants métalliques.

Abstract

The advent of nanotechnology is a major scientific revolution of the 21st-century, involving the manipulation and characterization of matter at the nanoscale to design new high performance nanocomposites. The application of nanotechnologies in different fields has made it possible to develop and propose promising, effective and often unexpected solutions. Particularly, in the field of sensors, nanotechnologies have open new fields of research allowing the development of miniaturized devices, inexpensive, highly efficient sensors. The objective of this work is to study new nanocomposites based on polypyrrole and nanoparticles of carbon as well as their applications as electrochemical sensors. Simple approaches have been used to combine the unique properties of different materials to obtain new high-performance nanocomposite electrodes, by combining, in particular, the unique properties of ionic liquids or bismuth films with polymer films. The electrochemical and electrogravimetric behavior of polypyrrole films and their nanocomposites has been studied by various electrochemical techniques including electrochemical impedance, cyclic electrogravimetry and *ac*-electrogravimetry. Ion transfers and electrochemical mechanisms at modified electrode/electrolyte interfaces have been reported, for the first time, using *ac*-electrogravimetric measurements, consisting in coupling simultaneously the gravimetric measurements of the quartz microbalance with those of the electrochemical impedance.

The originality of this work consists in the elaboration and the characterization of electrodes modified with new nanocomposite films as well as their applications as electrochemical sensors for detection of traces of metallic ions in environmental and food samples.

Key words: Polypyrrole, carbon nanomaterials, ionic liquid, bismuth nanoparticles, electrochemical impedance, quartz microbalance, *ac*-electrogravimetry, electrochemical sensors, metal pollutants.

Dédicaces

A ma mère Fatima et mon père Belaid

A mes grands parents

A ma sœur Mina

A mes frères Mohamed, Ahmed, Abdellah et Ibrahim

A tous ceux qui me sont chers ...

Remerciements

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

Je voudrais tout d'abord présenter toute ma sincère reconnaissance et mes profondes gratitude à mes deux directrices de thèse Dr. Mama EL RHAZI, Professeure de l'enseignement supérieur à la FSTM et Dr. Mireille TURMINE, Maître de conférences HDR à Sorbonne Université, qui ont dirigé cette thèse et que ce travail n'aurait pas pu être mené sans leurs aides. Leurs remarques avisées, leurs compétences scientifiques m'ont beaucoup aidé pour acquérir des connaissances dans plusieurs domaines. Merci pour votre soutien, votre gentillesse, votre suivi et disponibilité. Merci encore Mme EL RHAZI pour la confiance que vous m'avez accordé ainsi que vos encouragements.

Je remercie ensuite les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail : Dr. Chantal GONDRAN, Maître de conférences HDR à l'Université Grenoble Alpes, Dr. Mohamed HAMDANI, Professeur de l'enseignement supérieur à l'Université Ibn Zohr Agadir, Dr. Aziz AMINE, Professeur de l'enseignement supérieur à la FSTM et Directeur du Laboratoire de Génie des Procédés et Environnement (GPE), qui sont les rapporteurs de cette thèse, ainsi que Dr Vincent VIVIER, Directeur de recherches à Sorbonne Université qui ont accepté d'examiner ce travail.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Dr. Saad ALAMI YOUNSSI, Professeur de l'enseignement supérieur à la FSTM et Directeur du Laboratoire Matériaux Membranes et Environnement (L2ME) de m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que de ces encouragements. Mes remerciement vont également à Dr. François HUET, Professeur à Sorbonne Université et Directeur du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de m'avoir accueilli dans son laboratoire. J'adresse également mes profondes gratitude et sincère reconnaissance à Dr. Vincent VIVIER, Directeur de recherches, qui m'a ouvert les portes de son équipe. Grâce à eux, j'ai pu passer mes années de thèse dans les meilleures conditions de travail et dans une ambiance très conviviale.

Je souhaite également être reconnaissant au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et de la Formation des (MESRSFC) et le Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) à travers le projet PPR/2015/72 pour le financement de ma thèse. Mes remerciements vont aussi au programme Erasmus Mundus-Action 2 EMMAG pour le financement de mon séjour en France.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Dr. Abdellah ELMCHAOURI, Professeur de l'enseignement supérieur à la FSTM et Directeur du Laboratoire de Chimie Physique & Chimie Bio-organique, pour sa grande gentillesse et les précieux conseils qu'il m'a apporté.

Merci à tous les membres du L2ME, aux professeurs pour leurs soutiens et les conseils qui me seront utiles pour ma vie professionnelle future.

Je tiens à remercier Mr. Hanafi ingénieur au département de chimie, malgré son emploi du temps s'est toujours montré extrêmement gentil et serviable tout au long de cette thèse.

Mes remerciements vont également à tous les membres du LISE, grâce à qui j'ai pu effectuer la moitié du travail de thèse dans de très bonnes conditions et dans une ambiance chaleureuse, propice à l'épanouissement scientifique et personnel. Je voudrais adresser mes remerciements spécialement aux personnes qui sont « invisibles » mais indispensables pour ce travail : à Axel pour la réalisation des électrodes de travail, à Françoise pour les analyses MEB, sa gentillesse et ces conseils, à Cyril pour les analyses DRX, à Daniel pour les problèmes électroniques, à Antoine pour les problèmes informatiques, à Isabelle et Martine pour les papiers administratifs également pour leur sympathie et leur gentillesse ☺.

De plus, je tiens à remercier les personnes que j'ai côtoyées au quotidien pendant ma thèse. Tout d'abord, je remercie mes collègues du L2ME tout particulièrement Fatima Ezzahra, Majda, Sanaa, Nezha, Dounia, Souad et Ghizlan, Miloud, El Mahdi, Abdelaziz, Abdelalai (Habib Allah), Abdelmjid, Khalid, Brahim et Anas avec eux j'ai passé des moments inoubliables. Merci pour leurs soutiens, leurs aides, leurs conseils précieux, leurs moralités et leurs courtoisies. Merci aux doctorants de l'équipe Analyses Chimiques et Biocapteurs; Laboratoire de Génie des Procédés et Environnement pour leur gentillesse, leur accueil et leur coopération, particulièrement A. Ait Lahcen et L. El Harrad, un grand merci à vous. Mes remerciements vont également à mes ami(e)s du LISE avec eux mon séjour en France été si agréables. Merci à mon pote Antoine pour sa bonne humeur et ses nombreuses blagues ☺. Merci également à Pierre (Pierre du LISE), Fatmah, Marie S., Marie B., Florence, Béatriz, Stéphane, Lionel, David (David GUETTA du LISE ☺), Pierluca, Nour, Julia, Hélène, Thomas, Hajar, Yassin, Mami, Jack, Adrien, Wenchao, Achraf, Wafaa, Sara, Ibtissam, Chiraz, Simon, Marie Charlotte, toute l'équipe brésilienne : Patricia, Camila, Alina et Caio (mon frère LàLà ☺), c'était un plaisir de m'enrichir à votre contact.

Je remercie également toutes les autres personnes que j'ai eu la chance de rencontrer pendant cette thèse.

Enfin je souhaite remercier ma famille pour leurs encouragements, leurs réconforts ainsi que leur soutien inconditionnel à tous les niveaux. Mes parents, mon grand-père maternel Haje Ali ma grand-mère maternel Haja Ijou. Ma sœur Mina. Mes frères Mohamed, Ahmed, Abdellah et Ibrahim.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	12
LISTE DES TABLEAUX	17
INTRODUCTION GENERALE	19
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
INTRODUCTION.....	20
1 CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES.....	20
1.1 Définition et principe de fonctionnement	20
1.2 Classification des capteurs.....	21
1.2.1 Capteurs électrochimiques	21
1.2.2 Capteurs à effet piézoélectrique	23
2 NANOTECHNOLOGIE AU SERVICE DES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES	24
2.1 Modifications chimiques des électrodes.....	25
2.1.1 Polymères conducteurs.....	26
2.1.2 Nanomatériaux de carbone	31
2.1.3 Nanoparticules métalliques.....	41
2.1.4 Liquides ioniques.....	42
3 NANOCOMPOSITES DANS LES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES.....	46
3.1 Nanomatériaux de carbone et polymères conducteurs	46
3.2 Nanoparticules métalliques et polymères conducteurs	48
3.3 Nanomatériaux de carbone et liquides ioniques	50
CONCLUSIONS ET OBJECTIFS	53
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	54
CHAPITRE II : RAPPELS THEORIQUES ET MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE	62
INTRODUCTION.....	63
1 RAPPELS THEORIQUES	63
1.1 Techniques électrochimiques.....	63
1.1.1 Voltammétrie cyclique	63
1.1.2 Chronopotentiométrie	65
1.1.3 Voltammétrie différentielle à onde carrée.....	66
1.1.4 Mesures d'impédances électrochimiques	67
1.2 Techniques électrogravimétriques	67
1.2.1 La microbalance à cristal de quartz.....	67
1.2.2 Electrogravimétrie cyclique	68
1.2.3 Ac-électrogravimétrie.....	69
1.3 Technique d'analyse de surface	74
1.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	74
1.3.2 Diffraction de rayon X (DRX)	75
1.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	75
2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	76

2.1	Montage de mesures électrogravimétriques et voltampérométriques.....	76
2.2	Montage de mesures d'impédances électrochimiques.....	77
2.3	Montage de mesures d'ac-électrogravimétrie.....	77
2.4	Cellule électrochimique.....	78
2.4.1	<i>Electrode de travail</i>	79
2.4.2	<i>Electrode de référence</i>	81
2.4.3	<i>Contre électrode</i>	82
3	METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	82
3.1	Produits et réactifs.....	82
3.2	Fonctionnalisation de nanofibres et nanotubes de carbone.....	83
3.3	Synthèse de [EMIM][NTf ₂] et [C ₃ Pyr][NTf ₂].....	84
4	PARAMETRES DE PERFORMANCE D'UN CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE ...	86
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	89
	CHAPITRE III : ETUDE D'UNE ELECTRODE A PATE DE CARBONE MODIFIEE PAR DE NOUVEAUX NANOCOMPOSITES	90
	III.1 ELECTRODE A PATE DE CRABONE MODIFIEE PAR DU POLYPYRROLE ET LES NANOFIBRES DE CARBONE.....	91
	INTRODUCTION.....	91
1	PARTIE EXPERIMENTALE	92
1.1	Préparation des électrodes.....	92
1.2	Procédure et mesures électrochimiques	93
2	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	94
2.1	Caractérisation des nanofibres de carbone fonctionnalisés (NFC).....	94
2.1.1	<i>Caractérisation par spectroscopie infrarouge IR</i>	94
2.1.2	<i>Caractérisation par MEB-EDX</i>	95
2.1.3	<i>Caractérisation par DRX</i>	95
2.2	Polymérisation du polypyrrole sur l'EPC et NFC/EPC.....	96
2.3	Caractérisation par la microscopie électronique à balayage.....	97
2.4	Caractérisation par voltammétrie cyclique (VC)	98
2.5	Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	100
2.6	Application à la détection électrochimique du Pb ²⁺	102
2.6.1	<i>Test de détection du Pb²⁺ par les différentes électrodes</i>	103
2.6.2	<i>Mécanisme de détection du Pb²⁺ en utilisant PPy/NFC/EPC</i>	104
2.6.3	<i>Optimisation de conditions expérimentales de la détection du plomb</i>	104
2.6.4	<i>Performances analytiques de l'électrode modifiée</i>	106
2.6.5	<i>Etude des interférences</i>	109
2.6.6	<i>Application analytique</i>	110
	CONCLUSION.....	110
	III.2 ELECTRODE A PATE DE CARBONE MODIFIEE PAR LE POLYPYRROLE, LES NANOTUBES DE CARBONE ET LES NANOPARTICULES DE BISMUTH	112
	INTRODUCTION.....	112
1	PARTIE EXPERIMENTALE	114

1.1	Préparation des électrodes.....	114
2	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	115
2.1	Caractérisation des nanotubes de carbone fonctionnalisés	115
2.1.1	Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	115
2.1.2	Caractérisation par MEB-EDX.....	116
2.1.3	Caractérisation par DRX	116
2.2	Polymérisation du polypyrrole sur l'EPC et NTC/EPC	117
2.3	Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	118
2.4	Caractérisation par voltammétrie cyclique (CV)	119
2.5	Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	120
2.6	Application à la détection électrochimique simultanée du Pb ²⁺ et du Cd ²⁺	122
2.6.1	Test de détection du Pb ²⁺ et Cd ²⁺ par les différentes électrodes.....	123
2.6.2	Mécanisme de détection du Pb ²⁺ et Cd ²⁺ par le Bi-PPy/MWCNTs/EPC	125
2.6.3	Optimisation des conditions expérimentales de la détection du Pb ²⁺ et du Cd ²⁺	125
2.6.4	Courbes d'étalonnage et caractéristiques analytiques	132
2.6.5	Répétabilité, reproductibilité et stabilité.....	136
2.6.6	Effet des interférences	136
2.6.7	Application analytique	137
	CONCLUSION.....	139
	III.3 ELECTRODE A PATE DE CARBONE MODIFIEE PAR LE LIQUIDE IONIQUE, LES NANOFIBRES DE CARBONE ET LES PARTICULES DE BISMUTH	140
	INTRODUCTION.....	140
1	PARTIE EXPERIMENTALE	141
1.1	Préparation des électrodes.....	141
2	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	142
2.1	Caractérisation de liquide ionique [EMIM][NTf ₂].....	142
2.1.1	Analyse par la spectroscopie infrarouge IR.....	142
2.1.2	Analyses physico-chimiques	143
2.2	Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	144
2.3	Caractérisation par voltammétrie cyclique (VC)	145
2.4	Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	147
2.5	Application électrochimique à la détection simultanée du Cd ²⁺ et du Pb ²⁺	149
2.5.1	Etude préliminaire de la détermination simultanée du Pb ²⁺ et du Cd ²⁺	150
2.5.2	Mécanisme de détection du Cd ²⁺ et du Pb ²⁺	151
2.5.3	Optimisation des conditions de la détection du Cd ²⁺ et du Pb ²⁺	151
2.5.4	Caractéristiques analytiques	157
2.5.5	Répétabilité, reproductibilité et stabilité.....	161
2.5.6	Effet des interférences	161
2.5.7	Application analytique	162
	CONCLUSION.....	163
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	164
	CHAPITRE IV : ETUDE DES FILMS DE POLYPYRROLE ET NANOCOMPOSITES POLYPYRROLE/NANOPARTICULES DE CARBONE PAR AC-ELECTROGRAVIMETRIE	174

IV.1 ETUDE DES FILMS DE POLYPYRROLE PAR AC-ELECTROGRAVIMETRIE 175

INTRODUCTION.....	175
1 PARTIE EXPERIMENTALE	176
1.1 Préparation des films de polypyrrole	176
2 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	177
2.1 Etude des films de polypyrrole synthétisés dans l'eau et l'acétonitrile	177
2.1.1 Polymérisation du polypyrrole	177
2.1.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage	178
2.1.3 Caractérisation par l'électrogravimétrie cyclique.....	179
2.1.4 Caractérisation par ac-électrogravimétrie	182
2.1.5 Traitement des données d'ac-électrogravimétrie.....	182
2.2 Etude des films de polypyrrole synthétisés dans les liquides ioniques.....	191
2.2.1 Caractérisation par microscope électronique à balayage	191
2.2.2 Caractérisation par l'électrogravimétrie cyclique.....	192
2.2.3 Caractérisation par ac-électrogravimétrie	195
2.2.4 Mécanisme de compensation de charge du film PPy-NTf ₂ /LI.....	201
CONCLUSION.....	202

IV.2 ETUDE DE NANOCOMPOSITES POLYPYRROLE/NANOPARTICULES DE CARBONE PAR AC-ELECTROGRAVIMETRIE..... 203

INTRODUCTION.....	203
1 PARTIE EXPERIMENTALE	204
1.1 Préparation des électrodes.....	204
2 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	205
2.1 Etude de nanocomposites PPy/NFC et PPy/NTC synthétisés dans [EMIM][NTf₂].....	205
2.1.1 Polymérisation du polypyrrole	205
2.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	206
2.1.3 Caractérisation par électrogravimétrie cyclique	207
2.1.4 Caractérisation par ac-électrogravimétrie	208
2.1.5 Mécanisme de compensation de charge du film PPy-NTf ₂ /NMC.....	215
CONCLUSION.....	215
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	217
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	220

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Schéma général de fonctionnement d'un (bio)capteur électrochimique	21
Figure I-2 : Classification des transducteurs dans le contexte des capteurs	21
Figure I-3 : Différents matériaux utilisés pour la modification chimique des électrodes.....	26
Figure I-4 : Structure chimique de certains polymères conjugués	27
Figure I-5 : Quelques applications des polymères conducteurs	28
Figure I-6 : Conductivité de quelques métaux et polymères conducteurs dopés	29
Figure I-7 : Mécanisme de l'électropolymérisation du pyrrole.....	30
Figure I-8 : Structure simplifiée de nanofibre de carbone.....	31
Figure I-9 : Mécanisme de croissance des nanofibres de carbone préparées en phase vapeur	32
Figure I-10 : Différents types de nanofibres de carbone synthétisées par la CVD.....	32
Figure I-11 : Dispositif de base avec son principe de fonctionnement pour la synthèse des nanofibres de carbone	33
Figure I-12 : Représentation schématique des deux classes de nanotube de carbone : a) monofeuillet (SWCNT) b) multifeuillets (MWCNT).....	35
Figure I-13 : Feuillet de graphène et de nanotubes de carbone de chiralité différente: a) Structure chaise (armchair, en anglais), b) structure zigzag et c) structure chirale	36
Figure I-14 : Méthodes courantes de la synthèse de NTCs	37
Figure I-15 : Feuillet de graphène et les différents allotropes de carbone dérivant de sa structure	40
Figure I-16 : Différentes méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques.....	42
Figure I-17 : Structures des cations et d'anions les plus couramment utilisés pour préparer les liquides ioniques ainsi qu'une estimation de leur miscibilité dans l'eau	43
Figure I-18 : Mode opératoire de préparation des nanocomposites PC/NMC a) par polymérisation in situ b) mélange en solution.....	46
Figure I-19 : Mode opératoire de préparation des nanocomposites PC/NMC par voie électrochimique...	47
Figure I-20 : Différentes procédures de synthèse de nanocomposites de NPM/PC	49
Figure I-21 : Principales procédures de fabrication de nanocomposites liquide ionique/NMC.....	51
Figure II-1: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique.....	63
Figure II-2 : Voltampérogramme pour un système réversible	64
Figure II-3 : Dispositif de mesure électrochimique, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode	65
Figure II-4 : Courbe chronopotentiométrique de l'électropolymérisation du pyrrole sur l'EPC	65
Figure II-5 : Motif de potentiel appliqué à l'électrode pendant une analyse par SWV	66
Figure II-6 : Réponse en courant typique d'un voltammogramme à vague carrée	66
Figure II-7 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert impédance électrochimique a), charge/potentiel b) et masse/potentiel c). Les flèches désignent le sens croissant de la fréquence.....	73
Figure II-8 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert charge/potentiel a) et masse/potentiel b), c) et d)	74
Figure II-9 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de palans réticulaires.....	75
Figure II-10 : Dispositif expérimental pour les mesures électrogravimétriques	76
Figure II-11 : Dispositif expérimental de mesures d'impédance électrochimique.....	77
Figure II-12 : Dispositif expérimental de mesure d'ac-électrogravimétrie	78
Figure II-13 : Cellule électrochimique à trois électrodes pour les mesures électrogravimétriques.....	79
Figure II-14 : Schéma d'une électrode à pâte de carbone	80
Figure II-15 : Disque de quartz avec une vue de face et en coupe portant les deux électrodes d'or.....	80
Figure II-16 : Images de l'électrode de travail de la microbalance montée sur son support.....	81

Figure II-17 : Images de a) électrode de référence de première espèce b) électrode au calomel saturé (ECS)	82
Figure II-18 : Montage du chauffage à reflux des nanofibres et nanotubes de carbone.....	84
Figure II-19 : Différents étapes de la synthèse du liquide ionique [EMIM][NTf ₂]	84
Figure II-20 : Différents étapes de la synthèse du liquide ionique [C ₃ Pyr][NTf ₂]	85
Figure III-1: Modification de l'EPC par les NFC et le polypyrrole	93
Figure III-2 : Courbes FTIR de NFC-bruts et NFC-traités.....	94
Figure III-3 : Spectres EDX d'analyse élémentaire de NFC brute et traité.....	95
Figure III-4 : Courbes DRX de NFC-bruts et NFC-traités	96
Figure III-5 : Courbes chronopotentiométrique de polymérisation de PPy sur l'EPC nue et NFC/EPC ...	97
Figure III-6 : Photos MEB de la surface de différents électrodes, a) EPC nue ; b) NFC/EPC ; c) PPy/EPC et d) PPy/NFC/EPC	98
Figure III-7 : Voltammogrammes cycliques de l'EPC nue (ligne rouge), NFC/EPC (ligne bleue), PPy/EPC (ligne cyan) et PPy/NFC/EPC (ligne verte).dans une solution de LiClO ₄ de 0,25 M	99
Figure III-8 : Voltammogrammes cycliques de l'EPC nue (ligne rouge), NFC/EPC (ligne bleue), PPy/EPC (ligne cyan) et PPy/NFC/EPC (ligne verte) dans une solution de 10 mM [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} contenant 0,5 M KCl	99
Figure III-9 : Diagrammes de Nyquist de l'EPC (points rouge), NFC/EPC (points bleu), PPy/EPC (points cyan), et PPy/NFC/EPC (points vert) dans une solution de 10 mM [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} contenant 0,5 M KCl	101
Figure III-10 : Mécanisme de la détermination du Pb ²⁺ en utilisant PPy/NFC/EPC.....	103
Figure III-11 : Voltammogrammes de redissolution anodique de 100 µg L ⁻¹ de Pb ²⁺ obtenus pour les différents électrodes	103
Figure III-12 : Effet du potentiel d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation de 150 µg L ⁻¹ Pb ²⁺ dans une solution tampon acétate 0,1 M à pH 4,5	105
Figure III-13 : Effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation de 150 µg L ⁻¹ du Pb ²⁺ dans une solution tampon acétate 0,1 M à pH 4,5	106
Figure III-14 : Courbes de calibration et la droite d'étalonnage du PPy/NFC/EPC obtenus par la SWV dans les conditions expérimentales optimales, à une gamme de concentration comprise entre 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 5 ; 15 ; 20 ; 30 ; 40 ; 60 ; 80 ; 100 ; et 130 µg L ⁻¹ de Pb ²⁺	107
Figure III-15 : Voltammogrammes de la détection de 50 µg L ⁻¹ du Pb ²⁺ en utilisant PPy/NFC/EPC dans les conditions expérimentales optimales. En absence (ligne verte) et en présence de cations métalliques interférents, 100 µg L ⁻¹ du Cd ²⁺ (ligne rouge), 50 µg L ⁻¹ du Cd ²⁺ , 150 µg L ⁻¹ du Cu ²⁺ et du Hg ²⁺ pour chacun (ligne bleu)	109
Figure III-16 : Séchage de l'électrode sous une lampe	114
Figure III-17 : Différentes étapes de la préparation des électrodes	114
Figure III-18 : Spectres FTIR de NTC multifeuillets avant et après la fonctionnalisation	115
Figure III-19 : Images MEB et spectres EDX des NTC multifeuillets avant et après la fonctionnalisation	116
Figure III-20 : Courbes DRX de NTC multifeuillets avant et après la fonctionnalisation.....	117
Figure III-21 : Courbes chronopotentiométrique de la polymérisation de PPy sur l'EPC nue (ligne rouge) et modifiée avec les MWCNTs (ligne bleu) dans une solution aqueuse contenant 0,1 M pyrrole et 0,5 M LiClO ₄	118
Figure III-22 : Images MEB de a) l'EPC nue, b) MWCNTs/EPC, c) PPy/EPC, et d) PPy/ MWCNTs/EPC	119
Figure III-23 : Voltammogrammes cycliques de l'EPC nue (ligne magenta), MWCNT/EPC (ligne noire), PPy/EPC (ligne rouge) et PPy/MWCNT/EPC (ligne bleue) dans LiClO ₄ 0,25 M.....	120
Figure III-24 : Diagrammes de Nyquist de PPy/EPC (points rouges) et PPy/MWCNT/EPC (points bleus) dans 0,25 M LiClO ₄ : a) partiellement oxydé, b) partiellement réduit c) totalement réduit	121

Figure III-25 : Voltammogrammes SWASV de la détermination de 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant les différentes électrodes : L'EPC nue, MWCNTs/EPC, PPy/EPC et PPy/MWCNTs/EPC.....	123
Figure III-26 : Mécanisme de la détermination de cations du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant Bi-PPy/NTC/EPC	125
Figure III-27 : Effet de l'électrolyte support sur la détermination de 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant le PPy/MWCNTs/EPC	126
Figure III-28 : Effet de la quantité de NTC multifeuillets sur la détection de 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+}	127
Figure III-29 : Image MEB du nanocomposite PPy/MWCNTs, obtenu à un temps de polymérisation du PPy de 100 s à une intensité du courante de 0,2 mA cm^{-2}	128
Figure III-30 : Effet de la concentration du Bi^{3+} sur l'intensité du signal de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . Tampon acétate 0,1 M pH 4,5; potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s.....	129
Figure III-31 : Effet du pH de la solution tampon acétate sur la détermination de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Pb^{2+} en présence de 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Bi^{3+} avec un potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s.....	130
Figure III-32 : Effet du potentiel d'accumulation sur la détermination de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} avec un temps de préconcentration de 120 s.....	131
Figure III-33 : Effet du temps d'accumulation sur la détermination de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} avec un potentiel de préconcentration de -1,2 V/ECS	132
Figure III-34 : Courbes de calibration de la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans une gamme de concentration allant de 1 à 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ en utilisant Bi-PPy/MWCNTs/EPC et la SWV dans les conditions expérimentales optimales	133
Figure III-35 : Droite d'étalonnage résultante pour la détermination du : a) Pb^{2+} b) Cd^{2+} , obtenus à une gamme de concentration allant de 1 à 120 $\mu\text{g L}^{-1}$	133
Figure III-36 : Stabilité du Bi-PPy/MWCNTs/EPC au cours du temps pour la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} sous les conditions expérimentales optimales	136
Figure III-37 : Effet des ions interférences sur la détection de 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Cd^{2+} et du Pb^{2+}	137
Figure III-38 : a) Voltammogrammes de la détermination du Pb^{2+} dans l'échantillon de l'eau de robinet après ajouts successifs d'une concentration de 5,10, 15, 20 et 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} , b) La droite d'étalonnage correspondante	138
Figure III-39 : Electrode à pâte de carbone modifiée par le liquide ionique [EMIM][NTf ₂] et les NFC. 141	
Figure III-40 : Spectre FTIR du liquide ionique [EMIM][NTf ₂]	143
Figure III-41 : Images MEB de a) EPC nue, b) [EMIM][NTf ₂]-EPC c) NFC/EPC et d) NFC/[EMIM][NTf ₂]/EPC	144
Figure III-42 : Voltammogrammes cycliques de l'EPC nue (ligne noire), NFC/EPC (ligne bleu ciel), [EMIM][NTf ₂]/EPC (ligne bleu) et NFC-[EMIM][NTf ₂]/EPC (ligne rouge) dans une solution de 10 mM [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} contenant 0,5 M KCl	145
Figure III-43 : Comparaison de la réactivité électrochimique d'une électrode à pâte de carbone à base d'huile traditionnelle et à celle d'une modifiée par le LI et/ou les NFC dans un solvant polaire	147
Figure III-44 : Diagrammes d'impédance en présentation de Nyquist de l'EPC (points rouge), NFC/EPC (points bleu), [EMIM][NTf ₂]/EPC (points cyan), et NFC-[EMIM][NTf ₂]/CPE (points rose).....	148
Figure III-45 : Détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant le BiNPs-NFC-[EMIM][NTf ₂]/EPC	149
Figure III-46 : Voltammogrammes SWV de la détermination de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en présence de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Bi^{3+} dans 0,1 M tampon acétate pH 4,5	150
Figure III-47 : Effet de la quantité de NFC sur la détermination de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} avec un potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s.....	153
Figure III-48 : Effet de la concentration du Bi^{3+} sur la redissolution anodique de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} et Pb^{2+} , potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s.....	154
Figure III-49 : Effet du pH sur la détection de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , en présence de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Bi^{3+} à un potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s.....	155

Figure III-50 : Effet du potentiel d'accumulation sur la détection de 100 µg L ⁻¹ du Pb ²⁺ et du Cd ²⁺ en présence de 300 µg L ⁻¹ du Bi ³⁺ , temps de dépôt de 120 s et pH 5.....	156
Figure III-51 : Influence du temps d'accumulation sur la détection de 100 µg L ⁻¹ du Pb ²⁺ et du Cd ²⁺ en présence de 300 µg L ⁻¹ du Bi ³⁺ , potentiel de dépôt de -1,1 V/ECS et à pH 5	157
Figure III-52 : Courbes de calibration et la droite d'étalonnage du Bi-NFC/[EMIM][NTf ₂]/EPC obtenus par la SWV dans les conditions expérimentales optimales, à une gamme de concentration comprise entre 2, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 et 120 µg L ⁻¹ du Pb ²⁺ et du Cd ²⁺	158
Figure III-53 : Droite d'étalonnage résultante de la détermination simultanée du Pb ²⁺ et du Cd ²⁺ dans la gamme de concentration allant de 2 à 120 µg L ⁻¹	158
Figure III-54 : Effet des ions interférences sur la détection de 40 µg L ⁻¹ du Cd ²⁺ et du Pb ²⁺	161
Figure III-55 : a) Voltammogrammes de la détermination du Pb ²⁺ dans l'échantillon de l'eau de puits après ajouts successifs d'une concentration de 5, 10 et 15 µg L ⁻¹ du Pb ²⁺ , b) La droite d'étalonnage correspondante	162
Figure IV-1: Différentes étapes de la modification de l'électrode de quartz	177
Figure IV-2 : Courbes chronopotentiométrique de la polymérisation du pyrrole sur l'électrode de quartz dans l'acétonitrile et l'eau a) ainsi que la variation de la masse b)	177
Figure IV-3 : Images MEB en vue de surface et en coupe des films de PPy synthétisés dans l'eau (a,b) et dans l'acétonitrile (c,d).....	178
Figure IV-4 : Courbes d'électrogravimétrie cyclique des films de PPy dans LiClO ₄ 0,25M avec une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹ : a) variation du courant en fonction du potentiel b) variation de la masse en fonction du potentiel.....	179
Figure IV-5 : Courbes Fdm/dq des films de PPy-ClO ₄ ⁻ /Eau et PPy-ClO ₄ ⁻ /ACN : a) sens de réduction, b) sens d'oxydation à une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹	181
Figure IV-6 : Schéma du processus redox du film de PPy.....	181
Figure IV-7 : Changements de volume d'un échantillon cubique du film de PPy durant le processus redox	182
Figure IV-8 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-ClO ₄ ⁻ /Eau et PPy-ClO ₄ ⁻ /ACN à +0,300 V/ECS.....	185
Figure IV-9 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert charge/potentiel a) cas de la participation d'une seule espèce chargée b) cas de la participation de deux espèces chargées. Les flèches désignent le sens croissant de la fréquence	185
Figure IV-10 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert masse/potentiel.....	186
Figure IV-11 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-ClO ₄ ⁻ /Eau et PPy-ClO ₄ ⁻ /ACN à -0,350 V/ECS.....	188
Figure IV-12 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-ClO ₄ ⁻ /Eau et PPy-ClO ₄ ⁻ /ACN à -0,500 V/ECS.....	189
Figure IV-13 : Variations des constantes de vitesse de transfert ioniques, K _i , des différentes espèces en fonction du potentiel : a) PPy-ClO ₄ ⁻ /Eau b) PPy-ClO ₄ ⁻ /ACN	190
Figure IV-14 : Variation de la concentration relative aux différentes espèces (cation, anion et solvant) au sein du film PPy a) PPy-ClO ₄ ⁻ /Eau b) PPy-ClO ₄ ⁻ /ACN	191
Figure IV-15 : Images MEB en vue de surface et en coupe des films de PPy synthétisé dans les liquides ioniques [C ₃ Pyr][NTf ₂] (a,b) et [EMIM][NTf ₂] (c,d).....	192
Figure IV-16 : Courbe d'électrogravimétrie cyclique des films de PPy-NTf ₂ ⁻ /C ₃ pyr et PPy-NT f ₂ ⁻ /EMIM dans LiClO ₄ 0,25M avec une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹ : a) variation du courant en fonction de potentiel b) variation de la masse en fonction du potentiel	193
Figure IV-17 : Courbes Fdm/dq des films de PPy-NTf ₂ ⁻ /C ₃ pyr et PPy-NT f ₂ ⁻ /EMIM : a) sens de réduction, b) sens d'oxydation à une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹	194

Figure IV-18 : Mécanisme de compensation de charge au sein du film PPy-NTf ₂ durant le processus redox	195
Figure IV-19 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf ₂ /C ₃ pyr et PPy-NTf ₂ /EMIM à +0,300 V/ECS	196
Figure IV-20 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf ₂ /C ₃ pyr et PPy-NTf ₂ /EMIM à -0,350 V/ECS	198
Figure IV-21 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf ₂ /C ₃ pyr et PPy-NTf ₂ /EMIM à -0,400 V/ECS.....	199
Figure IV-22 : Variations de la constante K _i des différentes espèces en fonction du potentiel a) film PPy-NTf ₂ /Emim et b) PPy-NTf ₂ /C ₃ Pyr	200
Figure IV-23 : Variation de la concentration relative aux différentes espèces (cation, anion et solvant) en fonction du potentiel a) film PPy-NTf ₂ /C ₃ Pyr et b) PPy-NTf ₂ /EMIM	201
Figure IV-24 : Mécanisme de compensation de charge au sein du film de PPy synthétisé dans le [EMIM][NTf ₂].....	201
Figure IV-25 : Étapes de la modification de l'électrode de travail de la microbalance à quartz.....	205
Figure IV-26 : Courbe chronopotentiométrique de la polymérisation du pyrrole dans [EMIM][NTf ₂] sur l'électrode d'or de la microbalance à quartz a) et la variation en masse correspondante b)	205
Figure IV-27 : Images MEB en vue de dessus et en coupe des films de nanocomposites PPy-NTf ₂ /NTC (a,b) et PPy-NTf ₂ /NFC (c,d) synthétisés dans [EMIM][NTf ₂].....	206
Figure IV-28 : Courbes d'électrogravimétrie cyclique des films de PPy-NTf ₂ /NTC et PPy-NTf ₂ /NFC dans LiClO ₄ 0,25M avec une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹ : a) variation du courant en fonction du potentiel b) variation de la masse en fonction du potentiel	207
Figure IV-29 : Courbes F _{dm} /dq des films de PPy-NTf ₂ /NTC et PPy-NTf ₂ /NFC : a) sens de réduction, b) sens d'oxydation à une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹	208
Figure IV-30 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf ₂ /NTC et PPy-NTf ₂ /NFC à +0,100 V/ECS	210
Figure IV-31 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf ₂ /NTC et PPy-NTf ₂ /NFC à -0,350 V/ECS	211
Figure IV-32 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf ₂ /NTC et PPy-NTf ₂ /NFC à -0,450 V/ECS	213
Figure IV-33 : Variations de la constante de vitesse du transfert K _i des différentes espèces en fonction du potentiel a) film PPy-NTf ₂ /NTC et b) PPy-NTf ₂ /NFC	214
Figure IV-34 : Variation de la concentration relative aux différentes espèces (cation, anion et solvant) en fonction du potentiel a) film PPy-NTf ₂ /NTC et b) PPy-NTf ₂ /NFC.....	214
Figure IV-35 : Mécanisme de compensation des charges au sein du film de nanocomposite PPy-NTf ₂ /NFC	215

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Quelques propriétés des nanofibres de carbone obtenus par dépôt chimique en phase vapeur	34
Tableau I-2 : Comparaison de propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone mono et multifeuillets.....	39
Tableau I-3 : Principales propriétés physico-chimiques du graphène.....	41
Tableau I-4 : Comparaison de quelques propriétés des liquides ioniques par rapport aux solvants organiques	45
Tableau I-5 : Applications typiques des nanocomposites PCs/NMC comme capteurs électrochimiques..	48
Tableau I-6 : Quelques exemples d'application de nanocomposites PC/NPM	50
Tableau I-7 : Analyse de traces de cations métalliques par des méthodes électrochimiques avec des électrodes à base de LI/NMC	52
Tableau III-1 : Intensités et potentiels de pics anodique et cathodique de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ pour les différents électrodes.....	100
Tableau III-2 : Valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la capacité (C_f) estimés à partir de données expérimentales des impédances.....	101
Tableau III-3 : Comparaison de performances analytiques du PPy/NFC/EPC avec celles de quelques autres électrodes modifiées rapportés dans la littérature pour la détection du Pb^{2+} (la limite de détection et le domaine de linéarité sont données en $\mu\text{g L}^{-1}$ sauf * en nM et $^{\text{s}}$ en μM)	108
Tableau III-4 : Taux de recouvrement et le coefficient de variation (RSD) de la détermination du Pb^{2+} dans les différents échantillons de l'eau de robinet en utilisant le PPy/NFC/EPC (* n'est pas détecté)	110
Tableau III-5: Valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité (C_f) de l'EPC modifiée avec le PPy et PPy/MWCNTs, estimées à partir de données expérimentales des impédances.....	122
Tableau III-6 : Comparaison de performances analytiques du Bi-PPy/MWCNTs/EPC à celles d'autres électrodes modifiées rapportés dans la littérature pour la détection simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} (la limite de détection et le domaine de linéarité sont données en $\mu\text{g L}^{-1}$ sauf * en nM et $^{\text{s}}$ en μM).....	135
Tableau III-7 : Taux de recouvrement et le coefficient de variation (RSD) de la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans les différents échantillons de l'eau de robinet en utilisant le Bi-PPy/MWCNT/EPC (n = 3) ND* : n'est pas détecté	138
Tableau III-8 : Composition de l'électrode à pâte de carbone modifiée	142
Tableau III-9 : Caractéristiques physico-chimiques de liquide ionique [EMIM][NTf ₂].....	143
Tableau III-10 : Intensités et potentiels de pics anodique et cathodique de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ sur les différentes électrodes.....	146
Tableau III-11 : Valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité (C_f) estimés à partir de données expérimentales des impédances.....	148
Tableau III-12 : Comparaison de performances analytiques du Bi-PPy/MWCNTs/EPC à celles d'autres électrodes modifiées rapportés dans la littérature pour la détection simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+}	160
Tableau III-13 : Taux de recouvrement et le coefficient de variation (RSD) de la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans les différents échantillons de l'eau de robinet en utilisant le Bi-PPy/MWCNT/EPC (n = 3)	163
Tableau IV-1 : Différence de masse entre la forme réduite et la forme oxydée déterminée par gravimétrie avec la microbalance à quartz	180
Tableau IV-2 : Différence de masse entre la forme réduite et la forme oxydée déterminée par gravimétrie avec la microbalance à quartz	193

INTRODUCTION GENERALE

L'essor des nanotechnologies a généré divers marchés qui se chiffrent en milliards de dollars qui ont permis les développements de stratégies innovantes pour construire de nouveaux matériaux avec des propriétés particulièrement intéressantes. Les nanomatériaux ou nanocomposites à base de polymères conducteurs, de nanomatériaux de carbone, de nanoparticules métalliques sont largement étudiés dans la littérature vu leurs applications possibles dans différents domaines comme l'aéronautique, la médecine, l'automobile, l'énergie solaire ou encore comme capteurs électrochimiques. Les polymères conducteurs tels que le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANi), le polythiophène (PTh) ainsi que leurs dérivés représentent les nouvelles générations de matériaux organiques qui possèdent des propriétés électriques et optiques similaires à celles des métaux. Les polymères conducteurs sont également assimilés à des métaux synthétiques, leur conductivité est due à la présence de doubles liaisons π -conjuguées le long du squelette du polymère. Ces propriétés prometteuses font des polymères conducteurs une classe importante de matériaux dans une large gamme d'applications allant des applications technologiques telles que la microélectronique, les batteries, les dispositifs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, l'affichage électrochrome, les capteurs électrochimiques, aux applications biomédicales telles que les muscles artificiels ou la libération contrôlée des médicaments. Les nanomatériaux de carbone tels que les nanotubes de carbone (NTC), les nanofibres de carbone (NFC) et le graphène (Gr) ont fait l'objet de plusieurs recherches fondamentales et appliquées intensives en raison de leur conductivité électrique élevée, leur grande surface spécifique, leur structure unique ainsi que d'autres propriétés spectaculaires. Les nanoparticules métalliques telles que celles d'or (NPsAu), de platine (NPsPt), de palladium (NPsPd), de cuivre (NPsCu), de nickel (NPsNi) ou de bismuth (NPsBi) présentent des propriétés physicochimiques et électroniques prometteuses qui diffèrent des matériaux massifs en raison de leur taille et de leur structure unique. Les nanoparticules métalliques peuvent servir à construire de nouveaux matériaux pour améliorer la sensibilité, la sélectivité et la limite de détection mais aussi pour résoudre une variété de problèmes analytiques et bioanalytiques. Généralement, les nanoparticules métalliques possèdent d'excellentes propriétés catalytiques et conductrices qui les rendent plus appropriées pour agir comme fils électroniques pour améliorer le transfert d'électrons entre les centres redox à la surface des électrodes, et aussi comme catalyseurs pour favoriser les réactions électrochimiques. Les liquides ioniques en tant que nouvelle génération d'électrolytes faisant partie de la famille des sels fondus composés uniquement d'ions, ont récemment attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés fascinantes. En effet, la quasi-infinité de combinaisons cation/anion, leur faible tension de vapeur, leur conductivité élevée, leur large fenêtre électrochimique et leurs propriétés modulables font des

liquides ioniques des candidats idéaux pour de nombreuses applications dans différents domaines. Par une fonctionnalisation et un assemblage adaptés, ces matériaux peuvent être facilement combinés à la surface d'une variété d'électrodes en construisant des nanocomposites qui peuvent ensuite être appliqués comme capteurs électrochimiques pour analyser de nombreux ions et molécules dans différents échantillons cliniques, pharmaceutiques, environnementaux et agricoles. Les techniques électrochimiques sont une alternative prometteuse, simple et peu coûteuse par rapport aux méthodes classiques de détection telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, (GC-MS), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) qui présentent des contraintes en termes de complexité et de durée d'analyse (échantillonnage, préparation, étalonnage, etc.). C'est dans cette perspective que s'inscrit l'objectif principal de cette thèse qui vise à contribuer aux efforts considérables de développement de nouveaux capteurs électrochimiques à base de nanocomposites. Pour cela, ce travail est subdivisé en deux grands volets : le premier volet est réparti en trois parties expérimentales concernant le développement et la caractérisation de nouveaux capteurs électrochimiques destinés aux applications environnementales en modifiant les électrodes à pâte de carbone par des nanocomposites à base de polypyrrole, de nanomatériaux de carbone, de liquides ioniques et de nanoparticules de bismuth. Le deuxième volet est divisé en deux principales parties qui seront consacrées à l'étude et la caractérisation des films de polypyrrole et de nanocomposites polypyrrole/nanoparticules de carbone par l'électrogravimétrie cyclique et l'ac-électrogravimétrie. Dans cette optique, les quatre chapitres de cette thèse vont se répartir de la manière suivante :

- Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique générale sur les capteurs électrochimiques en tant que dispositif alternatif aux techniques classiques pour la détection de polluants métalliques. L'application de la nanotechnologie dans le développement de capteurs électrochimiques ainsi que les différents types de matériaux et leurs nanocomposites récemment appliqués pour la modification des électrodes seront également présentés.
- Le deuxième chapitre présente les principes théoriques des différentes techniques électrochimiques, électrogravimétriques et d'analyse de surface que nous avons utilisées au cours de ce travail pour la caractérisation des capteurs élaborés. Nous présentons également l'ensemble des dispositifs expérimentaux liés à ces techniques, ainsi que les différents protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des électrodes et la fonctionnalisation de nanomatériaux de carbone.

- Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'une électrode à pâte de carbone modifiée par de nouveaux nanocomposites à base de polypyrrole, nanofibres et nanotubes de carbone, particules de bismuth et le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [EMIM][NTf₂]. Des approches simples seront appliquées pour combiner les différents matériaux et les électrodes élaborées seront ensuite appliquées pour la détection de trace d'ions métalliques. Les paramètres expérimentaux qui peuvent affecter leur détection seront étudiés et optimisés. L'application de ces capteurs pour la détection des ions métalliques dans des échantillons réels de l'eau sera également envisagée.
- Dans le quatrième chapitre et afin de comprendre les phénomènes qui se passent à l'interface électrode modifiée /solution, nous avons étudié la synthèse du polymère dans différents milieux : l'eau, l'acétonitrile et deux liquides ioniques. Les films de polypyrrole seront caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Le comportement électrochimique et les mécanismes de compensation de charge seront étudiés par électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie en couplant la microbalance à quartz avec la voltammétrie cyclique et les impédances électrochimiques, respectivement.

L'introduction des nanofibres ou nanotubes de carbone dans la matrice polymère au milieu liquide ionique fera l'objet de la deuxième partie du chapitre quatre. En effet de nouveaux nanocomposites de polypyrrole et nanofibres de carbone ou nanotubes de carbone multifeuillets seront élaborés dans le milieu liquide ionique [EMIM] [NTf₂]. Les propriétés structurales des films nanocomposites obtenus seront caractérisées par MEB et leur comportement électrogravimétrique et électrochimique sera étudié par électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie. Les mécanismes de compensation de charges au sein de ces films nanocomposites seront reportés pour la première fois.

Enfin, une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats et présentera les perspectives de ce travail.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Du fait de leurs toxicités élevées, la non-dégradabilité et leurs effets néfastes pour les êtres vivants, les végétaux, les micro-organismes et les écosystèmes, l'analyse et le contrôle de métaux lourds est d'une importance considérable dans le cadre de la protection de l'environnement et de la santé humaine [1]. De nos jours, il existe une variété de méthodes physico-chimiques pour la détermination de métaux lourds dans les milieux environnementaux telles que la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) [2], la torche à plasma couplée à la spectroscopie de masse (ICP-MS) [3], la chromatographie liquide à haute pression (HPLC) [4], et la chromatographie gazeuse (GC) [5]. Ce sont des techniques fiables et précises, cependant elles nécessitent un appareillage lourd, coûteux et très sophistiqué, une main d'œuvre qualifiée et parfois une longue préparation préalable des échantillons. A cet égard, le développement de nouvelles méthodes fiables, sensibles, sélectives et peu coûteuses pour la détection et le dosage de métaux lourds est souhaitable. Les techniques électrochimiques utilisant des électrodes modifiées en tant que capteurs se sont révélées une alternative prometteuse aux méthodes conventionnelles pour l'analyse qualitative et quantitative de métaux lourds et d'une variété de molécules organiques. En effet, les systèmes de détection électrochimique offrent de nombreux avantages tels qu'une instrumentation simple, une haute sensibilité et sélectivité, une facilité d'utilisation, une miniaturisation possible de l'instrumentation, un prétraitement minimal de l'échantillon, un temps d'analyse court, une portabilité et une possibilité d'analyse sur terrain [6]–[8]. Dans cette section après avoir défini les capteurs électrochimiques, leur principe de fonctionnement nous décrivons ensuite les différentes classes qui peuvent être distinguées.

1 CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES

1.1 Définition et principe de fonctionnement

Un capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée le mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant [9]. Le principe de fonctionnement d'un capteur est basé sur le couplage direct de deux composantes essentielles incluent une couche de reconnaissance (polymères, CNTs, enzyme,...) et d'une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur (quartz, électrodes,...). La couche de reconnaissance interagit avec l'analyte cible et les transformations résultantes de cette interaction sont traduites par l'élément de transduction en signaux exploitables avant d'être transmis à un système informatique pour subir un traitement algorithmique adéquat. Dans le cas d'un capteur électrochimique le signal produit (courbe potentiel-courant) est

proportionnel à la concentration de l'analyte [10]. La Figure I-1 présente le principe de fonctionnement et les principales composantes d'un (bio)capteur électrochimique.

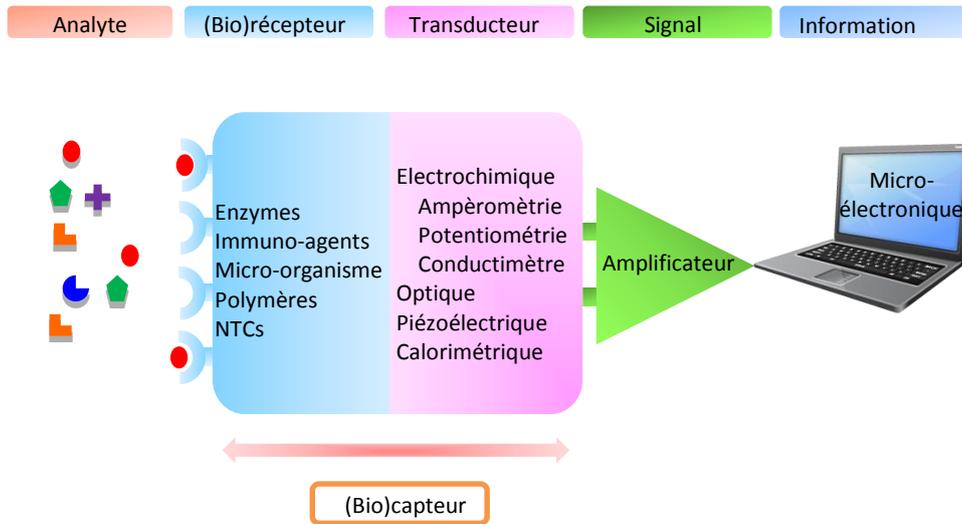


Figure I-1 : Schéma général de fonctionnement d'un (bio)capteur électrochimique

Le choix de la couche sensible utilisée dans le (bio)récepteur dépend de plusieurs critères, comme sa spécificité, sa stabilité et la nature des substances chimiques ou biologiques à analyser.

1.2 Classification des capteurs

Les capteurs peuvent être classés en plusieurs types selon la nature du transducteur mis en jeu, ils sont généralement divisés en quatre grandes catégories comme le montre la Figure I-2.

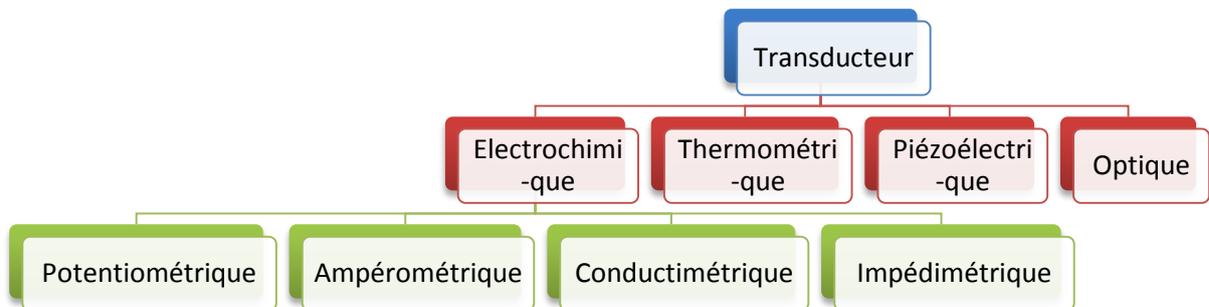


Figure I-2 : Classification des transducteurs dans le contexte des capteurs [11]

Dans cette section, nous décrivons, plus particulièrement, les capteurs à transduction électrochimique et piézoélectrique qui font l'objectif de ce travail.

1.2.1 Capteurs électrochimiques

Il existe quatre principaux types de capteurs électrochimiques qui sont classés selon leurs principes de fonctionnement.

a. Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur l'équation de Nernst qui relie le potentiel d'équilibre d'une réaction aux activités de ces espèces, de manière logarithmique.

Soit la demi-réaction suivante :



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_p = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}\right) \quad (I-2)$$

Avec :

E_p : le potentiel du couple redox ; $E_{ox/red}^0$: le potentiel standard de ce couple ; R : la constante des gaz parfaits = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹ ; T : la température absolue en Kelvin ; n : le nombre d'électrons transférés ; F : la constante de Faraday = 96500 C mol⁻¹ ; a_{ox}^x/a_{red}^y : activité chimique de l'oxydant et du réducteur respectivement.

Dans le cas des capteurs potentiométriques, une membrane ou une surface sensible à une espèce est à l'origine d'une différence de potentiel proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce active. Les dispositifs potentiométriques permettent notamment de mesurer les variations de pH ou la concentration d'autres ions. Pour de tels capteurs, il est possible d'utiliser des transistors comme amplificateurs de signaux électriques couplés aux électrodes sélectives d'ions, appelés transistors à effet de champ [12].

b. Capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques mesurent le courant produit par la réaction chimique d'une espèce électroactive à un potentiel imposé. L'intensité de courant mesuré dépend de la concentration des espèces oxydées ou réduites sur une électrode inductrice. Les capteurs ampérométriques sont rapides, plus sensibles et précis comparés aux capteurs potentiométriques, il n'est donc pas nécessaire d'attendre que l'équilibre thermodynamique soit obtenu et la réponse n'est pas obligatoirement une fonction linéaire de la concentration de l'analyte. Cependant, la sélectivité de tels dispositifs n'est régie que par le potentiel redox des espèces électroactives présentes dans le milieu d'analyse. Par conséquent, le courant mesuré par l'instrument peut inclure les contributions de plusieurs espèces chimiques [12].

c. Capteurs conductimétriques

Le principe d'un capteur conductimétrique est basé sur la mesure de la conductance électrique G d'un électrolyte, entre deux électrodes inattaquables de même nature et de même surface en leur appliquant une tension ou un courant alternatif, elle a pour expression :

$$G = \gamma * S/l \quad (I-3)$$

γ : est la conductivité spécifique de l'électrolyte ($S.cm^{-1}$) ; le rapport S/l est dit la constante géométrique de la cellule (cm), elle est représentée par k .

L'étalonnage ou le contrôle de la cellule est effectué en mesurant sa conductance G_e pour un électrolyte de conductivité γ_e connue.

$$k = G_e/\gamma_e \quad (I-4)$$

Lorsque la constante de conductivité de la cellule k est connue, la variation de la conductivité γ d'un électrolyte quelconque peut être déterminée en mesurant la conductance G de la cellule immergée dans cet électrolyte.

d. Capteurs impédimétriques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode puissante pour analyser la résistance électrique complexe d'un système. Elle est sensible aux phénomènes de surface et aux changements de propriétés globales d'un matériau conducteur ou semi-conducteur. Grâce à ces propriétés remarquables, cette technique a été également utilisée comme méthode de transduction particulièrement dans les applications de biocapteurs électrochimiques. Le principe de fonctionnement d'un tel dispositif est basé sur le contrôle des interactions biomoléculaires qui se produisent à l'interface du transducteur électronique. En effet, pendant la formation d'un complexe de reconnaissance entre la biomolécule de détection et l'analyte, une modification directe ou indirecte des propriétés électriques se produit à la surface de reconnaissance. La modification des propriétés électriques est contrôlée en surveillant les changements d'impédance qui en résultent dans une gamme de fréquences [13].

1.2.2 Capteurs à effet piézoélectrique

Le phénomène de piézoélectricité consiste en l'apparition ou la variation d'une polarisation électrique déjà existante dans certains matériaux dits piézoélectriques, c'est le cas du quartz et la tourmaline par exemple, qui se déforment sous l'effet d'une force de direction convenable. Si l'on constitue un condensateur en déposant une paire d'armatures sur les deux faces opposées d'une lame piézoélectrique, il apparaît sous l'influence d'une force des charges électriques égales et de

signes contraires sur les deux faces des armatures et donc une différence de potentiel qui est proportionnelle à la force appliquée. Chaque matériau piézoélectrique est caractérisé par sa fréquence de résonance naturelle f_0 (également appelée fréquence de résonance basique ou intrinsèque), qui peut varier lorsque certains films ou substances chimiques sont déposés ou adsorbés sur la surface. Un tel dispositif permet la mesure des forces, les variations de la masse et de toute grandeur physique susceptible de s'y ramener il constitue donc un capteur piézoélectrique [9]. L'enregistrement des variations de fréquences, se fait en incorporant le cristal dans la boucle de retour d'un circuit oscillateur.

2 NANOTECHNOLOGIE AU SERVICE DES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES

Les récents progrès en nanosciences et nanotechnologies ont ouvert de nouvelles perspectives, notamment dans le développement de nouveaux capteurs de haute sensibilité, avec différentes spécificités, un temps de détection réduit et un coût raisonnable. En conséquence, les capteurs ont été utilisés dans de nombreux domaines comme la surveillance environnementale, le diagnostic médical et les soins de santé, la fabrication automobile et industrielle, mais aussi la défense et la sécurité. L'ingénierie de surface du transducteur à l'aide de nanomatériaux apporte de nouvelles propriétés, parfois uniques, qui ont été largement exploitées au cours de ces dernières années et ont été abordées dans plusieurs revues récentes [14]. Différents types de nanostructures ont été utilisées dans la construction des capteurs, ils se différencient par la taille (de 1 à 100 nm dans au moins une de leurs dimensions), la forme (nanoparticules, nanotubes, nanofils, nanofibres, nanofeuilles...), la nature chimique (matériaux à base de carbone, métaux, oxydes métalliques, polymères...) et selon les propriétés physico-chimiques (électroniques, optiques, magnétiques, mécaniques, thermiques ...). L'attractivité de ces nanomatériaux repose non seulement sur leur capacité à constituer des composantes hautement efficaces et stables pour les plates-formes de détection, mais aussi de leur petite taille, leur grande surface, leur haute réactivité, leur morphologie et leur structure contrôlées, leur biocompatibilité et dans certains cas de leurs propriétés électrocatalytiques et optiques. La structuration de la couche sensible des capteurs à l'échelle nanométrique a stimulé de nombreux efforts pour développer de nouveaux capteurs miniaturisés, peu coûteux, hautement efficaces et pour de nombreuses applications. Dans cette section après avoir présenté les modifications chimiques des électrodes et leurs principaux avantages, nous décrirons les principales propriétés et méthodologies de synthèse des différents matériaux récemment utilisés pour la modification chimique des électrodes dont les polymères conducteurs, les nanomatériaux de carbone, les nanoparticules métalliques et les liquides ioniques. Nous finirons par la présentation de quelques exemples récemment rapportés dans la littérature

concernant l'utilisation de composites dans la modification chimique d'électrodes pour les applications de capteurs électrochimiques de polluants métalliques.

2.1 Modifications chimiques des électrodes

Les électrodes chimiquement modifiées (*Chemically modified electrodes*) sont apparues dans les années 1970, dans les travaux de Murray et al. [15], [16] et plus tard de Wang [17]. La modification chimique de l'électrode à pâte de carbone avait, quant à elle, été réalisée dans les années 1960 par Kuwana et French [18], et le terme électrode chimiquement modifiée a été inventé autour de 1975 avec différents types de matériaux d'électrodes, les premières publications sur des électrodes de graphite explicitement "modifiées" traitent l'électrosynthèse de composés optiquement actifs [19], [20]. Initialement, le terme s'appliquait assez libéralement aux électrodes qui pouvaient être traitées chimiquement d'une manière ou d'une autre. Cependant, dans la compréhension d'aujourd'hui, les électrodes chimiquement modifiées sont des électrodes qui possèdent une certaine réactivité chimique en plus de leur capacité à transférer les électrons vers ou depuis l'analyte, ce qui devient aussi possible en présence de groupes ou de substances chimiquement réactifs à leur surface. Par conséquent, outre les transformations électrochimiques, les analytes peuvent subir certaines réactions chimiques qui élargissent principalement l'applicabilité de ces électrodes [21].

La modification chimique des électrodes à pâte de carbone peut être classée selon trois différents critères : le type de modification, l'emplacement du modificateur et le temps de modification. Pour le type de modification on peut distinguer la modification intrinsèque et extrinsèque. Lorsque c'est l'un des composants de la pâte de carbone qui portent les groupes fonctionnels, on parle de modification intrinsèque [22], tandis que si le modificateur est ajouté à la pâte de carbone en tant que composant supplémentaire, la modification est dite extrinsèque. Concernant l'emplacement du modificateur on peut également différencier la modification de surface et la modification en volume, en fonction de la position de l'agent modificateur sur ou dans l'électrode. Dans le premier cas, la présence de composants chimiquement actifs est limitée à la surface de l'électrode, alors que dans le deuxième cas l'agent modificateur est inséré au sein de la pâte de carbone. Pour le temps de modification, la modification de l'électrode peut se faire pendant la mesure ou indépendamment, il s'agit par exemple de la formation électrolytique d'un film métallique sur l'électrode ou substrat avant son utilisation ultérieure. Dans ce cas, on peut distinguer la modification in-situ et ex-situ. Dans le premier cas, le modificateur est ajouté à la solution de mesure et la modification à lieu lors de l'exposition de la surface d'électrode non modifiée à la solution. Tous les autres types de modification peuvent être considérés comme des méthodes ex-situ [21].

La raison générale de la modification chimique de surface des électrodes est d'améliorer le transport de masse et les limitations de transferts électroniques à la surface des électrodes. Ceci peut être réalisé soit par la génération ou l'immobilisation d'espèces électroactives ou de réactifs sur ou à proximité de l'interface électrode-solution ou des composés améliorant le transfert d'électrons ou des groupes fonctionnels [21]. La Figure I-3 montre les principaux matériaux qui ont été récemment utilisés pour la modification chimique de la surface des électrodes ainsi que quelques types d'électrodes qui peuvent être modifiées.

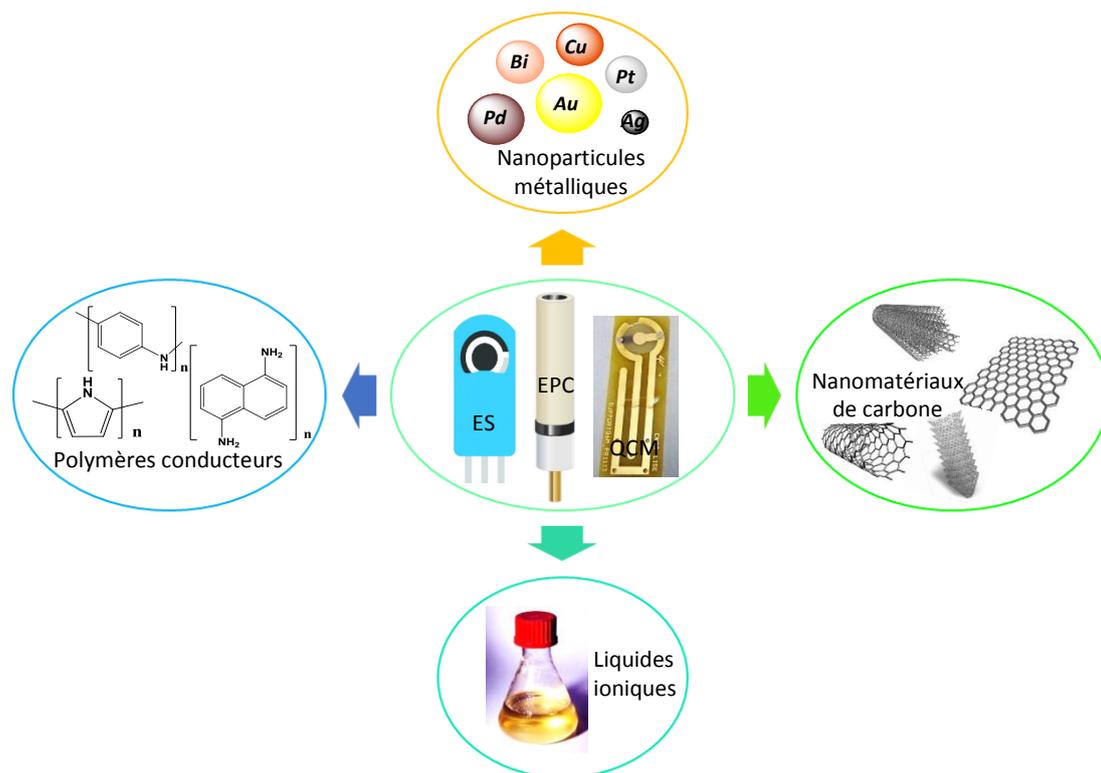


Figure I-3 : Différents matériaux utilisés pour la modification chimique des électrodes

La modification chimique des électrodes permet également d'augmenter la protection et la stabilité de la surface de l'électrode, ainsi que de modifier les propriétés physiques ou physico-chimiques de manière favorable afin d'élargir le domaine d'applicabilité et les performances de ces électrodes, ou encore l'exploitation de réactions électrochimiques et catalytiques qui se produisent à la surface des électrodes.

2.1.1 Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont considérés comme l'un des matériaux les plus importants du XX^e siècle en raison de leurs propriétés électriques, électrochimiques et optiques uniques [23]–[25]. L'origine de la conductivité électrique dans ces matériaux résulte de la présence de porteurs de charge mobiles introduits par dopage. Les polymères conducteurs sont caractérisés par un processus redox réversible, il s'accompagne de changements importants de la composition, la

conductivité et les propriétés optiques du polymère. Différents types de polymères conducteurs dont la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy), le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), le polythiophène (PT) ainsi leurs dérivés ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques théoriques et expérimentaux. La Figure I-4 montre la structure de quelques polymères conjugués dans leur forme isolante neutre.

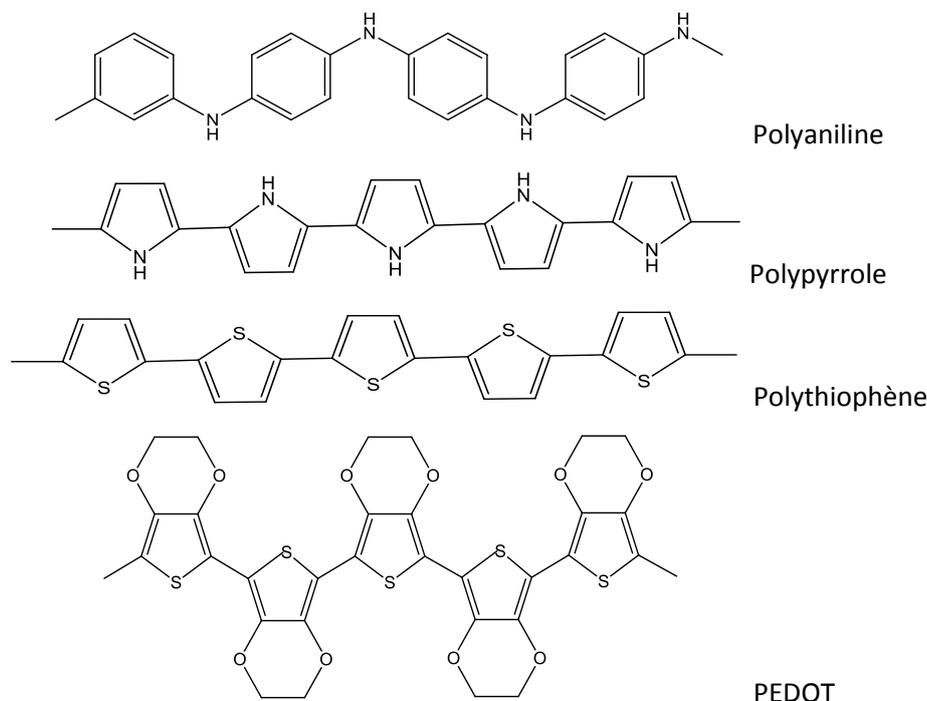


Figure I-4 : Structure chimique de certains polymères conjugués

Du fait de leurs propriétés fascinantes, leur application industrielle et technologique de polymères conducteurs a considérablement augmenté au cours de ces dernières années. Principalement on les retrouve dans les batteries rechargeables, les écrans optiques, les (bio)capteurs, les LEDs organiques, les appareils électroniques ou encore les revêtements antistatiques et les blindages électromagnétiques. La Figure I-5 représente quelques applications industrielles de polymères conducteurs.

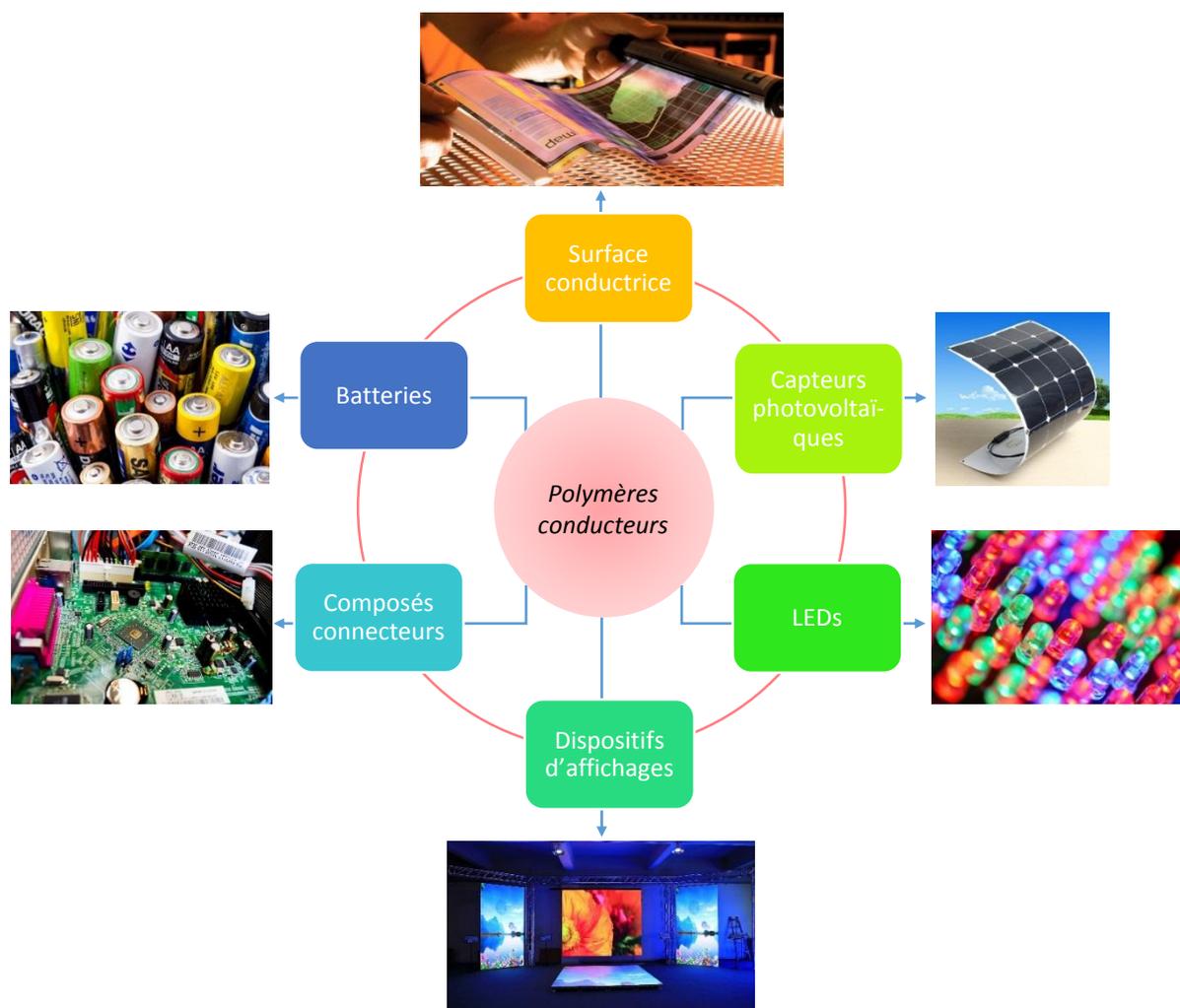


Figure I-5 : Quelques applications des polymères conducteurs

a. Dopage des polymères conducteurs

Le dopage d'un polymère conducteur implique l'introduction de donneurs ou d'accepteurs de charges dans la chaîne polymérique pendant la polymérisation et à un taux maximal de 30% en poids. L'ion dopant entraîne un changement de propriétés du polymère non seulement en raison de sa taille physique ou du fait qu'il ne s'intègre pas dans la structure moléculaire, mais aussi en raison de l'augmentation du taux de transfert de charge qui a lieu entre la chaîne du polymère et le dopant. Le dopage peut se faire lors de l'oxydation ou de la réduction du polymère. L'oxydation élimine les électrons et produit un polymère chargé positivement, c'est un «dopage-p». La réduction produit un polymère chargé négativement, correspondant à un «dopage-n». Le niveau de dopage détermine la conductivité électronique du polymère. Au cours de ce processus un polymère conjugué peut passer d'un état isolant ou semi-conducteur de faible conductivité, typiquement dans la plage de 10^{-10} à 10^{-5} S cm^{-1} , à un régime conducteur "métallique" de 1 à 10^4 S cm^{-1} . La Figure I-6 représente la conductivité électrique de certains polymères conjugués après dopage.

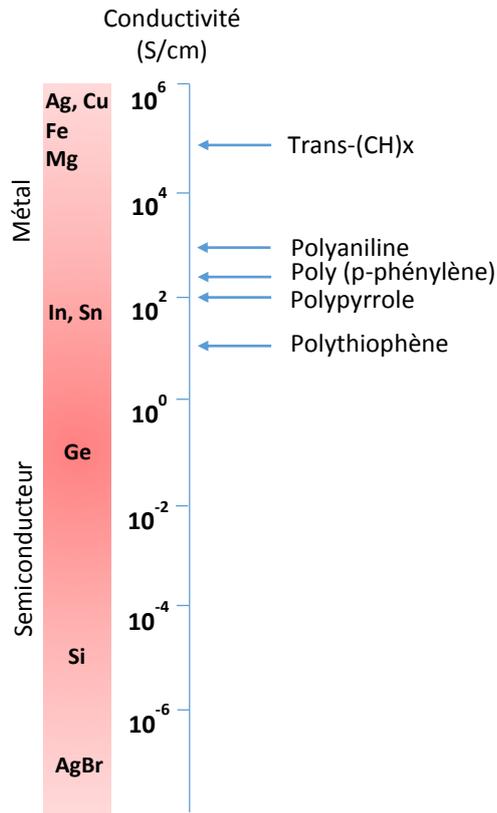


Figure I-6 : Conductivité de quelques métaux et polymères conducteurs dopés [26]

Malgré la forte conductivité électrique des polymères conducteurs, leur faible stabilité chimique et environnementale et leur faible résistance mécanique les rendent difficiles à utiliser dans de nombreuses applications. Des polymères conducteurs avec de bonnes propriétés mécaniques, électriques et une haute stabilité ont été obtenus après leur combinaison avec des nanomatériaux de carbone formant ainsi des composites.

a. Méthodes de synthèse des polymères conducteurs

Il existe diverses méthodes de synthèse des polymères conducteurs. Les plus courantes sont la synthèse chimique et électrochimique qui consiste à oxyder ou réduire le monomère en présence de l'ion dopant convenable. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la synthèse chimique et électrochimique du PPy.

- Synthèse chimique

La polymérisation chimique est une méthode simple, polyvalente, largement utilisée pour la synthèse du PPy et de nombreux polymères conducteurs ainsi que leurs composites. Le PPy est préparé par oxydation du monomère pyrrole par un oxydant chimique conduisant à la formation d'une poudre noire. Divers oxydants tels que le chlorure ferrique, le persulfate d'ammonium ont été largement utilisés [27], [28]. Plusieurs facteurs peuvent affecter la conductivité électronique,

les propriétés structurales et le rendement du PPy, comme le rapport molaire du pyrrole par rapport à l'oxydant, la nature de l'oxydant, le type du solvant utilisé, la température et le temps de la réaction.

- Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique des polymères conducteurs inclut l'électropolymérisation du monomère dans un solvant approprié en présence de l'ion dopant sur un substrat électriquement conducteur. Divers solvants sont utilisés tels que les solvants organiques dont l'acétone [29], les liquides ioniques [30] ou encore les solutions aqueuses [31]. L'électropolymérisation est habituellement effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes soit à potentiel constant, soit à courant constant ou encore par balayage en potentiel (voltammétrie cyclique). Pour les capteurs, la synthèse électrochimique est mieux adaptée que la synthèse chimique. D'une part, elle permet le greffage direct du PPy sur la surface de l'électrode. D'autre part, il est possible de contrôler l'épaisseur du polymère en modifiant la charge et le temps de l'électropolymérisation. Enfin, la synthèse électrochimique du PPy est une méthode rapide, facile et propre pour obtenir un film hautement conducteur [32].

La synthèse électrochimique du PPy dans un milieu aqueux se déroule en quatre étapes comme le montre la Figure I-7 : a) ionisation (oxydation) du pyrrole ; b) formation du bipyrrole ; c) l'ionisation du bipyrrole ; et d) formation du terpyrrole. Dans chacun de ces cas, les protons et les électrons sont extraits en raison du champ électrique appliqué entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La polymérisation se poursuit avec le terpyrrole, et ainsi de suite.

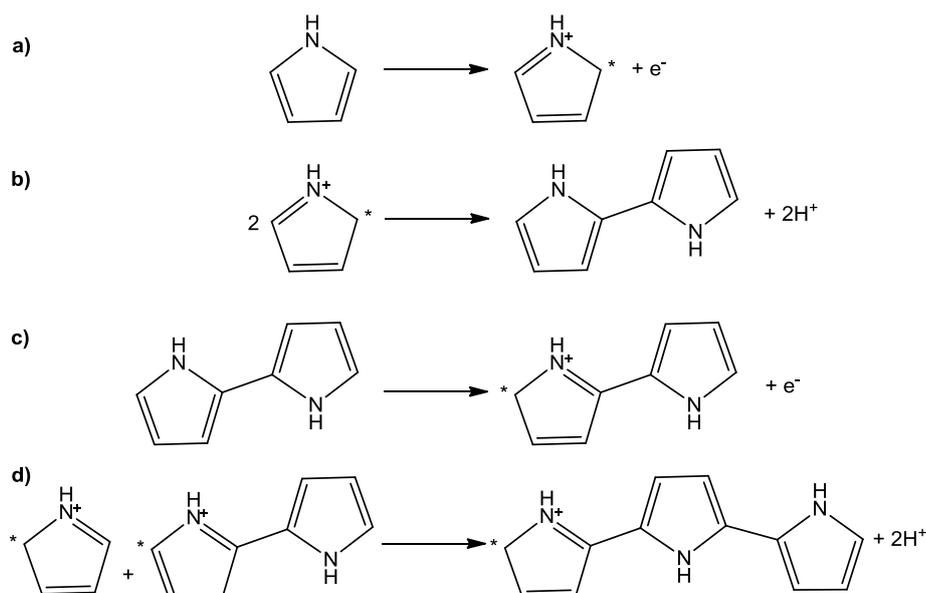


Figure I-7 : Mécanisme de l'électropolymérisation du pyrrole [33]

2.1.2 Nanomatériaux de carbone

Divers types de nanomatériaux de carbone dont les nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNT) et multifeuillets (MWCNT), les nanofibres de carbone (CNFs), le graphène (GR), l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) ont récemment fait l'objet d'une attention croissante dans un large domaine d'applications en raison de leurs propriétés physico-chimiques très attrayantes. En particulier, leur introduction dans les couches sensibles des capteurs offre de nombreux avantages tels qu'une augmentation de la surface active, l'amélioration des transferts de charge entre la couche sensible et le transducteur, ainsi que la sélectivité et la stabilité du capteur [34].

2.1.2.1 Nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone (*Vapour grown carbon nanofibers*) sont des nanostructures unidimensionnelles de carbone hybridé sp^2 , constituées de filaments discontinus avec un rapport longueur/diamètre supérieur à 100. La structure des nanofibres de carbone ressemble à des couches de graphène pliées en hélice le long de l'axe de la fibre fournissant un noyau creux. Les couches de graphène sont pliées en forme d'anneau par rapport à l'axe de la fibre, donnant l'apparence de coupelles superposées ou empilées les unes sur les autres, comme le montre le diagramme simplifié de la Figure I-8 [35].

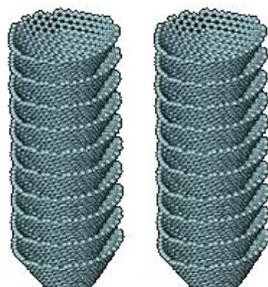


Figure I-8 : Structure simplifiée de nanofibre de carbone

a. Synthèse des nanofibres de carbone

Diverses stratégies ont été appliquées pour synthétiser les nanofibres de carbone, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'électrospinning (filage du précurseur de carbone) sont les deux approches les plus utilisées.

- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est le procédé le plus couramment utilisé pour la synthèse de nanofibres et de nanotubes de carbone. Dans lequel les particules catalytiques souvent un métal de transition (Fe, Co, Pd, Ni, Cu,...) ou leurs alliages (Ni-Cu, Fe-Ni,...) sont mélangés

simultanément avec un apport de carbone sous forme gazeuse (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, hydrocarbure gazeux, ...) en présence d'un substrat, dont les plus couramment employés sont l'alumine, la silice, la silice mésoporeuse ou les zéolites. L'ensemble est placé dans un réacteur à des températures allant de 500 à 1200 °C. Les molécules d'hydrocarbures se décomposent sur le catalyseur métallique et la diffusion d'atomes de carbone permet la formation de structures fibreuses avec des couches de graphène incorporées Figure I-9.

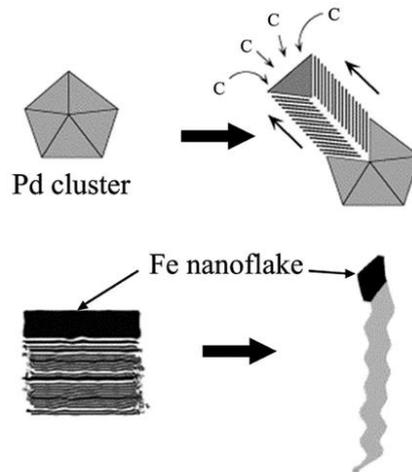


Figure I-9 : Mécanisme de croissance des nanofibres de carbone préparées en phase vapeur [36]

Les propriétés structurales des nanofibres de carbone synthétisées dépendent d'un certain nombre de paramètres comme la taille, la morphologie et l'orientation cristalline de la particule du catalyseur, la composition du réactif en phase gazeuse et la température de réaction [37]–[39].

Les nanofibres de carbone synthétisées ont des formes diverses selon la manière d'empiler des couches de graphène, comme le montre la Figure I-10. Les couches de graphène peuvent être perpendiculaires, inclinées ou même enroulées le long de l'axe des fibres [40].

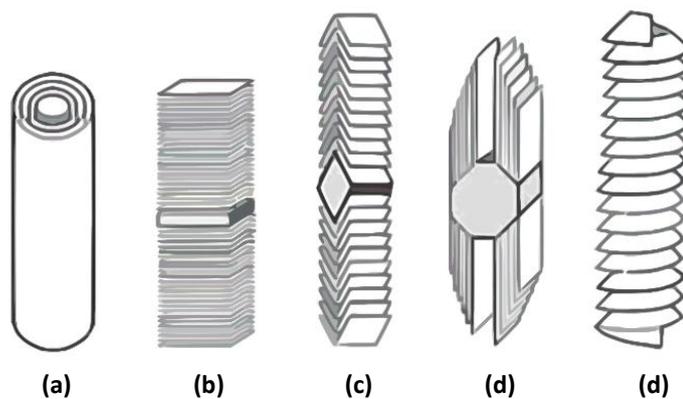


Figure I-10 : Différents types de nanofibres de carbone synthétisées par la CVD

- Electrospinning de nanofibres de carbone

Dans ce procédé, un polymère ou un mélange de polymères est dissout dans un solvant approprié, puis placé dans une seringue munie d'une aiguille métallique de diamètre approprié. Lorsqu'une haute tension électrique est appliquée à l'aiguille métallique, un flux d'électrons se produit de l'aiguille au collecteur mis à la terre conduisant à la génération d'un champ électrique. Lorsque ce dernier est suffisamment élevé, une gouttelette de polymère est éjectée de l'extrémité de l'aiguille métallique vers le collecteur sous forme d'une structure fibreuse Figure I-11. Après une période de stabilisation par un traitement thermique à l'air, entre 250 et 300 °C, les fibres sont ensuite carbonisées pour former des fibres de carbone à une température entre 400 et 1400 °C sous une atmosphère d'un gaz inerte (azote ou argon) [40]. Les précurseurs polymériques couramment utilisés avec ce procédé sont le polyacrylonitrile (PAN), la cellulose et le brai. La préparation du PAN par ce procédé est la mieux adaptée et la plus souvent utilisée en raison de son rendement plus élevé en carbone et de sa résistance, ainsi que de sa facilité de fabrication et sa production de masse [41], [42].

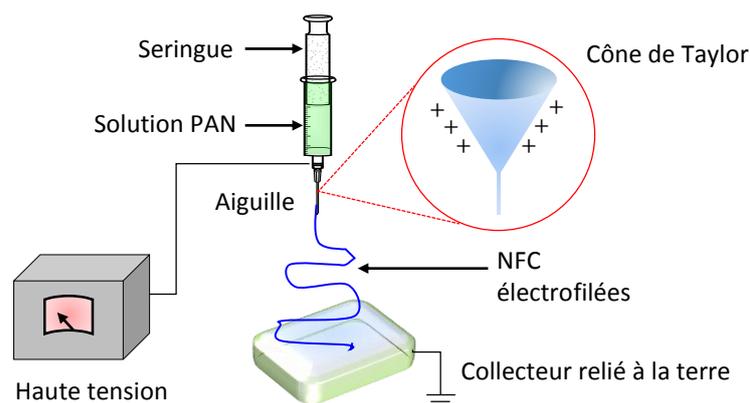


Figure I-11 : Dispositif de base avec son principe de fonctionnement pour la synthèse des nanofibres de carbone

b. Propriétés des nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone présentent des propriétés électriques, thermiques et mécaniques exceptionnelles, démontrant ainsi leur excellent potentiel en tant que composant dans de nombreuses applications technologiques. Le Tableau I-1 énumère une estimation de leurs principales propriétés physiques qui ont été rapportées dans la littérature.

Tableau I-1 : Quelques propriétés des nanofibres de carbone obtenus par dépôt chimique en phase vapeur

Propriétés	Valeurs	Références
Diamètre	60–200 nm	[43]
Longueur	50–100 μm	[44]
Densité	2,1 g cm^3	[45]
Conductivité électrique	10^6 S m^{-2}	[46]
Résistivité électrique	55 $\mu\Omega \text{ cm}$	[46]
Conductivité thermique	1950 $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[47]
Coefficient de dilatation thermique	$-1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$	[43]
Module de Young	600 GPa	[43]
Résistance à la traction	7 GPa	[43]
Surface spécifique	$\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	[44]

c. Purification des nanofibres de carbone

En général, les nanofibres de carbone obtenues par croissance en phase vapeur (CVD) s'accompagnent d'un certain nombre d'impuretés dont le carbone amorphe, les nanoparticules de catalyseur et les nanofibres à croissance incomplète, tandis que dans le cas de l'électrospinning la matrice de nanofibres de carbone contient moins d'hétéroatomes puisque l'activation se fait seulement à haute température. Les nanofibres de carbone sont habituellement prétraitées avec des oxydants tels que le peroxyde d'oxygène [48], des solutions d'acide seul ou en mélange comme l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) [49]. Le traitement des nanofibres de carbone avec ces oxydants conduit à la formation de groupes fonctionnels en surface contenant de l'oxygène tels que $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$ et $-\text{OH}$, ce qui peut augmenter leur réactivité chimique en permettant une bonne adhérence entre les nanofibres de carbone et la matrice dans le cas des composites [39].

2.1.2.2 Nanotubes de carbone

Depuis la découverte des nanotubes de carbone (NTC) en 1991 par Iijima [50], un intérêt croissant a été apporté à leur utilisation dans un large domaine d'applications en raison de leurs propriétés électroniques, thermiques et mécaniques remarquables. Les NTC se présentent comme des tubes creux composés d'atomes de carbone hybridé sp^2 de diamètre de l'ordre de quelques nanomètres et de longueur de l'ordre d'une dizaine de micromètres. En se basant sur le nombre de parois du

tube, les NTCs peuvent être classés en deux grandes familles : les nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT) et multifeuillets (MWCNT) comme le montre la Figure I-12.

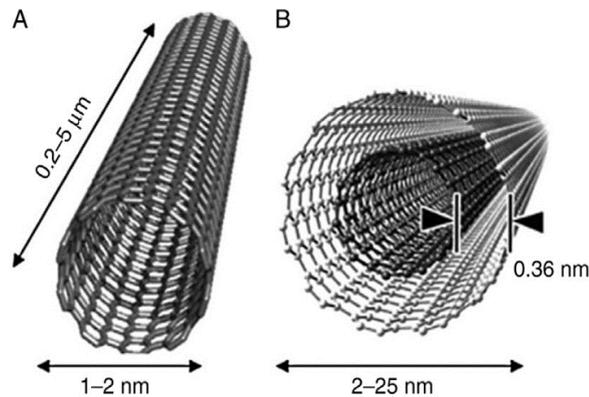


Figure I-12 : Représentation schématique des deux classes de nanotube de carbone : a) monofeuillet (SWCNT) b) multifeuillets (MWCNT)

- Nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT)

Les nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT) sont constitués d'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même pour former un cylindre. La structure d'un nanotube de carbone monofeuillet peut être spécifiée par sa périodicité circonférentielle. De cette manière, la géométrie est totalement spécifiée par une paire d'entiers (n, m) qui définit un paramètre appelé hélicité, désignant la position relative $c = na_1 + ma_2$ de la paire d'atomes sur une bande de graphène qui, en s'enroulant l'un sur l'autre, forment un tube.

Les calculs théoriques ont montré que les propriétés électroniques des nanotubes de carbone sont très sensibles à leur géométrie. Bien que le graphène soit un semi-conducteur à gap nul, la théorie prédit que les nanotubes de carbone peuvent avoir un comportement ressemblant à celui des métaux ou des semi-conducteurs avec des intervalles d'énergie différents, dépendant très sensiblement du diamètre et de l'hélicité des tubes. Comme on peut remarquer sur la Figure I-13, la connexion intime entre la structure électronique et géométrique des nanotubes de carbone donne naissance à bon nombre de propriétés fascinantes des diverses structures de nanotubes, en particulier des jonctions de nanotubes.

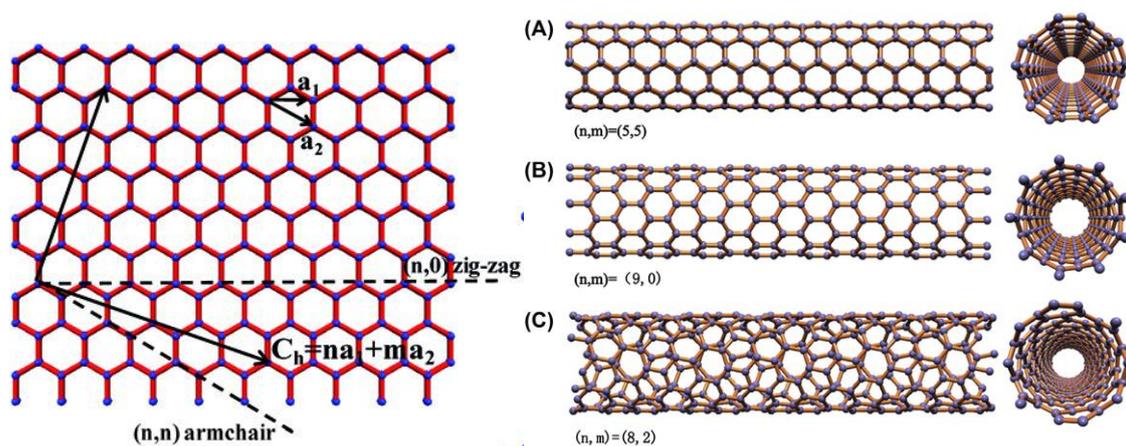


Figure I-13 : Feuille de graphène et de nanotubes de carbone de chiralité différente: a) Structure chaise (armchair, en anglais), b) structure zigzag et c) structure chirale [51]

Selon les valeurs de m et n , on définit trois types de nanotubes de carbone monofeuillets :

- Nanotubes de structure chaise (armchair) : si $m = n$
- Nanotube de structure zigzag : si m ou $n = 0$
- Nanotubes de structure chaise chirale : si $m \neq n \neq 0$

- Nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNT)

Les nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNT) sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres, il existe deux modèles pour décrire leurs structure [52].

- Le modèle poupée russe où les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques par emboîtement.
- Le modèle parchemin où un seul feuillet de graphène est enroulé en spirale sur lui-même.

a. Méthode de synthèse des nanotubes de carbone

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanotubes de carbone, les cinq principales méthodes sont résumées dans la Figure I-14.

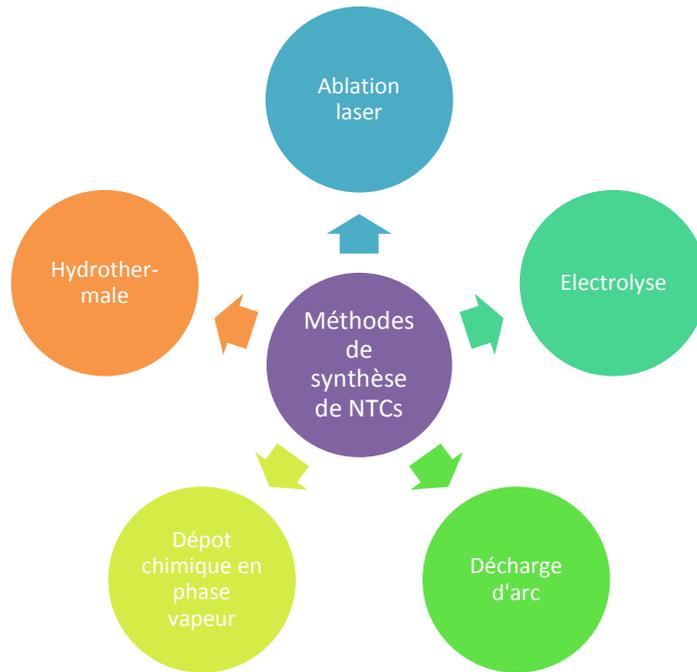


Figure I-14 : Méthodes courantes de la synthèse de NTCs [53]

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des nanotubes de carbone en raison de sa simplicité, son fonctionnement à basse température, sa production en vrac et à faible coût [54]. Cependant, la production de nanotubes de carbone avec une pureté élevée, une taille constante, à grande échelle et un faible coût reste aujourd'hui la principale préoccupation de la communauté scientifique.

b. Propriétés des nanotubes de carbone

En raison de leurs dimensions nanométriques, les nanotubes de carbone possèdent de nombreuses propriétés électriques, thermiques et mécaniques intéressantes et souvent inattendues.

- Propriétés électriques

Les propriétés électroniques de nanotubes de carbone sont liées à leur structure. En particulier, Wildöer et al., ainsi que Odom et al., [55], [56] ont expliqué la relation entre la structure et la conductivité électronique des nanotubes de carbone monofeuillet en utilisant des images de la microscopie à effet tunnel (STM, scanning tunneling microscope) et les courbes de courant-tension obtenues par la spectroscopie à effet tunnel (STS, scanning tunneling spectroscopy) sur des nanotubes de carbone individuels. Leurs études indiquent que les tubes armchair sont métalliques et que les tubes en zigzag et les tubes chiraux sont métalliques ou semi-conducteurs selon l'angle d'enrubannage et la longueur des nanotubes de carbone. Néanmoins, les échantillons de nanotubes de carbone monofeuillet présentent de nombreuses structures différentes [55], [56]. Les mesures à quatre sondes sur les nanotubes de carbone multifeuillets individuels révèlent que leur conductivité

électrique est métallique, semi-conductrice ou semi-métallique [57]. Frank et al. ont mesuré expérimentalement la densité de courant d'un nanotube de carbone multifeuillets qui est de l'ordre de 10^7 A cm^{-2} , cette valeur est beaucoup plus grande que celle du cuivre [58].

- **Propriétés mécaniques**

Les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes propriétés mécaniques. La force de la liaison covalente C-C, qui est l'une des plus fortes dans la nature, fait des nanotubes de carbone l'un des matériaux les plus solides et les plus rigides avec un module de Young particulièrement élevé, supérieur à 1 TPa [59], [60].

- **Propriétés thermiques**

À l'exception de leurs propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles, les nanotubes de carbone possèdent d'excellents comportements thermiques. Pop et al. ont déterminé expérimentalement à température ambiante la conductivité thermique d'un nanotube de carbone monofeuillet estimée à une valeur d'environ $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [61]. Kim et al. ont également déterminé celle d'un nanotube de carbone multifeuillets qui est de l'ordre de $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [62].

- **Autres propriétés**

Les nanotubes de carbone sont aussi caractérisés par leur remarquable surface spécifique, qui est estimée théoriquement à $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ [63]. Cette propriété les rend particulièrement prometteurs pour la fabrication de capteurs et la conception de structures tridimensionnelles [64]. Les nanotubes de carbone possèdent aussi des propriétés chimiques très attrayantes, dont la possibilité de fonctionnaliser leur surface et d'intercaler les atomes et les molécules entre leurs parois. Le Tableau I-2 donne une comparaison d'autres propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone mono et multifeuillets.

Tableau I-2 : Comparaison de propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone mono et multifeuillets [65]

Caractéristiques	SWCNT	MWCNT
Diamètre	1 à ~ 2 nm	~ 2 à ≥ 50 nm
Résistance à la traction	50–500 GPa	11–63 GPa
Surface spécifique	~ 400–900 m ² /g	~ 200–400 m ² /g
Stabilité thermique à l'air	> 700 °C	> 700 °C
Résistivité	10 ⁻⁴ –10 ⁻³ Ω m	1,8×10 ⁻⁵ –6,1×10 ⁻⁵ Ω m
Densité	> 1 g cm ⁻³	0,8–1,8 g cm ⁻³
Mécanisme de croissance	Ouvert/Fermé LEP-LEP interactions	Action de croissance catalytique
Pliage	Facile	Difficile
Catalyseur requis	Oui	Non
Caractérisation	Relativement simple	Structure complexe
Quantité	Difficile d'en obtenir beaucoup	Relativement facile à obtenir
Fonctionnalisation	Peut produire des sites défectueux	Moins de chance de produire des sites défectueux
Pureté	Faible	Elevé
Disponibilité	Faible	Elevé
Accumulation corporelle	Faible	Elevé

c. Purification de nanotubes de carbone

Afin d'obtenir les performances optimales dans diverses applications, les nanotubes de carbone doivent être utilisés dans leur plus grand degré de pureté. La purification des nanotubes de carbone consiste généralement à les séparer des autres entités indésirables telles que le carbone amorphe, le catalyseur résiduel et d'autres espèces. De nombreuses méthodes de purification ont été rapportées dans la littérature telles que l'oxydation à l'acide [66], l'oxydation en phase gazeux [60], la filtration [67] et la séparation [68]. Dans de nombreux cas, la combinaison de ces méthodes est aussi appliquée pour obtenir des nanotubes de carbone de haute qualité. Le traitement à l'acide est la méthode la plus souvent employée pour la purification des nanotubes de carbone, il permet de plus de générer des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface des nanotubes comme –COOH, –C=O et –OH. Un traitement acide prolongé des nanotubes de carbone conduit à des défauts et affecte les parois des nanomatériaux. Ceci est plus marqué pour les nanotubes de carbone monofeuillets car leur structure est plus sensible au pouvoir oxydant de l'acide. Même un

traitement acide à court durée entraîne un nombre considérable de défauts sur les flancs des nanotubes, ce qui est tout à fait défavorable pour certaines applications. Dans le cas des nanotubes de carbone multifeuillets les défauts sont principalement générés sur la paroi extérieure, laissant la structure dans son ensemble plus ou moins affectée [69].

2.1.2.3 Graphène

Le graphène (GR) est un matériau bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone hybridé sp^2 avec une structure en nid d'abeilles qui est le bloc de construction de base pour tous les allotropes de carbone de différente dimension (Figure I-15), il peut être enveloppé dans les fullerènes 0D, roulé en nanotubes 1D ou bien empilés en graphite 3D.

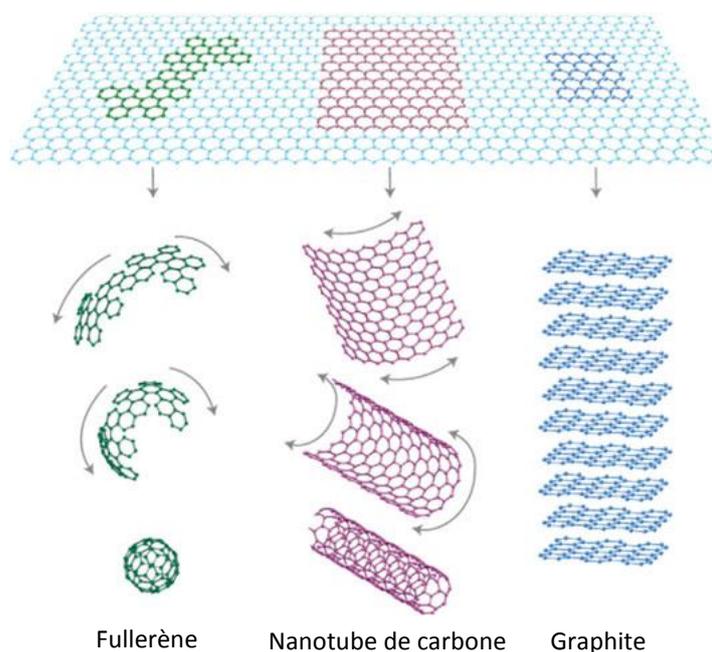


Figure I-15 : Feuillet de graphène et les différents allotropes de carbone dérivant de sa structure [70]

Grâce à sa structure 2D le graphène et ses dérivés dont l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) possèdent des propriétés physiques, chimiques et électroniques exceptionnelles, comme une grande surface spécifique, une excellente conductivité électrique et thermique, un effet Hall quantique à température ambiante (QHE), une excellente résistance mécanique et une compatibilité biochimique. Il est donc un candidat prometteur pour de nombreuses applications telles que les transistors à effet de champ et à un seul électron, les périphériques de mémoire, les supercapacités, les batteries, les piles à combustible, les cellules solaires, les biotechnologies et les (bio)capteurs.

a. Méthode de synthèse

Depuis sa découverte, de nombreuses méthodes de synthèse du graphène ont été explorées. Un des défis majeurs est de pouvoir générer de manière reproductible des feuilles de graphène monocouches de haute qualité, de grande surface et en quantité de production importante. Parmi les principales méthodes de synthèse de graphène pour la recherche fondamentale et appliquée on retrouve : L'exfoliation mécanique [71], [72], l'exfoliation chimique [73], la réduction de l'oxyde de graphène [74], [75], la croissance épitaxiale en phase vapeur [75]–[77].

b. Propriétés de graphène

Le graphène est l'un des nanomatériaux de carbone du XXI^e siècle le plus attrayant, de nombreuses études ont récemment démontré qu'il présente des propriétés structurales, électroniques, chimiques, optiques, mécaniques et thermiques extraordinaires. Le Tableau I-3 résume les principales propriétés physico-chimiques qui ont été déterminées à ce jour.

Tableau I-3 : Principales propriétés physico-chimiques du graphène

Propriétés	Valeurs	Références
Module de Young	~ 1 TPa	[78]
Résistance intrinsèque	~ 130 GPa	[78]
Résistance à la rupture	42 N m ⁻¹	[77]
Conductivité thermique	5×10 ³ W m ⁻¹ K ⁻¹	[79]
Conductivité électrique	6×10 ³ S cm ⁻¹	[80]
Surface spécifique	2630 m ² g ⁻¹	[81]
Mobilité électronique	2×10 ⁵ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	[82]
Résistivité	10 ⁻⁶ Ω cm	[83]
Transmittance	> 95% pour un film épais de 2 nm > 70% pour un film épais de 10 nm	[84]
Perméabilité de gaz	Imperméable	[85]

2.1.3 Nanoparticules métalliques

En raison de leur taille, de l'ordre de 1 à 100 nm, leurs propriétés chimiques, physiques et électroniques uniques les nanoparticules métalliques telles que celles de l'or (Au), l'argent (Ag), le platine (Pt), le palladium (Pd), le cuivre (Cu) et le bismuth (Bi) ou encore leurs alliages et oxydes ont récemment attiré une attention considérable dans de nombreuses applications technologiques. En particulier, leurs utilisations dans les (bio)capteurs électrochimiques offrent un grand potentiel pour l'amélioration de la sensibilité et la sélectivité de ces dispositifs en raison de leur excellente

conductivité électrique, de leur grande surface active et de leur activités catalytiques [86]. Les nanoparticules métalliques peuvent être préparées par deux principales approches, l'approche «top-down» ou voie descendante et l'approche «Bottom-up» ou voie ascendante comme le montre la Figure I-16 [87], [88]. Pour les procédures "top-down", un métal massif est systématiquement décomposé pour générer des nanoparticules métalliques de dimensions souhaitées. L'assemblage et la formation des particules sont contrôlés par un motif ou une matrice [89], [90]. Tandis que dans les procédures «bottom-up», les nanoparticules métalliques sont obtenues par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés. Elle implique l'utilisation de phénomènes physico-chimiques à l'échelle atomique et moléculaire afin de transformer chimiquement un précurseur en particules métalliques. L'assemblage et le positionnement des atomes, des molécules ou des particules permet de réaliser des nanostructures simples ou élaborées.

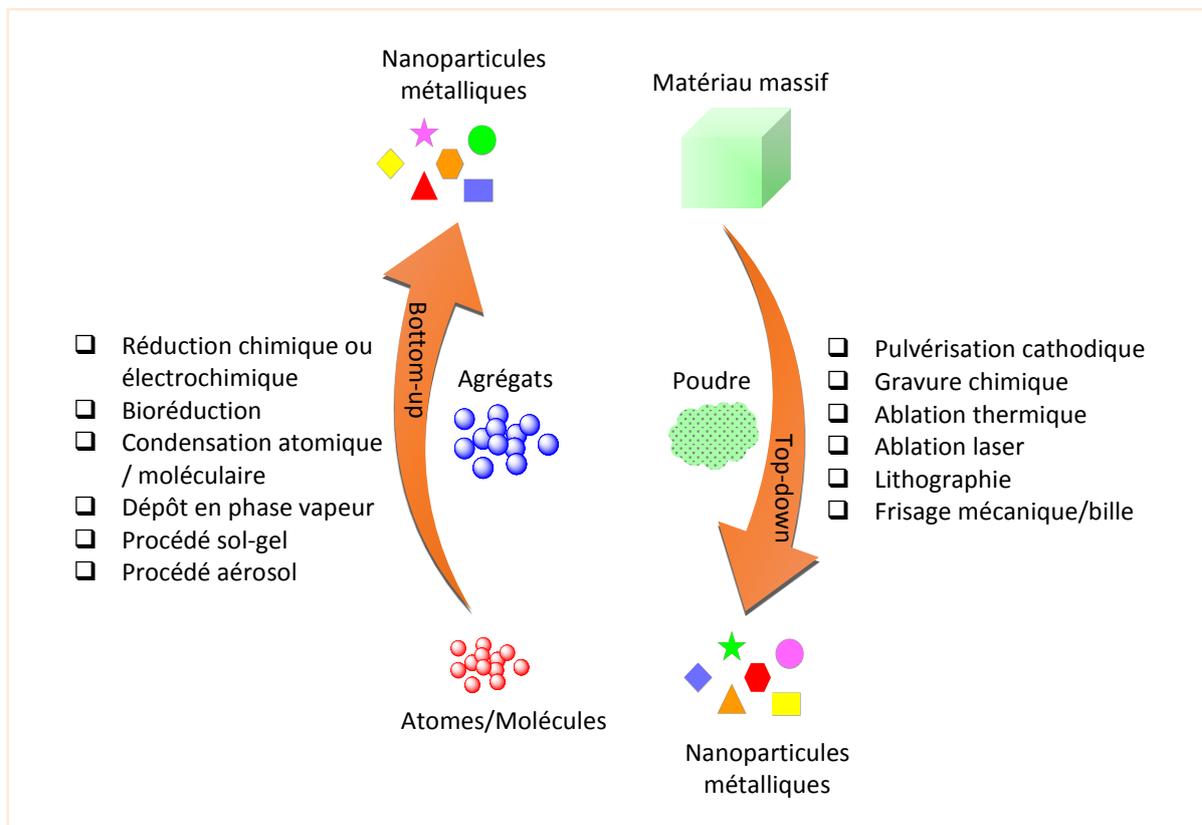
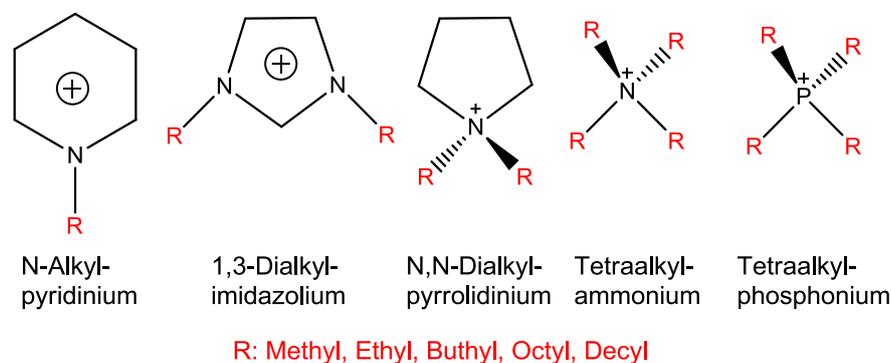


Figure I-16 : Différentes méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques

2.1.4 Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont généralement définis comme des sels liquides ils sont donc entièrement composés d'ions et présentent des structures cristallines covalentes ioniques [91]. Les liquides ioniques se différencient des sels fondus classiques par leur température de fusion inférieure à 100°C, température arbitrairement fixée par rapport à la température d'ébullition de l'eau. Les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique volumineux dissymétrique et d'un anion

inorganique ou organique. La dissymétrie et le volume important des cations limitent les interactions électrostatiques entre les ions, ce qui ne permet pas d'obtenir un réseau compact d'ions (contrairement aux sels fondus à haute température) d'où les faibles températures de fusion de ces sels [92]. La Figure I-17 montre la structure de quelques exemples de cations et d'anions dont les liquides ioniques peuvent être composés.



Non miscible à l'eau	→	Miscible à l'eau
[N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻		[CH ₃ SO ₂] ⁻
[PF ₆] ⁻		[CH ₃ CO ₂] ⁻
[BR ₄] ⁻		[NO ₃] ⁻
		[Cl] ⁻
		[BF ₄] ⁻
		[CF ₃ SO ₂] ⁻

Figure I-17 : Structures des cations et d'anions les plus couramment utilisés pour préparer les liquides ioniques ainsi qu'une estimation de leur miscibilité dans l'eau [93]

a- Synthèse des liquides ioniques

Les voies de synthèse des liquides ioniques sont fortement liées à leurs structures et composition. Principalement, on trouve de la métathèse, la synthèse protique, la synthèse sans halogène mais aussi quelques méthodes spéciales [94]. Généralement ces méthodes peuvent être classées en deux grandes catégories : méthode en une seule étape et méthode en deux étapes [95].

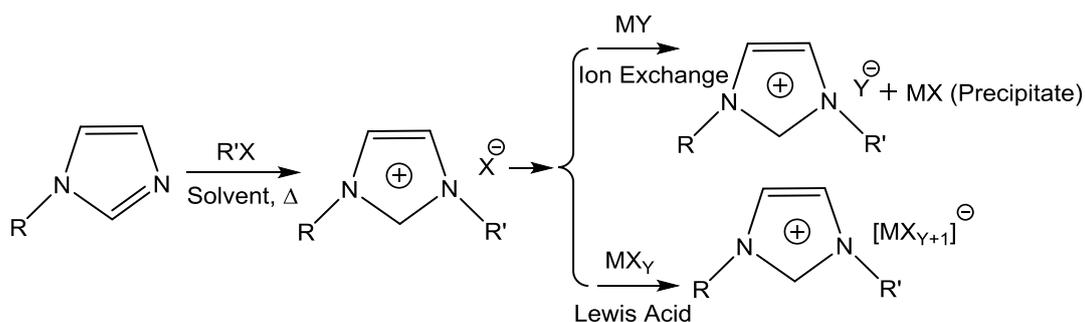
- Méthode en une seule étape

Les liquides ioniques synthétisés en une seule étape sont principalement produits par les solvants nucléophiles réagissant avec l'halogénure d'alkyle ou les esters et l'amine tertiaire neutralisée par un acide. Par exemple, les liquides ioniques à base d'alkylimidazole (*Rim*) sont synthétisés selon l'équation suivante :



- Méthode en deux étapes

Dans la méthode en deux étapes, l'halogénure d'alkylimidazole est d'abord synthétisé, puis l'halogénure est remplacé par l'anion ciblé par une réaction complexe, une réaction de métathèse, un échange d'ions ou une méthode électrolytique. De nombreux liquides ioniques sont produits avec cette méthode, par exemple : [Bmim][FeCl₃] et [Bmim][PF₆]. Les différentes étapes de synthèse sont résumées ci-dessous [96] :



b- Purification de liquides ioniques

Le principal challenge au niveau de la synthèse des liquides ioniques réside souvent dans leur purification. Il est souvent facile de synthétiser un liquide ionique, mais il est difficile de l'isoler complètement des sous-produits ou impuretés indésirables. Par rapport à d'autres domaines de la chimie de synthèse, les méthodes traditionnelles de purification d'un produit, comme la recristallisation ou la distillation, ne sont pas disponibles pour les liquides ioniques en raison de leurs propriétés intrinsèques. Par conséquent, les impuretés présentes au départ ou générées pendant le processus de synthèse, ou les sous-produits, sont difficiles à éliminer. Cependant, une quantité, même infime, d'impureté dans un liquide ionique peut avoir un impact sur ses propriétés physique et chimiques [92]. Les impuretés comme l'eau et les sous-produits de la métathèse peuvent être éliminées. La teneur en eau dans les liquides ioniques peut être contrôlée par évaporation ou séchage sous vide. Certains sels d'halogénures, métaux alcalins et précipitation de métaux lourds en tant que sous-produits dans les liquides ioniques, sont réduits en passant le liquide ionique à travers le gel de silice, les précipitations sont souvent éliminées par des filtres millipores [96]. En outre, d'autres méthodes telles que les sorbants, la cristallisation par fusion et les voies synthétiques propres sont également développées pour obtenir des liquides ioniques plus purs [95]. La quantité d'eau présente dans les liquides ioniques peut être quantifiée par dosage coulométrique par la méthode de Karl-Fischer, la spectroscopie infra-rouge, la spectroscopie UV ou par la spectrométrie de masse. Alors que les traces d'halogénures sont généralement détectées en réalisant un test au nitrate d'argent, ou une analyse élémentaire par la chromatographie ionique ou l'électrophorèse capillaire [97].

c- Propriétés des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés uniques par rapport aux solvants classiques telles qu'une fenêtre électrochimique relativement large, une bonne conductivité électronique et ionique, une pression de vapeur négligeable, une excellente stabilité chimique et thermique. Les liquides ioniques présentent aussi des polarités comparables à celles des alcools inférieurs, qui sont parmi les solvants les plus utilisés pour mener des réactions catalysées en milieu homogène, également leur hydrophilicité et lipophilie sont ajustables en faisant varier la combinaison des cations et anions et par conséquent ils sont capables de dissoudre une variété de composés organiques, inorganiques et organométalliques [98]. Le Tableau I-4 donne quelques propriétés des liquides ioniques comparées aux solvants organiques classiques.

Tableau I-4 : Comparaison de quelques propriétés des liquides ioniques par rapport aux solvants organiques [99], [100]

Propriétés	Solvant organique	Liquide ionique
Nombre de solvants	>10 ³	>10 ⁶
Applicabilité	Limitée	Multifonctionnelle
Propriétés de solvation	Faible	Forte
Volatilité	Importante	Négligeable
Inflammabilité	Habituellement inflammable	Habituellement non inflammable
Viscosité	0,2–200 cP	22–40000 cP
Conductivité	--	≤ 5 S/m
Densité	0,6–1,7 g/cm ³	0,8–3,3 g/cm ³
Fenêtre électrochimique	--	Jusqu'à 7 V [101]
Capacité catalytique	Rare	Commun et ajustable
Chiralité	Rare	Commun et ajustable
Coût	Généralement pas trop cher	2–100 plus cher par rapport aux solvants organiques

3 NANOCOMPOSITES DANS LES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES

Au cours de ces dernières années, de nombreux nanocomposites à base de polymères conducteurs, de nanomatériaux de carbone, de nanoparticules métalliques et de liquides ioniques ont été fabriqués et largement employés dans le développement de nouveaux capteurs électrochimiques.

3.1 Nanomatériaux de carbone et polymères conducteurs

Les nanocomposites à base de polymères conducteurs dont le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le polythiophène (PTh) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ainsi que leurs dérivés sont d'excellents transducteurs pour les capteurs électroanalytiques en raison de leurs caractéristiques et propriétés uniques telles qu'une synthèse facile, une variété de morphologie, des propriétés électroniques remarquables, des processus de dopage/dé-dopage réversibles, des propriétés chimiques/électrochimiques contrôlables, une biocompatibilité et une stabilité environnementale.

La combinaison de polymères conducteurs avec les nanomatériaux de carbone (NMC) telles que le graphène (GR), les nanotubes de carbone (NTC) et les nanofibres de carbone (NFC) peut donner naissance à de nouveaux nanocomposites avec des propriétés physiques et chimiques uniques et prometteuses. Au cours de la dernière décennie d'importants progrès ont été réalisés dans ce sens, ce qui a permis d'ouvrir de nouveaux champs d'applications pour ces nanocomposites. Plusieurs travaux de recherche ont rapportés la synthèse de ces nanocomposites, dont les voies chimique et électrochimique sont les méthodes les plus souvent appliquées. La synthèse chimique peut être réalisée soit par mélange en solution ou par la polymérisation in situ, comme le montre la Figure I-18.

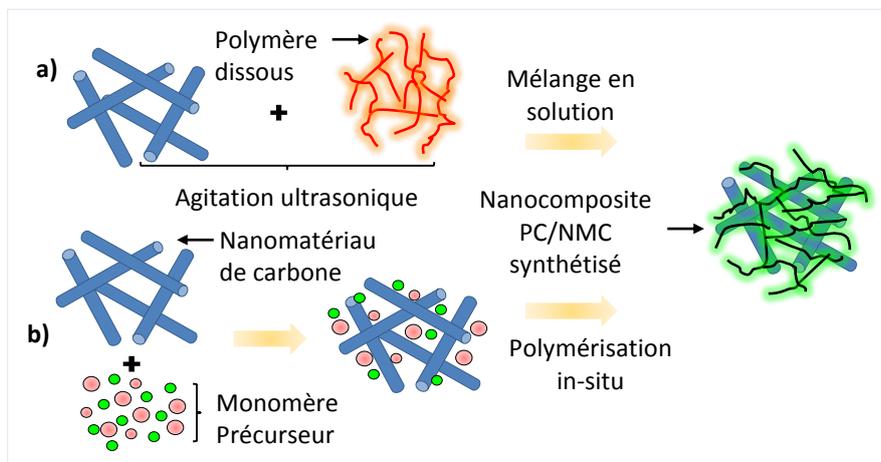


Figure I-18 : Préparation des nanocomposites PC/NMC a) par polymérisation in situ b) mélange en solution

Le mélange en solution est l'étape dans laquelle les NMC et le polymère sont mélangés dans un solvant approprié, puis les nanocomposites sont formés après l'évaporation du solvant dans des conditions contrôlées. Il a été démontré que cette méthode permet d'obtenir des films avec une teneur en NTC allant jusqu'à 60% en poids, bien qu'elle puisse entraîner une agglomération des NTC lors de la formation du nanocomposite [102]. La polymérisation in situ est réalisée par l'oxydation de monomère à l'aide d'un agent oxydant. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle produit des NMC greffés de polymères, mélangés à des chaînes polymères libres. De plus, en raison de la petite taille des molécules monomères, l'homogénéité des adduits composites résultants est beaucoup plus élevée que le mélange des NTC et des chaînes polymères en solution [103], [104]. Les nanocomposites PCs/NMC peuvent également être synthétisés par voie électrochimique, généralement deux méthodes sont appliquées comme le montre la Figure I-19.

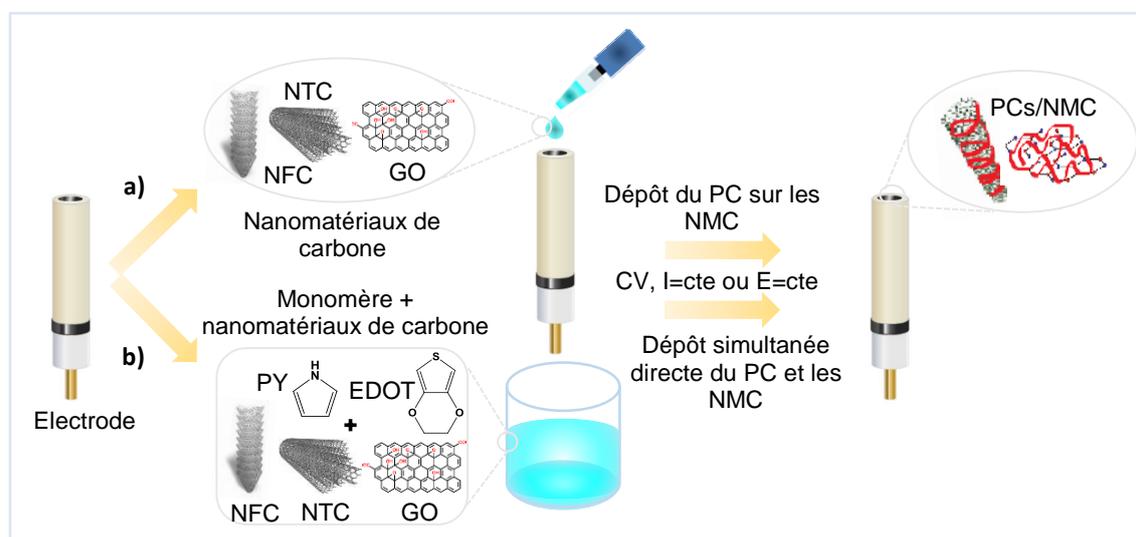


Figure I-19 : Mode opératoire de préparation des nanocomposites PC/NMC par voie électrochimique

La première méthode consiste à modifier la surface de l'électrode en deux étapes, d'abord avec une quantité de nanomatériaux de carbone bien dispersés et ensuite avec le polymère conducteur. L'électropolymérisation est réalisée dans une solution appropriée, aqueuse, organique ou encore liquide ionique contenant une concentration convenable en monomère et ion dopant. La voltammétrie cyclique, la polarisation galvanostatique ou potentiostatique sont généralement les techniques électrochimiques utilisées pour le dépôt du polymère. La deuxième méthode consiste en une combinaison simultanée directe du polymère et les nanomatériaux de carbone à la surface de l'électrode à partir d'une solution contenant le monomère, les nanomatériaux de carbone et l'ion dopant. Généralement la polymérisation électrochimique est facile et rapide à réaliser elle ne prend que quelques minutes au lieu de quelques heures pour la polymérisation chimique, permettant de former des nanocomposites homogènes et hautement conducteurs [105], [106].

Les performances globales des nanocomposites fabriquées dépendent essentiellement de la dispersion de nanomatériaux de carbone dans la matrice polymère. A cet égard, une bonne dispersion et homogénéité des nanomatériaux de carbone sont les paramètres clés d'une préparation réussie de ces nanocomposites.

À ce jour, un grand nombre de travaux de recherche ont rapporté l'utilisation des nanocomposites PCs/NMC dans les applications de capteurs électrochimiques pour la détection d'une variété de polluants métalliques et organiques résumés dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Applications typiques des nanocomposites PCs/NMC comme capteurs électrochimiques

Nanocomposites	Polymère	NMC	Applications	LOD	Réf
PEDOT/GO	PEDOT	GO	Détection de la dopamine	39 nM	[107]
PPyox /graphène	PPyox	Graphène	Détection de la dopamine	0,1 µM	[108]
MIP/GO	PPy	Oxyde de graphène	Détermination de la quercétine	48 nmol/L	[109]
PEDOT/CNT	PEDOT	NTC	Détection de la dopamine	20 nM	[110]
GR/PANI	PANI	Graphène	Zn ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺	1 µg L ⁻¹ 0,1 µg L ⁻¹ 0,1 µg L ⁻¹	[111]
G/PANI/PS	PANI/PS	Graphène	Détermination simultanée de Pb ²⁺ et Cd ²⁺	3,30 µg L ⁻¹ 4,43 µg L ⁻¹	[112]
3D-rGO@PANI	PANI	3D-RGO	Détection de Hg ²⁺	0,035 nM	[113]
GO-PANI	PANI	GO	Carbaryl, Carbofuran, Méthomyl	0,136 mg L ⁻¹ , 0,145 mg L ⁻¹ , 0,203 mg L ⁻¹	[114]
PEDOT/GO	PEDOT	GO	Détection de Hg ²⁺	2,78 nM	[115]

3.2 Nanoparticules métalliques et polymères conducteurs

Les nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques ont été largement étudiées au cours de ces dernières années en tant que matériaux dans les dispositifs de détection électrochimique en raison de leurs caractéristiques avantageuses comme leur petite taille, leurs propriétés chimiques, physiques et électroniques uniques. L'incorporation de nanoparticules métalliques dans des matrices de polymères conducteurs a conduit à l'amélioration de la sensibilité, la stabilité et les propriétés électrocatalytiques de nombreuses électrodes modifiées, donnant lieu à des avancées significatives. Généralement, il existe quatre stratégies de base couramment utilisées pour la

préparation de nanocomposites polymère conducteur / nanoparticules métalliques (CP/MNP) comme le résume la Figure I-20 [116].

- Dépôt électrochimique de nanoparticules métalliques sur des films de polymères conducteurs pré-synthétisés.
- Incorporation de nanoparticules métalliques pré-synthétisées au cours de la synthèse électrochimique ou chimique de polymères conducteurs.
- Synthèse de films composites polymère - métal à partir de dispersions colloïdales de polymères et de nanoparticules métalliques.
- Synthèse en une étape de composites polymère-métal à partir de solutions mixtes contenant le monomère et les ions métalliques.

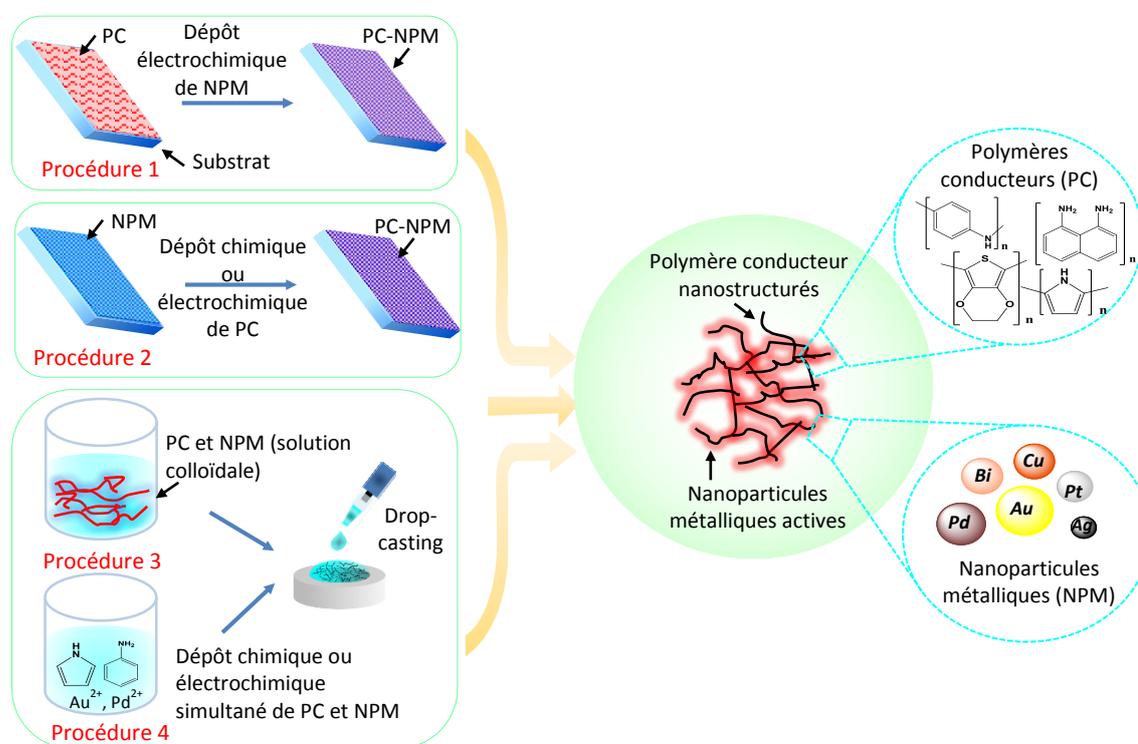


Figure I-20 : Différentes procédures de synthèse de nanocomposites de NPM/PC

De nombreux travaux de recherche ont rapporté l'application de nanocomposites à base de polymères conducteurs et de nanoparticules métalliques, plus particulièrement celles des métaux nobles, dans les dispositifs de capteurs électrochimiques pour détecter une variété de molécules comme le montre le Tableau I-6. Concernant la détection des métaux lourds, ce sont principalement des électrodes modifiées par les nanoparticules et les films minces de bismuth qui ont été développées à ce jour. Les résultats montrent que la sensibilité et la limite de détection de ces électrodes sont améliorées quand la taille des particules de bismuth diminue, ce qui est attribuée à une surface électroactive plus élevée [117].

Tableau I-6 : Quelques exemples d'application de nanocomposites PC/NPM

Nanocomposite	Molécule cible	Limite de détection	Technique	Réf
AuNP-PANI-GCE	Dopamine	0,1 μM	DPV	[118]
PANI-AuNP-GCE	Épinéphrine Acide urique	0,08 μM 0,2 μM	SWV	[119]
PEDOT-AuNP-Pt	Alpha fetoprotéine	1,1 fg mL^{-1}	CV	[120]
AgNP/PPy-GCE	Hydrazine	0,2 μM	CV	[121]
PPy-AuNP-PGE	Lorazépam	0,09 nM	SWV	[122]
AuNP-PPy-GCE	Ofloxacin	0,03 ng mL^{-1}	CV	[123]
PANI-AuNP-PWE	α -foetoprotéine	0,80 pg mL^{-1}	DPV	[124]

Les électrodes à base de bismuth sont préparées par un dépôt de nanoparticules ou d'un film mince de bismuth sur des matériaux d'électrodes appropriés [125], [126]. Leurs principaux avantages est qu'elles sont respectueuses de l'environnement, car la toxicité des ions bismuth est négligeable. De plus, ces électrodes sont caractérisées par leur insensibilité partielle à l'oxygène dissous, leur capacité à fonctionner dans des milieux fortement alcalins et leur propriétés analytiques attrayantes, comparables à celles d'autres électrodes modifiées. Le bismuth peut être déposé sur une variété de substrat dont les polymères conducteurs et/ou les nanomatériaux de carbone [125], [126]. Le procédé de modification de la surface d'une électrode par le bismuth est essentiel pour obtenir des performances satisfaisantes. Généralement, il existe trois méthodes pour réaliser un dépôt de bismuth [127]. Le premier procédé est la modification ex-situ, qui consiste à galvaniser le film de bismuth avant de transférer l'électrode dans la solution à analyser. La deuxième méthode est la modification in-situ, qui consiste à déposer simultanément les ions de Bi^{3+} et ceux du métal cible sur la surface de l'électrode pendant l'analyse. La dernière méthode a été essentiellement développée pour des électrodes à pâte de carbone, elle est basée sur le dopage de la pâte de carbone avec des composés de bismuth tels que Bi_2O_3 [128], [129].

3.3 Nanomatériaux de carbone et liquides ioniques

Au cours de la dernière décennie, beaucoup d'efforts ont été déployés pour explorer les applications possibles des liquides ioniques. Initialement, ils étaient principalement utilisés comme électrolytes dans les batteries ou pour l'électrodéposition des métaux. Tandis qu'aujourd'hui les liquides ioniques sont largement introduits dans divers domaines, en particulier, ils font l'objet d'une attention considérable dans le développement de capteurs et biocapteurs électrochimiques [130], [131]. En effet, les liquides ioniques ont été combinés avec différents allotropies de carbone tels que le graphite, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et

le graphène ou encore avec les nanoparticules métalliques pour former des nanocomposites avec des propriétés physico-chimiques très attrayantes [132]. L'application de ces composantes dans les dispositifs de capteurs électrochimiques a essentiellement conduit à l'amélioration significative de la surface spécifique, la conductivité électrique, la sensibilité et les propriétés catalytiques [99], [133]. Généralement il existe trois stratégies de base pour préparer les nanocomposites à base de liquide ionique et de nanomatériaux de carbone IL/NMC comme le montre la Figure I-21 [130].

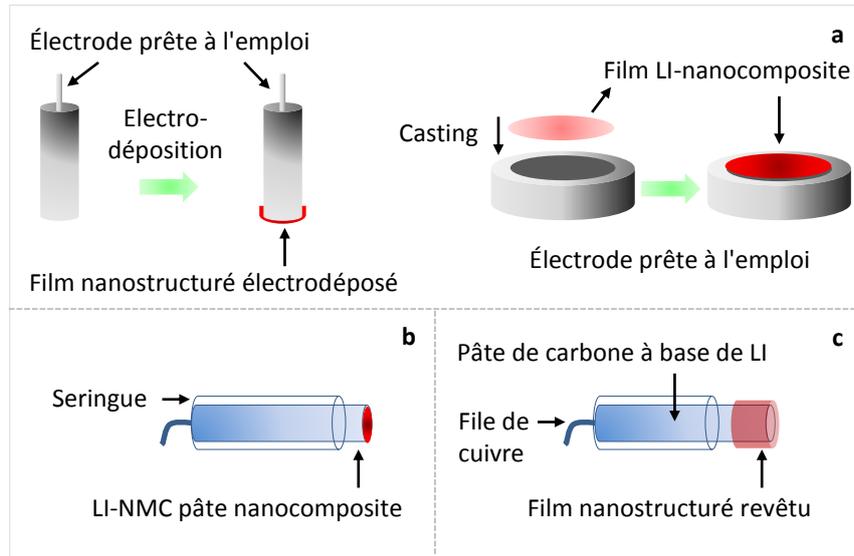


Figure I-21 : Principales procédures de fabrication de nanocomposites liquide ionique/NMC

La première procédure consiste à modifier la surface d'une électrode prête à l'emploi, comme le carbone vitreux ou le graphite, avec un film de nanocomposite à base de LI/NMC par : *i*) méthode de coulée, *ii*) électro-déposition, *iii*) auto-assemblage couche par couche ou *iv*) adsorption entre le NMC, les LI et les biomolécules [134]–[137]. La deuxième procédure consiste à préparer des pâtes nanocomposites LI/NMC par mélange direct de NMC avec un LI en présence ou non d'autres additifs sous forme liquide ou solide [138], [139]. La dernière procédure consiste à modifier la surface de la pâte de graphite/LI avec un film de revêtement en NMC [140].

Un certain nombre de nanocomposites à base de LI/NMC ont été récemment rapportés dans la littérature pour la détection de traces de cations métalliques dans de nombreuse matrice comme le montre le Tableau I-7.

Tableau I-7 : Analyse de traces de cations métalliques par des méthodes électrochimiques avec des électrodes à base de LI/NMC

Nanocomposites LI/NMC	Cations métalliques	Domaine de linéarité	Limite de détection	Matrice analysé	Technique	Réf
BONPs-OPFP/CPE	Pb ²⁺ Cd ²⁺	3-30 µg L ⁻¹	0,21 µg L ⁻¹ 0,15 µg L ⁻¹	Lait	SWV	[141]
AuNPs-BmimBF ₄ -GO/GCE	Hg ²⁺	0,1-100 nM	0,03 nM	Eau du robinet	DPV	[142]
OPFP-GR/CPE	Pb ²⁺ Hg ²⁺ Ti ⁺	1,25-200 nM	0,450 nM 0,386 nM 0,357 nM	Eau du robinet, eau de rivière, sol	SWV	[143]
OPFP-GR/SPE	Cd ²⁺	44,5-623 nM	26,7 nM	sol	SWV	[144]
[BMP]Tf ₂ N-GR-Al ₂ O ₃ /CPE	Hg ²⁺	4 nM-1,3 mM	1,95 nM	Eau du robinet, eau de rivière, thons, crevettes, cheveux humains, ...	Potentiométrie	[145]
Bi-ERGO-OPFP/SPE	Pb ²⁺ Cd ²⁺	1-80 µg L ⁻¹	0,1 µg L ⁻¹ 0,08 µg L ⁻¹	Riz	SWV	[146]
[BMIm]PF ₆ -MWCNT/GCE	Cd ²⁺	10 nM-10 mM	2,3 nM	Eau de robinet et de rivière	Potentiométrie	[147]
PPh ₃ -MWCNTs-IL/CPE	Pb ²⁺ Cd ²⁺ Hg ²⁺	0,1-150 nM	0,060 nM 0,074 nM 0,093 nM	Sol, essence, poisson, eau du robinet et eaux usées	SWV	[148]

OPFP : *N*-octylpyridinium hexafluorophosphate ; [BMP]Tf₂N : 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ; [BMIm]PF₆ : 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ; BONPs : nanoparticules d'oxyde de bismuth ; AuNPs : nanoparticules d'or ; SPE : électrode sérigraphié ; ERGO : graphène réduit électrochimiquement ; GCE : électrode de carbone vitreux ; CPE : électrode à pâte de carbone ; PPh₃ : triphénylphosphine.

Conclusions et objectifs

Au cours de cette étude bibliographique nous avons abordé trois grands points :

Dans la première partie, nous avons introduit les capteurs électrochimiques en rappelant d'abord les intérêts généraux de développement d'un tel dispositif. Ensuite, nous avons présenté leur principe de fonctionnement ainsi que leur différente classe.

Dans la deuxième partie nous avons exposé l'application de la nanotechnologie dans le développement de capteurs électrochimiques, les différents types de modifications chimiques des électrodes ainsi que leurs avantages ont été aussi rapportés. Une attention particulière a été apportée aux différents matériaux actuellement utilisées pour la modification des électrodes dont les polymères conducteurs, les nanomatériaux de carbone, les nanoparticules métalliques et les liquides ioniques en citant leurs principales propriétés physico-chimiques et leurs méthodes de synthèses.

La dernière partie est consacrée à l'exposition de différentes approches récemment appliquées pour l'élaboration de nanocomposites à base de matériaux décrits précédemment. Les applications récentes de ces nanocomposites pour la détection électrochimique de polluants métalliques dans divers matrices d'échantillons ont été également rapportées.

En conclusion, l'avènement des nanotechnologies présente des solutions prometteuses et uniques pour améliorer les performances des capteurs électrochimiques ainsi de surmonter de nombreux problèmes liés à leurs applications.

Dans l'esprit de subvenir aux besoins croissants en moyens de détection électrochimiques de plus en plus sensibles et à moindre cout destiné à la détermination de traces de polluants métalliques dans les milieux environnementaux et dans de nombreux échantillons, nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à développer de nouveaux capteurs électrochimiques à base de nanocomposites de polymères conducteurs, de nanomatériaux de carbone, de nanoparticules de bismuth et de liquide ioniques, tout en s'appuyant sur les derniers progrès réalisés dans ce domaine.

Références bibliographiques

- [1] W. R. Sadler et P. A. Trudinger, « The inhibition of microorganisms by heavy metals », *Miner. Deposita*, vol. 2, n° 3, p. 158-168, nov. 1967.
- [2] Ý. Kojuncu, J. M. Bundalevska, Ü. Ay, K. Čundeve, T. Stafilov, et G. Akçin, « Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 11, p. 2751-2765, déc. 2004.
- [3] S. H. Choi *et al.*, « Analysis of arsenic in rice grains using ICP-MS and fs LA-ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 7, p. 1233-1237, juin 2014.
- [4] G. Okano *et al.*, « HPLC-spectrophotometric detection of trace heavy metals via 'cascade' separation and concentration », *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 95, n° 2, p. 135-144, janv. 2015.
- [5] B. Sarkar, *Heavy metals in the environment*. CRC Press, 2002.
- [6] S. Kempahanumakkagari, A. Deep, K.-H. Kim, S. Kumar Kailasa, et H.-O. Yoon, « Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic - A review », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 95, n° Supplement C, p. 106-116, sept. 2017.
- [7] M. Pumera, *Nanomaterials for Electrochemical Sensing and Biosensing*. CRC Press, 2016.
- [8] L. M. Moretto et K. Kalcher, *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors: Fundamentals*. Springer, 2014.
- [9] G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle - 7ème édition*. Dunod, 2010.
- [10] J. Wang, *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2006.
- [11] B. D. Gupta, S. K. Srivastava, et R. Verma, *Fiber Optic Sensors Based on Plasmonics*. World Scientific, 2015.
- [12] L. D. Mello et L. T. Kubota, « Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries », *Food Chem.*, vol. 77, n° 2, p. 237-256, mai 2002.
- [13] F. Lisdat et D. Schäfer, « The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 391, n° 5, p. 1555, juill. 2008.
- [14] E. Sapountzi, M. Braiek, J.-F. Chateaux, N. Jaffrezic-Renault, et F. Lagarde, « Recent Advances in Electrospun Nanofiber Interfaces for Biosensing Devices », *Sensors*, vol. 17, n° 8, p. 1887, août 2017.
- [15] R. W. Murray, « Chemically modified electrodes », *Acc. Chem. Res.*, vol. 13, n° 5, p. 135-141, 1980.
- [16] R. W. Murray, A. G. Ewing, et R. A. Durst, « Chemically modified electrodes. Molecular design for electroanalysis », *Anal. Chem.*, vol. 59, n° 5, p. 379A-390A, 1987.
- [17] J. Wang, « Voltammetry following nonelectrolytic preconcentration », *Electroanal. Chem.*, vol. 16, p. 1-88, 1990.
- [18] T. Kuwana et W. G. French, « Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode. », *Anal. Chem.*, vol. 36, n° 1, p. 241-242, janv. 1964.
- [19] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, et L. L. Miller, « Chiral electrode », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, n° 12, p. 3549-3550, 1975.
- [20] L. HORNER et W. BRICH, « STUDIES ON THE OCCURRENCE OF HYDROGEN TRANSFER, 42. ELECTROREDUCTION OF PROCHIRAL ARYL KETONES ON SURFACE-MODIFIED CARBON ELECTRODES », *ChemInform*, vol. 8, n° 51, 1977.
- [21] I. Svancara, K. Kalcher, A. Walcarius, et K. Vytras, *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. CRC Press, 2012.

- [22] X. Cai, K. Kalcher, C. Neuhold, et B. Ogorevc, « An improved voltammetric method for the determination of trace amounts of uric acid with electrochemically pretreated carbon paste electrodes », *Talanta*, vol. 41, n° 3, p. 407-413, mars 1994.
- [23] C. K. Chiang *et al.*, « Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, n° 17, p. 1098-1101, oct. 1977.
- [24] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 0, n° 16, p. 578-580, 1977.
- [25] H. Shirakawa, « The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture) », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, n° 14, p. 2574-2580, juill. 2001.
- [26] M. S. Freund et B. A. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*. John Wiley & Sons, 2007.
- [27] H. J. Kharat, K. P. Kakde, P. A. Savale, K. Datta, P. Ghosh, et M. D. Shirsat, « Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor », *Polym. Adv. Technol.*, vol. 18, n° 5, p. 397-402, mai 2007.
- [28] S. Xing, G. Zhao, et Y. Yuan, « Preparation of polyaniline-polypyrrole composite sub-micro fibers via interfacial polymerization », *Polym. Compos.*, vol. 29, n° 1, p. 22-26, janv. 2008.
- [29] J. Y. Lee, D. Y. Kim, et C. Y. Kim, « Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents », *Synth. Met.*, vol. 74, n° 2, p. 103-106, sept. 1995.
- [30] W. Lu *et al.*, « Use of Ionic Liquids for π -Conjugated Polymer Electrochemical Devices », *Science*, vol. 297, n° 5583, p. 983-987, août 2002.
- [31] M. Bzzaoui, J. I. Martins, S. C. Costa, E. A. Bzzaoui, T. C. Reis, et L. Martins, « Sweet aqueous solution for electrochemical synthesis of polypyrrole: Part 2. On ferrous metals », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 21, p. 4516-4527, juin 2006.
- [32] D. L. Wise, *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals: Methods, and Applications*. CRC Press, 1998.
- [33] M. Geoghegan et G. Hadziioannou, *Polymer Electronics*. OUP Oxford, 2013.
- [34] A. Cernat, M. Tertiş, R. Săndulescu, F. Bedioui, A. Cristea, et C. Cristea, « Electrochemical sensors based on carbon nanomaterials for acetaminophen detection: A review », *Anal. Chim. Acta*, vol. 886, p. 16-28, juill. 2015.
- [35] R. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [36] W. Li, M. Li, K. R. Adair, X. Sun, et Y. Yu, « Carbon nanofiber-based nanostructures for lithium-ion and sodium-ion batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 27, p. 13882-13906, juill. 2017.
- [37] H. Terrones *et al.*, « Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 343, n° 3-4, p. 241-250, août 2001.
- [38] R. Nm, C. A, et B. Rt, « Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures », *Langmuir*, vol. 11, n° 10, p. 3862-3866, 1995.
- [39] K. P. D. JONG et J. W. GEUS, « Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications », *Catal. Rev.*, vol. 42, n° 4, p. 481-510, nov. 2000.
- [40] B. Zhang, F. Kang, J.-M. Tarascon, et J.-K. Kim, « Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, p. 319-380, mars 2016.
- [41] S. N. Arshad, M. Naraghi, et I. Chasiotis, « Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile », *Carbon*, vol. 49, n° 5, p. 1710-1719, avr. 2011.

- [42] Z. Zhou *et al.*, « Graphitic carbon nanofibers developed from bundles of aligned electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing phosphoric acid », *Polymer*, vol. 51, n° 11, p. 2360-2367, mai 2010.
- [43] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition*. CRC Press, 2007.
- [44] K. Anwar, *Advanced Research on Nanotechnology for Civil Engineering Applications*. IGI Global, 2016.
- [45] M. J. Schulz, A. D. Kelkar, et M. J. Sundaresan, *Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials*. CRC Press, 2005.
- [46] V. Mittal, *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*. John Wiley & Sons, 2015.
- [47] S. C. Tjong, *Polymer Composites with Carbonaceous Nanofillers: Properties and Applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [48] W.-K. Choi, S.-G. Park, H. Takahashi, et T.-H. Cho, « Purification of carbon nanofibers with hydrogen peroxide », *Synth. Met.*, vol. 139, n° 1, p. 39-42, août 2003.
- [49] L. Wu, X. Zhang, et H. Ju, « Detection of NADH and Ethanol Based on Catalytic Activity of Soluble Carbon Nanofiber with Low Overpotential », *Anal. Chem.*, vol. 79, n° 2, p. 453-458, janv. 2007.
- [50] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56-58, 1991.
- [51] H. Qiu et J. Yang, « Structure and Properties of Carbon Nanotubes », in *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*, Elsevier, 2017, p. 47-69.
- [52] A. Eatemadi *et al.*, « Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, n° 1, p. 393, août 2014.
- [53] J. Prasek *et al.*, « Methods for carbon nanotubes synthesis—review », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 40, p. 15872-15884, oct. 2011.
- [54] F. V. Ferreira *et al.*, *Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes: A Review*. Springer, 2016.
- [55] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, et C. M. Lieber, « Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes », *Nature*, vol. 391, n° 6662, p. 62-64, janv. 1998.
- [56] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, et C. Dekker, « Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes », *Nature*, vol. 391, n° 6662, p. 59-62, janv. 1998.
- [57] P. M. Ajayan, « Nanotubes from Carbon », *Chem. Rev.*, vol. 99, n° 7, p. 1787-1800, juill. 1999.
- [58] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, et W. A. de Heer, « Carbon Nanotube Quantum Resistors », *Science*, vol. 280, n° 5370, p. 1744-1746, juin 1998.
- [59] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, et Y. K. Gun'ko, « Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites », *Carbon*, vol. 44, n° 9, p. 1624-1652, août 2006.
- [60] M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, et J. M. Gibson, « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 381, n° 6584, p. 678, 1996.
- [61] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, et H. Dai, « Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature », *Nano Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 96-100, janv. 2006.
- [62] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, et P. L. McEuen, « Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n° 21, p. 215502, oct. 2001.

- [63] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, et A. Rousset, « Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 39, n° 4, p. 507-514, avr. 2001.
- [64] C. B. Jacobs, M. J. Peairs, et B. J. Venton, « Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules », *Anal. Chim. Acta*, vol. 662, n° 2, p. 105-127, mars 2010.
- [65] R. Das, *Nanohybrid Catalyst based on Carbon Nanotube: A Step-By-Step Guideline from Preparation to Demonstration*. Springer, 2017.
- [66] A. G. Rinzler *et al.*, « Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization », *Appl. Phys. A*, vol. 67, n° 1, p. 29-37, juill. 1998.
- [67] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, et P. C. Eklund, « Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 44, p. 8839-8842, oct. 1997.
- [68] T. Sun, T. Zeng, C. Xia, S. Li, et H. Wu, « Purification and separation of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, n° 4, p. 2955-2963, avr. 2012.
- [69] A. Krüger, *Carbon Materials and Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2010.
- [70] A. K. Geim et K. S. Novoselov, « The rise of graphene », *Nat. Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 183-191, mars 2007.
- [71] D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris, et C. E. Banks, « Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 21, p. 6944-6976, oct. 2012.
- [72] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, et R. S. Ruoff, « The chemistry of graphene oxide », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, n° 1, p. 228-240, 2010.
- [73] D. Chen, L. Tang, et J. Li, « Graphene-based materials in electrochemistry », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, n° 8, p. 3157-3180, juill. 2010.
- [74] P. W. Sutter, J.-I. Flege, et E. A. Sutter, « Epitaxial graphene on ruthenium », *Nat. Mater.*, vol. 7, p. 406-411, mai 2008.
- [75] Y. Zhu *et al.*, « Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 35, p. 3906-3924, sept. 2010.
- [76] D. A. C. Brownson et C. E. Banks, « The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 23, p. 8264-8281, mai 2012.
- [77] D. A. C. Brownson et C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer, 2014.
- [78] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, et J. Hone, « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene », *Science*, vol. 321, n° 5887, p. 385-388, juill. 2008.
- [79] D. D. Nguyen *et al.*, « Macroscopic, Freestanding, and Tubular Graphene Architectures Fabricated via Thermal Annealing », *ACS Nano*, vol. 9, n° 3, p. 3206-3214, mars 2015.
- [80] X. Du, I. Skachko, A. Barker, et E. Y. Andrei, « Approaching ballistic transport in suspended graphene », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 8, p. 491-495, août 2008.
- [81] C.-M. Kyung, *Nano Devices and Circuit Techniques for Low-Energy Applications and Energy Harvesting*. Springer, 2015.
- [82] K. I. Bolotin *et al.*, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.*, vol. 146, n° 9, p. 351-355, juin 2008.

- [83] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, et Y. S. Kang, « Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, n° 1, p. 52-71, févr. 2010.
- [84] C. Soldano, A. Mahmood, et E. Dujardin, « Production, properties and potential of graphene », *Carbon*, vol. 48, n° 8, p. 2127-2150, juill. 2010.
- [85] J. S. Bunch *et al.*, « Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 8, p. 2458-2462, août 2008.
- [86] G. Maduraveeran et W. Jin, « Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications », *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 13, n° Supplement C, p. 10-23, janv. 2017.
- [87] C.-J. Jia et F. Schüth, « Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 7, p. 2457-2487, févr. 2011.
- [88] A. Adlim, « Preparations and application of metal nanoparticles », *Indones. J. Chem.*, vol. 6, n° 1, p. 1-10, 2010.
- [89] H. Asoh, F. Arai, et S. Ono, « Site-selective chemical etching of silicon using patterned silver catalyst », *Electrochem. Commun.*, vol. 9, n° 4, p. 535-539, avr. 2007.
- [90] H. Shen *et al.*, « Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays », *Nanotechnology*, vol. 17, n° 16, p. 4274, 2006.
- [91] R. L. Vekariya, « A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations », *J. Mol. Liq.*, vol. 227, n° Supplement C, p. 44-60, févr. 2017.
- [92] D. R. MacFarlane, M. Kar, et J. M. Pringle, *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [93] A. Mohammad et D. Inamuddin, *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [94] A. Mohammad et I. Dr, *Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [95] B. Clare, A. Sirwardana, et D. R. MacFarlane, « Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids », in *Ionic Liquids*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009, p. 1-40.
- [96] Z. Fang, R. L. Smith, et X. Qi, Éd., *Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids*, vol. 1. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [97] A.-L. Revelli, « Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement », Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010.
- [98] C. S. Brazel et R. D. Rogers, *Ionic Liquids in Polymer Systems: Solvents, Additives, and Novel Applications*. American Chemical Society, 2005.
- [99] M. Koel, *Analytical Applications of Ionic Liquids*. World Scientific, 2016.
- [100] N. V. Plechkova et K. R. Seddon, « Applications of ionic liquids in the chemical industry », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n° 1, p. 123-150, 2008.
- [101] J. Dupont et L. Kollár, *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*. Springer, 2015.
- [102] H. J. Salavagione, A. M. Díez-Pascual, E. Lázaro, S. Vera, et M. A. Gómez-Fatou, « Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: the role of the polymer », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 35, p. 14289-14328, août 2014.
- [103] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, et C. Galiotis, « Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, n° 3, p. 357-401, mars 2010.
- [104] S. Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, et M. S. Sreekala, *Polymer Composites, Nanocomposites*. John Wiley & Sons, 2013.

- [105] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, et G. Z. Chen, « Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors », *Prog. Nat. Sci.*, vol. 18, n° 7, p. 777-788, juill. 2008.
- [106] L. Oularbi, M. Turmine, et M. El Rhazi, « Electrochemical determination of traces lead ions using a new nanocomposite of polypyrrole/carbon nanofibers », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, n° 11, p. 3289-3300, nov. 2017.
- [107] W. Wang, G. Xu, X. T. Cui, G. Sheng, et X. Luo, « Enhanced catalytic and dopamine sensing properties of electrochemically reduced conducting polymer nanocomposite doped with pure graphene oxide », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 58, p. 153-156, août 2014.
- [108] J. L. Z. Zhuang, « Electrochemical Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using Overoxidized Polypyrrole/Graphene Modified Electrodes », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, n° 6, p. 2149-2161, 2011.
- [109] S. Sun, M. Zhang, Y. Li, et X. He, « A Molecularly Imprinted Polymer with Incorporated Graphene Oxide for Electrochemical Determination of Quercetin », *Sensors*, vol. 13, n° 5, p. 5493-5506, avr. 2013.
- [110] G. Xu, B. Li, X. T. Cui, L. Ling, et X. Luo, « Electrodeposited conducting polymer PEDOT doped with pure carbon nanotubes for the detection of dopamine in the presence of ascorbic acid », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 188, p. 405-410, nov. 2013.
- [111] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, et C. S. Henry, « Sensitive electrochemical sensor using a graphene-polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) », *Anal. Chim. Acta*, vol. 874, p. 40-48, mai 2015.
- [112] N. Promphet, P. Rattanarat, R. Rangkupan, O. Chailapakul, et N. Rodthongkum, « An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 207, Part A, p. 526-534, févr. 2015.
- [113] Y. Yang *et al.*, « Electrochemical biosensor based on three-dimensional reduced graphene oxide and polyaniline nanocomposite for selective detection of mercury ions », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 214, p. 63-69, juill. 2015.
- [114] L. Luzi-Thafeni, B. Silwana, et E. I. and V. Somerset, « Graphene-Polyaniline Biosensor for Carbamate Pesticide Determination in Fruit Samples », sept. 2015.
- [115] Y. Zuo *et al.*, « Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods/graphene oxide nanocomposite as a new electrode material for the selective electrochemical detection of mercury (II) », *Synth. Met.*, vol. 220, p. 14-19, oct. 2016.
- [116] V. V. Kondratiev, V. V. Malev, et S. N. Eliseeva, « Composite electrode materials based on conducting polymers loaded with metal nanostructures », *Russ. Chem. Rev.*, vol. 85, n° 1, p. 14, janv. 2016.
- [117] M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, et N. Wu, « Nanostructured Sensors for Detection of Heavy Metals: A Review », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, n° 7, p. 713-723, juill. 2013.
- [118] K.-J. Huang, J.-Z. Zhang, Y.-J. Liu, et L.-L. Wang, « Novel electrochemical sensing platform based on molybdenum disulfide nanosheets-polyaniline composites and Au nanoparticles », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 194, p. 303-310, avr. 2014.
- [119] L. Zou, Y. Li, S. Cao, et B. Ye, « Gold nanoparticles/polyaniline Langmuir-Blodgett Film modified glassy carbon electrode as voltammetric sensor for detection of epinephrine and uric acid », *Talanta*, vol. 117, n° Supplement C, p. 333-337, déc. 2013.
- [120] K. Liu, J. Zhang, Q. Liu, et H. Huang, « Electrochemical immunosensor for alpha-fetoprotein determination based on ZnSe quantum dots/Azure I/gold nanoparticles/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified Pt electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 114, n° Supplement C, p. 448-454, déc. 2013.

- [121] K. Ghanbari, « Fabrication of silver nanoparticles–polypyrrole composite modified electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine », *Synth. Met.*, vol. 195, p. 234-240, sept. 2014.
- [122] B. Rezaei, M. K. Boroujeni, et A. A. Ensafi, « A novel electrochemical nanocomposite imprinted sensor for the determination of lorazepam based on modified polypyrrole@sol-gel@gold nanoparticles/pencil graphite electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 123, n° Supplement C, p. 332-339, mars 2014.
- [123] S. Zang, Y. Liu, M. Lin, J. Kang, Y. Sun, et H. Lei, « A dual amplified electrochemical immunosensor for ofloxacin: Polypyrrole film-Au nanocluster as the matrix and multi-enzyme-antibody functionalized gold nanorod as the label », *Electrochimica Acta*, vol. 90, n° Supplement C, p. 246-253, févr. 2013.
- [124] L. Li *et al.*, « Sensitive origami dual-analyte electrochemical immunodevice based on polyaniline/Au-paper electrode and multi-labeled 3D graphene sheets », *Electrochimica Acta*, vol. 120, n° Supplement C, p. 102-109, févr. 2014.
- [125] P. K. Sahoo, B. Panigrahy, S. Sahoo, A. K. Satpati, D. Li, et D. Bahadur, « In situ synthesis and properties of reduced graphene oxide/Bi nanocomposites: As an electroactive material for analysis of heavy metals », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 43, n° Supplement C, p. 293-296, mai 2013.
- [126] F. E. Salih, A. Ouarzane, et M. El Rhazi, « Electrochemical detection of lead (II) at bismuth/Poly(1,8-diaminonaphthalene) modified carbon paste electrode », *Arab. J. Chem.*, vol. 10, n° 5, p. 596-603, juill. 2017.
- [127] A. Economou, « Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 24, n° 4, p. 334-340, avr. 2005.
- [128] G. March, T. D. Nguyen, et B. Piro, « Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis », *Biosensors*, vol. 5, n° 2, p. 241-275, avr. 2015.
- [129] R. Pauliukaite *et al.*, « Carbon paste electrodes modified with Bi₂O₃ as sensors for the determination of Cd and Pb », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 374, n° 6, p. 1155-1158, nov. 2002.
- [130] A. Abo-Hamad, M. A. AlSaadi, M. Hayyan, I. Juneidi, et M. A. Hashim, « Ionic Liquid-Carbon Nanomaterial Hybrids for Electrochemical Sensor Applications: a Review », *Electrochimica Acta*, vol. 193, n° Supplement C, p. 321-343, mars 2016.
- [131] A. A. J. Torriero, *Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 1: Fundamentals*. Springer, 2015.
- [132] X. Wang et J. Hao, « Recent advances in ionic liquid-based electrochemical biosensors », *Sci. Bull.*, vol. 61, n° 16, p. 1281-1295, août 2016.
- [133] D. Wei et A. Ivaska, « Applications of ionic liquids in electrochemical sensors », *Anal. Chim. Acta*, vol. 607, n° 2, p. 126-135, janv. 2008.
- [134] C. Xiang, Y. Zou, L.-X. Sun, et F. Xu, « Direct electron transfer of cytochrome c and its biosensor based on gold nanoparticles/room temperature ionic liquid/carbon nanotubes composite film », *Electrochem. Commun.*, vol. 10, n° 1, p. 38-41, janv. 2008.
- [135] Q. Wang *et al.*, « Room-temperature ionic liquids/multi-walled carbon nanotubes/chitosan composite electrode for electrochemical analysis of NADH », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 24, p. 6630-6637, août 2007.
- [136] Y. Liu, L. Huang, et S. Dong, « Electrochemical catalysis and thermal stability characterization of laccase–carbon nanotubes-ionic liquid nanocomposite modified graphite electrode », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 23, n° 1, p. 35-41, août 2007.

- [137] H. Gu, Y. Yu, X. Liu, B. Ni, T. Zhou, et G. Shi, « Layer-by-layer self-assembly of functionalized graphene nanoplates for glucose sensing in vivo integrated with on-line microdialysis system », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 32, n° 1, p. 118-126, févr. 2012.
- [138] F. Li, J. Li, Y. Feng, L. Yang, et Z. Du, « Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 157, n° 1, p. 110-114, sept. 2011.
- [139] R. T. Kachoosangi *et al.*, « Carbon Nanotube-Ionic Liquid Composite Sensors and Biosensors », *Anal. Chem.*, vol. 81, n° 1, p. 435-442, janv. 2009.
- [140] A. Babaei, A. R. Taheri, et I. Khani Farahani, « Nanomolar simultaneous determination of levodopa and melatonin at a new cobalt hydroxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes composite modified carbon ionic liquid electrode », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 183, n° Supplement C, p. 265-272, juill. 2013.
- [141] J. Ping, J. Wu, et Y. Ying, « Determination of trace heavy metals in milk using an ionic liquid and bismuth oxide nanoparticles modified carbon paste electrode », *Chin. Sci. Bull.*, vol. 57, n° 15, p. 1781-1787, mai 2012.
- [142] N. Zhou, J. Li, H. Chen, C. Liao, et L. Chen, « A functional graphene oxide-ionic liquid composites-gold nanoparticle sensing platform for ultrasensitive electrochemical detection of Hg²⁺ », *Analyst*, vol. 138, n° 4, p. 1091-1097, janv. 2013.
- [143] H. Bagheri, A. Afkhami, H. Khoshshafar, M. Rezaei, S. J. Sabounchei, et M. Sarlakifar, « Simultaneous electrochemical sensing of thallium, lead and mercury using a novel ionic liquid/graphene modified electrode », *Anal. Chim. Acta*, vol. 870, n° Supplement C, p. 56-66, avr. 2015.
- [144] G. Zhao, Y. Si, H. Wang, et G. Liu, « A portable electrochemical detection system based on graphene/ionic liquid modified screen-printed electrode for the detection of cadmium in soil by square wave anodic stripping voltammetry », *Int J Electrochem Sci*, vol. 11, p. 54-64, 2016.
- [145] A. Shirzadmehr, A. Afkhami, et T. Madrakian, « A new nano-composite potentiometric sensor containing an Hg²⁺-ion imprinted polymer for the trace determination of mercury ions in different matrices », *J. Mol. Liq.*, vol. 204, n° Supplement C, p. 227-235, avr. 2015.
- [146] Z. Wang, H. Wang, Z. Zhang, et 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.*, vol. 199, n° Supplement C, p. 7-14, août 2014.
- [147] C. Wardak, « Solid contact cadmium ion-selective electrode based on ionic liquid and carbon nanotubes », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 209, n° Supplement C, p. 131-137, mars 2015.
- [148] H. Bagheri, A. Afkhami, H. Khoshshafar, M. Rezaei, et A. Shirzadmehr, « Simultaneous electrochemical determination of heavy metals using a triphenylphosphine/MWCNTs composite carbon ionic liquid electrode », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 186, n° Supplement C, p. 451-460, sept. 2013.

CHAPITRE II

RAPPELS THEORIQUES ET MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

Introduction

Ce chapitre est dédié aux méthodes expérimentales utilisées ou développées lors de ce travail. Nous allons rappeler dans un premier temps les principes théoriques des différentes techniques électrochimiques, électrogravimétriques et d'analyses de surface que nous avons employées et nous présenterons les différents dispositifs. Puis, nous détaillerons les différents protocoles de purification et la fonctionnalisation des nanofibres et nanotubes de carbone et de la synthèse du liquide ionique 1-ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [EMIM][NTf₂]. En dernier, nous allons rappeler les principaux paramètres de performances d'un capteur électrochimique.

1 RAPPELS THEORIQUES

1.1 Techniques électrochimiques

1.1.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est une méthode électrochimique basée sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode. Elle est considérée comme la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réaction ou comme technique analytique. Le principe de la technique consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre deux limites : le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f , par un balayage aller-retour schématisé sur la Figure II-1 :

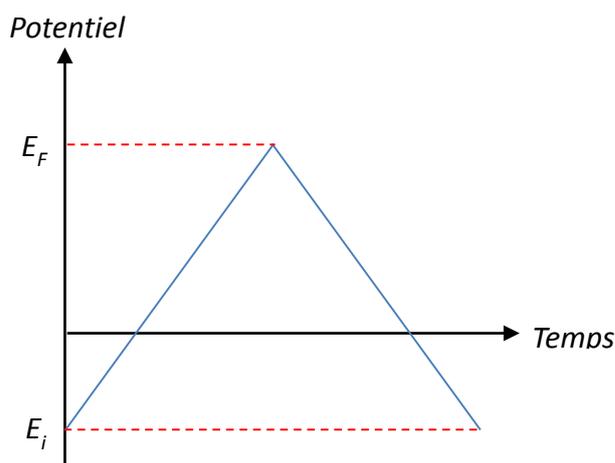


Figure II-1: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique

Le voltammogramme obtenu (courbe intensité-potentiel) est caractérisé par plusieurs paramètres. Il donne un certain nombre d'informations sur le système étudié, par exemple le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ nous renseigne sur la nature de l'espèce électroactive, et le courant de diffusion sur la concentration et le nombre d'électrons échangés. Dans le cas d'un système réversible, un exemple

de voltammogramme typique obtenu en CV avec les principales grandeurs caractéristiques est représenté sur la Figure II-2.

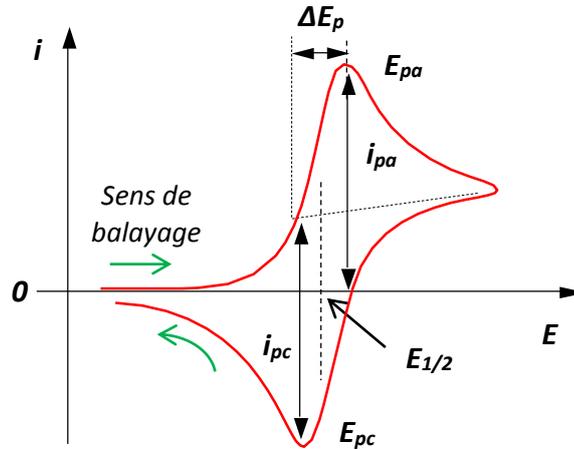


Figure II-2 : Voltampérogramme pour un système réversible [1]

- Avec E_{pa}, E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique
 $E_{1/2}$: Potentiel de mi-vague
 i_{pa}, i_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique
 ΔE_p : Différence de potentiel du pic anodique et cathodique

Dans le cas d'un système réversible, les courants de pic i_{pa} et i_{pc} sont identiques, proportionnels à la concentration en espèce électroactive. Ils augmentent avec la racine carrée de la vitesse de balayage selon l'équation suivante (connue sous le nom d'équation de Randles-Sevich) :

$$I_p = 0,4463 \frac{(nF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} SD^{1/2} \nu^{1/2} C^{sol} \quad (II-1)$$

Soit, à 25 °C :

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} SD^{1/2} \nu^{1/2} C^{sol} \quad (II-2)$$

- Avec F : la constante de Faraday (96500 C mol⁻¹)
 n : le nombre d'électrons échangés
 R : la constante des gaz parfaits (8,31 J K⁻¹ mol⁻¹)
 K : la température en Kelvin (K)
 S : la surface active de l'électrode (cm²)
 D : le coefficient de diffusion de l'espèce qui arrive à l'électrode (cm² s⁻¹)
 C : la concentration de l'espèce considérée (mol cm⁻³)
 ν : la vitesse de balayage (V s⁻¹)
 I_p : la valeur du courant au niveau du pic (A)

1.1.2 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique largement utilisée à des fins analytiques, pour caractériser une électrode, un dépôt et pour étudier des mécanismes réactionnels. Le principe de cette technique consiste à imposer à un système électrochimique un courant (I) habituellement d'une intensité constante et de mesurer en fonction du temps la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence appropriée (Figure II-3). La chronopotentiométrie a été utilisée pour synthétiser électrochimiquement les films de polypyrrole.

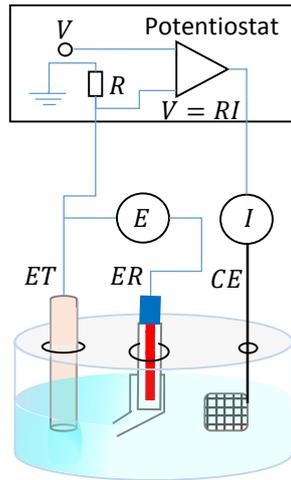


Figure II-3 : Dispositif de mesure électrochimique, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode

La Figure II-4 représente une courbe chronopotentiométrique de l'électrodéposition d'un film de PPy sur une électrode à pâte de carbone.

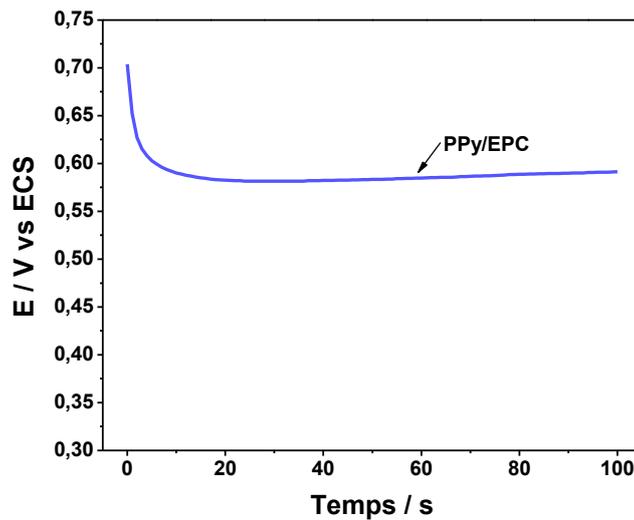


Figure II-4 : Courbe chronopotentiométrique de l'électropolymérisation du pyrrole sur l'EPC [2]

1.1.3 Voltammétrie différentielle à onde carrée

La voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) est une technique électrochimique basée sur la combinaison d'un saut de potentiel, de hauteur ΔE_p et de durée Δt , à une onde carrée symétrique d'amplitude $|\Delta E_s|$ et de durée $2\Delta t$ en phase avec la fréquence des sauts de potentiel comme le montre la Figure II-5.

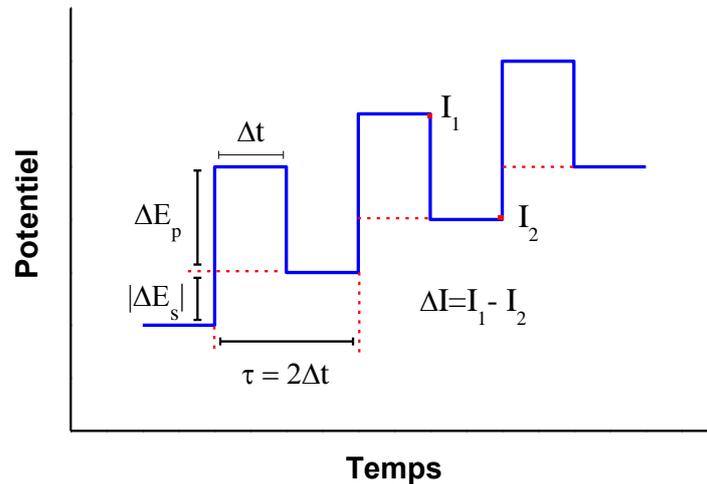


Figure II-5 : Motif de potentiel appliqué à l'électrode pendant une analyse par SWV

Le courant est mesuré au cours des dernières microsecondes de chaque impulsion, la différence entre le courant mesuré sur deux impulsions successives est enregistrée comme une réponse nette ($\Delta I = I_1 - I_2$), il est tracé en fonction du potentiel de la « marche d'escalier ». La courbe intensité-potentiel obtenue a l'allure d'une gaussienne comme le montre la Figure II-6.

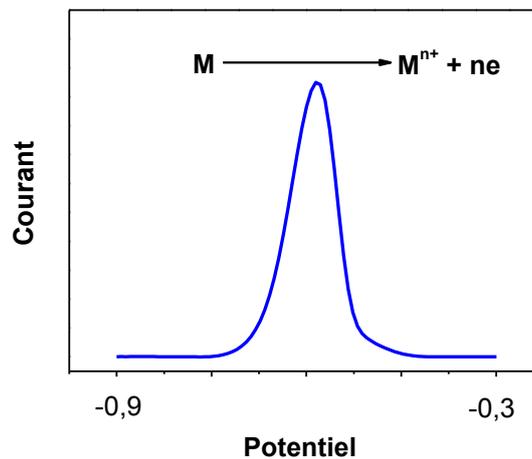


Figure II-6 : Réponse en courant typique d'un voltammogramme à vague carrée

L'intensité de courant du pic (I_p) est directement proportionnelle à la concentration des analytes correspondants, le potentiel de pic (E_p) correspond au potentiel de demi-vague observé en voltampérométrie classique. Le pas de potentiel ΔE_p , la période τ et l'amplitude de l'impulsion

$|\Delta E_s|$ sont les trois paramètres susceptibles d'influencer la largeur et la hauteur du pic et par conséquent la résolution et la sensibilité de la méthode [3], [4].

1.1.4 Mesures d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à surimposer à la tension continue appliquée une tension sinusoïdale de faible amplitude, généralement de l'ordre de 10 à 50 mV, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, puis à analyser la réponse en courant, en faisant varier la fréquence par exemple dans une gamme allant de 0,1 mHz à 100 kHz. La réponse obtenue à hautes fréquences ne rend compte que des phénomènes rapides et celle à basses, voire très basses fréquences, de l'ensemble du processus (phénomènes rapides et lents). Il est ainsi possible de séparer les diverses contributions d'un mécanisme réactionnel par leur cinétique : étapes de transfert de charges, de diffusion, d'adsorption, de désorption [5].

1.2 Techniques électrogravimétriques

1.2.1 La microbalance à cristal de quartz

La microbalance à cristal de quartz (QCM) est un dispositif de haute précision basée sur les propriétés piézoélectriques du cristal de quartz. L'effet piézoélectrique est la propriété qu'ont certains matériaux à se polariser sous l'action d'une force mécanique, ou de se déformer lorsqu'un champ électrique est appliqué. Ces deux effets sont indissociables.

L'application d'un champ électrique au travers d'un cristal de quartz excite la résonance mécanique. Cette fréquence de résonance se déplace à des fréquences plus basses lorsque la surface du quartz a été perturbée (par adsorption d'un composé par exemple). Sauerbrey [6] a montré en 1959 que la variation de fréquence est proportionnelle à la variation de masse liée à la modification du capteur avec une distribution uniforme selon l'équation de :

$$\Delta f_m = - \left(\frac{2 \times f_0^2}{S \times n \times \sqrt{\mu \times \rho}} \right) \times \Delta m = -K_s \times \Delta m \quad (\text{II-3})$$

Δf_m : Variation de la fréquence de la microbalance (Hz)

f_0 : Fréquence de la microbalance dans l'air (Hz)

n : Numéro de l'harmonique (avec $n=1, 3, 5, \dots$)

S : Surface active de l'électrode métallique déposée sur le quartz (cm^2)

μ : Module de cisaillement du quartz ($2,947 \cdot 10^{11} \text{ g s}^{-2} \text{ cm}^{-1}$)

ρ : Densité du quartz (g cm^{-3})

K_s : Coefficient de sensibilité de la microbalance (Hz g cm^{-2})

La variation de la fréquence du quartz lors de l'adsorption, de la sorption, de l'électrosorption, de l'électrodéposition ou d'un dépôt spontané est directement proportionnelle à la variation de masse qui se produit à la surface active du quartz, elle est également proportionnelle à la densité et à la viscosité du liquide en contact avec le quartz. En pratique, la QCM peut être combinée avec différentes techniques électrochimiques, telles que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, les mesures d'impédance électrochimique, etc.

1.2.2 Electrogravimétrie cyclique

Au cours de ces dernières années, les films électroactifs ont été le sujet d'un grand nombre de papiers dans la littérature scientifique. De nombreux efforts ont été déployés dans le but de mieux comprendre le comportement de ces films lors d'une réaction électrochimique notamment en ce qui concerne la nature des espèces impliquées dans le processus de compensation de charge. Malgré ces efforts et le nombre important d'études concernant ces systèmes, les techniques électrochimiques classiques restent limitées car les mesures portent sur une réponse globale du système. La microbalance à cristal de quartz (QCM) s'est révélée être indispensable, les auteurs ont traité le plus efficacement possible ces données pour en extraire des informations sur le comportement des films électroactifs. L'électrogravimétrie cyclique consiste à enregistrer simultanément les variations du courant et de la masse en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail, deux grandeurs $i(E)$ et $m(E)$ sont mesurées.

La voltammétrie cyclique présente certaines limites, en effet elle permet d'étudier les réactions électrochimiques en termes de charge. Cependant, dans le cas des films électroactifs, elle ne peut pas nous renseigner sur la nature des espèces impliquées au cours de l'oxydation et la réduction du film électroactif. Hillman et al, ont réalisé des études approfondies sur le mouvement des espèces impliquées dans la compensation de charge, qui se produit dans les polymères conducteurs au cours des processus électrochimiques. Plus récemment ces auteurs ont utilisé les données en masse et en courant lors de la caractérisation d'un film électroactif du poly(3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT) dans une solution d'acétonitrile contenant du perchlorate de lithium, pour calculer les flux d'ions et de solvant impliqué dans le processus redox du film [7]. Ils ont considéré que la variation totale de la masse du film $\Delta m_T(t)$ correspond à la somme des contributions de l'anion $\Delta m_a(t)$ et du solvant $\Delta m_s(t)$, selon l'équation suivante :

$$\Delta m_T(t) = \Delta m_a(t) + \Delta m_s(t) \quad (\text{II-4})$$

L'application des conditions d'électroneutralité et la loi de Faraday, a permis d'exprimer le flux d'anions j_A selon :

$$j_A = \frac{1}{M_A} \frac{dm_A}{dt} = \frac{i}{Z_A F} \quad (\text{II-5})$$

Avec M_A et Z_A correspondent respectivement à la masse molaire et à la charge de l'anion.

Le flux total (j_T) est défini par :

$$j_T = \frac{1}{M_A} \frac{dm_T}{dt} \quad (\text{II-6})$$

Le flux du solvant (j_S) est calculé à partir du flux total (j_T) et du flux de l'anion (j_A).

$$j_S = \frac{1}{M_S} \frac{dm_S}{dt} = \frac{1}{M_S} \left(\frac{dm_T}{dt} - \frac{i}{z_A F} \right) \quad (\text{II-7})$$

En considérons ces équations, il a été démontré expérimentalement que les flux d'anions et de solvant durant le dopage et le dédopage du film PEDOT sont très différents. Ils en ont déduit que la vitesse d'expulsion et d'insertion du solvant est l'étape déterminante du mécanisme redox. Cette information a été confirmée grâce au couplage de l'électrochimie et la gravimétrie.

1.2.3 Ac-électrogravimétrie

L'ac-électrogravimétrie est une technique de mesure fournit simultanément l'impédance électrochimique, $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ et les fonctions de transfert masse/potentiel $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$. L'originalité de cette technique est sa capacité à discriminer entre le transfert de cations et d'anions impliqué dans le processus de compensation de charge d'un film électroactif. Gabrielli et al. ont expliqué en détail la théorie de l'ac-électrogravimétrie en supposant que l'insertion/expulsion des ions est l'étape déterminante de la vitesse [8].

Lorsqu'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, ΔE , est appliqué à un film électroactif déposer sur la surface de l'électrode de la microbalance à quartz plusieurs espèces dont les cations, les anions et le solvant sont impliqués dans le processus de compensation de charge. Ce transfert ionique dépend du potentiel appliqué, de la taille de l'ion et de la nature du matériau. L'équation décrivant la loi d'insertion/expulsion caractérisant le transfert ionique à l'interface film/électrolyte est la suivante :

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta E}(\omega) = \frac{-G_i}{j\omega d_{film} + K_i} \quad (\text{II-8})$$

Avec i : est l'espèce impliqués a : anion, c : cation et s : solvant

C_i : est la concentration de l'espèce i dans le film

ω : est la pulsation égale $2\pi f$, f est la fréquence de perturbation

G_i et K_i : sont les dérivées partielles du flux par rapport à la concentration et au potentiel ($G_i = \left(\frac{\partial J_i}{\partial C_i}\right)_{C_i}$, $K_i = \left(\frac{\partial J_i}{\partial C_i}\right)_E$ où J_i est le flux de l'espèce traversant l'interface film/électrolyte)

1.2.3.1 Fonction de transfert $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$

En régime dynamique, en considérant que l'anion a et le cation c interviennent lors du processus de compensation de charge, la perturbation ΔE entraîne une variation de charge dans le film qui s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta q = -F(\Delta \xi_c - \Delta \xi_a) \quad (\text{II-9})$$

Or
$$\xi_c = d_f \times C_i \quad (\text{II-10})$$

De plus la densité du courant faradique est $\Delta I_F = j\omega \Delta q$ en remplaçant Δq de l'équation précédente et en la divisant par ΔE , l'impédance faradique peut être calculée :

$$\frac{\Delta I_F}{\Delta E}(\omega) = -j\omega F d_f \left(\frac{\Delta C_c}{\Delta E} + \frac{-\Delta C_a}{\Delta E} \right) \quad (\text{II-11})$$

En appliquant l'équation relative à la loi d'insertion, l'impédance faradique relative au transfert ionique globale du film électroactif pour deux espèces (le cation et l'anion) impliquées dans la compensation de charge est la suivant :

$$Z_F(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I_F}(\omega) = \frac{1}{j\omega d_f F \left[\frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + \frac{-G_a}{j\omega d_f + K_a} \right]} \quad (\text{II-12})$$

Dans un cas plus général, l'impédance faradique relative au transfert ionique comprend les fonctions de transfert relatives à toutes les espèces chargées en parallèle. Elle a une expression générale du type :

$$\frac{1}{Z_F(\omega)} = \frac{\Delta I_F}{\Delta E}(\omega) = \sum_i \frac{1}{Z_{Fi}} = \sum_i j\omega F d_f \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad (\text{II-13})$$

Cependant, la réponse du système électrochimique peut être perturbée aux basses fréquences (BF) par une réaction électrochimique parasite. Ceci est pris en compte en introduisant une impédance Z_p en parallèle avec l'impédance relative au transfert ionique.

$$Z_p(\omega) = R_p + \frac{1}{j\omega C_p} \quad (\text{II-14})$$

Ce qui donne l'impédance électrochimique totale :

$$\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega) = R_{el} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{Z_F(\omega)} + \frac{1}{Z_p(\omega)}} \quad (\text{II-15})$$

Avec R_{el} : résistance de l'électrolyte

1.2.3.2 Fonction de transfert $\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$

En utilisant l'équation et la relation $\Delta I = j\omega \Delta q$, la fonction de transfert charge/potentiel devient :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega} \frac{1}{Z}(\omega) \quad (\text{II-16})$$

Nous déduisons, dans le cas général, la fonction de transfert charge/potentiel pour toutes les espèces qui participent à la compensation de charge :

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = F d_f \sum_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad (\text{II-17})$$

1.2.3.3 Fonction de transfert $\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$

La perturbation ΔE entraîne une compensation de charge au sein du film. Des espèces (cation, anion et solvant) entrent et sortent au gré du signal de perturbation ΔE . Physiquement cela correspond à une variation de masse Δm selon l'équation et en divisant par ΔE , nous obtenons :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = \left[m_c \frac{\Delta \xi_c}{\Delta E} + m_a \frac{\Delta \xi_a}{\Delta E} + m_s \frac{\Delta \xi_s}{\Delta E} \right] \quad (\text{II-18})$$

En utilisant l'équation entre la variation de concentration ΔC_i et le nombre de mole $\Delta \xi_i$, la fonction

$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ devient :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = d_f \left[m_c \frac{\Delta C_c}{\Delta E} + m_a \frac{\Delta C_a}{\Delta E} + m_s \frac{\Delta C_s}{\Delta E} \right] \quad (\text{II-19})$$

D'après l'équation II-9, la fonction de transfert électrogravimétrique par unité de surface pour trois espèces (cation, anion et solvant) est :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \left[m_c \frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + m_a \frac{G_a}{j\omega d_f + K_a} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_f + K_s} \right] \quad (\text{II-20})$$

De façon plus générale, nous avons la fonction de transfert électrogravimétrique globale du film électroactif :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \sum_i m_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i} \quad (\text{II-21})$$

1.2.3.4 Fonctions de transfert partiel $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta V}(\omega)$ et $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta V}(\omega)$

Considérons les trois espèces l'anion, le cation et le solvant qui participe dans le processus de compensation de charge, mathématiquement il n'est pas possible de calculer séparément la contribution de chacun de ces espèces. Cependant, il est possible d'éliminer la contribution d'une espèce dans la fonction de transfert masse/potentiel (équation II-8). Dans le cas où la contribution de l'anion est extraite, la contribution du cation et du solvant est calculée selon l'équation suivant :

$$\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E} - \frac{m_a}{F} \frac{\Delta q}{\Delta E} \quad (\text{II-22})$$

En remplaçant $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ et $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ par leurs expressions respectives, la fonction de transfert électrogravimétrique du cation et du solvant est alors égale à :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \left[(m_a + m_c) \frac{G_c}{j\omega d_f + K_c} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_f + K_s} \right] \quad (\text{II-23})$$

Dans le deuxième cas où la contribution du cation est extraite, la contribution de l'anion et du solvant est calculée de manière analogue.

$$\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega) = \frac{\Delta m}{\Delta E} - \frac{m_c}{F} \frac{\Delta q}{\Delta E} \quad (\text{II-24})$$

D'où :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \left[(m_a + m_c) \frac{G_a}{j\omega d_f + K_a} + m_s \frac{G_s}{j\omega d_f + K_s} \right] \quad (\text{II-25})$$

Pour obtenir les fonctions de transfert partielles $\frac{\Delta m_{as}}{\Delta E}(\omega)$ et $\frac{\Delta m_{cs}}{\Delta E}(\omega)$, sans corrections de chute ohmique, nous allons multiplier les équations avec le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta I} - R_{el} / \frac{\Delta V}{\Delta I}$

1.2.3.5 Simulation de différentes fonctions de transfert

L'allure des diagrammes correspondant aux diverses fonctions de de transfert détaillées précédemment sera illustrée dans cette partie. Le cas simplifié d'une seule espèce ionique impliqué dans le processus de compensation de charge sera montré en premier. Le cas de plusieurs espèces sera abordé par la suite.

a. Cas d'une espèce chargée

La Figure II-7 représente les trois fonctions de transfert $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$, $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ et $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ typiques d'un film électroactif pour les échanges de cations et d'anions dans le cas d'une espèce chargée. La fonction de transfert d'impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ (Fig. II-7.a) présente une boucle à haute

fréquence correspond à la résistance de transfert de charge suivie d'une ligne droite à basse fréquence correspond à une capacité liée au transfert ionique. La fonction de transfert charge/potentiel $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ (Fig. II-7.b), montre une seule boucle liée au processus de compensation de charge, soit du cation, soit de l'anion. Il est à noter que cette boucle est toujours dans le même quadrant. Les deux premières fonctions de transfert électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega)$ et $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ ne permettent pas d'identifier chimiquement les espèces ioniques. La fonction de transfert électrogravimétrique $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ (Fig. II-7.c) est plus informative. En effet, l'emplacement de la boucle dépend de la charge de l'ion, cette boucle est dans le troisième pour un cation et dans le premier pour un anion. Théoriquement, l'explication provient de l'expression donnée par l'équation II-27 dont la limite aux basses fréquences est la suivante :

$$\lim \frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f m_i \frac{G_i}{K_i} \quad (\text{II-26})$$

D'après l'équation II-26 lorsqu'il s'agit d'un anion, la valeur numérique de G_a est négative. La limite est donc positive, la boucle est donc dans le premier quadrant. Inversement, pour un cation, cette limite est négative puisque G_c est positif.

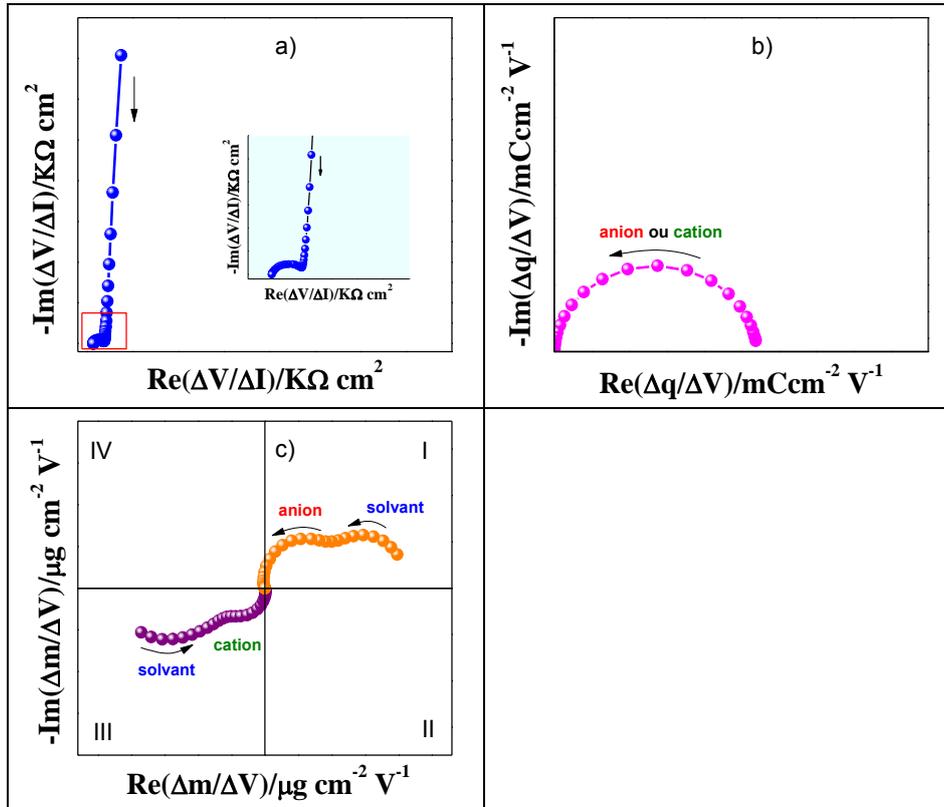


Figure II-7 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert impédance électrochimique a), charge/potentiel b) et masse/potentiel c). Les flèches désignent le sens croissant de la fréquence

b. Cas de participation de plusieurs espèces

La fonction de transfert électrogravimétrique peut tenir compte de trois espèces. La Figure II-8.d montre la participation de trois espèces : un anion, un solvant et un cation. Dans les deux cas présentés, la boucle intermédiaire à moyenne fréquence correspond au solvant libre qui est soit dans le même sens que l'anion, si elle est située dans le premier quadrant, soit dans le même sens que le cation si elle est située dans le troisième quadrant.

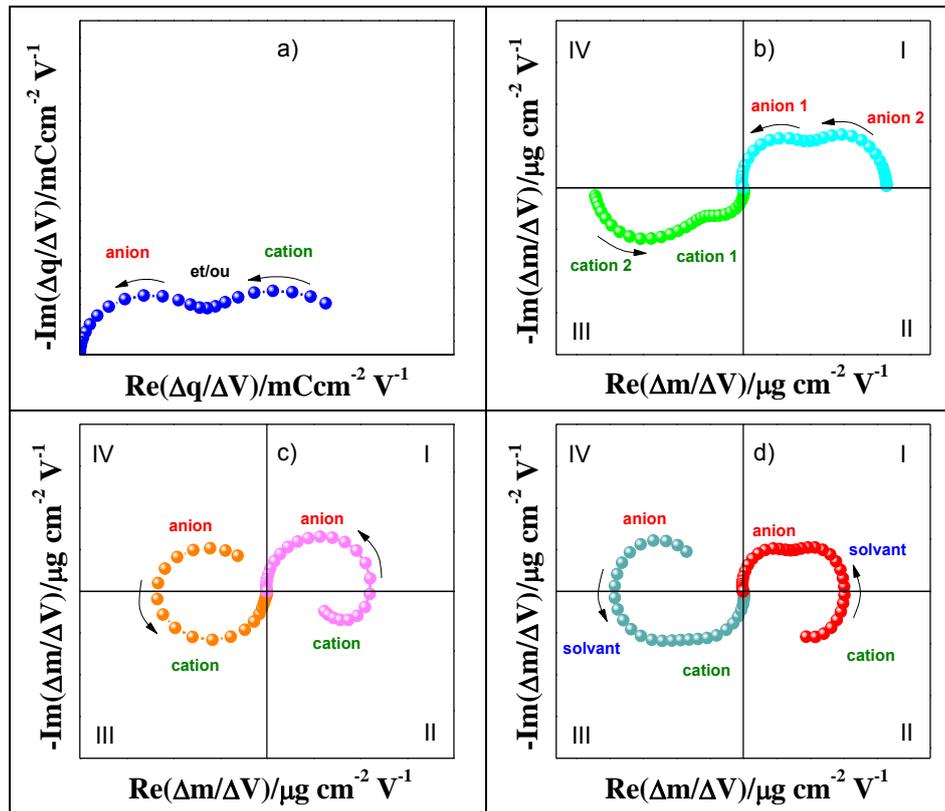


Figure II-8 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert charge/potentiel a) et masse/potentiel b), c) et d)

1.3 Technique d'analyse de surface

1.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse très attrayante permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements fonctionnels afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. La spectroscopie infrarouge met en jeu l'absorption du rayonnement électromagnétique dont le domaine des longueurs d'onde s'étend de 2,5 μm (4000 cm^{-1}) à 25 μm (400 cm^{-1}) qui correspondent aux fréquences spécifiques pour lesquelles les molécules tournent et vibrent. Ainsi cette technique permet de caractériser des liaisons et d'identifier leur environnement. L'analyse des spectres permet d'établir la structure de différents

groupements fonctionnels. Au cours de ce travail, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 66/S. Les nanofibres et nanotubes de carbone ont été analysés en présence de poudre KBr sec.

1.3.2 Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction de rayon X (DRX) est une méthode non destructrice permettant d'identifier la structure cristalline des matériaux. Elle fournit également des informations sur l'orientation des cristaux et la taille des cristallites. La diffraction du rayonnement X monochromatique (K_α), sur les différentes familles de plans réticulaires séparées par une distance d_{hkl} , obéit à la relation de Bragg (Figure II-9) :

$$2d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (\text{II-27})$$

Avec : n l'ordre de réflexion, d_{hkl} distance entre deux plans réticulaires, λ longueur d'onde et θ angle d'incidence.

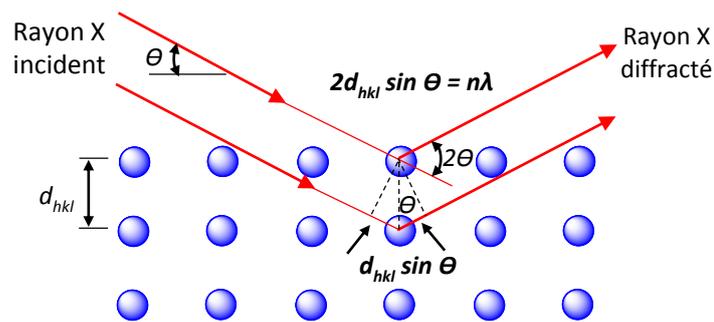


Figure II-9 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

Les analyses de DRX dans le cadre de ce travail ont été réalisées avec le diffractomètre X'Pert Pro MPD PANalytical équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha1} = 0,15406 \text{ nm}$) et d'un détecteur Pixel.

1.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique fondée sur les interactions électrons-matière, elle permet d'effectuer une analyse qualitative de la morphologie de surface des dépôts. Un fin faisceau d'électrons dont l'énergie peut varier de quelques centaines d'eV à 40 keV est focalisé à la surface de l'échantillon, qu'il balaye selon une trame de lignes parallèles. Sous l'impact de ce faisceau d'électrons, des diverses interactions électrons-matière résulte l'émission de différents signaux. Ces derniers sont collectés pour former une image de la surface de l'objet étudié, ou pour faire une analyse chimique de cette même surface.

Le microscope utilisé dans ce travail est un Ultra 55 Zeiss. Il est couplé à une sonde d'analyse EDS (Spectrométrie Dispersive en Energie) de type INCA 200 qui permet l'identification et le dosage des éléments présents au sein du dépôt à analyser.

2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Nous allons présenter dans cette partie les différents dispositifs de mesures électrochimiques utilisés dans ce travail. Toutes les expériences ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode.

2.1 Montage de mesures électrogravimétriques et voltampérométriques

La Figure II-10 illustre le montage expérimental de mesures électrogravimétriques. Il se compose de de trois parties :

- Une cellule électrochimique à trois électrodes dont la microbalance à quartz joue le rôle de l'électrode de travail
- Un fréquencemètre Yokogawa, TC110
- Un potentiostat SOTELEM-PG-STAT 100

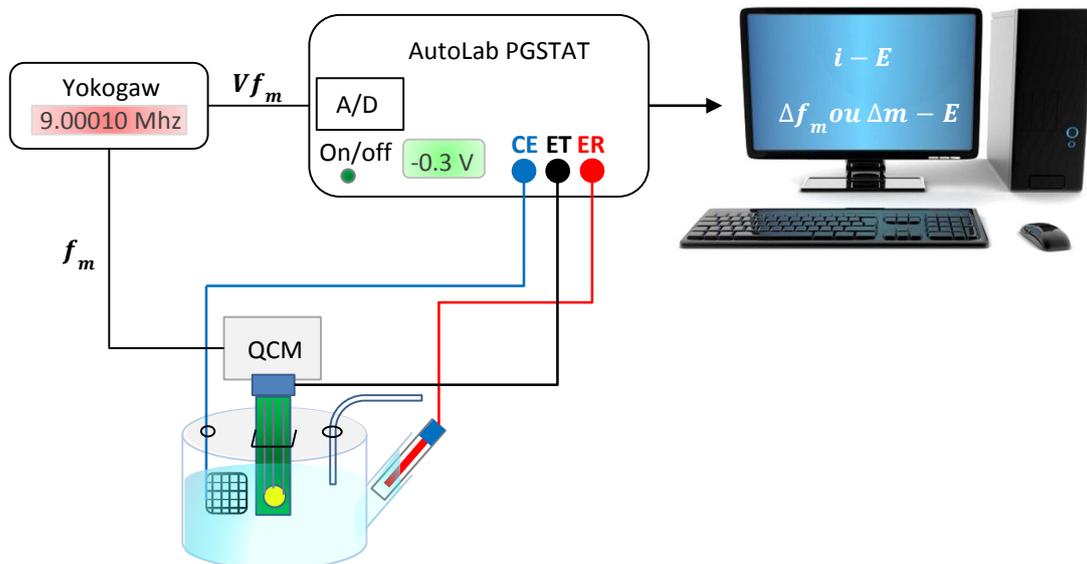


Figure II-10 : Dispositif expérimental pour les mesures électrogravimétriques

Le montage de la Figure II-10 est aussi valide pour les caractérisations simples par voltammétrie cyclique et pour les analyses par la voltammétrie à onde carrée, en débranchant le fréquencemètre et en remplaçant la microbalance à quartz par l'électrode à pâte de carbone. L'ensemble est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel GPES, version 4,9.

2.2 Montage de mesures d'impédances électrochimiques

Le montage de mesures d'impédances électrochimiques présenté sur la Figure II-11 est composé de :

- Un potentiostat SOTELEM-PG-STAT 100
- Une cellule électrochimique à trois électrodes
- Un générateur/analyseur de fonction de transfert (AFT) 1254

Les expériences sont pilotées par un ordinateur via le logiciel FRACOM développé au laboratoire

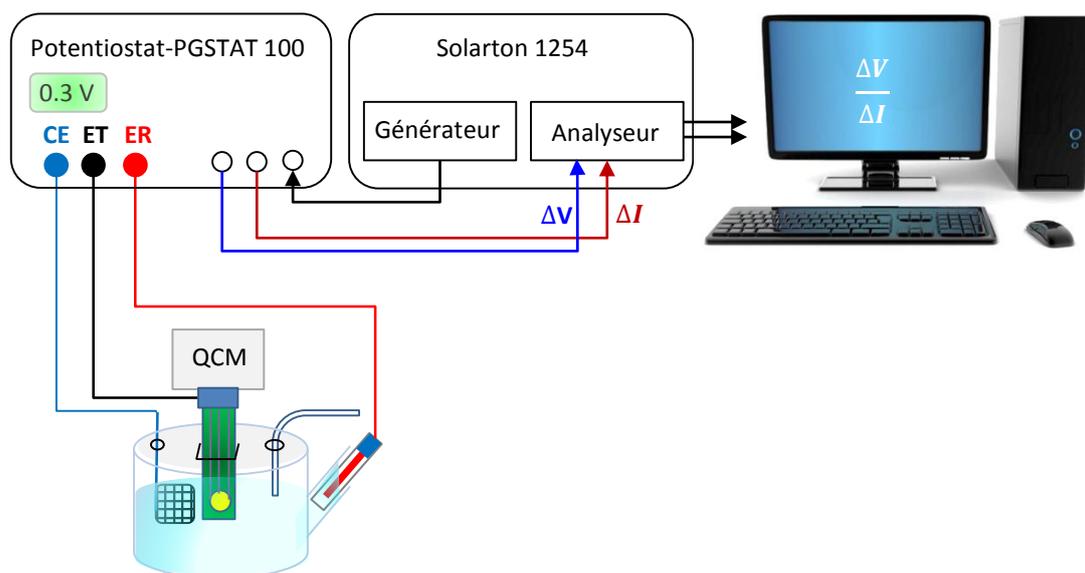


Figure II-11 : Dispositif expérimental de mesures d'impédances électrochimiques

2.3 Montage de mesures d'ac-électrogravimétrie

Le montage de la Figure II-12 représente le dispositif expérimental des mesures de l'ac-électrogravimétrie.

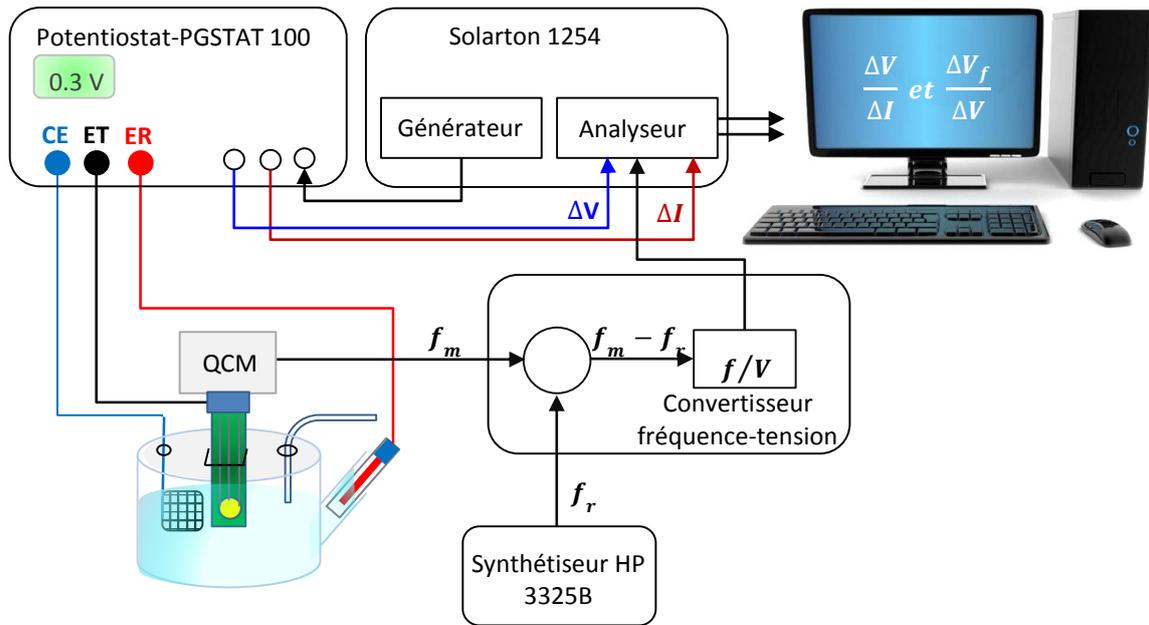


Figure II-12 : Dispositif expérimental de mesure d'ac-électrogravimétrie

Le montage est composé de plusieurs éléments dont :

- Une cellule électrochimique
- Un potentiostat SOTELEM-PG-STAT 100
- Un AFT-Solartron 1254 comprenant un générateur de tension et un analyseur de fonction de transfert
- Un synthétiseur de fréquence de référence HP 3325B
- Un convertisseur fréquence/tension développé au LISE

Le générateur Solartron 1254 délivre une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à une fréquence de modulation donnée. Ce signal est superposé au potentiel de polarisation délivré par le potentiostat. Le signal de la microbalance f_m est envoyé à un convertisseur fréquence-tension qui soustrait un signal de référence, f_r , qui est proche du signal de la microbalance.

Le signal $f_m - f_r$, est ensuite transformé en tension continue V_f : si f_m varie de Δf_m alors le convertisseur délivre une variation de tension ΔV_f . Ce résultat est enfin envoyé à l'analyseur Solartron 1254.

2.4 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée au cours de ce travail est constitué de trois électrodes comme est montré dans la Figure II-13.

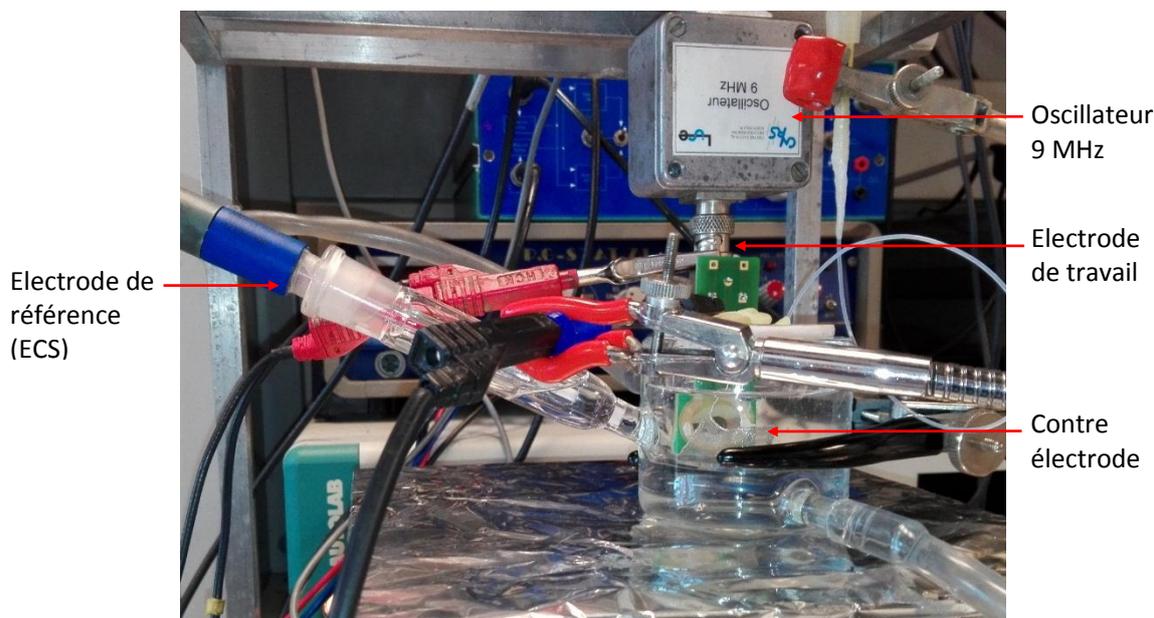


Figure II-13 : Cellule électrochimique à trois électrodes pour les mesures électrogravimétriques

2.4.1 Electrode de travail

Deux types d'électrodes de travail ont été utilisés au cours de ce travail l'électrode à pâte de carbone et l'électrode d'or de la microbalance à quartz.

2.4.1.1 Electrode à pâte de carbone

La préparation de cette électrode consiste à d'abord préparer la pâte de carbone en mélangeant soigneusement dans un mortier 1 g de poudre de graphite avec 300 μ L d'huile de paraffine jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Il est très important de mentionner que la bonne homogénéité de la pâte de carbone est un paramètre clé pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats. La pâte résultante est laissée au repos pendant quelques heures avant d'être utilisée. Une portion de la pâte de carbone est ensuite introduite dans la cavité d'un corps d'électrode en téflon de forme cylindrique de diamètre interne et externe respectivement de 3 et 6 mm comme le montre la Figure II-14. La surface de l'électrode est ensuite polie sur un papier propre jusqu'à l'obtention d'une surface lisse et homogène. Le contact électrique est établi au moyen d'un fil en acier inoxydable.

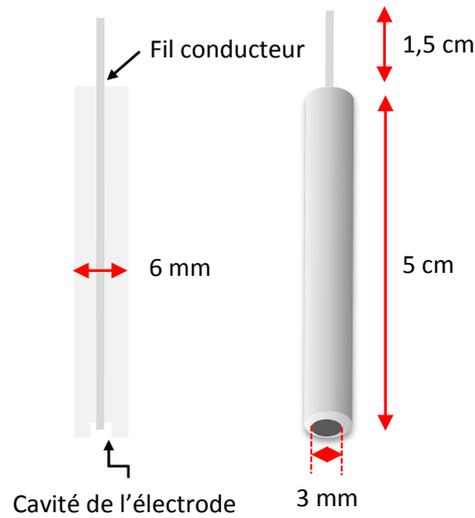


Figure II-14 : Schéma d'une électrode à pâte de carbone

2.4.1.2 Electrode d'or de la microbalance à quartz

La microbalance à cristal de quartz est constituée d'une lame de quartz sous forme d'un disque cylindrique d'un diamètre de l'ordre de 14 mm et d'épaisseur de quelques mm, recouverte sur les deux faces d'un dépôt d'or très fin d'une épaisseur de 100 à 200 nm (Figure II-15). L'or n'adhérant que peu sur le quartz, il est nécessaire de déposer une sous-couche de chrome sur le quartz. La fréquence de référence du quartz de nos électrodes est de 9 MHz.

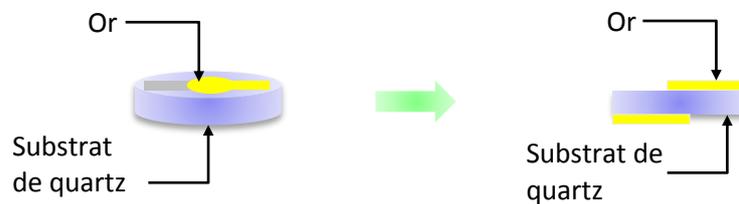


Figure II-15 : Disque de quartz avec une vue de face et en coupe portant les deux électrodes d'or

L'électrode de travail de la microbalance est montée sur un circuit imprimé (Figure II-16). Le quartz est maintenu sur le support par une colle en silicone qui doit être étanche car la face inférieure du quartz ne doit pas être en contact avec la solution. Un connecteur BNC est utilisé pour assurer la liaison électrique entre l'électrode de travail et l'oscillateur.

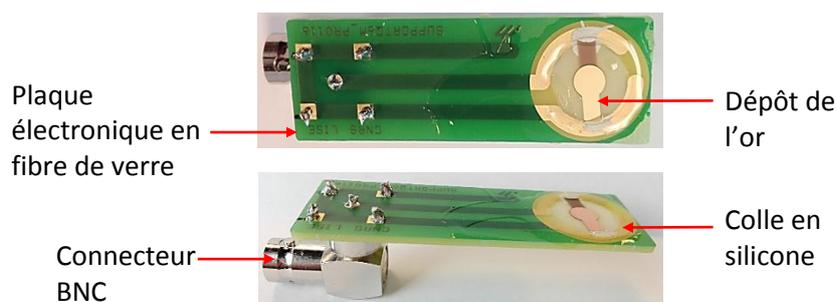


Figure II-16 : Images de l'électrode de travail de la microbalance montée sur son support

Avant de procéder au montage des électrodes de quartz sur le support, ces deux derniers doivent être bien nettoyés. La surface d'or est traitée par un mélange Piranha, composé de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%) et de 1/3 d'eau oxygénée [9]. La surface d'or est laissée en contact avec cette solution pendant 3 minutes, puis elle est rincée à l'eau bi-distillée et séchée sous un flux d'azote. Le support de quartz est nettoyé à l'acétone.

2.4.2 Electrode de référence

Deux types d'électrodes de référence ont été utilisés : une électrode au calomel saturée en KCl pour les expériences en milieu aqueux et une électrode de type Ag/Ag^+ pour l'électropolymérisation du pyrrole sur l'électrode d'or dans l'acétonitrile ou le liquide ionique. Elle est construite en plongeant un fil d'argent dans une petite allonge en verre contenant l'acétonitrile ou le liquide ionique saturé en nitrate d'argent (AgNO_3). Cette électrode est ensuite introduite dans une deuxième allonge contenant l'acétonitrile et l'ion dopant ou le liquide ionique permettant la protection de la solution de polymérisation de toute contamination en AgNO_3 . La Figure II-17 a) montre une photo d'une électrode de référence utilisée pour l'électrodéposition du pyrrole dans le $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$. L'électrode au calomel saturée (ECS) ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé) est de marque Radiometer Analytical Réf. 421 Figure II-17 b).

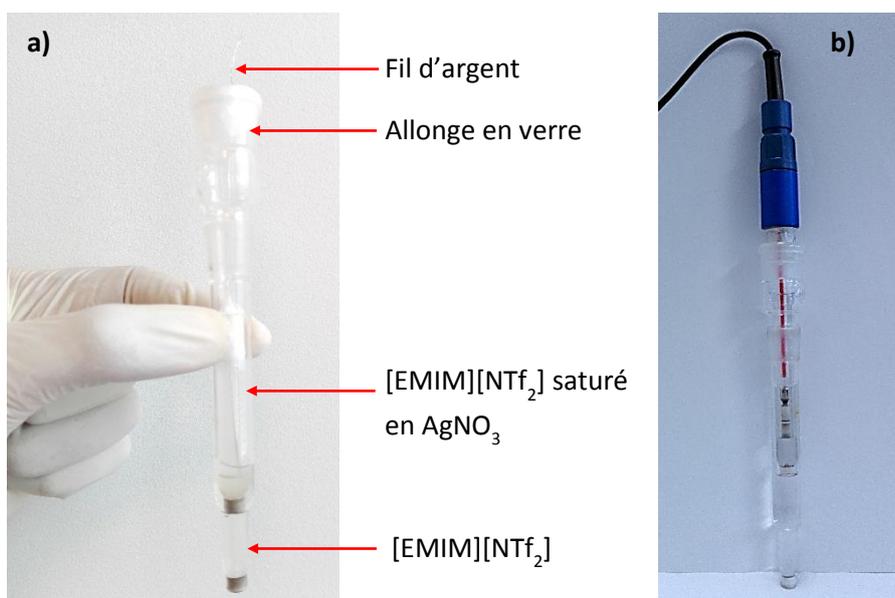


Figure II-17 : Images de a) électrode de référence de première espèce b) électrode au calomel saturé (ECS)

2.4.3 Contre électrode

La contre électrode est matérialisé par une grille de platine de 4 cm² de surface et 12 cm de longueur. Avant chaque expérience la grille de platine est nettoyée à l'alcool, puis passée à la flamme pour éliminer les éventuels contaminants organiques.

3 METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

3.1 Produits et réactifs

Les réactifs et les produits utilisés au cours de ce travail sont d'une grande pureté et haute qualité analytique.

- Produits utilisées pour la préparation et la modification des électrodes

La poudre de graphite avec une taille moyenne de particule inférieure à 20 µm, les nanofibres de carbone (NFC) de 100 nm de diamètre et de 20 à 200 µm de longueur, les nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNTs) de 6 à 13 nm de diamètre et de 2,5 à 20 µm de longueur, l'huile de paraffine ont été obtenu auprès de Sigma Aldrich. Le pyrrole (99%) a été obtenu auprès de Acros Organics est distillé avant l'utilisation.

- Acides utilisés pour la purification et la fonctionnalisation de nanofibres et nanotubes de carbone

L'acide sulfurique H₂SO₄ (98%) a été acheté auprès de Fluka, et l'acide nitrique HNO₃ (68%) auprès d'AnalaR NORMAPUR.

- Produits et réactifs utilisés pour la synthèse de liquides ioniques

Le bromoéthane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$), le bromopropane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br}$), le 1-méthylimidazole ($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$), le N-méthylpyrrolidine ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$), l'acétate d'éthyle ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), et le bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium (LiNTf_2) ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich.

- Produits utilisés pour la préparation d'électrolytes support

Le tampon acétate a été préparé en mélangeant des quantités appropriées de l'acétate de sodium CH_3COONa (anhydre, Acros Organics) et de l'acide acétique CH_3COOH . Les sels de ferricyanure et ferrocyanure de potassium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ACS reagent, $\geq 99\%$), le perchlorate de lithium LiClO_4 (Purum pa 98%), l'acétonitrile (anhydre, 99,8%) ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich.

- Sels de cations métalliques

Le nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (ACS reagent, $\geq 99\%$), le nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Purum pa 98%) et le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (reagent grade, $\geq 98\%$) ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich.

Toutes les solutions aqueuses ont été fraîchement préparées avec de l'eau bi-distillée.

3.2 Fonctionnalisation de nanofibres et nanotubes de carbone

Comme il a été signalé dans la partie bibliographique le dépôt chimique en phase vapeur de NFC ou NTC nécessite l'utilisation de catalyseurs métalliques, il est donc nécessaire de les purifier avant toute utilisation. Le traitement à l'acide est une méthode très efficace pour la purification des NTC et plus récemment des NFC. C'est aussi un traitement efficace pour fonctionnaliser la surface des nanoparticules de carbones par la création de nouveaux groupements fonctionnels tels que les groupes carboxyle ($-\text{COOH}$), carbonyle ($-\text{CO}$) et hydroxyle ($-\text{COH}$) [10]–[12].

Dans ce but, 1 g de NFC est d'abord dispersé par ultrasons dans une solution constituée d'un mélange d'acide nitrique et sulfurique concentré d'un rapport volumique 3:1. Le mélange obtenu est ensuite porté à reflux pendant 6 heures à une température de 80 °C et sous agitation magnétique Figure II-18. Le mélange final est filtré à l'aide d'une membrane (polycarbonate Millipore, 0,22 μm de diamètre) puis rincé à l'eau bi-distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Enfin les NFC obtenus sont séchés à l'étuve pendant 8 heures à une température de 60 °C.

Les nanotubes de carbone multifeuillets ont été traités de la même manière que les NFC avec quelques changements mineurs. En effet, 250 mg de NTC ont été d'abord dispersés dans un mélange d'acide nitrique et sulfurique concentré d'un rapport volumique 3:1, ensuite portés à reflux pendant 2 heures à une température de 100 °C et sous agitation magnétique. Enfin les NTC

obtenus sont filtrés et rincés plusieurs fois à l'eau bi-distillée et séchés à l'étuve pendant 8 heures à une température de 60 °C.

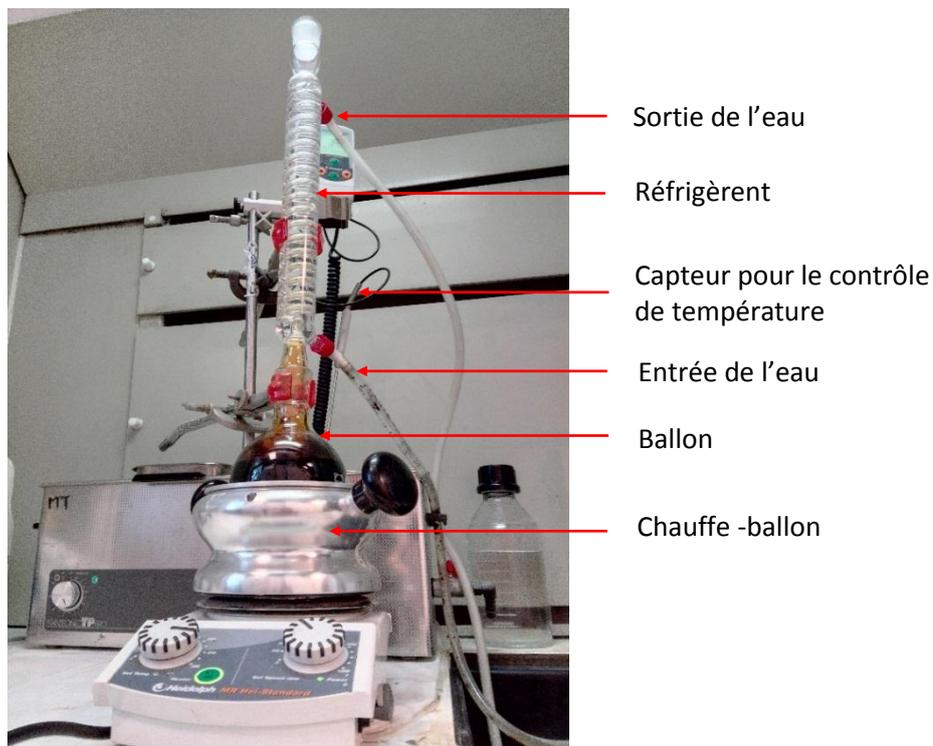


Figure II-18 : Montage du chauffage à reflux des nanofibres et nanotubes de carbone

3.3 Synthèse de [EMIM][NTf₂] et [C₃Pyr][NTf₂]

Le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide [EMIM][NTf₂] utilisé au cours de ce travail a été synthétisé au laboratoire LISE. La synthèse a été faite en deux étapes selon la réaction suivante Figure II-19 :

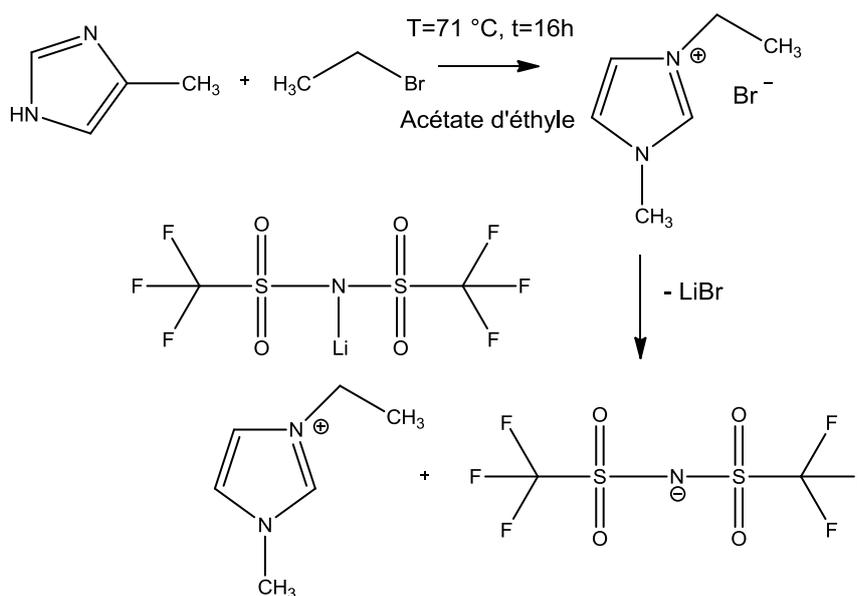


Figure II-19 : Différents étapes de la synthèse du liquide ionique [EMIM][NTf₂]

La première étape de la synthèse consiste à faire réagir le bromoéthane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$) et le 1-méthylimidazole ($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$) dans l'acétate d'éthyle ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) à une température de 71°C pendant 16 heures et sous agitation mécanique. Le solide de couleur blanche produit par cette réaction est le bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIMBr). La deuxième étape de la synthèse consiste en une réaction d'échange ionique entre le EMIMBr et le bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium (LiNTf_2) pour former le $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$, cette réaction est réalisée dans l'eau et sous agitation magnétique pendant une heure. Le $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ formé est ensuite purifié à l'aide du dichlorométhane (CH_2Cl_2) et de l'eau bi-distillée dans une ampoule à décanter en se basant sur sa solubilité dans les deux milieux. En effet, le $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ est soluble dans le CH_2Cl_2 alors que l'excès de LiNTf_2 et le LiBr résultant de l'échange ionique sont solubles dans l'eau. Après trois lavages à l'eau bi-distillée en récupérant à chaque fois la phase organique, l'étape suivante consiste à éliminer le CH_2Cl_2 du liquide ionique. Ceci est réalisé à l'aide d'un évaporateur rotatif à 60°C pendant une demi-heure. Afin d'éliminer d'éventuels résidus d'eau dans le $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$, ce dernier est solidifié dans l'azote liquide puis lyophiliser sous une température de -80°C et une pression d'environ de 200 mTorr pendant 10 heures.

Le 1-méthyl-1-propylpipéridinium bis (trifluorométhylsulfonyl) $[\text{C}_3\text{Pyr}][\text{NTf}_2]$ a été synthétisé en faisant réagir le N-méthylpyrrolidine et le bromopropane dans les mêmes conditions de synthèse de $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ selon la réaction de la Figure II-20.

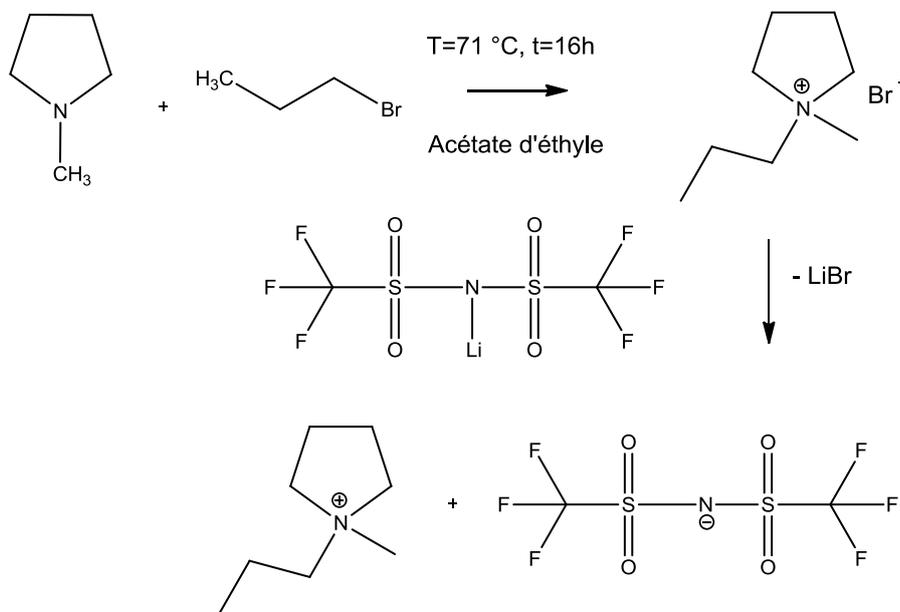


Figure II-20 : Différents étapes de la synthèse du liquide ionique $[\text{C}_3\text{Pyr}][\text{NTf}_2]$

4 PARAMETRES DE PERFORMANCE D'UN CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE

Un capteur électrochimique doit répondre à certains nombre de critères que nous avons présentés comme suivant :

a. Etalonnage

L'étalonnage du capteur comprend l'ensemble des opérations qui permettent d'explicitier, sous forme graphique ou algébrique, la relation entre les valeurs du mesurande (m) et celles de la grandeur électrique (s) de sortie et ceci, compte tenu de tous les paramètres additionnels susceptibles de modifier la réponse du capteur [13].

b. Sensibilité

La sensibilité (S) est une spécification déterminante dans le choix d'un capteur. Par définition, S est le rapport de la variation du signal de sortie (Δs) et celle du mesurande (Δm) (pente de la portion linéaire de la courbe d'étalonnage) et s'écrit :

$$S = \Delta s / \Delta m \quad (\text{II-28})$$

c. Temps de réponse

Le temps de réponse d'un capteur est défini comme étant le temps nécessaire pour générer un signal de sortie mesurable stable en présence de l'analyte. Il dépend de plusieurs paramètres tels que la température de fonctionnement du capteur et la cinétique de réponse à l'analyte. Le temps de réponse d'un capteur pourrait être de quelques secondes à quelques jours aussi. Un bon capteur est supposé avoir un temps de réponse minimum [14].

d. Linéarité

Un capteur électrochimique est dit linéaire dans une plage déterminée du mesurande si le signal électrique (s) est proportionnel à la variation du mesurande (m). Pour un capteur non linéaire, il est nécessaire d'inclure dans sa chaîne de mesure des corrections afin que le signal soit proportionnel aux variations du mesurande.

L'équation de la droite est déterminée à partir des points expérimentaux de la variation du mesurande (m_i) en fonction de l'intensité du signal (s_i) mesuré à chaque point. Elle est dite meilleure droite lorsque la somme des carrés des écarts (δ_i), des divers points expérimentaux à cette droite est minimale. L'équation de la droite peut donc s'écrire comme suit :

$$s = am + b \quad (\text{II-29})$$

Où les paramètres a et b ne dépendent pas du mesurande m .

e. Limite de détection et de quantification

La limite de détection (LOD) d'un capteur est la plus petite quantité de l'analyte qui produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un blanc dans les mêmes conditions.

La limite de détection (LOD) peut être estimée selon la formule suivante :

$$LOD = 3 \times \sigma_B / b \quad (\text{II-30})$$

Où : σ_B est l'écart-type sur les n mesures de blanc, selon les recommandations de l'IUPAC elle est déterminée à partir de dix mesures. b est la pente de la droite de régression.

La limite de quantification (LOQ) est la limite inférieure réelle de la gamme linéaire lors de la réalisation de mesures quantitatives. Elle est calculée comme un multiple arbitraire de la limite de détection (LOD). Les choix les plus fréquents sont ceux dans lesquels le multiplicateur de σ_B est choisi égal à 5, 6 ou 10 [15].

f. Répétabilité, reproductibilité et stabilité

La répétabilité est définie comme la mesure de l'écart des résultats d'essai par rapport à la valeur moyenne. Il est souhaitable qu'un capteur ait une bonne répétabilité. Si un certain nombre de capteurs sont fabriqués avec le même principe pour la détection d'un analyte particulier, la similitude de leurs réponses en présence de l'analyte correspond à la reproductibilité. Différentes sondes de détection d'un même capteur doivent conduire à une reproductibilité raisonnablement bonne [14].

La stabilité est utilisée pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. En effet, le vieillissement du capteur particulièrement sa couche sensible limite son utilisation à long terme. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible.

g. Sélectivité

La sélectivité est définie comme étant la capacité d'un capteur à répondre en présence d'autres espèces interférentes. Elle est l'un des paramètres les plus importants car le capteur est souvent utilisé pour détecter l'analyte dans un milieu contenant d'autres espèces interférentes. Généralement, deux méthodes sont recommandées pour la détermination de la sélectivité d'un capteur. La première méthode consiste à ajouter dans le milieu de mesures les espèces interférentes à une concentration donnée et en présence de l'analyte. La deuxième méthode consiste à étudier

l'effet de chaque espèce interférente dans une gamme de concentration supérieure ou égale à celle de l'analyte.

h. Taux de recouvrement

Le taux de recouvrement est un paramètre largement rapporté lors de la description des performances analytiques des capteurs électrochimiques. Le taux de recouvrement est la proportion de la quantité d'analyte présente ou ajoutée à la partie analytique de l'échantillon d'essai, qui est extraite et présentée pour la mesure. Dans le cas le plus simple, le pourcentage de taux de recouvrement % R, est calculé comme suit :

$$\%R = (C_F - C_U)/C_A \times 100 \quad (\text{II-31})$$

C_F est la concentration d'analyte dans l'échantillon fortifié, C_U est la concentration d'analyte dans l'échantillon non fortifié et C_A est la concentration d'analyte (connue, non déterminée par la méthode) ajoutée dans l'échantillon non fortifié [15].

Références bibliographiques

- [1] F. BEDIQUI, « Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale », *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 3, n° P2126, p. P2126-1, 1999.
- [2] L. Oularbi, M. Turmine, et M. El Rhazi, « Electrochemical determination of traces lead ions using a new nanocomposite of polypyrrole/carbon nanofibers », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, n° 11, p. 3289-3300, nov. 2017.
- [3] J. Wang, *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2006.
- [4] C. Brett et A. M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. 1993.
- [5] S. Audisio et G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [6] G. Z. Sauerbrey, « Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance », *Z Phys*, vol. 155, p. 206-212, 1959.
- [7] A. R. Hillman, S. J. Daisley, et S. Bruckenstein, « Solvent effects on the electrochemical p-doping of PEDOT », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 19, p. 2379-2388, 2007.
- [8] C. Gabrielli, J. J. García-Jareño, M. Keddad, H. Perrot, et F. Vicente, « Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, n° 12, p. 3182-3191, mars 2002.
- [9] S. Hleli, C. Martelet, A. Abdelghani, N. Burais, et N. Jaffrezic-Renault, « Atrazine analysis using an impedimetric immunosensor based on mixed biotinylated self-assembled monolayer », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 113, n° 2, p. 711-717, févr. 2006.
- [10] Y. Li *et al.*, « Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments », *Nanotechnology*, vol. 15, n° 11, p. 1645, 2004.
- [11] V. Hacker *et al.*, « Carbon nanofiber-based active layers for fuel cell cathodes – preparation and characterization », *Electrochem. Commun.*, vol. 7, n° 4, p. 377-382, avr. 2005.
- [12] T. W. Ebbesen, « Wetting, filling and decorating carbon nanotubes », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, n° 6, p. 951-955, juin 1996.
- [13] G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle - 7ème édition*. Dunod, 2010.
- [14] B. D. Gupta, S. K. Srivastava, et R. Verma, *Fiber Optic Sensors Based on Plasmonics*. World Scientific, 2015.
- [15] E. Desimoni et B. Brunetti, « Presenting Analytical Performances of Electrochemical Sensors. Some Suggestions », *Electroanalysis*, vol. 25, n° 7, p. 1645-1651, juill. 2013.

CHAPITRE III

ETUDE D'UNE ELECTRODE A PATE DE CARBONE MODIFIEE PAR DE NOUVEAUX NANOCOMPOSITES

III.1 ELECTRODE A PATE DE CRABONE MODIFIEE PAR DU POLYPYRROLE ET LES NANOFIBRES DE CARBONE

Introduction

Les nanocomposites à base de nanomatériaux de carbone (NMC), dont les nanotubes de carbone (NTC), le graphène (GR) et les nanofibres de carbone (NFC) combinés avec les polymères conducteurs (PCs) tels que le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANi), le polythiophène (PTh) et le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ont ouvert de nouveaux champs d'applications dans le domaine des nanosciences et de la nanotechnologie [1]. L'utilisation de nanocomposites pour développer de nouveaux capteurs électrochimiques a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés uniques telles que leur excellente conductivité, leur large surface active et leur bonne stabilité [2]. Le contrôle environnemental est l'un des domaines dans lequel les capteurs électrochimiques à base de nanocomposites ont été largement appliqués pour analyser une variété de polluants tels que les métaux lourds (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}), les pesticides ainsi que d'autres molécules organiques [3], [4]. L'analyse des traces de métaux lourds dans l'eau est d'une grande importance en raison des effets néfastes de ces éléments pour l'environnement et la santé humaine. Les cations plomb (Pb^{2+}) sont considérés l'un des cations métalliques les plus toxiques même à faible concentration [5], [6]. Des efforts considérables ont été déployés pour développer des méthodes innovantes, simples et hautement sensibles pour l'analyse du Pb^{2+} [7], [8]. Les techniques électrochimiques telles que la voltammétrie à onde carrée (SWV) et la voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV) couplées aux électrodes modifiées s'avèrent une alternative prometteuse aux techniques classiques d'analyse en raison de leur simple utilisation, leur faible coût, leur haute sensibilité et leur bonne sélectivité [9]. A ce jour, de nombreux nanocomposites tels que le nafion/graphène, la l-cystéine/nanotubes de carbone multifeuillets (CySH/MWCNT), le polypyrrole/nanosphères de carbone (PPy/CNSs), oxyde de graphène/polypyrrole (PPy/rGO), la cystéine/graphène (CySH/Gr), nanotubes de carbone monofeuillets la l-cystéine et les nanoparticules de l'or CySH-AuNP/SWCNT ont été utilisés pour modifier différentes types d'électrodes de travail pour la détection d'ions de métaux lourds en utilisant les méthodes électrochimiques à redissolution anodiques [10]–[16]. En raison de leurs propriétés catalytiques, leur conductivité élevée et leur grande surface spécifique, les nanofibres de carbone (NFC) ont trouvé une variété d'applications dans le domaine des nanosciences et industrielles. Cependant, peu de travaux ont rapporté leur application dans le développement de capteurs électrochimiques. L'incorporation des espèces ayant des propriétés particulières sur les nanofibres de carbone augmente encore les possibilités de leur application en tant que capteurs électrochimiques. L'un des principaux défis de l'utilisation des nanofibres ou les nanotubes de carbone dans le

développement de capteurs électrochimiques est leur dispersion et leur fixation à la surface des électrodes, car ces matériaux sous leur forme native sont insolubles dans de nombreux solvants et apparaissent sous forme d'agrégats. Par conséquent, l'utilisation de nanofibres de carbone nécessite leur fonctionnalisation ou dispersion préalable pour former des suspensions stables et faciles à manipuler. Au cours de cette partie nous exposons une approche très simple pour fonctionnaliser les nanofibres de carbone avec des groupes carboxyle et ensuite nous allons les déposer sur la surface de l'électrode à pâte de carbone avec un film mince de polypyrrole afin de former un nanocomposite PPy/NFC. Le choix de l'électrode à pâte de carbone réside de ces propriétés intéressantes telles qu'un faible courant résiduel, un faible coût, une préparation simple et un renouvellement facile de la surface [17]. Les propriétés structurales et électrochimiques des nanofibres de carbone fonctionnalisés et du nanocomposite PPy/NFC seront étudiées par plusieurs techniques telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction de rayon X (DRX), la microscopie électronique à balayage, la voltammétrie cyclique (CV) et les impédances électrochimiques (SIE). Les performances analytiques pour la détermination des ions de Pb^{2+} seront évaluées en utilisant la voltammétrie à onde carrée. Les paramètres expérimentaux qui peuvent affecter l'analyse Pb^{2+} seront également étudiés et optimisés. Enfin, l'application de l'électrode modifiée pour l'analyse du Pb^{2+} dans des échantillons réels sera envisagée.

1 PARTIE EXPERIMENTALE

1.1 Préparation des électrodes

La modification de l'EPC nue par le nanocomposite PPy/NFC a été réalisée en deux étapes. La première étape consiste à d'abord modifier l'EPC par les NFC. Pour cela une solution aqueuse de NFC fonctionnalisés de concentration 2 mg mL^{-1} a été préparée à l'aide des ultrasons. Un volume de $10 \mu\text{L}$ de la suspension résultante est déposé sur la surface de l'EPC nue. L'électrode modifiée est ensuite portée à la lumière d'une lampe pendant 5 à 10 minutes pour séchage. La deuxième étape consiste à électrodéposer un film mince de polypyrrole sur les nanofibres de carbone en mode galvanostatique. Pour cela une densité de courant de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ a été appliquée à l'électrode de travail à partir d'une solution aqueuse contenant une concentration totale en monomère pyrrole de $0,1 \text{ M}$ et $0,5 \text{ M}$ de perchlorate de lithium (LiClO_4) comme anion dopant. La Figure III-1 résume l'ensemble des étapes de la modification de la synthèse du nanocomposite PPy/NFC sur l'EPC. Une fois que les films sont formés, l'électrode est lavée à l'eau bi-distillée puis séchée sous un faible courant d'azote gazeux. Cette électrode est désignée dans la suite du travail PPy/NFC/EPC. Pour comparaison, deux électrodes à pâte de carbone modifiées par les nanofibres de carbone et le polypyrrole nommées respectivement NFC/EPC et PPy/EPC ont été préparées de la même manière que l'électrode PPy/NFC/EPC.

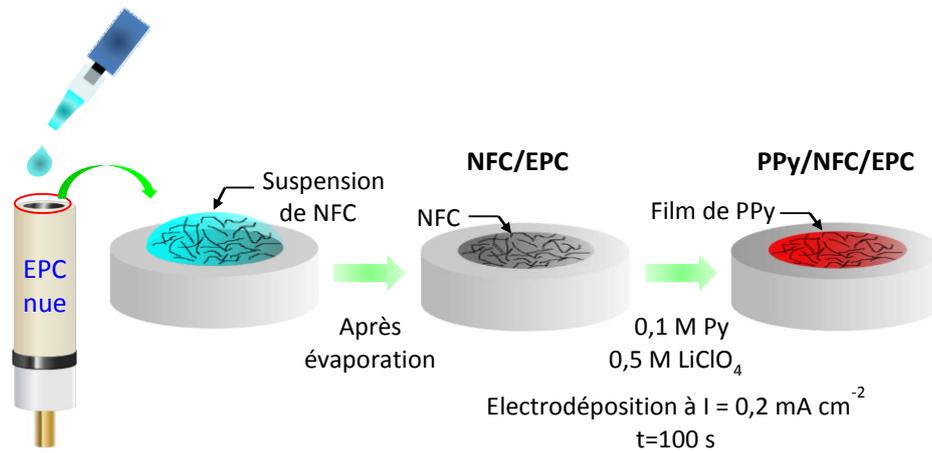


Figure III- 1: Modification de l'EPC par les NFC et le polypyrrole

1.2 Procédure et mesures électrochimiques

▪ Voltammétrie cyclique (VC)

Les caractérisations par la voltammétrie cyclique ont été d'abord réalisées dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium (LiClO_4) de 0,25 M à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} dans un intervalle de potentiel allant de 0,3 à -0,8 V/ECS. Ensuite, dans une solution aqueuse de ferri-ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ de concentration 10 mM contenant 0,5 M de chlorure de potassium (KCl) à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} à un intervalle de potentiel allant de 0,6 à -0,4 V/ECS.

▪ Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées dans une solution aqueuse de ferri-ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ de 10 mM contenant 0,5 M de KCl à une gamme de fréquence allant de 63 KHz à 10 mHz avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV.

▪ Voltammétrie à onde carré (SWV)

L'analyse de cations métalliques a été réalisée par la voltammétrie à onde carrée (SWV) dans une solution aqueuse de tampon acétate de 0,1 M à $\text{pH} = 4,5$ en deux étapes successives. Tout d'abord l'étape de la préconcentration où un potentiel optimal est appliqué à l'électrode de travail pendant une durée de temps déterminée afin de réduire les cations métalliques cible présents dans la solution. L'agitation magnétique continue est nécessaire durant cette étape afin d'assurer une bonne diffusion des cations métalliques vers la surface de l'électrode. Ensuite, après une période de stabilisation d'environ de 10 s, l'étape de la redissolution anodique est effectuée en appliquant simultanément une fréquence de 50 Hz, un pas de potentiel de 5 mV, une amplitude de 50 mV et un balayage de potentiel allant de -0,9 à -0,3 V/ECS.

La surface de l'électrode est nettoyée après chaque essai de détection en appliquant un potentiel de +0,3 V/ECS à l'électrode de travail pendant 30 s sous agitation magnétique, suivi d'un balayage de potentiel allant de -0,9 à -0.3 V/ECS. Toutes les expériences ont été réalisées à une température constante de 25,0 °C et sous une atmosphère d'azote.

2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.1 Caractérisation des nanofibres de carbone fonctionnalisés (NFC)

2.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge IR

Les NFC ont été caractérisés avant et après le traitement acide par la spectroscopie IR afin d'identifier de nouveaux groupes fonctionnels produits sur leurs surfaces. Les spectres IR obtenus sont présentés sur la Figure III-2.

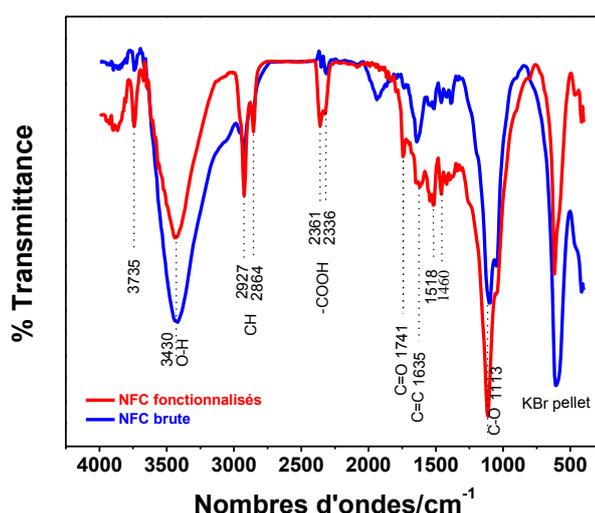


Figure III-2 : Courbes FTIR de NFC-bruts et NFC-traités

On observe que les NFC traités présentent de nouvelles bandes par rapport aux NFC non traités, indiquant que de nouveaux groupes fonctionnels ont été incorporés à la surface. La bande apparaissant à 3430 cm^{-1} confirme la présence de groupes hydroxyle (—OH), tandis que les bandes d'adsorption apparaissant à 2864 et 2927 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques de méthylène. Les bandes situées à 2336 et 2361 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons d'élongation du —OH liées aux groupes carboxyliques (—COOH) [18]. La formation de groupes —COOH sur la surface de NFC traités peut être confirmée par l'apparition d'une nouvelle bande à 1741 cm^{-1} , en plus de la bande à 1113 cm^{-1} qui sont respectivement attribués aux vibrations d'élongation de groupes carbonyle C=O et —CO présentés dans les groupes —COOH [19], [20]. La bande d'adsorption à 1635 cm^{-1} est attribuée à l'élongation conjuguée de la liaison C=C lié à la structure de NFC. Ces résultats montrent clairement que les groupes —COOH

ont été successivement créés sur la surface de NFC traités et sont en bonne accord avec ceux rapportés dans la littérature [21].

2.1.2 Caractérisation par MEB-EDX

Une analyse MEB-EDX a été réalisée sur les NFC avant et après le traitement acide, afin de vérifier leurs structure et compositions chimiques. Les résultats obtenus sont exposés dans la Figure III-3.

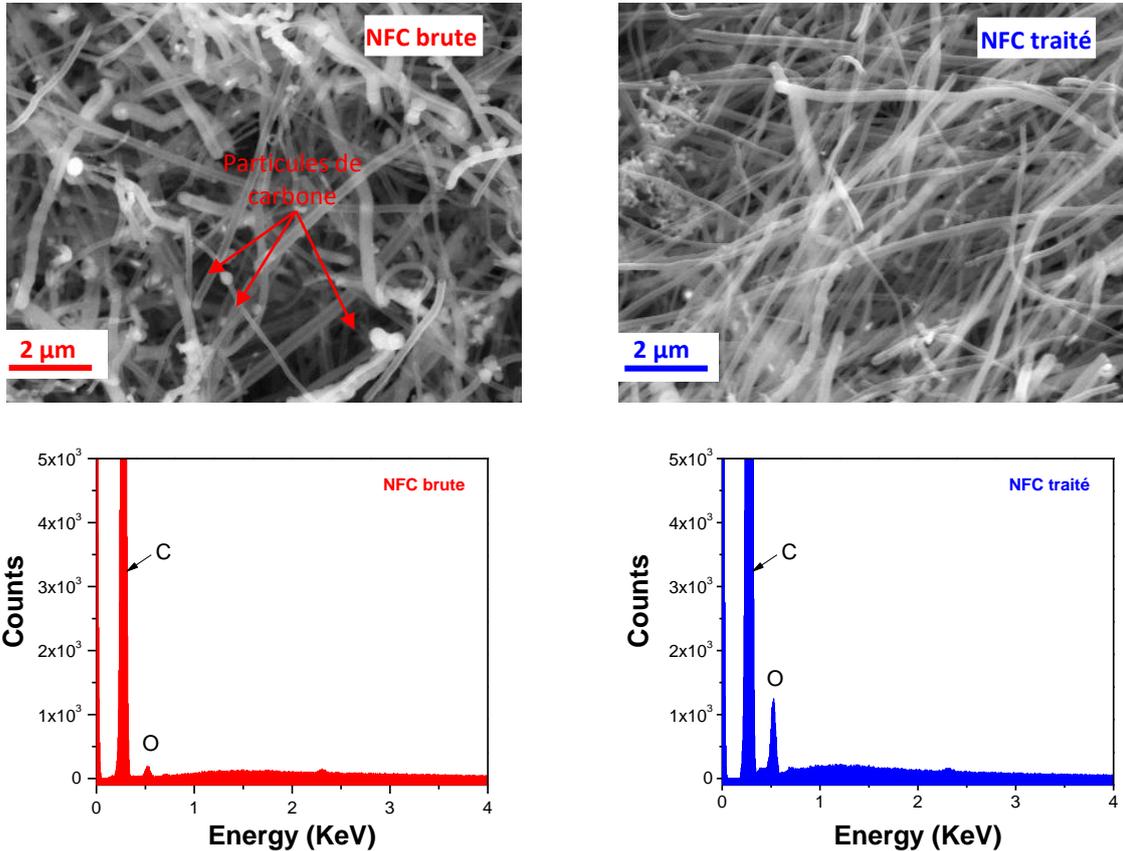


Figure III-3 : Spectres EDX d'analyse élémentaire de NFC brute et traité

On remarque que les NFC brute contiennent des impuretés de carbone de taille nanométrique qui proviennent essentiellement du processus de fabrication. Ces impuretés sont éliminées après le traitement acide. Les spectres EDX révèlent la présence de deux éléments le carbone majoritairement et l'oxygène avec de quantités différentes. Dans le cas de NFC traité le pic intense de l'oxygène est attribué à l'oxygène de fonctions carboxyliques sur la surface de NFC. Ces résultats sont en accord avec ceux de la spectroscopie IR.

2.1.3 Caractérisation par DRX

L'analyse par DRX a également été réalisée pour contrôler la structure cristalline de NFC avant et après le traitement acide, les spectres de DRX obtenus sont présentés dans la Figure III-4.

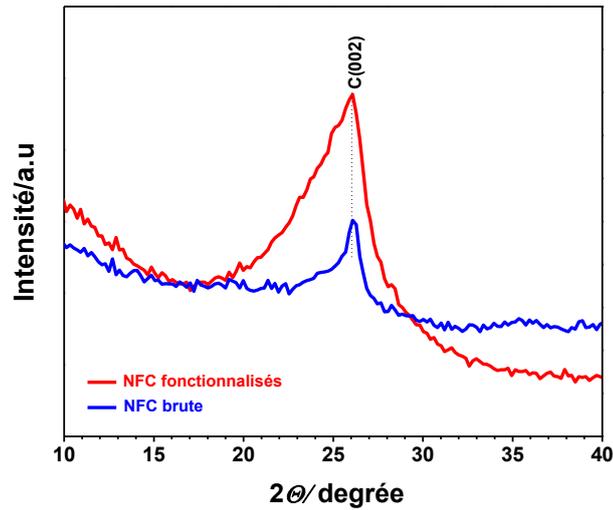


Figure III-4 : Courbes DRX de NFC-bruts et NFC-traités

On remarque que les NFC montrent presque un même pic de diffraction de premier ordre situé à $2\theta = 26^\circ$ qui est attribué à la structure hexagonale de NFC avec des indices Miller de (002) et un espacement expérimental d de $3,37 \text{ \AA}$ selon l'équation de Bragg [22]. La différence d'intensité de pics pourrait être attribuée aux différents coefficients d'adsorption de groupes fonctionnels à la surface de NFC, ainsi au degré de graphitisation après le traitement à l'acide comme il a été rapporté dans la littérature [23]. Les résultats obtenus confirment que la structure cristalline des NFC traités n'a pas changé après le traitement acide.

2.2 Polymérisation du polypyrrole sur l'EPC et NFC/EPC

La Figure III-5 présente les courbes chronopotentiométriques obtenues lors du dépôt du PPy sur l'EPC nue et NFC/EPC à une densité de courant de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 100 s. Le potentiel diminue pendant les premières secondes puis se stabilise à une valeur de 0,6 et 0,5 V/ECS respectivement pour l'EPC et NFC/EPC, correspondant au potentiel d'électropolymérisation du PPy. La différence de potentiel d'oxydation entre les deux électrodes pourrait être attribuée aux bonnes propriétés électriques du PPy sur les NFC. En effet les groupements fonctionnels de NFC favorise le transfert de charge lors de l'électropolymérisation conduisant à une réduction du potentiel de dépôt. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Shi et Zhitomirsky [24].

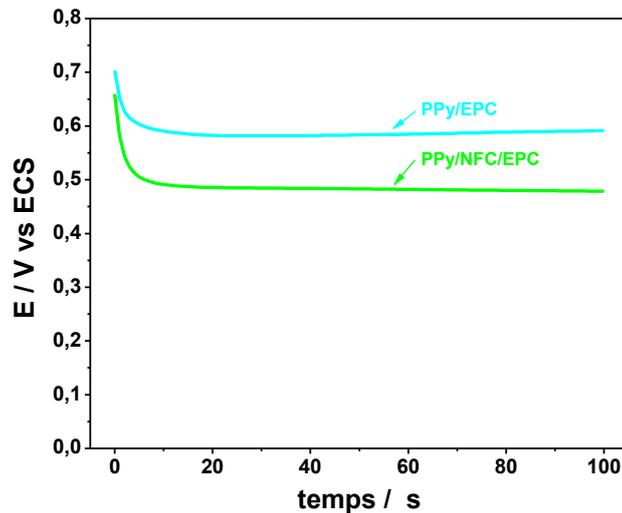


Figure III-5 : Courbes chronopotentiométrique de polymérisation de PPy sur l'EPC nue et NFC/EPC

2.3 Caractérisation par la microscopie électronique à balayage

La morphologie des électrodes modifiées a été analysée par la microscopie électronique à balayage. La Figure III-6 présente les images MEB obtenues pour les différentes électrodes. L'EPC nue Fig. III-6a est caractérisée par une répartition irrégulière de feuillets de graphite en forme de flocons de taille micrométrique isolées les unes des autres [25]. La Fig. III-6b montre la surface de l'EPC après la modification avec les NFC, comme on peut le remarquer les NFC sont bien dispersés sur la surface de l'EPC formant une structure réticulée poreuse en forme de spaghettis, cette morphologie offre une surface spécifique plus importante [26], [27]. L'EPC revêtue de film PPy Fig. III-6c, montre une structure globulaire en forme de chou-fleur avec une taille de grain d'ordre micrométrique, tandis que dans le cas du PPy modifié NFC/EPC (Fig. III-6d), le film de PPy révèle une structure plus fine, plus compacte et uniforme sur toute la surface de NFC [28].

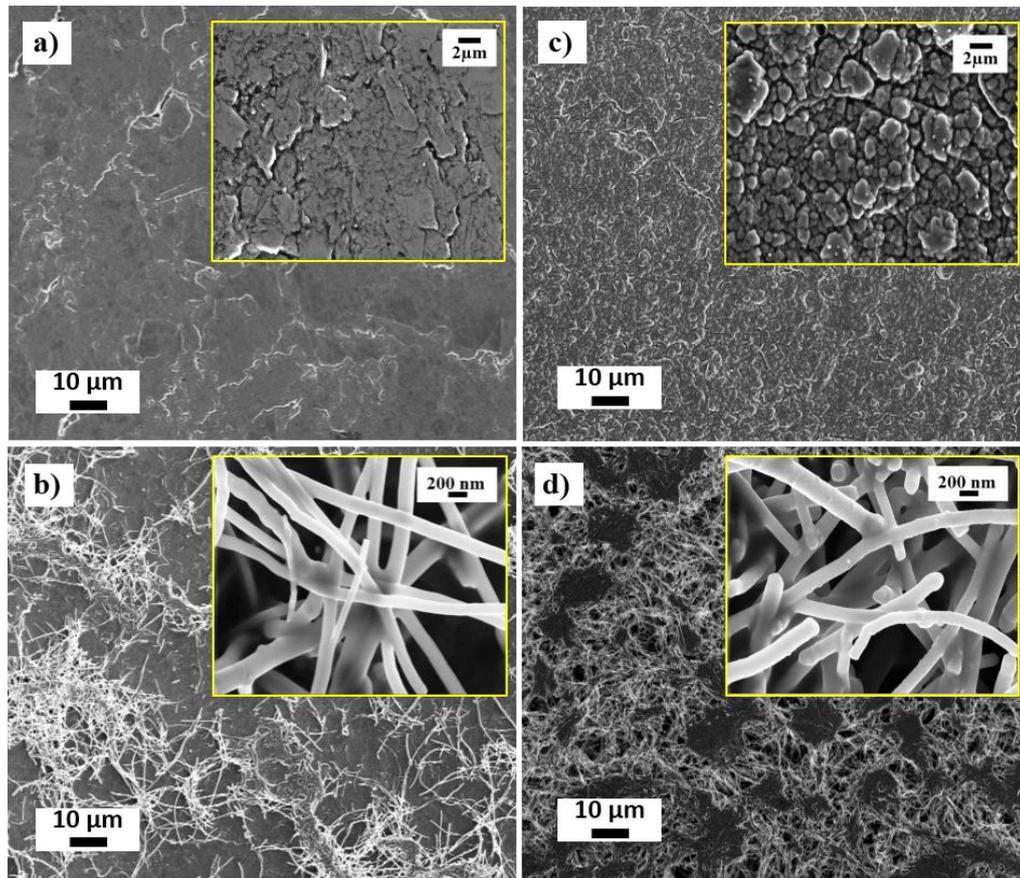


Figure III-6 : Photos MEB de la surface de différents électrodes, a) EPC nue ; b) NFC/EPC ; c) PPy/EPC et d) PPy/NFC/EPC

2.4 Caractérisation par voltammétrie cyclique (VC)

Les propriétés électroniques des films de PPy ont été caractérisées par la voltammétrie cyclique (CV) dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium (LiClO_4) de 0,25 M. La Figure III-7 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés pour les différentes électrodes à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} . L'EPC nue et le NFC/EPC sont caractérisés par un courant résiduel très faible, tandis que l'EPC modifié avec le PPy et PPy/NFC ont montré deux systèmes redox indiquant que le film de PPy est électropolymérisé avec succès sur leurs surfaces. En présence de NFC, les courants de pics anodiques et cathodiques du PPy ont augmenté avec des pics bien définis. De plus, la différence de potentiel ΔE_p a diminué, révélant le rôle de NFC pour améliorer les propriétés électroniques du film de PPy. Ces résultats sont similaires avec ceux rapportés dans la littérature concernant la polymérisation du PPy sur les NTC à un courant constant [29].

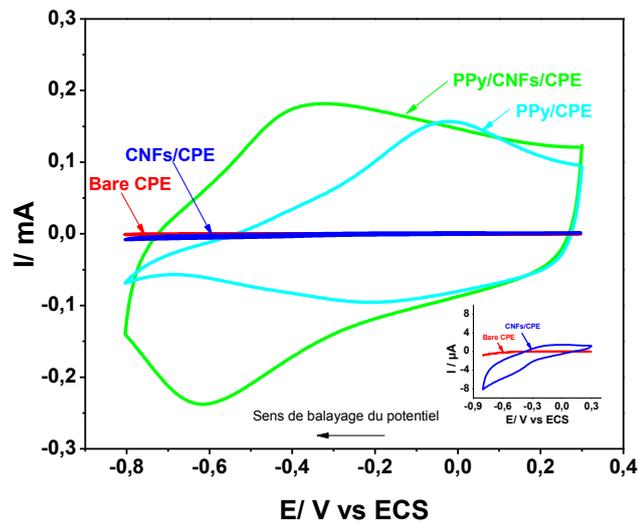


Figure III-7 : Voltammogrammes cycliques de l'EPC nue (ligne rouge), NFC/EPC (ligne bleue), PPy/EPC (ligne cyan) et PPy/NFC/EPC (ligne verte) dans une solution de LiClO_4 de 0,25 M

Afin de compléter notre étude, nous avons ensuite caractérisé les différentes électrodes dans une solution aqueuse de ferri-ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ de concentration 10 mM contenant 0,5 M de KCl. Le choix de ce système repose sur la simplicité de propriétés de transfert électronique, et la rapidité de la réaction électrochimique qui caractérise ce couple redox [30], [31]. La Figure III-8 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés pour les différentes électrodes à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} .

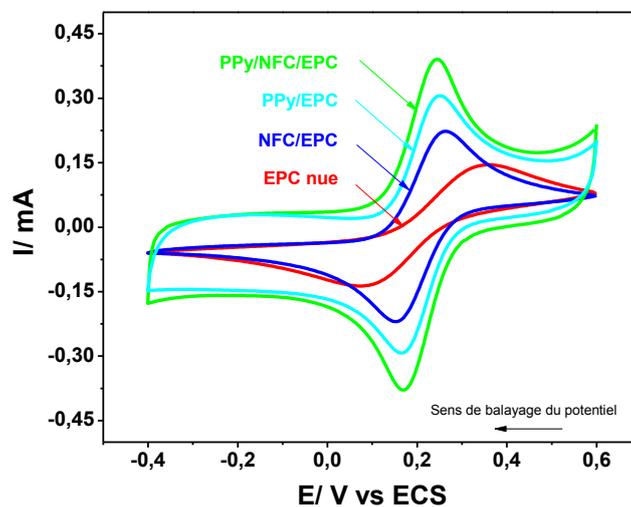


Figure III-8 : Voltammogrammes cycliques de l'EPC nue (ligne rouge), NFC/EPC (ligne bleue), PPy/EPC (ligne cyan) et PPy/NFC/EPC (ligne verte) dans une solution de 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ et 0,5 M KCl

Le Tableau III-1 regroupe les intensités et les potentiels de pics anodique et cathodique (I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , et E_{pc}) de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ obtenus pour les différentes électrodes, ainsi que l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p).

Tableau III-1 : Intensités et potentiels de pics anodique et cathodique de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ pour les différents électrodes

Electrodes	I_{pa} (mA)	I_{pc} (mA)	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)
EPC nue	0,146	-0,136	1,07	0,367	0,074	0,293
NFC/EPC	0,223	-0,220	1,01	0,153	0,263	0,110
PPy/EPC	0,305	-0,290	1,05	0,165	0,250	0,085
PPy/NFC/EPC	0,391	-0,380	1,02	0,172	0,240	0,068

L'EPC nue est caractérisé par une réaction redox quasireversible avec un ΔE_p de 293 mV, indiquant un transfert d'électrons lent sur l'EPC [30]. Après sa modification avec les NFC fonctionnalisées, le transfert de charge a été amélioré menant à un ΔE_p de 110 mV et une augmentation de courant d'environ 150% par rapport à l'EPC nue. L'amélioration de la conductivité de l'EPC est due à la présence de NFC fonctionnalisés en fournissant une large surface active et un transfert d'électrons plus facile comme il a été rapporté par Zhao et ses collaborateurs [27]. L'EPC modifié avec le PPy et le PPy/NFC a montré une amélioration significative du comportement redox et les intensités de courants. La différence de potentiel ΔE_p observé pour le PPy/EPC et PPy/NFC/EPC est respectivement de 85 et 68 mV, révélant que les films de PPy ont été déposés avec succès sur la surface de l'électrode et améliorent le transfert électronique. En particulier, pour l'EPC modifiée avec le PPy/NFC les pics redox de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ sont bien définis avec une augmentation de courant d'environ 270% par rapport à l'électrode à pâte de carbone nue. Cette réponse est attribuée à l'augmentation de la surface active et à l'amélioration des propriétés électriques de l'électrode due à la formation du nanocomposite PPy/NFC. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature en combinant les nanomatériaux de carbone et les polymères conducteur tels que le PPy/CNS [32], PPy/sGO [10] et P1,5-DAN/MWCNT [11].

2.5 Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante très utilisée pour l'étude de propriétés électroniques à l'interface des électrodes modifiées. Les mesures d'impédances ont été réalisées dans une solution de ferri-ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ de 10 mM contenant 0,5 M de KCl dans une gamme de fréquences allant de 63 KHz à 10 mHz avec une amplitude de perturbation sinusoïdale de 10 mV. La Figure III-9 montre les diagrammes de Nyquist obtenus pour les différentes électrodes à un potentiel de 0,2 V/ECS.

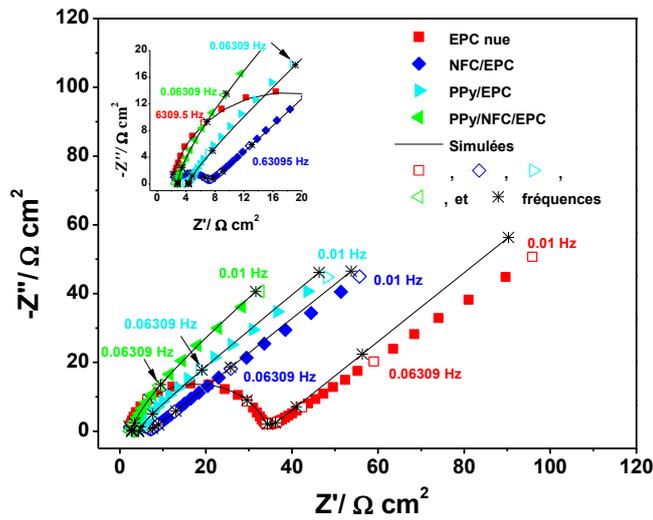


Figure III-9 : Diagrammes de Nyquist de l'EPC (points rouge), NFC/EPC (points bleu), PPy/EPC (points cyan), et PPy/NFC/EPC (points vert) dans une solution de 10 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/-4-}$ contenant 0,5 M KCl

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la capacité (C_f) ont été estimées en ajustant les données expérimentales d'impédances à l'aide du logiciel Mathcad[®] et de circuits équivalents de Randles. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la capacité (C_f) estimés à partir de données expérimentales des impédances

	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_f (mF cm^{-2})
L'EPC nue	32,0	0,006
NFC/EPC	5,9	0,255
PPy/EPC	0,6	17,560
PPy/NFC/EPC	0,3	76,109

Les diagrammes d'impédances obtenus sont composés de deux parties : une demi-cercle dans les hautes fréquences, caractéristiques du transfert de charge, suivi d'une droite de pente d'environ une unité dans les basses fréquences qui correspond au transport de matière (la diffusion) [33], [34]. Sur l'électrode à pâte de carbone nue et modifiée avec les NFC, on remarque que la résistance de transfert de charge (R_{ct}) a diminuée respectivement de 32,0 à 5,9 $\Omega \text{ cm}^2$ indiquant une faible réaction de transfert d'électrons de $[Fe(CN)_6]^{3-/-4-}$ à l'EPC nue, tandis que la capacité (C_f) augmente respectivement de 6 à 255 $\mu\text{F cm}^{-2}$. En effet, la présence de l'huile de paraffine non conductrice dans la pâte de carbone diminue la surface active de l'électrode et donc le transfert électronique [35]. Cependant, les propriétés électriques de l'EPC ont été améliorées après sa modification avec les nanofibres fonctionnalisés, confirmant son rôle pour faciliter le transfert d'électrons comme il a été rapporté dans la littérature en modifiant les électrodes avec les NFC et d'autres nanomatériaux

de carbone [11], [26], [36], [37]. Une nouvelle diminution de la résistance de transfert de charge R_{ct} , ainsi qu'une augmentation considérable de la capacité C_f a été observée dans le cas de l'électrode modifiée avec le polypyrrole. Confirmant que ce dernier a été polymérisé avec succès sur l'électrode et favorisant le transfert électronique [32]. En présence de nanofibres de carbone sur la surface de l'électrode on remarque que la résistance de transfert de charge R_{ct} diminue encore plus, tandis que la capacité C_f est plus élevée, indiquant une amélioration de la conductivité du film de PPy. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la surface active due à la présence de nanofibres de carbone, comme il a été reporté par d'autres auteurs en combinant les nanomatériaux de carbone et les polymères conducteurs tels que PPy/sGO [10], et PPy/MWCNT [38]. En se basant sur les valeurs de la résistance de transfert de charge et de la capacité des électrodes modifiées, nous pouvons conclure que le transfert électronique sur le PPy/NFC/EPC est amélioré. Ce comportement est attribué aux effets synergiques du film de PPy et les NFC par l'augmentation de la surface active et l'amélioration de propriétés électriques de l'électrode. Les résultats de la caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux de la voltammétrie cyclique.

2.6 Application à la détection électrochimique du Pb^{2+}

Après avoir caractérisé les différentes électrodes, nous allons tester ce type d'électrode comme capteur électrochimique pour l'analyse de traces de métaux lourds en utilisant la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) comme méthode de détection. Le choix de cette méthode réside dans le fait de sa haute sensibilité, un courant résiduel très faible, une répétabilité élevée, la possibilité de balayer le potentiel à des vitesses supérieures à 1000 mV s^{-1} et donc une durée de mesure très courte [39]. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude et à l'optimisation de conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleures performances de détection. Dans un premier temps les facteurs qui influent la détection électrochimique de métaux lourds dont la nature du milieu de détection (l'électrolyte support), les paramètres de la SWV, le potentiel et le temps d'accumulation ont été étudiés et optimisés. Dans un deuxième temps, une fois les conditions optimales sont définies, les courbes de calibration ont été élaborées et les caractéristiques analytiques du capteur ont été déterminées. L'application à l'analyse de cations Pb^{2+} dans un échantillon réel a été également testé.

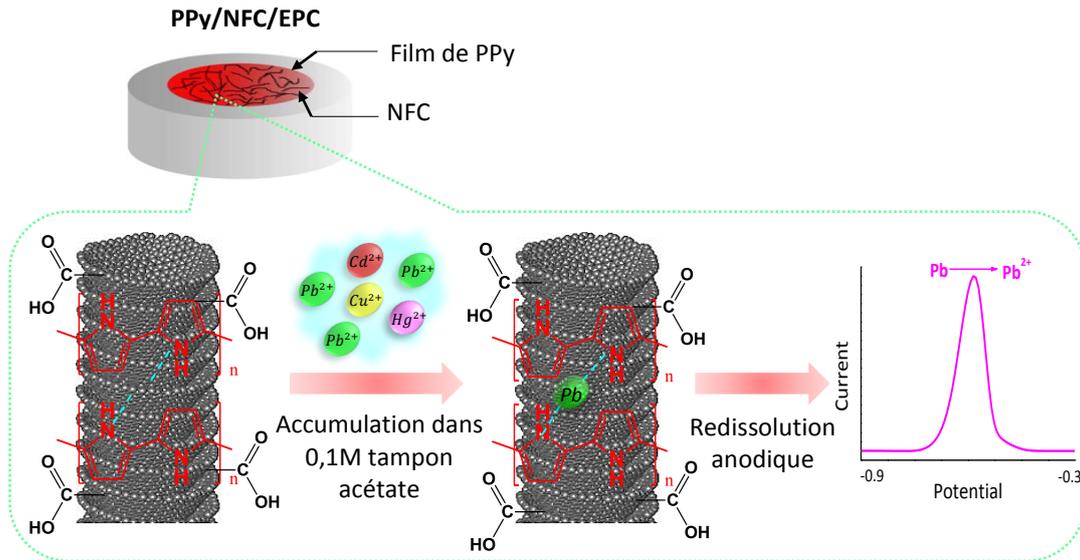


Figure III-10 : Mécanisme de la détermination du Pb^{2+} en utilisant PPy/NFC/EPC

2.6.1 Test de détection du Pb^{2+} par les différentes électrodes

L'étude préliminaire de détection du Pb^{2+} en utilisant les différentes électrodes a été réalisée dans une solution tampon acétate de concentration 0,1 M et $pH = 4,5$ contenant $100 \mu g L^{-1}$ de Pb^{2+} . La Figure III-11 présente les voltammogrammes enregistrés pour les différentes électrodes après un temps de préconcentration de 180 s à un potentiel de dépôt de -1,2 V/ECS.

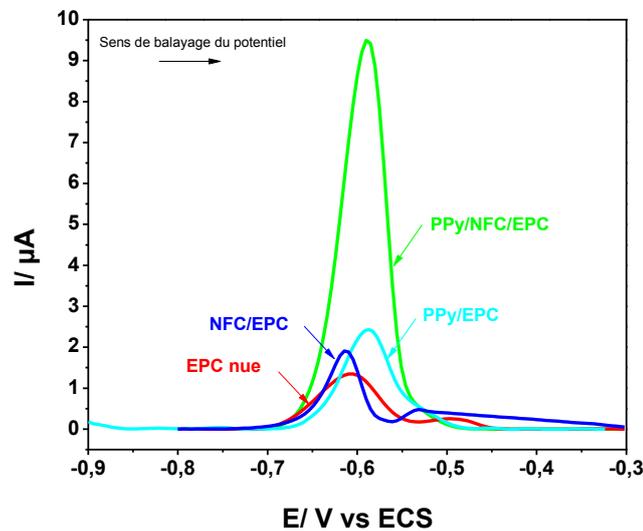


Figure III-11 : Voltammogrammes de redissolution anodique de $100 \mu g L^{-1}$ de Pb^{2+} obtenus pour les différentes électrodes

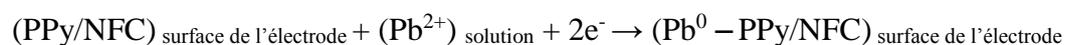
Des pics de redissolution anodique d'intensités différentes sont obtenus pour les quatre électrodes étudiées. Ces pics correspondent à la ré-oxydation de cations de plomb réduits (Pb) aux cations de plomb oxydé (Pb^{2+}). La meilleure réponse en terme d'intensité de courant a été obtenue avec le PPy/NFC/EPC qui est de sept fois plus intense que l'EPC nue. Cette réponse est due à l'augmentation de la quantité de Pb^{2+} réduite à la surface de l'électrode. En effet, l'EPC modifiée

avec le nanocomposite PPy/NFC offre une surface active plus importante et une bonne conductivité électrique comme il a été démontré par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, ce qui permet un transfert électronique plus facile entre l'électrode et le film nanocomposite. De plus, le PPy possède le pouvoir de chélater les cations du Pb^{2+} via ses groupes amino localisée le long de sa chaîne moléculaire comme dans le cas de certains autres polymères conducteurs conjugués tels que le 1,8-diaminonaphtalène, le 1,5-diaminonaphtalène et la polyaniline [11], [40]–[42]. Avec l'EPC nue et modifiée par les NFC, un léger déplacement de potentiel d'oxydation du Pb est observé avec ces deux électrodes ce qui est probablement attribué aux phénomènes d'adsorption et/ou de complexation à la surface de ces électrodes pendant l'étape de la préconcentration [36]. A l'issue de cette étude nous pouvons constater que le nanocomposite PPy/NFC est un matériau parfait pour la détection électrochimique des cations du Pb^{2+} , le PPy/NFC/EPC a donc été sélectionné pour les études ultérieures.

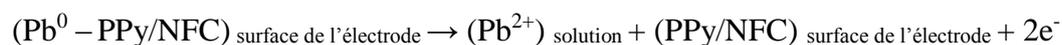
2.6.2 Mécanisme de détection du Pb^{2+} en utilisant PPy/NFC/EPC

Le mécanisme de la préconcentration et de la redissolution anodique du Pb^{2+} en utilisant le polypyrrole déposer sur les nanofibres PPy/NFC/EPC peut s'écrire comme suit [43] :

✓ L'étape de la préconcentration électrochimique :



✓ L'étape de la redissolution anodique :



2.6.3 Optimisation de conditions expérimentales de la détection du plomb

2.6.3.1 Effet de l'électrolyte support

Afin de choisir l'électrolyte support le mieux adapté à notre étude, nous avons étudié la détection du Pb^{2+} en utilisant le PPy/NFC/EPC dans différents milieux à savoir : le tampon acétate (CH_3COOH/CH_3COO^- ; pH 4,5), le tampon phosphate (NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 ; pH 7,0), l'acide chlorhydrique (HCl ; pH 2,0), et l'hydroxyde de sodium (NaOH ; pH 13,0). Les essais de détection ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales décrites au paragraphe III.5.1. Les résultats de l'étude ont montré que l'intensité de courant du pic d'oxydation de Pb est maximale en milieu tampon acétate de 0,1 M et pH 4,5. Cette solution a été donc choisie comme le milieu optimum d'accumulation de Pb^{2+} pour les études ultérieures. Des résultats similaires ont été également rapportés par l'équipe de Zhao et al., ainsi que par Seenivasan et al. [10], [27].

2.6.3.2 Effet des paramètres de la voltammétrie à onde carrée

Afin d'améliorer les performances de la voltammétrie à onde carrée pour la détection du Pb^{2+} , l'amplitude de l'impulsion, la fréquence et le pas de potentiel ont été optimisés de la même manière que précédemment. Un pic d'oxydation du Pb bien défini d'une intensité du courant élevée a été obtenu en appliquant simultanément une amplitude d'impulsion de 50 mV, une fréquence de 50 Hz et un pas de potentiel de 5 mV.

2.6.3.3 Influence du potentiel d'accumulation

Le potentiel d'accumulation reste un paramètre très important pour les méthodes électrochimiques d'analyse, il correspond à une valeur du potentiel à laquelle on peut réduire sélectivement le ou les cations métalliques à analyser. Ce paramètre est d'une influence non négligeable sur la sensibilité du capteur [9]. L'effet du potentiel d'accumulation a été étudié dans un domaine de potentiel allant de -0,8 à -1,6 V/ECS. Les essais ont été réalisés dans une solution tampon acétate de 0,1 M à pH 4,5, contenant une concentration de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} , après une durée de préconcentration de 180 s. La Figure III-12 montre les résultats des analyses effectuées.

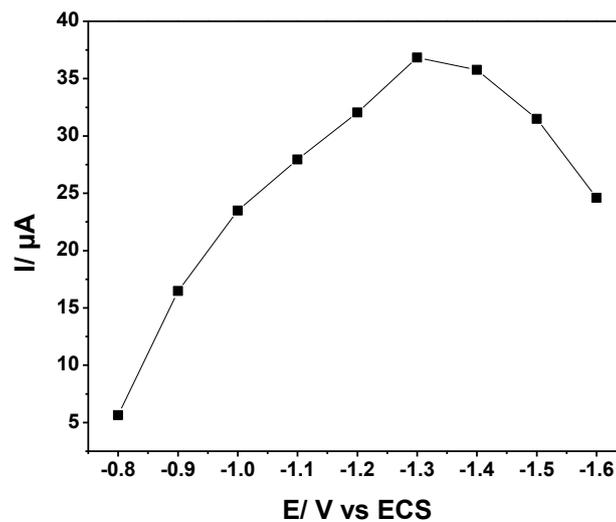


Figure III-12 : Effet du potentiel d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb^{2+} dans une solution tampon acétate 0,1 M à pH 4,5

L'intensité du courant d'oxydation du Pb augmente progressivement quand le potentiel est balayé vers les potentiels les plus négatifs allant de -0,8 à -1,3 V/ECS. Le courant atteint une valeur maximale à -1,3V/ECS, au-delà de cette valeur l'intensité de courant diminue. Ce comportement est attribué à l'apparition d'un dégagement d'hydrogène due à la réduction de l'eau, qui diminue la surface active de l'électrode et interfère directement sur la réduction des cations métalliques [27]. Par conséquent, un potentiel de -1,2 V/ECS a été choisi comme le potentiel d'accumulation optimal pour les expériences suivantes.

2.6.3.4 Influence du temps d'accumulation

La connaissance du temps d'accumulation (ou le temps de réponse) d'un capteur est une donnée essentiel lors de la réalisation de mesures. L'effet du temps d'accumulation sur la détection du Pb^{2+} a été étudié dans un intervalle de temps compris entre 2 et 24 min. Les analyses ont été réalisées dans une solution tampon acétate de 0,1 M à pH 4,5 contenant $150 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} , avec un potentiel de préconcentration de -1,2 V/ECS. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-13.

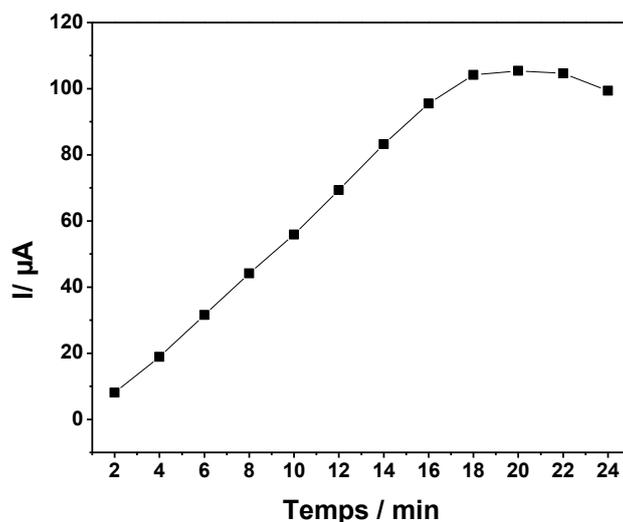


Figure III-13 : Effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation de $150 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} dans une solution tampon acétate 0,1 M à pH 4,5

L'intensité du pic d'oxydation du Pb augmente linéairement avec le temps de préconcentration entre 2 à 18 min, ce qui indique une augmentation de la quantité de cations Pb^{2+} réduite à la surface de l'électrode. Le courant atteint une valeur maximale à 18 min, au-delà de ce temps, il se stabilise puis commence à diminuer après une durée de préconcentration de 22 min. L'augmentation du temps d'accumulation améliore la sensibilité du capteur et abaisse la limite de détection supérieure en raison de la saturation rapide de la surface de l'électrode particulièrement à des concentrations importantes de cations métalliques à analyser. Par conséquent un temps de préconcentration de 10 min, qui est un temps compromis entre un signal élevé et une durée d'analyse raisonnable a été donc choisi comme un temps de préconcentration optimal pour les prochaines expériences.

2.6.4 Performances analytiques de l'électrode modifiée

Les courbes de calibration ont été élaborées en utilisant le PPy/NFC/EPC dans les conditions expérimentales optimales décrites précédemment. Le tampon acétate de concentration 0,1 M à pH 4,5 comme électrolyte support, une amplitude d'impulsion de 50 mV, une fréquence de 50 Hz, un pas de potentiel de 5 mV, un potentiel d'accumulation de -1,2 V/ECS et un temps d'accumulation

de 600 s. La Figure III-14 présente les voltammogrammes de l'oxydation du Pb obtenus par ajouts successifs de solution standard du Pb^{2+} de concentrations allant de 0,2 à $130 \mu g L^{-1}$. La droite d'étalonnage résultante exprime l'intensité du courant du pic d'oxydation du Pb en fonction de sa concentration dans le milieu. Le courant augmente linéairement avec les faibles concentrations de Pb^{2+} . L'équation de corrélation obtenue pour cette droite est :

$$I_p = 0,290 C - 0,055, \text{ avec un coefficient de régression linéaire de } R^2 = 0,9904.$$

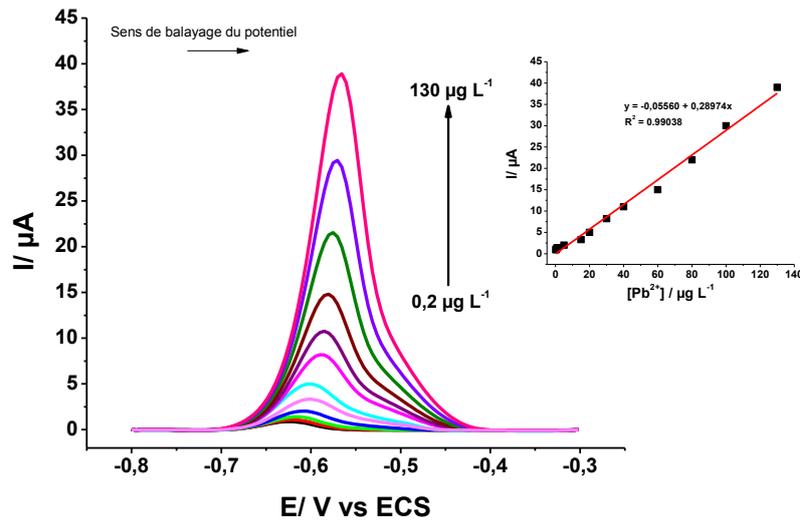


Figure III-14 : Courbes de calibration et la droite d'étalonnage du PPy/NFC/EPC obtenus par la SWV dans les conditions expérimentales optimales, à une gamme de concentration comprise entre 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 5 ; 15 ; 20 ; 30 ; 40 ; 60 ; 80 ; 100 ; et $130 \mu g L^{-1}$ de Pb^{2+}

La limite de détection est calculée en utilisant l'équation suivante : $LOD = 3\sigma/b$ avec σ l'écart type de la réponse, selon les recommandations de l'IUPAC cette valeur correspond à la moyenne des écarts déterminés pour 10 voltammogrammes de blanc, et b est la pente de la courbe d'étalonnage [44], [45]. L'application de la relation précédente donne une limite de détection de cations du Pb^{2+} de $0,05 \mu g L^{-1}$.

Les performances analytiques de la méthode proposée sont comparées à d'autres méthodes précédemment rapportées dans la littérature pour la détermination Pb^{2+} comme le montre le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Comparaison de performances analytiques du PPy/NFC/EPC avec celles de quelques autres électrodes modifiées rapporté dans la littérature pour la détection du Pb^{2+} (la limite de détection et le domaine de linéarité sont donnés en $\mu g L^{-1}$ sauf * en nM et \$ en μM)

Electrode	Technique	Potentiel de dépôt (V)	Temps de dépôt (s)	Limite de détection ($\mu g L^{-1}$)	Domaine de linéarité ($\mu g L^{-1}$)	Référence
Poly(1,5-DAN)/MWCNTs/Pt	SWASV	-1,2	420	2,1	4-150	[11]
Bi/Nafion/OPPy-MES/GCE	SWASV	-1,2	300	0,03	0,05-35	[46]
AuNP-graphene-CySH-Bi-GCE	SWASV	-1,2	800	0,05	0,5-40	[47]
Poly(1,8-DAN)/CPE	DPASV	-0,9	600	30	40-2070	[41]
Bi-Poly(1,8-DAN)/CPE	SWASV	-1,0	120	0,3	0,5-50	[12]
Bi/PANI/GCE	SWASV	-13	120	16,5*	25-150*	[48]
PANI/GCE	SWASV	-1,0	120	0,1\$	0-0,2\$	[49]
CNFs/Nafion/GCE	OSWSV	-1,25	300	0,9*	0,1-0,7\$	[27]
CySH/MWCNTs/ GCE	DPASV	-1,0	180	1,0	up to 750	[50]
sGO/PPy-SPE	DPASV	-1,2	600	0,07	1,4-28, 28-280 et 280-14000	[10]
PPy/CNFs/CPE	SWASV	-1,2	600	0,05	0,2-130	Ce travail

SWASV: Square Wave Anodic Stripping Voltammetry; DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry; OSWSV: Osteryoung Square Wave Stripping Voltammetry; GCE: Glassy Carbon Electrode; CPE: Carbon Paste Electrode; SPE: Screen Printed Electrode; Pt: Platinum; 1,5-DAN:1,5-Diaminonaphthalene;1,8-DAN:1,8-Diaminonaphthalene; PPy: Polypyrrole; OPpy: Overoxidation of polypyrrole; PANi: Polyaniline; MES:2-Mercaptoethanesulfonate; sGO: Cysteine-functionalized graphene oxide; MWCNTs: Multi Walled Carbon Nanotubes; CNFs: Carbon Nanofibers; CySH: L-cysteine; AuNP: Gold nanoparticles; Bi: Bismuth

La répétabilité de la méthode proposée en utilisant PPy/NFC/EPC dans les conditions expérimentales optimisées a été évaluée en analysant $50 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} . Après cinq mesures successives utilisant la même électrode modifiée, l'écart-type relatif calculé (RSD) est de 2,3%. La reproductibilité de la méthode a également été testée, une série de cinq électrodes a été préparée puis appliquée pour la détection de $50 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} . L'écart type relatif de mesures pour les cinq électrodes préparées est égale à 3,1%, indiquant une reproductibilité très satisfaisante.

2.6.5 Etude des interférences

La redissolution anodique du Pb peut être perturbée par la présence d'autres espèces interférentes. Afin d'évaluer l'adaptabilité de notre méthode pour analyser une matrice complexe et d'identifier d'éventuels problèmes dus à la présence de cations interférents, nous avons étudié l'effet de trois cations métalliques dont le Cd^{2+} , le Cu^{2+} et le Hg^{2+} sur la détection électrochimique du Pb^{2+} . En effet, pendant l'étape de l'accumulation du Pb, le Cd^{2+} et le Cu peuvent occuper les sites de dépôt et/ou de coordination sur la surface de l'électrode ce qui peut donc diminuer l'intensité du pic d'oxydation du Pb. Dans le cas du Hg^{2+} , le courant d'oxydation du Pb peut être modifiée par la formation d'un film de mercure à la surface de l'électrode, conduisant à une réduction facile du Pb^{2+} et donc à l'augmentation du courant d'oxydation du Pb en raison de la formation d'amalgame de Pb-Hg et/ou Pb-Cu à la surface de l'électrode [51]. La Figure III-15 présente les voltammogrammes obtenus en utilisant le PPy/NFC/EPC dans les conditions optimales définies précédemment pour l'analyse de $50 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} en absence et en présence de cations interférents à des concentrations différentes.

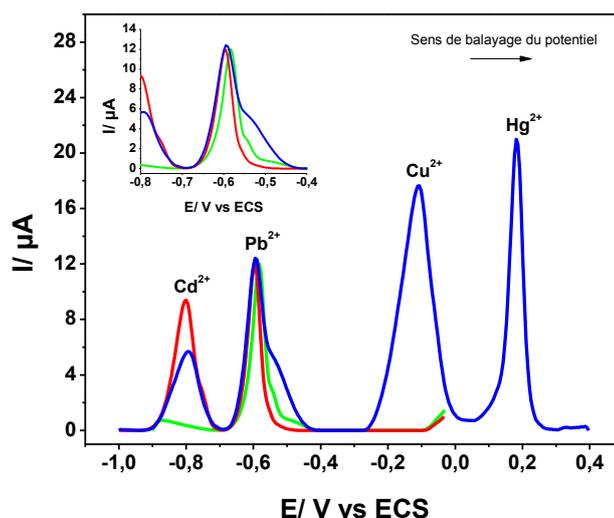


Figure III-15 : Voltammogrammes de la détection de $50 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} en utilisant PPy/NFC/EPC dans les conditions expérimentales optimales. En absence (ligne verte) et en présence de cations métalliques interférents, $100 \mu g L^{-1}$ du Cd^{2+} (ligne rouge), $50 \mu g L^{-1}$ du Cd^{2+} , $150 \mu g L^{-1}$ du Cu^{2+} et du Hg^{2+} pour chacun (ligne bleue)

Le pic d'oxydation du Pb en présence de différentes concentrations de cations métalliques interférents reste relativement constant. Dans le cas de la présence du Hg^{2+} et du Cu^{2+} , on observe un léger déplacement du potentiel d'oxydation du Pb. Ce changement marginal de potentiel pourrait être attribué à la formation de composés intermétalliques du Pb-Hg et/ou du Pb-Cu à la surface de l'électrode pendant l'étape de la préconcentration comme il a été rapporté dans la littérature [10], [52], [53]. Ces résultats démontrent clairement que la détection sélective du Pb^{2+}

en utilisant le PPy/NFC/EPC dans les conditions expérimentales optimales n'a pas été affectée par la présence de cations métalliques interférents du Cd^{2+} , du Cu^{2+} et du Hg^{2+} .

2.6.6 Application analytique

Afin de tester l'applicabilité de notre capteur PPy/NFC/EPC pour l'analyse de métaux lourds dans un échantillon réel, nous avons analysé trois échantillons de l'eau du robinet prélevés de notre laboratoire afin d'évaluer la présence éventuelle de traces du Pb^{2+} . Pour ce faire, une quantité appropriée de l'acide acétique et de l'acétate de sodium a été ajoutée dans les trois échantillons de l'eau afin d'obtenir une concentration finale de 0,1 M pour chaque composé, le pH a été ajusté à 4,5. Les échantillons préparés ont été ensuite analysés dans les conditions expérimentales optimales décrites précédemment. Les résultats obtenus ont montré l'absence d'une réponse évidente de la présence de cations du Pb^{2+} , indiquant que leurs concentrations étaient extrêmement faibles. Dans ce cas, le taux de recouvrement est donc calculé, les trois échantillons ont été additionnés avec différentes quantité du Pb^{2+} pour que la concentration finale dans chaque échantillon soit de 5, 10 et 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Le Tableau III-4 illustre les résultats de calcul du taux de recouvrement et du coefficient de variation.

Tableau III-4 : Taux de recouvrement et le coefficient de variation (RSD) de la détermination du Pb^{2+} dans les différents échantillons de l'eau de robinet en utilisant le PPy/NFC/EPC (* n'est pas détecté)

Echantillon	Quantité de Pb^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Taux de recouvrement (%)	RSD (%)
	Original	Ajoutée	Trouvée		
Eau du robinet 1	ND*	5	4,88	97,6	1,2
Eau du robinet 2	ND*	10	10,15	101,5	2,1
Eau du robinet 3	ND*	15	15,30	102	2,3

Le taux de recouvrement et le coefficient de variation calculés pour les trois échantillons d'eau analysé sont très satisfaisants allant respectivement de 97,6 à 102% et de 1,2 à 2,3%. A l'issue de ces résultats nous pouvons conclure que la méthode proposée peut être appliquée pour la détection du Pb^{2+} dans des échantillons réels de l'eau.

Conclusion

Nous avons rapporté un nouveau nanocomposite à base de polymère et de nanofibres de carbone en combinant les propriétés uniques du polypyrrole et des nanofibres de carbone fonctionnalisés. Le nanocomposite obtenu a été caractérisé par différentes techniques et a montré d'excellentes propriétés électriques et une surface active plus importante par rapport à l'électrode à pâte de

carbone nue. En utilisant la voltammétrie à onde carrée et sous les conditions expérimentales optimisées, l'électrode modifiée a montré de bonnes performances analytiques pour la détermination de traces du Pb^{2+} , avec une très faible limite de détection, une sélectivité satisfaisante, une répétabilité et une reproductibilité acceptables. De plus, la méthode proposée a été appliquée à la détermination du Pb^{2+} dans un échantillon réel de l'eau avec des résultats satisfaisants, et offre la possibilité d'une analyse simultanée de plusieurs ions métalliques dont le plomb, le cuivre, le cadmium et le mercure.

III.2 ELECTRODE A PATE DE CARBONE MODIFIEE PAR LE POLYPYRROLE, LES NANOTUBES DE CARBONE ET LES PARTICULES DE BISMUTH

Introduction

Dans la partie précédente, l'électrode à pâte de carbone modifiée par le nanocomposite PPy/NFC offrit une limite de détection des cations plomb de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ pour un le temps d'accumulation de 600 s. Afin d'atteindre une limite de détection encore plus basse et de réduire le temps d'accumulation, et de réaliser une détection simultanée de deux cations métalliques, nous proposons au cours de la deuxième partie de ce chapitre de modifier l'électrode à pâte de carbone par un nouveau nanocomposite de nanotubes de carbone multifeuillets fonctionnalisées, un film mince de polypyrrole et de nanoparticules de bismuth en réalisant une modification *in-situ*. Il est bien connu que les nanotubes de carbone sont des matériaux très prometteurs pour la modification des électrodes en raison de leur surface active importante, leur conductivité électrique élevée, leur résistance mécanique, leur rigidité, leur haute stabilité chimique et thermique [54], [55]. Ces propriétés rendent les nanotubes de carbone particulièrement attrayants pour la modification des électrodes. En général, les NTC peuvent augmenter la sensibilité et améliorer le transfert d'électron à l'interface [56]. Les électrodes à base de bismuth sont une alternative prometteuse aux électrodes de mercure en raison de leur faible toxicité, leur sensibilité élevée, leur large potentiel cathodique et leur insensibilité à l'oxygène dissous. A ce jour, plusieurs types d'électrodes à base de bismuth ont été développés pour l'analyse de divers composés inorganiques. On trouve principalement les électrodes à film mince de bismuth [57], les électrodes de bismuth en volume [58], les microélectrodes à base de bismuth [59], les réseaux de microélectrodes de bismuth [60], les électrodes à film de polymère-bismuth [12] et les électrodes de nanoparticules de bismuth [61]. Il n'existe aucun travail dans la littérature qui a rapporté l'application de nanocomposites à base de nanomatériaux de carbone, de polymères conducteurs et de nanoparticules de bismuth pour les pour l'analyse de cations métalliques. Cependant, on trouve principalement des nanocomposites polymères conducteurs/ nanomatériaux de carbone. Vu et al, ont rapporté la modification d'une électrode de platine par un nanocomposite de nanotubes de carbone multifeuillets et le poly (1,5-diaminonaphtalène) (P-1,5-DAN/MWCNT) pour la détermination des traces du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . La préparation du capteur consiste à d'abord modifier l'électrode de platine avec les nanotubes de carbone multifeuillets, ensuite de réaliser une électropolymérisation du 1,5-DAN à l'aide de la voltammétrie cyclique. Le comportement électrochimique du capteur a été étudié par la voltammétrie cyclique et les performances analytiques par la voltammétrie à onde carrée. Les limites de détection du Cd^{2+} et du Pb^{2+} étaient respectivement de 3,2 et $2,1 \mu\text{g L}^{-1}$ [11]. Nguyen et al, ont rapporté une méthode simple pour élaborer un capteur à base d'un nanocomposite de P-1,5-

DAN et d'oxyde de graphène réduit (rGO) sur une électrode de platine (P-1,5-DAN/rGO/Pt). La préparation du capteur consiste à déposer une suspension de 1,5-DAN/GO sur l'électrode de platine et ensuite, après séchage, d'électropolymériser le poly (1,5-DAN) dans une solution de l'acide perchlorique (HClO_4) par la voltammétrie cyclique. Le capteur a été appliqué avec succès pour la détermination des traces du Pb^{2+} en utilisant la voltammétrie à onde carré avec une limite de détection de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ [37]. Wei et al, ont préparé pour la première fois un nanocomposite à base de polypyrrole et de nanosphères de carbone PPy/CNSs, qui a été ensuite appliqué pour modifier une électrode sérigraphié ainsi à la détermination sélective des traces du Hg^{2+} et du Pd^{2+} . Le polypyrrole a été déposé sur les nanosphères de carbone par voie chimique en présence de persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) comme oxydant. Les caractérisations de la voltammétrie cyclique et à onde carrée ont démontré que le capteur obtenu possède d'excellentes performances électrochimiques ainsi qu'une bonne sensibilité qui est de $0,113 \mu\text{A nM}^{-1}$ pour le Hg^{2+} et de $0,501 \mu\text{A nM}^{-1}$ pour le Pb^{2+} [32]. Seenivasan et al, ont développé un nouveau capteur en modifiant la surface d'une électrode sérigraphié par un nanocomposite d'oxyde de graphène fonctionnalisé par la cystéine (sGO) et de polypyrrole (sGO/PPy/SPE). Le nanocomposite sGO/PPy a été synthétisé en réalisant un dépôt électrochimique par la voltammétrie cyclique en une seule étape, qui consiste à déposer le pyrrole sur la surface de l'électrode sérigraphié dans une solution de KCl contenant le sGO. Les propriétés analytiques du capteur ont été étudiées en utilisant la voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV) pour la détermination du Pb^{2+} , la limite de détection était de $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ [10].

Au cours de cette partie nous exposons les résultats de l'élaboration et de la caractérisation d'un nouveau nanocomposite à base de nanotubes de carbone multifeuillet fonctionnalisées, de polypyrrole et de nanoparticules de bismuth. Les propriétés structurales et électrochimiques de nanotubes de carbone fonctionnalisées et de nanocomposite élaboré seront caractérisées par différentes techniques dont la spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction de rayon X (DRX), la microscopie électronique à balayage, la voltammétrie cyclique (CV) et les impédances électrochimiques (SIE). Les performances analytiques ainsi que les paramètres qui peuvent influencer la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} seront évaluées en utilisant la voltammétrie à onde carrée. Les paramètres expérimentaux qui peuvent affecter l'analyse Pb^{2+} seront également étudiés et optimisés. Enfin, l'application de l'électrode modifiée pour la détection simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans des échantillons réels sera envisagée.

1 PARTIE EXPERIMENTALE

1.1 Préparation des électrodes

La modification de l'électrode à pâte de carbone par le nanocomposite PPy/MWCNTs est réalisée en deux étapes. La première consiste à d'abord disperser les nanotubes de carbone multifeuillets sur la surface de l'EPC. Pour ce faire, une solution de NTC fonctionnalisée de concentration 1 mg mL^{-1} est dispersée à l'aide des ultrasons, un volume de $10 \text{ }\mu\text{L}$ de la suspension résultante est déposé sur la surface de l'EPC. L'électrode modifiée est ensuite séchée sous la lumière d'une lampe pendant 5 à 10 minutes, Figure III-16, est désignée par NTC/EPC dans la suite du travail.

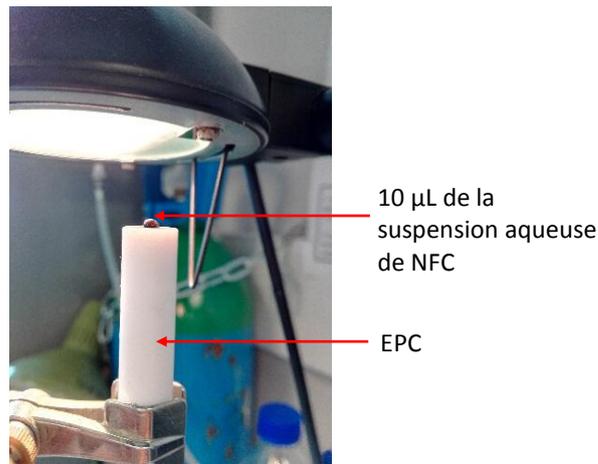


Figure III-16 : Séchage de l'électrode sous une lampe

La deuxième étape consiste à déposer un film mince de polypyrrole sur les nanotubes de carbone en mode galvanostatique à une densité de courant de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ dans une solution aqueuse de concentration $0,1 \text{ M}$ en monomère pyrrole et $0,5 \text{ M}$ de perchlorate de lithium LiClO_4 . La Figure III-17 résume l'ensemble des étapes suivies pour la modification de l'EPC avec les NTC et le polypyrrole.

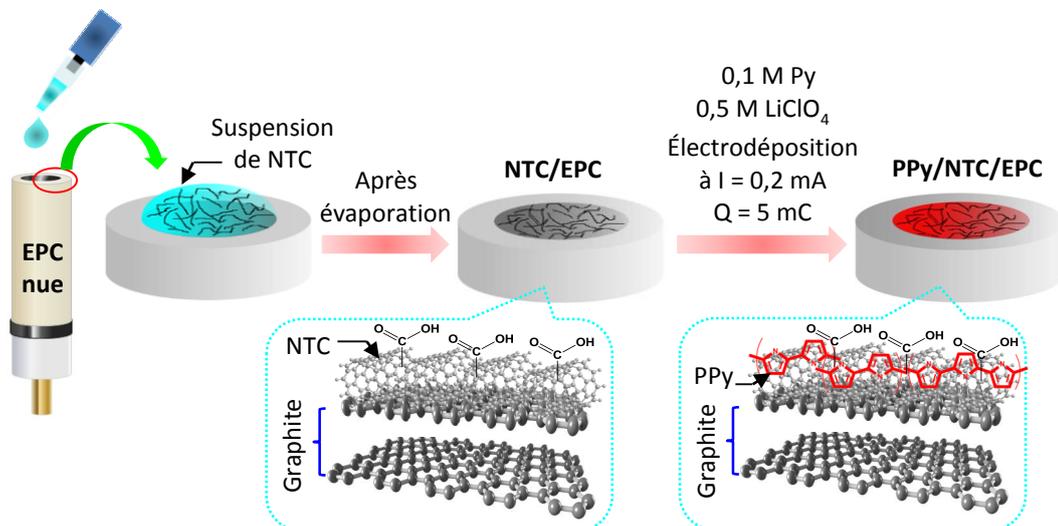


Figure III-17 : Différentes étapes de la préparation des électrodes

Une fois que le film est formé, l'électrode est lavée avec de l'eau bi-distillée puis séchée sous un faible courant d'azote gazeux. Cette électrode est désignée dans la suite du travail par PPy/NTC/EPC. Pour comparaison une électrode à pâte de carbone modifiée seulement avec le film de polypyrrole désignée par PPy/EPC, est préparée dans les mêmes conditions.

2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.1 Caractérisation des nanotubes de carbone fonctionnalisés

2.1.1 Caractérisation par spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser la surface de NTC avant et après le traitement acide, la Figure III-18 montre les spectres IR enregistrés pour les deux échantillons analysés.

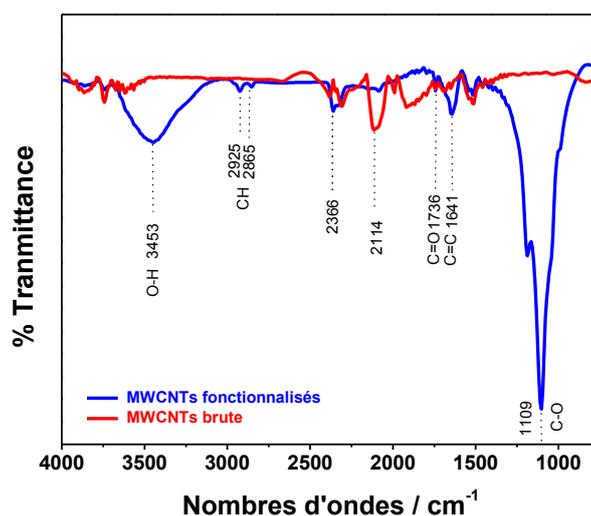


Figure III-18 : Spectres FTIR de NTC multifeuilletts avant et après la fonctionnalisation

On remarque que les NTC fonctionnalisés présentent de nouveaux pics par rapport aux NTC non traités. Les trois bandes situées à 3453, 1747 et 1098 cm^{-1} sont caractéristiques aux groupes carboxyliques (-COOH), qui sont respectivement attribuées à la vibration d'élongation de groupes hydroxyle (-OH), carbonyle (C=O) et l'époxy (C-O). Les pics observés à 2925 et 2865 cm^{-1} sont attribués aux vibrations symétriques et asymétriques des bandes C-H produites sur les sites de défauts de la surface des CNT pendant le traitement acide, tandis que le pic à 1648 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation de la double bande C=C liée à la structure de nanotubes de carbone [62]. Le pic situé à 2366 cm^{-1} pourrait être associé à la vibration d'élongation de la liaison -OH fortement hydrogénée des groupes carboxyliques (-COOH) [43], [63]. Ces résultats montrent clairement que les CNT traités ont été oxydé avec succès en créant de nouveaux groupes fonctionnels sur leur surface.

2.1.2 Caractérisation par MEB-EDX

Une analyse MEB-EDX a été réalisée sur les NTC avant et après le traitement acide, afin de vérifier leur structure et composition chimique. Les résultats obtenus sont exposés dans la Figure III-19.

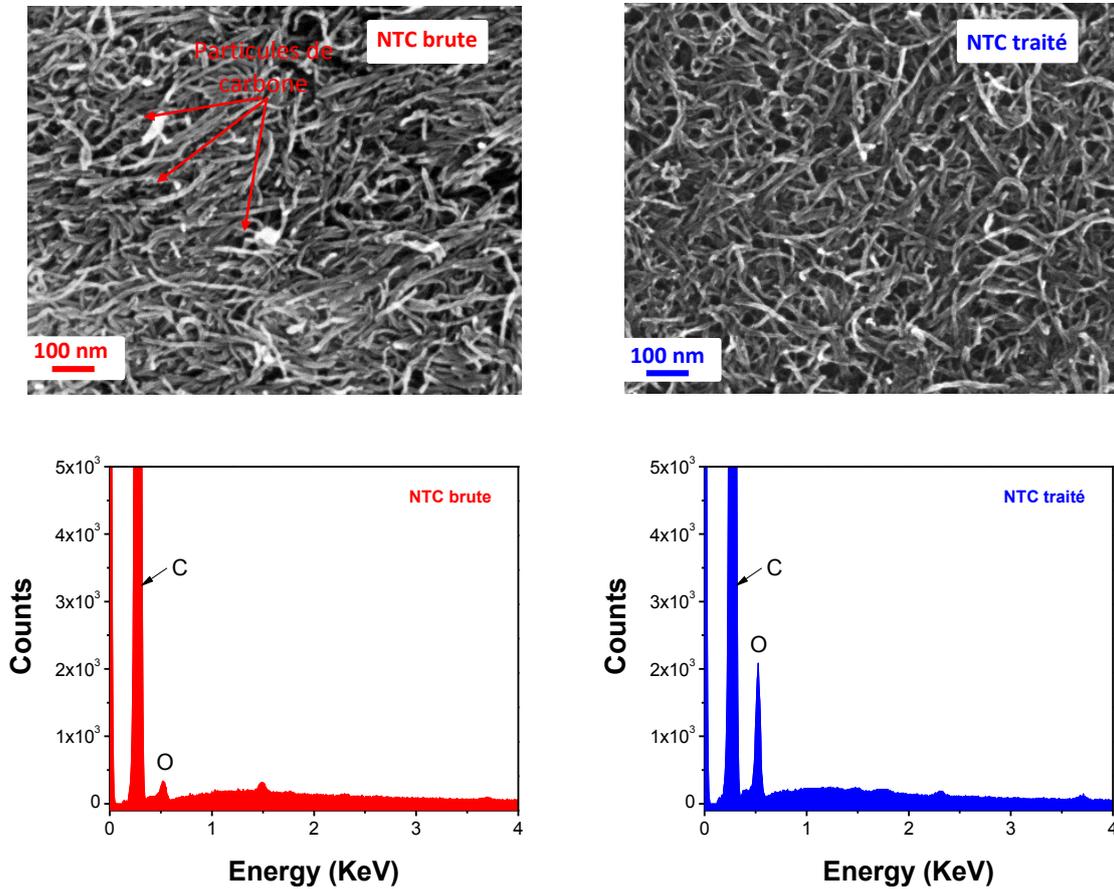


Figure III-19 : Images MEB et spectres EDX des NTC multifeuillets avant et après la fonctionnalisation

Les images MEB de NTC brute montrent des impuretés de carbone de taille nanométrique, viennent essentiellement du processus de fabrication. Ces impuretés sont éliminées après le traitement acide comme est montré dans la photo MEB de NTC traité. Les spectres EDX révèlent la présence de deux éléments le carbone majoritairement et l'oxygène avec de quantités différentes. Dans le cas de NTC traité le pic intense de l'oxygène est attribué à l'oxygène de fonctions carboxyliques sur la surface de NTC. Ces résultats sont en accord avec ceux de la spectroscopie IR.

2.1.3 Caractérisation par DRX

La Figure III-20 illustre les spectres de diffraction de rayons X (XRD) du graphite et les NTC avant et après la fonctionnalisation.

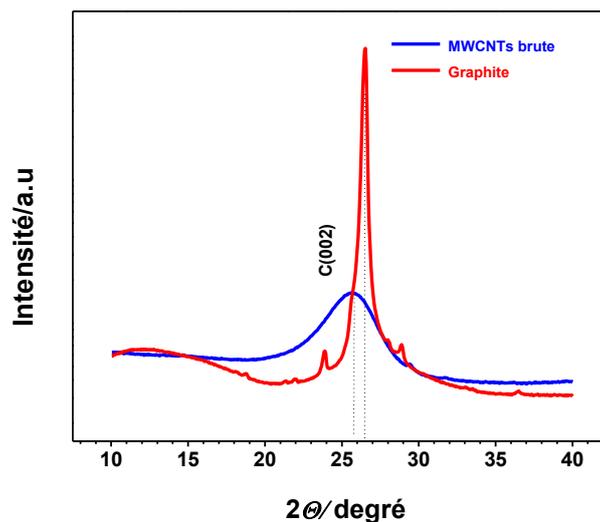


Figure III-20 : Courbes DRX de NTC multifeuillets avant et après la fonctionnalisation

Le graphite présente un pic de diffraction intense positionné à $2\theta = 26^\circ$ attribué à la structure hexagonale du graphite avec un indice de Miller de (002) et une distance interréticulaire de 3,35 Å déterminé selon l'équation de Bragg. Dans le cas de NTC multifeuillets traités et non traités, des pics de diffraction larges situés respectivement à $2\theta = 26,5^\circ$ ont été obtenus avec une intensité différente et un indice de Miller de (002). Les pics observés peuvent être attribués à la structure hexagonale des feuillets de NTC. Comme il a été rapporté dans la littérature, la différence d'intensité des pics de diffraction de NTC peut être attribuée à différents coefficients d'adsorption des groupes fonctionnels générés sur leur surface après le traitement acide. Ces résultats montrent que la structure cristalline de NTC n'est pas affectée après la fonctionnalisation.

2.2 Polymérisation du polypyrrole sur l'EPC et NTC/EPC

La polymérisation du PPy a été réalisée en mode galvanostatique en appliquant à l'électrode de travail une densité de courant de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 25 s correspondant à une quantité de charge électrique de 5 mC cm^{-2} . Le choix de cette méthode par rapport aux autres méthodes réside dans le fait qu'elle permet d'obtenir des films minces, homogènes et conducteurs comme il a été rapporté dans la littérature [64]. La Figure III-21 présente les courbes chronopotentiométriques obtenues lors du dépôt du PPy.

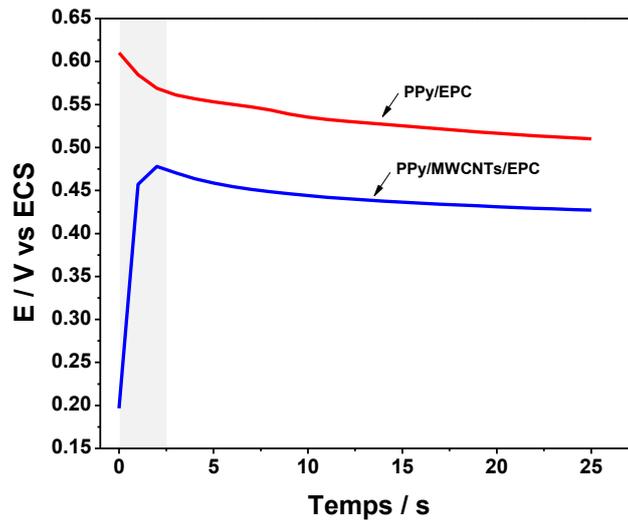


Figure III-21 : Courbes chronopotentiométrique de la polymérisation de PPy sur l'EPC nue (ligne rouge) et modifiée avec les MWCNTs (ligne bleu) dans une solution aqueuse contenant 0,1 M pyrrole et 0,5 M LiClO_4

L'électropolymérisation du PPy sur les NTC multifeuillets (Fig. III-21, courbe bleue) se fait en deux étapes. La première étape correspond à la nucléation du PPy, où une augmentation importante du potentiel est observée pendant les trois premières secondes de la polymérisation. La deuxième étape est attribuée à la croissance du PPy, où un potentiel quasi-stable est obtenu $\sim 0,45$ V/ECS [65]. En l'absence de NTC, le potentiel de dépôt du PPy (Fig. III-21, courbe rouge) a légèrement diminué pendant les trois premières secondes, ensuite se stabilise à un potentiel constant d'environ de $\sim 0,55$ V/ECS. Le potentiel maximal de la polymérisation du PPy sur l'EPC nue et modifiée avec les NTC multifeuillets est respectivement d'environ $\sim 0,6$ et $\sim 0,47$ V/ECS. Il a été rapporté que lorsqu'un courant constant est appliqué à un système donné, le potentiel maximal de l'électrode est proportionnel à la résistance de l'électrolyte [39]. Par conséquent, la différence de potentiel pendant la polymérisation du PPy sur les NTC et l'EPC nue pourrait être attribuée à la présence de porteurs de charge sur les feuilles MWCNTs, indiquant la participation de feuilles CNTs dans la réaction de polymérisation de PPy. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés par différents auteurs lors de la polymérisation de PPy sur l'oxyde de graphène [66], [67].

2.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Afin de confirmer l'électropolymérisation du polypyrrole sur les nanotubes de carbone et d'analyser la surface de différentes électrodes modifiées, nous avons réalisé des analyses au microscope électronique à balayages (MEB). Les images de MEB obtenus pour les différentes électrodes sont présentées dans la Figure III-22.

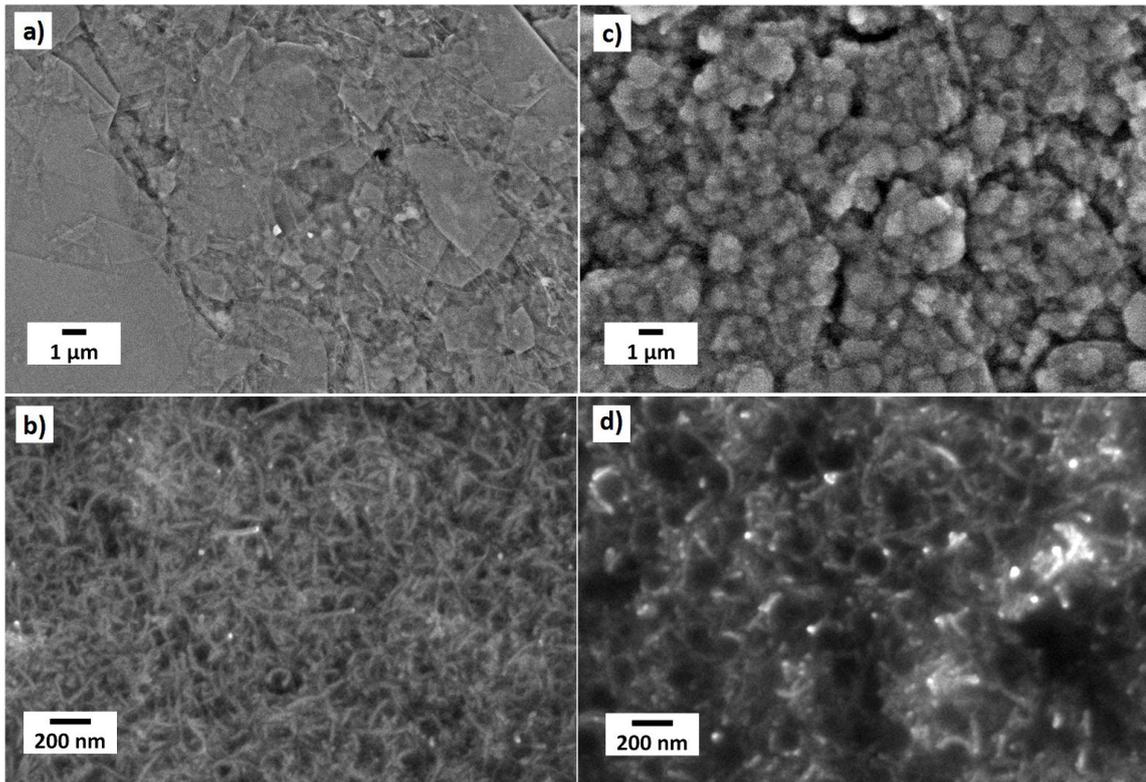


Figure III-22 : Images MEB de a) l'EPC nue, b) MWCNTs/EPC, c) PPy/EPC, et d) PPy/MWCNTs/EPC

La surface de l'EPC nue Fig. III-22a est caractérisée par des feuillets de graphite en forme de flocons de différentes tailles isolées les unes des autres. La Fig. III-22b montre la surface de l'EPC après sa modification avec les nanotubes de carbones multifeuillets. Nous observons que les NTC ont été uniformément dispersés sur la surface de l'électrode en formant une structure tridimensionnelle poreuse. Cette morphologie offre une surface active plus importante que celle de l'EPC nue. Le film du PPy déposé sur l'EPC Fig. III-22c montre une structure globulaire de taille micrométrique. Dans le cas du PPy déposé sur les NTCs Fig. III-22d, nous observons que les nanotubes de carbone présentent une paroi de tube plus épaisse par rapport aux NTCs non modifiée avec le PPy. Ce résultat démontre que le nanocomposite PPy-MWCNT a été synthétisé avec succès.

2.4 Caractérisation par voltammétrie cyclique (CV)

Après avoir caractérisé les nanotubes de carbone multifeuillets fonctionnalisés ainsi que la surface de différentes électrodes. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de propriétés électriques de différentes électrodes, pour cela les électrodes modifiées ont été caractérisées dans un premier temps par la voltammétrie cyclique (CV) dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium LiClO_4 de concentration 0,25 M. La Figure III-23 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés pour les différentes électrodes à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} .

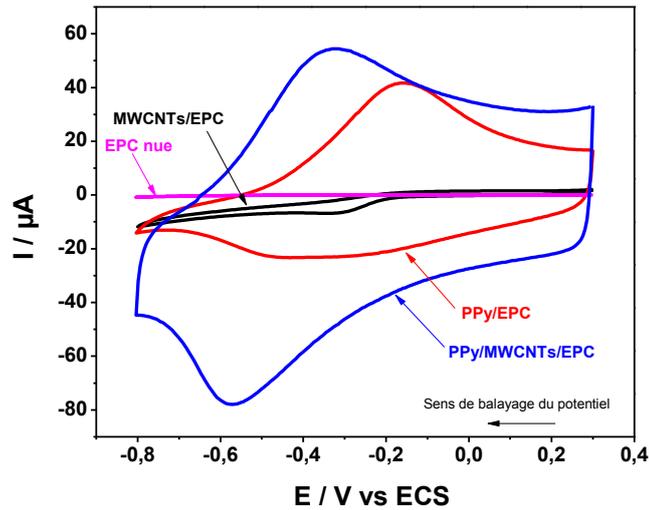


Figure III-23 : Voltammogrammes cycliques de l'EPC nue (ligne magenta), MWCNT/EPC (ligne noire), PPy/EPC (ligne rouge) et PPy/MWCNT/EPC (ligne bleue) dans LiClO_4 0,25 M

L'EPC nue (Fig. III-23, ligne rouge) présente un faible courant résiduel, tandis que l'EPC modifiée avec les NTC multifeuillets (Fig. III-23, ligne cyan) montre un pic de réduction à un potentiel autour de -0,4 V/ECS qui est attribué à l'insertion du Li^+ dans le film mince de NTC comme il a été rapporté par Barisci et al [68]. Ce résultat indique que la surface de l'EPC a été modifiée avec les NTC. Dans le cas de l'EPC modifiée avec le PPy (Fig. III-23, ligne noire), un comportement redox est observé avec un pic d'oxydation bien défini situé à un potentiel de ~ -150 mV/ECS, et un pic de réduction moins défini situé entre ~ -300 et -500 mV/ECS. En effet, ce comportement est lié au processus redox du film de PPy en fonction du potentiel appliqué à l'électrode où différents ions sont impliqués dans le processus d'équilibre de charge [43]. Ces résultats confirment la formation du film de PPy sur l'EPC et sont en accord aux résultats rapportés par Chen et al [29]. L'EPC modifiée avec le nanocomposite PPy/MWCNT (Fig. III-23, ligne bleue) montre également un comportement redox avec un pic anodique et cathodique bien défini avec une différence de potentiel de ΔE_p de 230 mV/ECS et une intensité du courant de 60 et 80 μA respectivement pour le pic anodique et cathodique. Ces résultats indiquent que les NTC facilitent le transfert électronique [43].

2.5 Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium LiClO_4 de 0,25 M dans une gamme de fréquence allant de 63 KHz à 10 mHz avec une amplitude de perturbation sinusoïdale de 10 mV. La Figure III-24 représente les diagrammes de Nyquist de l'EPC modifiée avec le film de PPy et le nanocomposite PPy/MWCNTs à différents potentiels. Nous avons choisi de travailler à trois potentiels qui correspondent au polymère totalement oxydé (0,300 V/ECS), partiellement oxydé (-0,200 V/ECS) et totalement

réduit (-0,500 V/ECS). Le Tableau III-5 illustre les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité (C_f) obtenues en ajustant les données expérimentales des impédances.

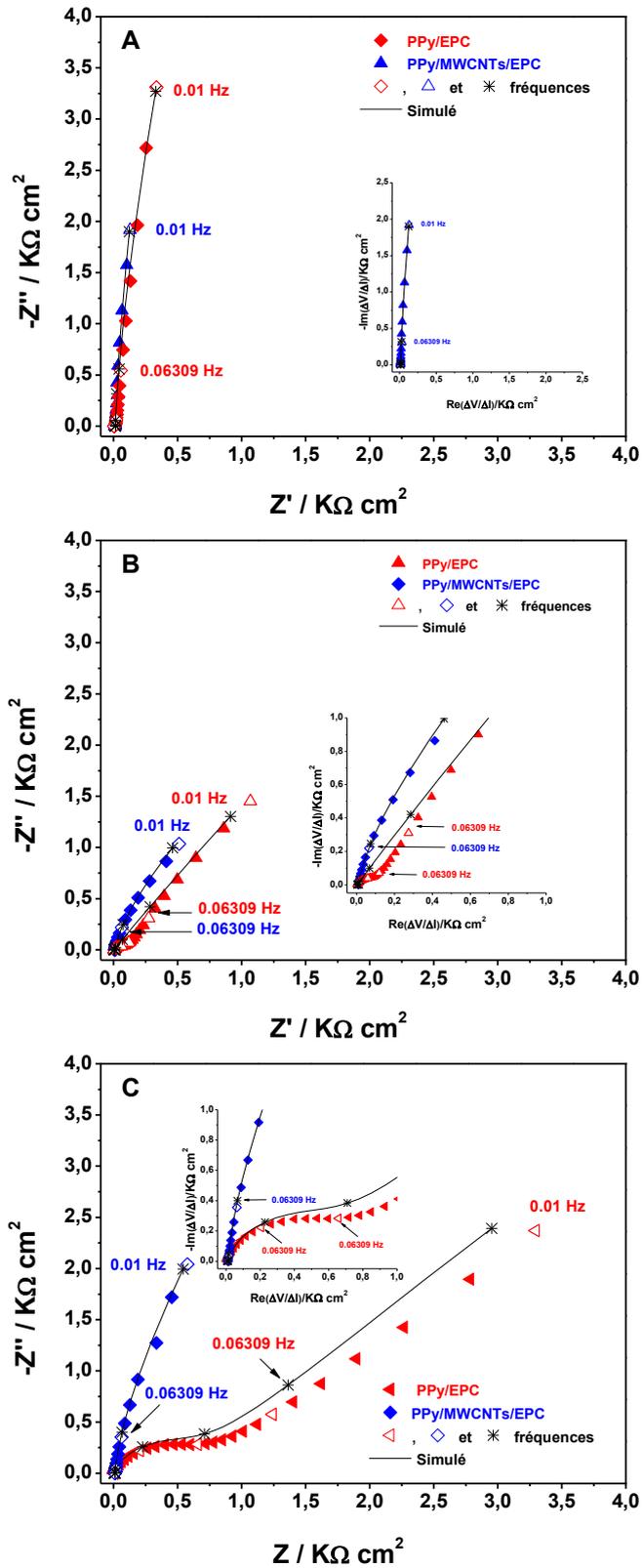


Figure III-24 : Diagrammes de Nyquist de PPY/EPC (points rouges) et PPY/MWCNT/EPC (points bleus) dans 0,25 M LiClO₄ : a) partiellement oxydé, b) partiellement réduit c) totalement réduit

Tableau III-5: Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité (C_f) de l'EPC modifiée avec le PPy et PPy/MWCNTs, estimées à partir de données expérimentales des impédances

Paramètres estimés	Film partiellement oxydé		Film partiellement réduit		Film entièrement réduit	
	R_{ct} / $\Omega \text{ cm}^2$	C_f / μFcm^{-2}	R_{ct} / $\Omega \text{ cm}^2$	C_f / μFcm^{-2}	R_{ct} / $\Omega \text{ cm}^2$	C_f / μFcm^{-2}
PPy/EPC	15	4307	100	2591	650	101
PPy/MWCNTs/EPC	8	7767	8	7284	9	5409

Pour les deux électrodes modifiées PPy/EPC et PPy/MWCNTs/EPC, lorsque le film de PPy est partiellement oxydé (Fig. III-24a) un comportement capacitif est observé pour les deux électrodes avec une résistance de transfert de charge (R_{ct}) de 15 et 8 $\Omega \text{ cm}^2$, et une capacité (C_f) de 4307 et 7767 $\mu\text{F cm}^{-2}$ respectivement pour le film de PPy et le nanocomposite PPy/MWCNT. En effet ce comportement est lié à l'état d'oxydation du film PPy, les chaînes du polymère sont structurellement ouvertes au mouvement des ions pour équilibrer la charge à l'intérieur du film de PPy. Lorsque le film du PPy est partiellement réduit (Fig. III-24b), l'impédance électrochimique de PPy/EPC montre un petit demi-cercle dans les hautes fréquences indiquant une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) qui est estimée à 100 $\Omega \text{ cm}^2$, tandis que pour PPy/MWCNTs/EPC la valeur de la R_{ct} ne varie pas sensiblement. Cependant, la capacité (C_f) a diminuée pour les deux électrodes modifiées mais beaucoup plus dans le cas du PPy/EPC. Lorsque le film de PPy est complètement réduit (Fig. III-24c), le PPy/EPC montre une résistance de transfert de charge élevée (R_{ct}) et une diminution dramatique de la capacité (C_f) qui sont respectivement de 650 $\Omega \text{ cm}^2$ et 101 $\mu\text{F cm}^{-2}$ indiquant un transfert électronique lent dans le cas de l'électrode PPy/EPC. Cependant, en présence de nanotubes de carbone multifeuilletés une légère diminution de la capacité (C_f) est observé est de 5409 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Nous pouvons donc conclure que l'électrode à pâte de carbone modifiée par le nanocomposite PPy/MWCNT présente une bonne conductivité à l'état réduit, ce qui est attribué à la présence des MWCNT. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Chen et ces collaborateurs [29].

2.6 Application à la détection électrochimique simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+}

D'après les analyses de MEB, de la voltammétrie cyclique et d'impédance électrochimique l'électrode à pâte de carbone modifiée par le nanocomposite PPy/MWCNTs a montré des propriétés structurales et électriques intéressantes. Nous allons essayer d'appliquer cette électrode comme capteur électrochimique pour la détermination simultanée de traces du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . Pour ce faire la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) a été utilisé comme méthode de

détection. Dans un premier temps une étude préliminaire de la réponse du PPy/MWCNTs/EPC pour la détection du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en absence et en présence de nanoparticules de bismuth (NPsBi) a été réalisée. Ensuite, nous étudions les conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleures performances de détection. Les différents facteurs influant la détection électrochimique du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dont la quantité de NTC multifeuillets dans le nanocomposite PPy/MWCNTs, la nature de l'électrolyte support, les paramètres de la SWV, la concentration de Bi^{3+} , le potentiel d'accumulation, le temps d'accumulation ont été étudiés et optimisés. Dans un deuxième temps, une fois que les conditions expérimentales optimales sont définies les courbes de calibration seront élaborées et les caractéristiques analytiques du capteur vont être déterminées. Enfin, l'application de l'électrode NPsBi-PPy/MWCNTs/EPC pour analyser les traces du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans un échantillon réel sera envisagé.

2.6.1 Test de détection du Pb^{2+} et Cd^{2+} par les différentes électrodes

L'étude préliminaire de la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant l'électrode modifiée PPy/MWCNTs/EPC en présence et en absence de $350 \mu g L^{-1}$ du Bi^{3+} a été réalisée dans une solution tampon acétate de concentration $0,1 M$ à $pH 4,5$ contenant $150 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . La Figure III-25 présente les voltammogrammes enregistrés pour les différentes électrodes après un temps d'accumulation de 120 secondes à un potentiel de dépôt de $-1 V/ECS$.

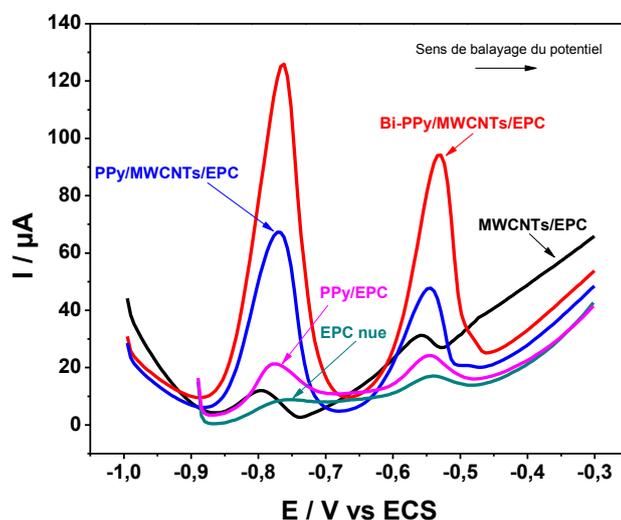


Figure III-25 : Voltammogrammes SWASV de la détermination de $150 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant les différentes électrodes : L'EPC nue, MWCNTs/EPC, PPy/EPC et PPy/MWCNTs/EPC

Les voltammogrammes obtenus pour les différentes électrodes ont montré deux pics de redissolution anodique positionné à un potentiel d'environ de $-0,55$ et $-0,80 V/ECS$ avec une intensité du courant différente, ils correspondent respectivement à la redissolution anodique de Pb et Cd métallique en cations oxydé du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . L'EPC nue (Fig. III-25, voltammogramme

ligne cyan) a montré une faible intensité du courant par rapport aux autres électrodes modifiées, cette faible réponse est principalement due à sa structure qui présente une surface moins active et un transfert électronique relativement faible. Cependant après sa modification par les NTC multifeuillets ou le film de PPy (Fig. III-25, voltammogramme ligne noire et magenta), le courant augmente de cinq fois plus par rapport à l'EPC nue. En effet, les NTC multifeuillets fonctionnalisés offrent plus de surface active et un transfert électronique facile en raison de leurs structures, tandis que le PPy est caractérisé par ces propriétés électroniques ainsi que son pouvoir de chélater les cations métalliques. L'EPC modifiée avec le nanocomposite PPy/MWCNTs (Fig. III-25, voltammogramme ligne bleu) a montré une augmentation importante de l'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd de l'ordre de huit fois par rapport à l'EPC nue. Cette amélioration peut être expliquée par les effets synergiques du nanocomposite PPy/MWCNTs en fournissant une surface active plus importante et une meilleure conductivité électrique comme démontré par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. De plus, le PPy peut chélater les cations métalliques via ces groupements amino localisés le long de sa chaîne moléculaire. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec d'autres polymères conducteurs conjugués tels que le 1,8-diaminonaphtalène, le 1,5-diaminonaphtalène et la polyaniline [11], [40]–[42]. Lorsque le nanocomposite PPy/MWCNTs est combiné avec le bismuth (Fig. III-25, voltammogramme ligne rouge) une intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd plus élevée est obtenue. Ce résultat très important est due aux effets synergiques de la combinaison des trois matériaux bismuth, nanotubes de carbone multifeuillets et le polypyrrole conduisant à la réduction d'une quantité importante du Pb^{2+} et du Cd^{2+} à la surface de l'électrode. En effet, en plus de la surface active importante que le nanocomposite PPy/MWCNTs possède, la présence du Bi métallique à la surface de l'électrode favorise la réduction des cations du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en formant des alliages métalliques de type BiPb et BiCd. La Figure III-26 résume l'ensemble des étapes de la détection simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en présence du Bi^{3+} .

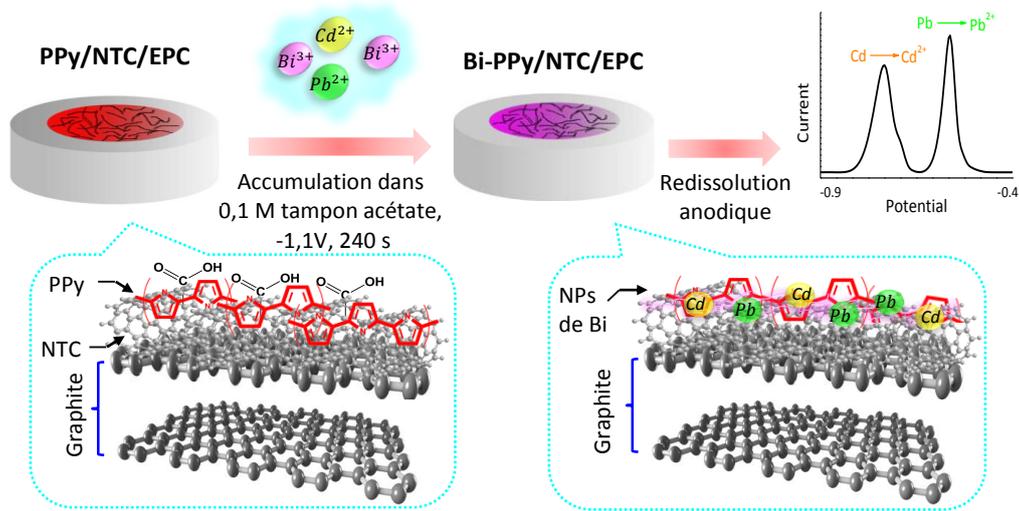
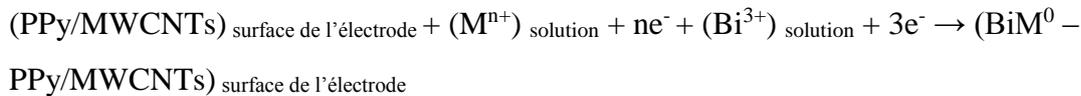


Figure III-26 : Mécanisme de la détermination de cations du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant $Bi-PPy/NTC/EPC$

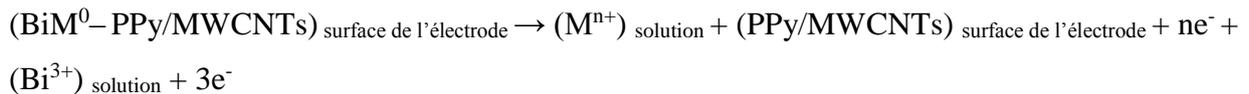
2.6.2 Mécanisme de détection du Pb^{2+} et Cd^{2+} par le $Bi-PPy/MWCNTs/EPC$

Le mécanisme de la préconcentration et de la redissolution anodique du Pb et du Cd en utilisant l'électrode modifiée $PPy/MWCNTs/EPC$ et en présence du Bi^{3+} peut s'écrire comme suit :

✓ L'étape de la préconcentration électrochimique :



✓ L'étape de la redissolution anodique :



2.6.3 Optimisation des conditions expérimentales de la détection du Pb^{2+} et du Cd^{2+}

Après avoir étudié et comparé la réponse de différentes électrodes pour la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude et à l'optimisation des conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleures performances de détection en utilisant la voltammétrie à onde carré (SWV).

2.6.3.1 Effet de l'électrolyte support

L'effet de l'électrolyte support sur l'intensité du pic d'oxydation du Pb et du Cd en utilisant l'électrode élaborée, a été étudié dans plusieurs milieux. Les milieux étudiés sont l'hydroxyde de sodium (NaOH, pH 13), l'acide perchlorique ($HClO_4$, pH 2), le tampon phosphate (pH 7) et le tampon acétate (pH 4,5) à une concentration de 0,1 M. Les résultats de la détection de $150 \mu g L^{-1}$

du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans les différents milieux sont présentés dans la Figure III-27. Le temps de préconcentration de 120 s et un potentiel de dépôt de -1 V/ECS ont été choisis.

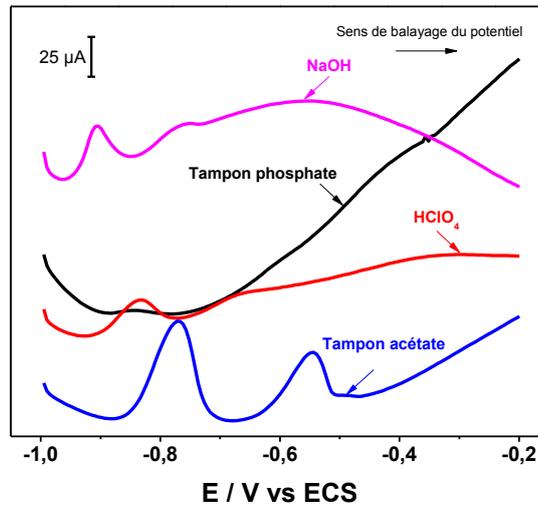


Figure III-27 : Effet de l'électrolyte support sur la détermination de $150 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant le PPy/MWCNTs/EPC

Les résultats de cette étude montrent que la détection électrochimique du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant le PPy/MWCNTs/EPC est influencé par la nature de l'électrolyte supporte. Deux pics d'oxydation du Pb et du Cd bien définis respectivement positionnés à un potentiel de -0,55 et -0,75 V/ECS avec une intensité du courant important ont été obtenus dans le milieu tampon acétate. Par conséquent, le milieu tampon acétate a été sélectionné pour les études ultérieures.

2.6.3.2 Effet des paramètres de la voltammétrie à onde carrée

Les paramètres de la voltammétrie à onde carrée (SWV) dont l'amplitude de l'impulsion, la fréquence et le pas de potentiel ont une influence non négligeable sur l'intensité du courant des pics obtenus. Ces paramètres ont été donc optimisés de la même façon que dans le chapitre III en appliquant le PPy/MWCNTs/EPC pour la détection de $150 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans une solution de tampon acétate 0,1 M à un pH 4,5. Un pic d'oxydation du Pb et du Cd bien défini et d'une intensité du courant élevée a été obtenu en appliquant simultanément une amplitude d'impulsion de 50 mV, une fréquence de 50 Hz et un pas de potentiel de 5 mV.

2.6.3.3 Effet de la quantité des nanotubes de carbone multifeuillets

Les nanotubes de carbone multifeuillets sont des matériaux d'électrode idéale en raison de leur excellente conductivité électrique et leur grande surface spécifique. L'effet de la concentration de NTC multifeuillets à la surface de l'électrode sur la détection simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} a été étudié en contrôlant la quantité déposée sur la surface de l'électrode. Pour ce faire, la surface de l'EPC est d'abord modifiée avec différentes volumes de NTC de concentration $1 mg ml^{-1}$. Le film

de PPy est ensuite déposé en mode galvanostatique par l'application d'une intensité du courant de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 25 s comme il a été décrit dans la partie II.3. Les électrodes préparées sont ensuite utilisées pour la détermination de $150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans une solution de tampon acétate $0,1 \text{ M}$ à pH 4,5. L'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd, après un temps de préconcentration de 120 s à un potentiel de -1 V/ECS , en fonction de la quantité de NTC dans le nanocomposite est représentée dans la Figure III-28.

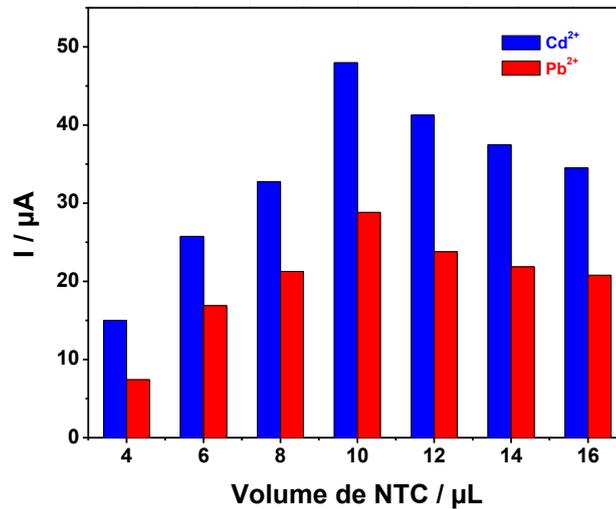


Figure III-28 : Effet de la quantité de NTC multifeuillets sur la détection de $150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+}

L'intensité du pic du Pb^{2+} et du Cd^{2+} augmente avec l'augmentation de la quantité de NTC combiné avec le PPy, ce qui implique que les NTC entraînent une amélioration de la sensibilité de l'électrode. Cependant, au-dessus d'une quantité de $10 \text{ } \mu\text{L}$ en NTC l'intensité du courant diminue. En effet, une quantité trop élevée de NTC entraîne un courant résiduel important et un niveau de bruit élevé, ce qui est défavorable pour la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} [69]. Par conséquent, une quantité modérée de NTC de $10 \text{ } \mu\text{L}$ a été choisie pour la fabrication de PPy/MWCNTs.

2.6.3.4 Effet du temps de polymérisation du polypyrrole

L'épaisseur du film de PPy déposé sur les NTC a également un effet sur la détermination du Pb^{2+} et Cd^{2+} comme il a été rapporté par plusieurs auteurs. Ce paramètre a été étudié en réalisant un dépôt du PPy sur des électrodes à pâte de carbone modifiées avec $10 \text{ } \mu\text{L}$ de NTC de concentration 1 mg ml^{-1} à différents temps de polymérisation allant de 10 à 100 s. Les électrodes préparées sont ensuite appliquées pour la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. L'analyse des résultats obtenus a révélé que la meilleure intensité du courant de détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} a été obtenue à un temps de polymérisation de 25 s qui correspond à une quantité de charge de 5 mC. En effet, ce temps de dépôt donne un film de polypyrrole relativement fin comme il est montré dans les images de MEB de la partie III.3. Alors

qu'un temps de polymérisation assez long, par exemple à 100 s, produit un film de PPy plus épais qui recouvre tous les NTC comme le montre l'image de MEB de la Figure III-29.

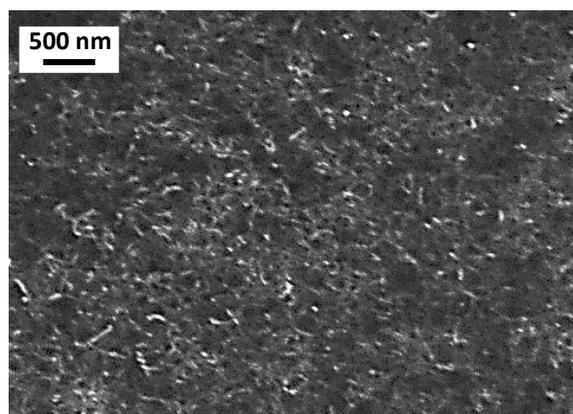


Figure III-29 : Image MEB du nanocomposite PPy/MWCNTs, obtenue à un temps de polymérisation du PPy de 100 s à une intensité du courant de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$

Il a été également observé que l'EPC modifiée avec ce nanocomposite est moins performante pour la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , dû essentiellement à la diminution de la surface active de l'électrode et à l'augmentation du courant résiduel. Un temps de polymérisation de 25 s à une intensité du courant de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ est donc choisi comme temps optimale pour l'électrodéposition du film de PPy.

2.6.3.5 Effet de la concentration du Bi^{3+}

Après avoir étudié l'effet de l'électrolyte support, les paramètres de la SWV, la quantité de NTC multifeuillets dans le nanocomposite et le temps de polymérisation du PPy sur la détermination du Cd^{2+} et du Pb^{2+} . Nous nous sommes ensuite intéressés à étudier l'effet de la concentration du Bi^{3+} sur l'intensité du courant dans un intervalle de concentration allant de 100 à $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ en Bi^{3+} . La Figure III-30 montre l'influence de la concentration de Bi^{3+} sur l'intensité du courant de détermination du Cd^{2+} et du Pb^{2+} .

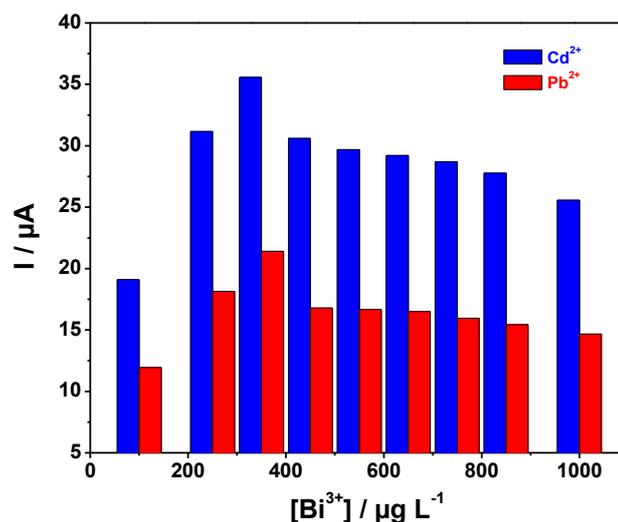


Figure III-30 : Effet de la concentration du Bi^{3+} sur l'intensité du signal de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . Tampon acétate $0,1 \text{ M}$ pH $4,5$; potentiel de dépôt -1 V/ECS pendant 120 s

L'intensité du courant d'oxydation du Pb et Cd augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration du Bi^{3+} entre 100 à $350 \mu\text{g L}^{-1}$ pour atteindre une valeur maximale à une concentration de $350 \mu\text{g L}^{-1}$. En effet, cette augmentation du courant est due à la formation du bismuth métallique (Bi) sur la surface du nanocomposite PPy/MWCNTs en conduisant à une réduction facile des cations du Pb^{2+} et du Cd^{2+} pour former des alliages de BiPb et BiCd comme il a été rapporté dans la littérature. Cependant, au-dessus d'une concentration de $350 \mu\text{g L}^{-1}$ du Bi^{3+} , l'intensité du courant du Pb^{2+} et du Cd^{2+} diminue. Ceci peut être expliqué par la formation d'un film épais de bismuth sur la surface de l'électrode défavorable à la réduction du Cd^{2+} et du Pb^{2+} . Par conséquent, une concentration de $350 \mu\text{g L}^{-1}$ du Bi^{3+} a été choisie comme concentration optimale pour les expériences qui vont suivre.

2.6.3.6 Effet du pH

Les solutions tampons ont été largement utilisées comme électrolyte support pour les plateformes de détection, du fait de leur capacité de fixer la valeur du pH et la force ionique. La valeur du pH d'une solution tampon exerce un effet significatif mais prévisible sur le processus de préconcentration [70]. La Figure III-31 montre l'effet du pH sur l'intensité du courant de la détection de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans différentes solutions tampons acétate de pH allant de $3,6$ à $5,4$.

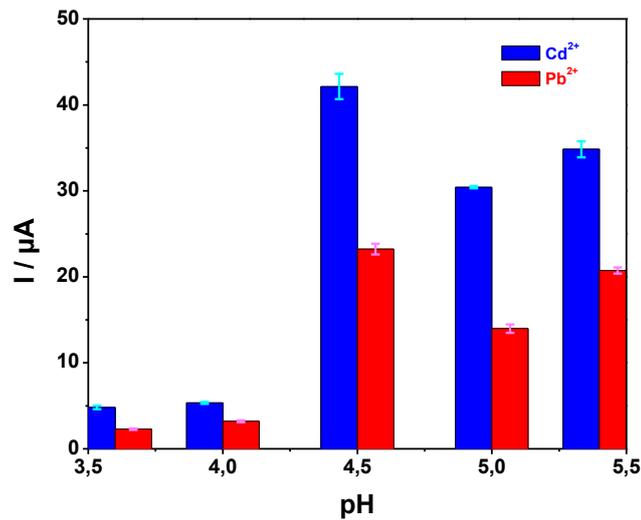


Figure III-31 : Effet du pH de la solution tampon acétate sur la détermination de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en présence de $350 \mu\text{g L}^{-1}$ du Bi^{3+} avec un potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s

L'intensité du courant d'oxydation du Pb et Cd est fortement influencée par la valeur du pH de la solution tampon acétate. De pH 3,6 à pH 4,5 l'intensité du courant augmente progressivement et le courant maximum est observé à pH 4,5. Au-dessus du pH 4,5, le courant devient bruité probablement due à la formation d'hydroxydes métalliques qui peuvent être peu solubles. Ces hydroxydes peuvent précipiter sur la surface de l'électrode, en provoquant une diminution significative de la quantité d'ions métalliques en phase liquide pouvant atteindre la surface de l'électrode [69], [71]. Par conséquent, une solution tampon acétate de pH 4,5 a été choisie comme électrolyte support pour les expériences qui vont suivre.

2.6.3.7 Influence du potentiel d'accumulation

Le potentiel d'accumulation a une influence non négligeable sur la sensibilité du capteur. En effet, il correspond au potentiel auquel les cations métalliques peuvent être réduits sur la surface de l'électrode. L'effet du potentiel d'accumulation sur la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant le Bi-PPy/MWCNTs sous les conditions expérimentales précédemment optimisées, a été étudié dans un intervalle de potentiel allant de $-0,8$ à $-1,4 \text{ V/ECS}$. La Figure III-32 représente l'intensité de pics d'oxydation du Pb et du Cd en fonction du potentiel d'accumulation.

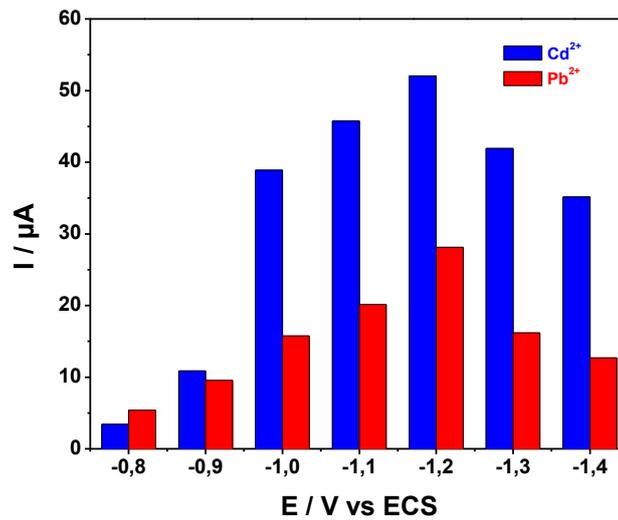


Figure III-32 : Effet du potentiel d'accumulation sur la détermination de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} avec un temps de préconcentration de 120 s

Lorsqu'un potentiel d'accumulation allant de -0,8 à -1,2 V/ECS est appliqué à l'électrode, l'intensité du courant d'oxydation du Pb et Cd augmente considérablement, afin d'atteindre une valeur maximale à un potentiel de -1,2 V/ECS. Cependant, un déplacement négatif supplémentaire du potentiel d'accumulation au-dessus de -1,2 V/ECS a conduit à la diminution du courant et une déformation des pics, principalement due à l'évolution de l'hydrogène à la surface de l'électrode conduisant à la diminution de la surface active. Un potentiel d'accumulation optimale de -1,2 V/ECS a été donc choisi pour les expériences suit du travail.

2.6.3.8 Influence du temps d'accumulation

Le temps d'accumulation est également considéré comme l'un des paramètres les plus influents car il est lié à la sensibilité et la limite de détection du capteur. L'effet du temps d'accumulation sur l'intensité du courant de détection de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant le Bi-PPy/MWCNTs a été donc étudié entre 60 à 420 s, la Figure III-33 représente les résultats obtenus.

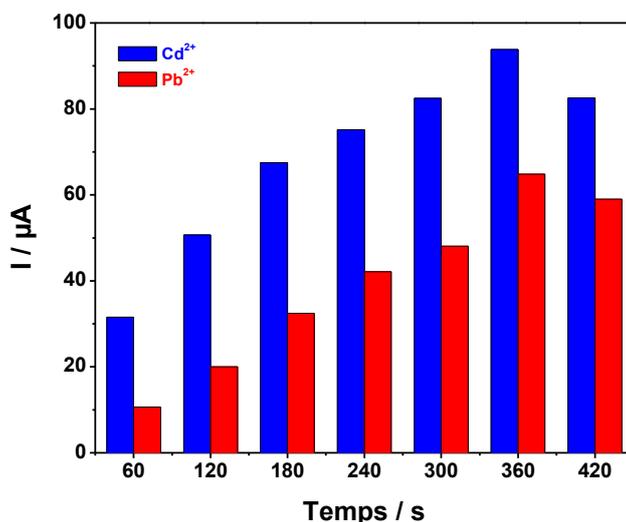


Figure III-33 : Effet du temps d'accumulation sur la détermination de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} avec un potentiel de préconcentration de $-1,2 \text{ V/ECS}$

L'intensité du courant des pics d'oxydation du Pb et du Cd augmente linéairement avec le temps de dépôt de 60 à 360 s, indiquant l'augmentation de la quantité d'ions métalliques du Pb^{2+} et du Cd^{2+} réduite sur la surface du nanocomposite PPy/MWCNTs en présence de Bi avec le temps de dépôt. La valeur maximale du courant a été obtenue à un temps de dépôt de 360 s. Cependant, une augmentation du temps d'accumulation au-dessus de cette valeur a conduit à la diminution de l'intensité du courant en raison de la saturation de la surface de l'électrode par les ions métalliques réduits. Par conséquent, un temps d'accumulation de 240 s, qui est compris entre un signal élevé et une durée d'analyse raisonnable, a été donc choisi comme le temps d'accumulation optimal pour les expériences qui vont suivre.

2.6.4 Courbes d'étalonnage et caractéristiques analytiques

Après avoir étudié et optimisé les différentes conditions expérimentales qui influent la détection simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , nous nous sommes ensuite intéressés à la détermination des caractéristiques analytiques de notre électrode en réalisant les courbes d'étalonnage. Ces dernières ont été élaborées en appliquant le Bi-PPy/MWCNTs/EPC pour la détermination de différentes concentrations du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant la voltammétrie à onde carré (SWV) dans les conditions expérimentales optimales décrites précédemment. La Figure III-34 représente les voltammogrammes de la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , obtenus par ajouts successifs de quantité déterminée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , dans une gamme de concentration allant de 1 à $120 \mu\text{g L}^{-1}$ choisie de telle façon à ce qu'elle corresponde aux concentrations du Pb^{2+} et du Cd^{2+} que l'on peut trouver dans certains échantillons cibles.

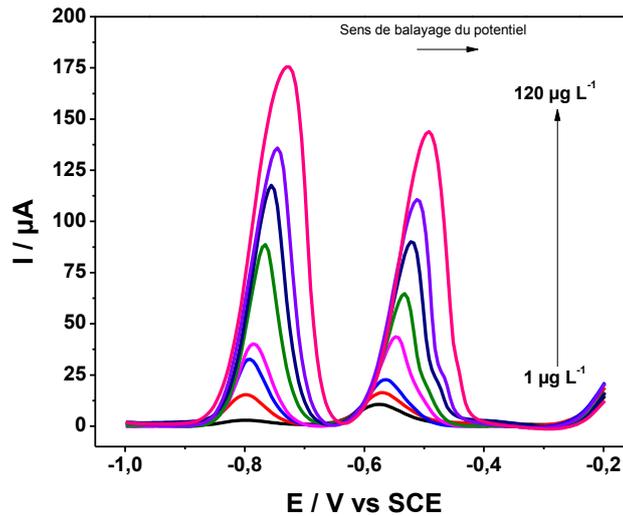


Figure III-34 : Courbes de calibration de la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans une gamme de concentration allant de 1 à $120 \mu g L^{-1}$ en utilisant Bi-PPy/MWCNTs/EPC et la SWV dans les conditions expérimentales optimales

L'intensité du pic de redissolution anodique du Pb^{2+} et du Cd^{2+} augmente avec l'augmentation de la concentration du plomb. La droite d'étalonnage résultante est représentée dans la Figure III-35, elle exprime l'intensité du courant d'oxydation de chaque élément en fonction de sa concentration dans le milieu.

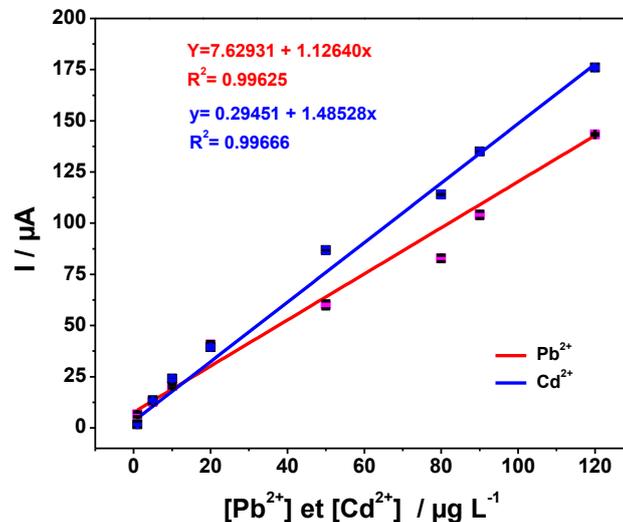


Figure III-35 : Droite d'étalonnage résultante pour la détermination du : a) Pb^{2+} b) Cd^{2+} , obtenus à une gamme de concentration allant de 1 à $120 \mu g L^{-1}$

Comme on peut le remarquer, le courant augmente linéairement avec les faibles concentrations du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , ce qui donne les équations linéaires suivantes :

$$I_p (Pb^{2+}) = 1,12640C + 7,62931, \text{ avec un coefficient de régression linéaire de } R^2 = 0,99625$$

$$I_p (Cd^{2+}) = 1,48528C + 0,29451, \text{ avec un coefficient de régression linéaire de } R^2 = 0,99666$$

La limite de détection (LOD) du Pb^{2+} et du Cd^{2+} sont déterminés en appliquant la même équation décrite dans la partie III-1 : $LOD = 3\sigma/b$ avec σ l'écart type de la réponse, selon les recommandations IUPAC cette valeur correspond à la moyenne des écarts déterminés pour 10 voltammogrammes de blanc, et b est la pente de la courbe d'étalonnage [44], [45]. Ce qui donne une limite de détection du Pb^{2+} et du Cd^{2+} respectivement de 0,02 et 0,03 $\mu g L^{-1}$.

Les performances analytiques de l'électrode Bi-PPy/MWCNTs/EPC ont été comparées à celles d'autres électrodes modifiées rapportées dans la littérature pour la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} comme est montré dans Tableau III-6.

Tableau III-6 : Comparaison de performances analytiques du Bi-PPy/MWCNTs/EPC à celles d'autres électrodes modifiées rapportés dans la littérature pour la détection simultanée du Pb²⁺ et du Cd²⁺ (la limite de détection et le domaine de linéarité sont données en µg L⁻¹ sauf * en nM et \$ en µM)

Capteurs	Techniques	Potentiel de dépôt (V)	Temps de dépôt (s)	Limite de détection (µg L ⁻¹)		Domaine de linéarité (µg L ⁻¹)		Réf
				Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	
Poly(1,5-DAN)/MWCNTs/Pt	SWASV	-1.2	420	3,2	2.1	4-150	4-150	[11]
Bi/Nafion/PANI-MES/GCE	SWASV	-1.2	300	0,04	0,05	0,1-30	0,1-20	[72]
G/PANi/SPE	SWASV	-1.2	720	0.1	0.1	1-300	1-300	[73]
Bi/PANI/GCE	SWASV	-1.3	120	1.1*	16.5*	25-150*	25-150*	[48]
L-Cys-rGO	SWASV	-1.2	450	0.36	0.146	0.4-1.2 ^{\$}	0.4-1.2 ^{\$}	[74]
SPAN/MCN/GCE	SWASV	-1.0	300	0.7	0.2	5-80	5-80	[75]
L-Cys/GR-CS/GCE	DPASV	-1.1	120	0.12	0.45	0.56-67.2	1.04-62.1	[76]
sGO/PPy-SPE	DPASV	-1.2	600	--	0.07	1.4-28, 28-280 and 280-14000	--	[10]
Poly(1,5-DAN)/MWCNTs/Pt	SWASV	-1.2	420	3,2	2.1	4-150	4-150	[11]
Bi/Nafion/PANI-MES/GCE	SWASV	-1.2	300	0,04	0,05	0,1-30	0,1-20	[72]
Bi-PPy/MWCNTs/CPE	SWASV	-1.2	240	0,03	0,02	1-120	1-120	Ce travail

2.6.5 Répétabilité, reproductibilité et stabilité

La répétabilité des mesures pour la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant l'électrode modifiée Bi-PPy/MWCNTs/CPE dans les conditions expérimentales optimisées a été évaluée en analysant $90 \mu g L^{-1}$ du Cd^{2+} et du Pb^{2+} . Après cinq mesures successives réalisées avec la même électrode, l'écart type relatif (RSD) calculé est de 2,1 et 1,9% respectivement pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} . La reproductibilité des mesures du Bi-PPy/MWCNTs/CPE a été également testée, en préparant de la même façon une série de cinq électrodes. Ces dernières ont été utilisées pour la détection simultanée de $90 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . L'écart type relatif aux mesures obtenues pour les cinq électrodes était de 3,2 et 2,8 % respectivement pour Pb^{2+} et Cd^{2+} . D'autre part, la stabilité du Bi-PPy/MWCNTs/EPC a été aussi étudiée. La Figure III-36, montre l'intensité de courant de la détection de $90 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} réalisé pendant 10 jours. L'écart type relatif à ces mesures est de 4,1 et 3,2 % respectivement pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} .

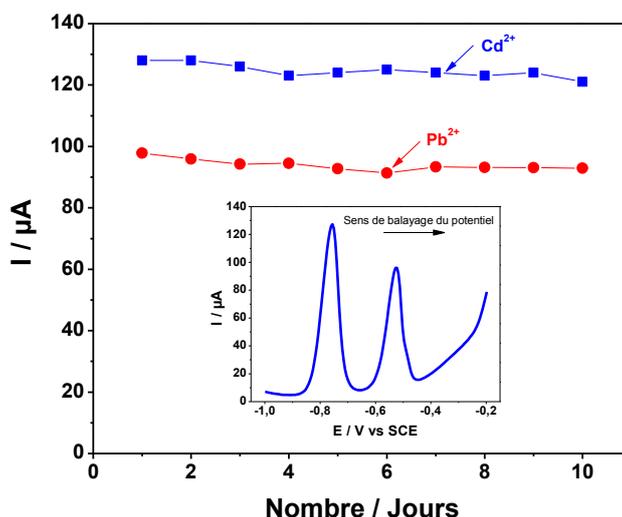


Figure III-36 : Stabilité du Bi-PPy/MWCNTs/EPC au cours du temps pour la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} sous les conditions expérimentales optimales

Ces résultats suggèrent que l'électrode Bi-PPy/MWCNTs/EPC est caractérisée par une excellente répétabilité, reproductibilité et une grande stabilité à long terme.

2.6.6 Effet des interférences

La présence des ions non-cibles dans la solution d'analyse peut interférer avec la détermination des concentrations de Pb^{2+} et de Cd^{2+} . Afin donc d'évaluer la sélectivité du Bi-PPy/MWCNTs/EPC pour l'analyse de Pb^{2+} et de Cd^{2+} dans une matrice complexe et d'identifier d'éventuels problèmes dus à la présence des ions interférents, nous avons étudié l'effet de plusieurs ions sur la détermination simultanée de $90 \mu g L^{-1}$ de Pb^{2+} et de Cd^{2+} . Le Tableau III-37 montre l'intensité du

courant d'oxydation du Pb et du Cd en présence des ions interférents à une concentration de 25 fois plus grand que celle du Pb^{2+} et du Cd^{2+} .

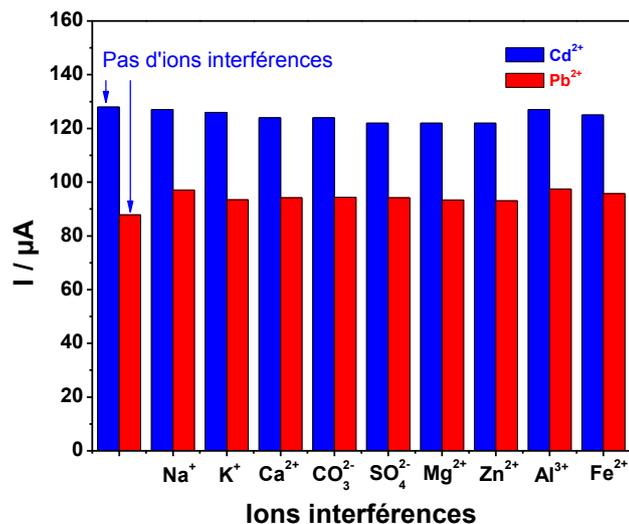


Figure III-37 : Effet des ions interférents sur la détection de $90 \mu g L^{-1}$ de Cd^{2+} et de Pb^{2+}

A l'issue de ces expériences la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} n'a pas été trop affectée par la présence de différents ions interférents, le taux de variation du signal est de 0,40 à 4,88% et de 0,78 à 4,69% respectivement pour Pb^{2+} et Cd^{2+} . Indiquant une bonne sélectivité du Bi-PPy/MWCNTs/EPC. Cependant, en présence du Cu^{2+} la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} est toléré a une concentration de $90 \mu g L^{-1}$ du Cu^{2+} . En conséquence, les échantillons contenant des niveaux élevés du Cu^{2+} doivent être prétraités, masqués ou dilués à un niveau inférieur à leur taux de tolérance [77], [78].

2.6.7 Application analytique

Afin d'évaluer l'applicabilité du Bi-PPy/MWCNTs/EPC pour la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans des échantillons réels, nous avons analysé l'eau du robinet de notre laboratoire. Les échantillons ont été préparés de la même façon décrite dans la partie précédente, ensuite analysés en utilisant le Bi-PPy/MWCNTs/EPC sous les conditions expérimentales optimisées précédemment. Les résultats obtenus ont révélé la présence de traces de Pb^{2+} et l'absence d'une réponse évidente de Cd^{2+} . La concentration de Pb^{2+} dans cet échantillon a été déterminé en effectuant plusieurs ajouts de différentes concentrations du Pb^{2+} . La Figure III-38 montre les voltammogrammes de détection de différentes quantités de Pb^{2+} ainsi que la droite d'étalonnage correspondante.

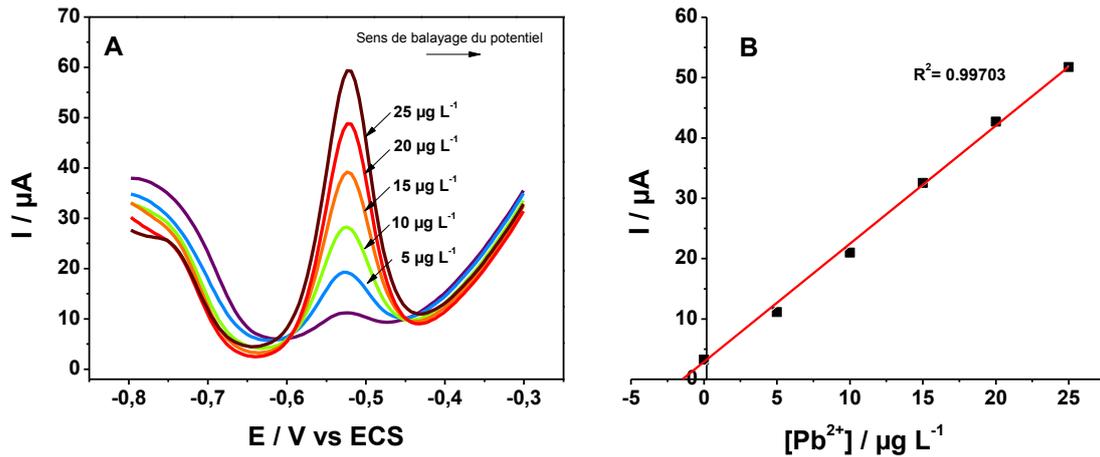


Figure III-38 : a) Voltammogrammes de la détermination du Pb²⁺ dans l'échantillon de l'eau de robinet après ajouts successifs d'une concentration de 5, 10, 15, 20 et 25 µg L⁻¹ du Pb²⁺, b) La droite d'étalonnage correspondante

Les résultats obtenus ont révélé que la concentration de Pb²⁺ dans l'échantillon de l'eau du robinet était d'environ 1,35 µg L⁻¹. Les essais de taux de recouvrement ont été également réalisés afin de mieux étudier l'applicabilité du Bi-PPy/MWCNTs/EPC. Pour ce faire, trois échantillons de l'eau du robinet ont été additionnés de différentes quantités de Cd²⁺ et de Pb²⁺ pour avoir une concentration final de 5, 10 et 15 µg L⁻¹ de chaque élément, ensuite les échantillons préparés ont été analysés de la même manière que précédemment. Le Tableau III-7 montre les résultats obtenus avec le taux de recouvrement et le coefficient de variation.

Tableau III-7 : Taux de recouvrement et le coefficient de variation (RSD) de la détermination de Pb²⁺ et de Cd²⁺ dans les différents échantillons de l'eau de robinet en utilisant le Bi-PPy/MWCNT/EPC (n = 3) ND* : n'est pas détecté

Echantillons	Ajoutée (µg L ⁻¹)		Trouvée (µg L ⁻¹)		Taux de recouvrement (%)		RSD (%)	
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Eau du robinet 1	0	0	ND*	1,35	--	--	--	--
Eau du robinet 2	5	5	4,92	6,25	98,4	98,0	1,1	1,3
Eau du robinet 3	10	10	10,25	11,48	102,5	101,8	2,1	1,9
Eau du robinet 4	15	15	14,86	17,01	99,06	104,4	2,3	2,1

Les résultats obtenus ont révélé que le taux de recouvrement était de 98 à 104,4% et de 98,4 à 102,5% respectivement pour le Pb²⁺ et Cd²⁺, indiquant donc le Bi-PPy/MWCNTs/EPC peut être efficacement utilisée pour la détermination simultanée de traces de Pb²⁺ et de Cd²⁺ dans des échantillons réels d'eau.

Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons modifié l'électrode à pâte de carbone avec un nouveau nanocomposite de PPy/MWCNTs en combinant les propriétés uniques du polypyrrole et les nanotubes de carbone multifeuillets fonctionnalisés. Les caractérisations structurales et électrochimiques du PPy/MWCNTs ont révélé qu'il possède d'excellentes propriétés électriques ainsi qu'une large surface active par rapport à l'électrode à pâte de carbone nue. En utilisant la voltammétrie à onde carrée en présence du Bi^{3+} et sous les conditions expérimentales optimisées, le Bi-PPy/MWCNTs/EPC a montré de bonnes performances analytiques pour la détermination simultanée de traces du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , avec une très basse limite de détection, une bonne répétabilité, reproductibilité, stabilité et sélectivité. Le Bi-PPy/MWCNTs/EPC a été utilisée avec succès pour la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans un échantillon réel d'eau de robinet avec des résultats très satisfaisant

III.3 ELECTRODE A PATE DE CARBONE MODIFIEE PAR LE LIQUIDE IONIQUE, LES NANOFIBRES DE CARBONE ET LES PARTICULES DE BISMUTH

Introduction

La modification chimique des électrodes est l'un des domaines de recherche les plus étudiés en électrochimie depuis 1979 [79]. Jusqu'à présent, une grande variété de modificateurs tels que les polymères conducteurs [80], les nanomatériaux de carbone [81], les nanoparticules métalliques et d'oxyde métalliques [82] et plus récemment les liquides ioniques [83] ont été utilisés pour améliorer les performances de différentes électrodes à base de métal, de carbone et de semi-conducteur. Au cours des deux dernières décennies, les liquides ioniques ont attiré beaucoup d'attention notamment dans les domaines de la catalyse [84], de l'électrodéposition [85], de la gestion de l'énergie [86] et de la chimie des matériaux [87] [88] [89] grâce à leur large fenêtre électrochimique, leur conductivité électrique élevée, leur grande stabilité chimique et thermique, leur très faible pression de vapeur et leurs propriétés ajustables par le choix de cations et d'anions appropriés [90]. L'une des applications électrochimiques possibles de liquides ioniques est leur emploi en tant que liant dans les électrodes à base de carbone pour remplacer les liants organiques classiques. En effet, les liants organiques présentent certains inconvénients tels que leur non-conductivité ce qui affaiblit la réactivité électrochimique de la surface. Le fait qu'ils proviennent de la distillation de combustibles fossiles, les liants organiques peuvent contenir certaines composantes qui réduisent les performances de ces électrodes [91]. L'utilisation de liquides ioniques en tant que liant ayant une inertie chimique et une conductivité électrochimique permettent l'amélioration des performances des électrodes à base de carbone [92], [93]. Le remplacement de liants organiques traditionnels par des liquides ioniques présente de nombreux avantages tels que : une sensibilité élevée, une réponse électrochimique stable, une bonne capacité anti-salissure et une activité électrocatalytique inhérente [94], [95]. Plusieurs travaux ont rapporté l'emploi de liquides ioniques en tant que liant pour la détection d'une variété de molécules et ions dont la myoglobine, la dopamine, l'acide ascorbique, les nitrites, et les cations métalliques, etc [96]–[99]. Cependant, ces électrodes présentent très souvent un courant capacitif très important qui peut influencer le courant faradique d'intérêt, en particulier à faible concentration d'analyte. Afin de surmonter ce problème plusieurs approches ont été proposées. Maleki et ses collaborateurs ont utilisé un liquide ionique solide, n-octylpyridinium hexafluorophosphate (OPFP) comme liant pour le graphite ensuite ils ont chauffé le mélange résultant jusqu'au point de fusion de liquide ionique (65 °C) [100]. Les électrodes obtenues ont montré un courant capacitif très faible et une réponse électrochimique élevée. Cependant, le processus de chauffage et de la préparation de ce type d'électrode est relativement long. Une autre approche pour réduire le courant capacitif élevée

consiste à utiliser la voltammétrie à balayage linéaire sur une électrode à disque tournant constitué de la pâte de carbone et du liquide ionique. En effet, en régime hydrodynamique le transport de masse réduit le courant capacitif et améliore le courant faradique par conséquent la sensibilité de l'électrode [101]. La troisième alternative consiste à mélanger les liquides ioniques avec un liant organique dans des proportions appropriées [92].

Au cours de de la dernière partie de ce chapitre nous allons exposer les résultats de l'élaboration et de la caractérisation d'une nouvelle électrode à pâte de carbone dopé par les nanofibres de carbone fonctionnalisés et d'un mélange de liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide [EMIM][NTf₂] et d'huile de paraffine en tant que liant. Un film de bismuth sera ensuite déposé sur la surface de l'électrode modifiée. L'application de cette électrode en tant que capteur électrochimique pour détecter simultanément des traces de Pb²⁺ et de Cd²⁺ sera présentée. Les principaux paramètres expérimentaux ayant une influence sur la détermination de la concentration de Pb²⁺ et de Cd²⁺ seront étudiés et optimisés.

1 PARTIE EXPERIMENTALE

1.1 Préparation des électrodes

La préparation du nanocomposite NFC/[EMIM][NTf₂] a été effectuée en appliquant une approche simple qui consiste à doper la poudre de graphite avec des proportions appropriés de NFC fonctionnalisés, de liquide ionique [EMIM][NTf₂] et d'huile de paraffine. Plusieurs composites de différentes proportions en liquide ionique, nanofibres de carbone et d'huile de paraffine ont été préparés pour optimiser la quantité de chacun de ces constituants dans la pâte de carbone. Ensuite, les composites résultants sont introduits dans la cavité de l'électrode comme le montre la Figure III-39.

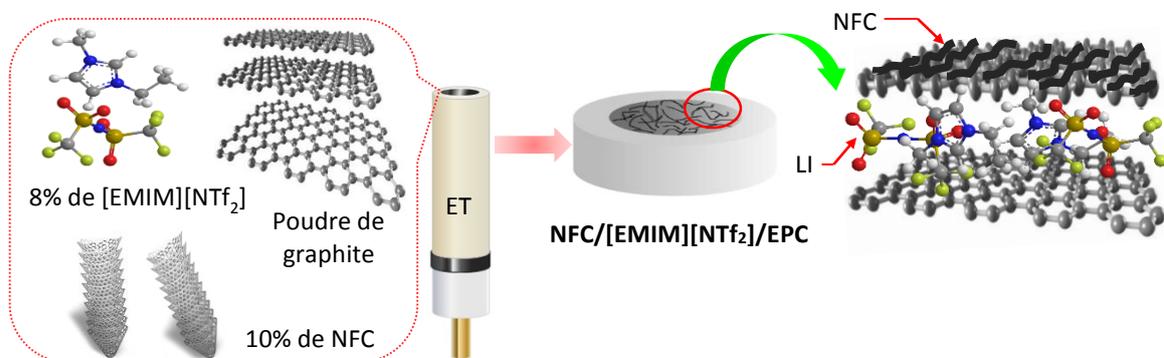


Figure III-39 : Electrode à pâte de carbone modifiée par le liquide ionique [EMIM][NTf₂] et les NFC

Pour comparaison, en plus de l'électrode à pâte de carbone nue deux électrodes contenant le liquide ionique ou les nanofibres de carbone seul ont été préparées désignées respectivement par [EMIM][NTf₂]/EPC et NFC/EPC. Le Tableau III-8 donne la composition de différents constituants de ces électrodes.

Tableau III-8 : Composition de l'électrode à pâte de carbone modifiée

Electrodes	Graphite (mg)	Huile de paraffine (µl)	[EMIM][NTf ₂] (µl)	NFC (mg)
[EMIM][NTf ₂]/EPC	200	35	25	--
NFC/EPC	180	60	--	20

Après avoir optimisé la quantité de liquide ionique, des nanofibres de carbone et d'huile de paraffine dans la pâte de carbone, l'électrode NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC est ensuite combinée avec les nanoparticules de bismuth (NPsBi) pour la détection des traces de Pb²⁺ et de Cd²⁺ en réalisant une modification in-situ. Cette étape consiste à réduire simultanément les cations de bismuth (Bi³⁺) et ceux des métaux cibles (M⁺) lors des analyses par la voltammétrie à onde carrée (SWV). Cette électrode est désignée dans la suite du travail par Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/CPE.

2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.1 Caractérisation de liquide ionique [EMIM][NTf₂]

Le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [EMIM][NTf₂] synthétisé précédemment, selon le mode opératoire décrit dans le Chapitre II, a été ensuite analysé par la spectroscopie infrarouge IR. Egalement plusieurs mesures physico-chimiques ont été réalisées sur des échantillons de [EMIM][NTf₂] telles que, la tension superficielle, la masse volumique, la conductivité, la viscosité dynamique et le pourcentage de l'eau.

2.1.1 Analyse par la spectroscopie infrarouge IR

Une analyse par la spectroscopie infrarouge IR a été réalisée sur un échantillon de [EMIM][NTf₂] afin d'identifier ces groupements fonctionnelles pour confirmer sa formation. La Figure III-40 représente le spectre IR obtenu.

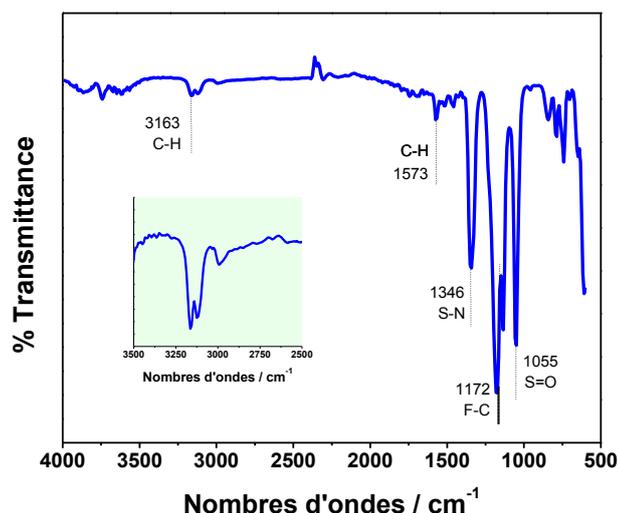


Figure III-40 : Spectre FTIR du liquide ionique [EMIM][NTf₂]

Les pics observés entre 3000 et 3500 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations d'élongation C—H du cation imidazolium. Les pics à 1573 cm⁻¹ sont attribués à la vibration C—H des chaînes cycliques et alkyle. Les trois pics les plus forts se produisant à 1000-1500 cm⁻¹ sont attribués aux élongations S=O, S—N et F—C de l'anion, respectivement. Les bandes apparaissant dans les plages de 3000 à 3200 cm⁻¹, dans lesquelles les deux pics forts peuvent être attribués à l'élongation C—H des chaînes latérales alkyle et à l'élongation C—H de l'anneau d'imidazolium, respectivement. Ces résultats sont en bonne accord avec ceux rapportées dans la littérature [102]–[104].

2.1.2 Analyses physico-chimiques

Plusieurs mesures physico-chimiques ont été également réalisées sur le liquide ionique synthétisé dont la tension superficielle, la masse volumique, la viscosité dynamique et la teneur en eau. Les résultats obtenus ont été comparé avec ceux rapportés dans la littérature comme le montre le Tableau III-9.

Tableau III-9 : Caractéristiques physico-chimiques de liquide ionique [EMIM][NTf₂]

	Tension superficielle $\gamma / (\text{mN m}^{-1})$		Masse volumique g cm^{-3}		Conductivité S m^{-1}		Viscosité dynamique $\eta (\text{mPa s})$		Pourcentage de l'eau ppm	
	Exp [*]	Lit [£]	Exp	Lit	Exp	Lit	Exp	Lit	Exp	Lit
[EMIM][NTf ₂]	35,7	39,40	1,518737	1,51874	0,911	0,9114	32,59	32,49	36,5	30
		41,62		1,51845		0,912		33,36		509
		35,71		1,51874		0,912		32,99		80
		35,50		1,51845						25
				1,51874						35

* Valeur expérimentale, £ Valeur obtenue de la littérature [105]–[115]

Les résultats de différentes mesures ont révélé que le liquide ionique préparé possède des propriétés comparables à celle rapportées dans la littérature, confirmant que le liquide ionique de haute pureté et possédant de bonnes propriétés physico-chimiques a été synthétisé avec succès.

2.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Des analyses de MEB ont été réalisées sur les quatre électrodes préparées précédemment afin de caractériser et comparer leur morphologie. La Figure III-41 montre les images MEB obtenues pour les quatre électrodes étudiées.

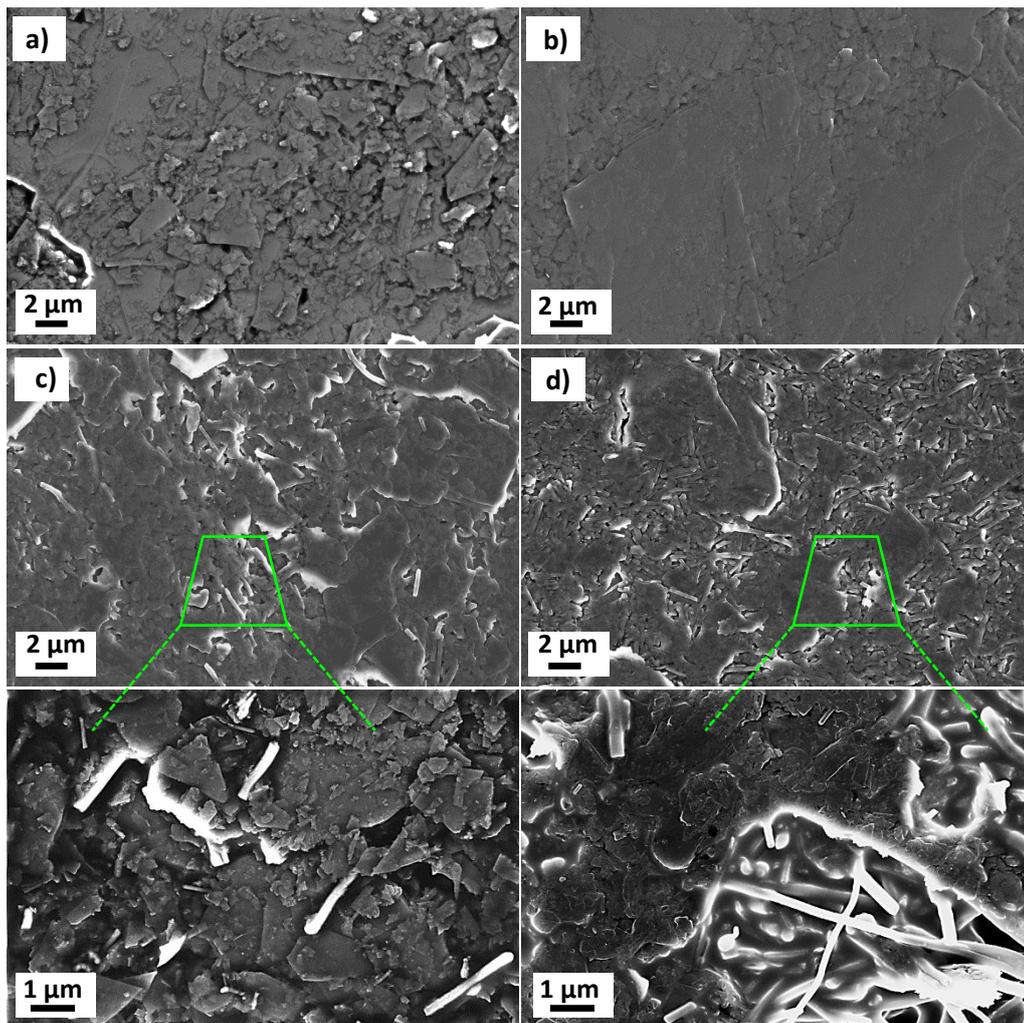


Figure III-41 : Images MEB de a) EPC nue, b) [EMIM][NTf₂]-EPC c) NFC/EPC et d) NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC

L'électrode à pâte de carbone (Fig. III-41a) est caractérisée par une surface moins homogène montrant des flocons de graphite de taille micrométrique de forme irrégulière séparées les unes des autres [116]. Cependant, après la modification de la pâte de carbone avec le liquide ionique [EMIM][NTf₂] en tant que liant (Fig. III-41b) l'image MEB a révélé une surface lisse et plus uniforme d'une structure unique. En effet, cette différence dans la structure de surface est attribuée

aux propriétés physico-chimiques de liquide ionique [EMIM][NTf₂], indiquant sa capacité de mieux disperser la poudre de graphite dans la pâte par rapport aux huiles minérales conventionnelles. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par plusieurs auteurs en modifiant la pâte de carbone avec différents types de liquides ioniques [93], [94]. L'EPC modifiée par les NFC présente une surface uniforme avec une répartition homogène de NFC. Des résultats similaires ont été rapportés par Liu et ses collaborateurs en modifiant l'EPC par les NFC [93]. Dans le cas de l'EPC modifiée par les NFC et [EMIM][NTf₂] la surface de l'électrode a révélé une amélioration de la microstructure par rapport à celle de NFC/EPC, en plus les zones qui ne contiennent pas les NFC ont montré une surface plus lisse et homogène.

2.3 Caractérisation par voltammétrie cyclique (VC)

Après avoir caractérisé le liquide ionique [EMIM][NTf₂] synthétisé ainsi que la microstructure de différentes électrodes modifiées, nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de leurs propriétés électrochimiques. Pour cela les électrodes modifiées ont été d'abord caractérisées par la voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de ferri-ferrocyanure [Fe(CN)₆]^{3-/4-} de concentration 10 mM contenant 0,5 M de KCl. La Figure III-42 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés pour les différentes électrodes à une vitesse de balayage de 50 mV s⁻¹.

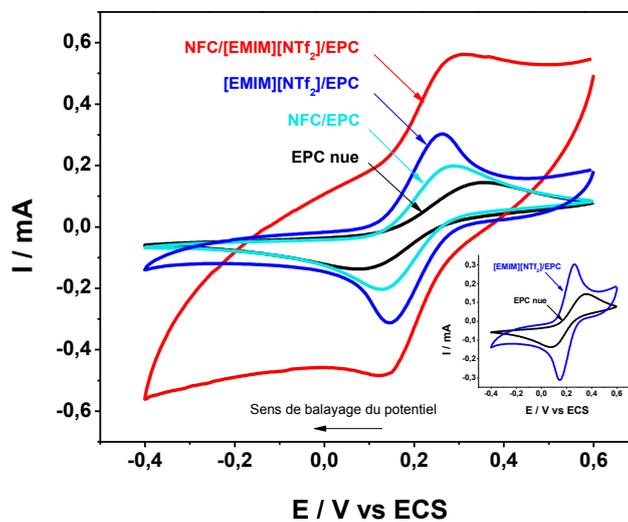


Figure III-42 : Voltammogrammes cycliques de l'EPC nue (ligne noire), NFC/EPC (ligne bleu ciel), [EMIM][NTf₂]/EPC (ligne bleu) et NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC (ligne rouge) dans une solution de 10 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} et 0,5 M KCl

Le Tableau III-10 regroupe les intensités et les potentiels de pics anodique et cathodique (I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} , et E_{pc}) de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} obtenus pour les différentes électrodes, ainsi que l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p).

Tableau III-10 : Intensités et potentiels de pics anodique et cathodique de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ sur les différentes électrodes

Electrodes	I_{pa} (mA)	I_{pc} (mA)	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)
EPC nue	0,146	-0,136	1,07	0,367	0,074	293
NFC/EPC	0,200	-0,207	0,97	0,285	0,135	150
[EMIM][NTf ₂]/EPC	0,305	-0,320	0,95	0,258	0,148	146
NFC- [EMIM][NTf ₂]/EPC	0,564	-0,485	1,15	0,286	0,140	110

L'électrode à pâte de carbone nue (Fig. III-42, voltamogramme ligne noir) est caractérisée par une réaction redox quasireversible avec un ΔE_p de 293 mV, indiquant une surface moins électroactive ainsi qu'un transfert électronique lent [30]. En effet, cette réponse peut s'expliquer par la présence de l'huile de paraffine non-conductrice sur la surface de l'EPC (Fig. III-43.a) [117]. Cependant, après le dopage de la pâte de carbone avec 10 % de NFC (Fig. III-42, voltamogramme ligne bleu ciel), l'intensité de courant cathodique et anodique de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ a augmenté en raison de l'augmentation de la surface électroactive de l'électrode due à la présence de NFC (Fig. III-43.b), comme il a été rapporté par Liu et ces collaborateurs en modifiant l'EPC par les NTC et les NFC [93]. L'EPC modifiée avec 8 % de liquide ionique [EMIM][NTf₂] (Fig. III-42, voltamogramme ligne bleu) a révélé deux pics redox bien définie avec un ΔE_p de 146 mV, indiquant la capacité de [EMIM][NTf₂] à augmenter le transfert électronique. En effet, il a été rapporté que le liquide ionique présent dans l'électrode de carbone agit non seulement comme liant pour remplir les espaces de la pâte de carbone, mais aussi pour former une couche de liquide ionique sur la surface de l'électrode (Fig. III-43.c). Par conséquent, [EMIM][NTf₂] dans l'électrode de carbone pourrait faciliter le taux de transfert d'électrons entre la surface électronique et les espèces électroactives [99], [100], [118], [119]. L'électrode à pâte de carbone modifiée par les NFC et le [EMIM][NTf₂] (Fig. III-42, voltamogramme ligne rouge) montre un meilleur comportement redox avec des pics cathodique et anodique bien définis et plus intenses, indiquant que la combinaison des NFC et [EMIM][NTf₂] conduit à l'augmentation de la surface électroactive et un transfert électronique plus facile (Fig. III-43.d).

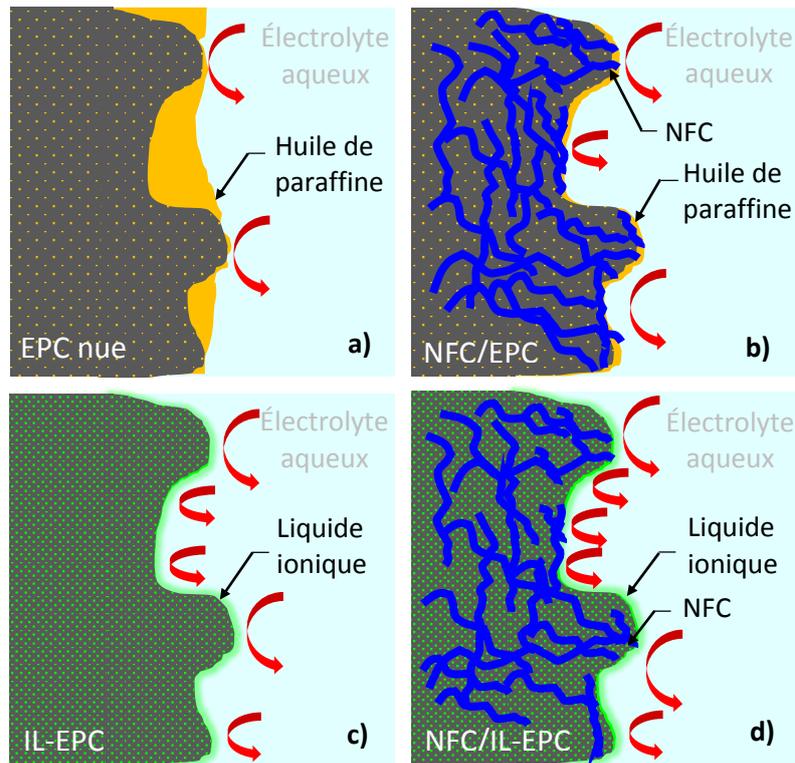


Figure III-43 : Comparaison de la réactivité électrochimique d'une électrode à pâte de carbone à base d'huile traditionnelle et à celle d'une modifiée par le LI et/ou les NFC dans un solvant polaire

Il a été rapporté que les électrodes modifiées avec les liquides ioniques souvent présente un courant capacitif non négligeable [120]. Cela s'explique par le fait que le réactif est transféré à l'intérieur de l'électrode à travers le liquide ionique ce qui provoque de très grandes zones de réaction électrochimiques et l'apparition d'un courant capacitif élevé [83]. Cependant, le dopage de la pâte de carbone de ces électrodes par une quantité optimale d'huile de paraffine en plus de liquide ionique peut réduire de façon significative le courant résiduel [92]. À cette effet, nos deux électrodes [EMIM][NTf₂]/EPC et NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC ont été dopées avec une quantité optimale d'huile de paraffine respectivement de 5 et 8%. En conséquence, les électrodes modifiées ont montré un courant résiduel assez faible due à la réduction du courant capacitif et à l'augmentation du courant faradique, ce qui est une caractéristique très recherché pour les applications de capteurs électrochimiques [92].

2.4 Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été également utilisée afin d'explorer les propriétés interfaciales de différentes électrodes modifiées. Les mesures d'impédances ont été réalisées dans une solution de ferri-ferrocyanure [Fe(CN)₆]^{3-/4-} de 10 mM contenant 0,5 M de KCl dans une gamme de fréquences allant de 63 KHz à 10 mHz avec une amplitude de perturbation

sinusoïdale de 10 mV. La Figure III-44 représente les diagrammes de Nyquist obtenus pour les différentes électrodes à un potentiel de 0,2 V/ECS.

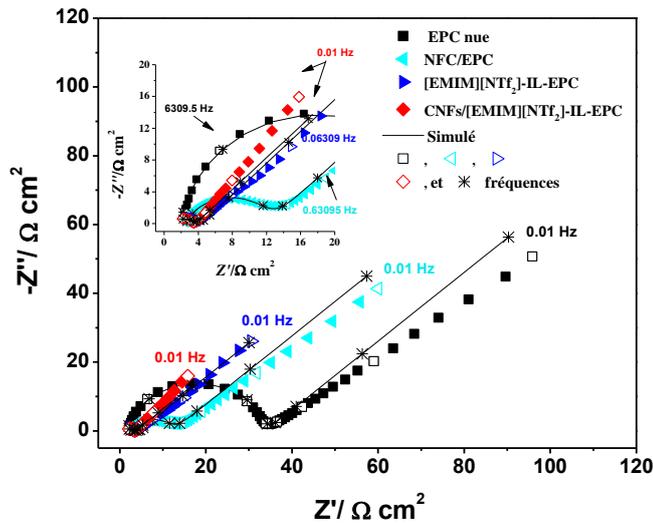


Figure III-44 : Diagrammes d'impédance en présentation de Nyquist de l'EPC (points rouge), NFC/EPC (points bleu), [EMIM][NTf₂]/EPC (points cyan), et NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC (points rose)

Tableau III-11 : Valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité (C_f) estimés à partir de données expérimentales des impédances

Electrode	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$
EPC nue	32,0	6,1
NFC/EPC	10,2	305,3
[EMIM][NTf ₂]-EPC	3,5	525,9
NFC/[EMIM][NTf ₂]-EPC	2,9	877,4

Les diagrammes d'impédances dans la représentation de Nyquist obtenus pour les différents électrodes sont composés de deux parties : un demi-cercle de diamètre différent situé dans les hautes fréquences, caractéristique de la résistance de transfert de charge, suivi d'une droite sensiblement linéaire dans les basses fréquences liée à la capacité et à la résistance de diffusion [33], [34], [120]. La comparaison de données de simulation d'impédances de différentes électrodes montre clairement une diminution notable de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) lorsque l'électrode à pâte de carbone est modifiée avec 10% de NFC et/ou de liquide ionique [EMIM][NTf₂] confirmant leurs capacités pour améliorer les transferts électroniques. Parallèlement, la capacité (C_f) a également augmenté indiquant une augmentation considérable de la surface active des électrodes modifiées. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres groupes en modifiant l'électrode à pâte de carbone avec les liquides ioniques ainsi différents types

de nanomatériaux de carbone et de nanoparticules métalliques [121]–[124]. En se basant sur les données de la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité C_f de différentes électrodes étudiées, nous pouvons conclure que les propriétés électriques de l'électrode à pâte de carbone ont été considérablement améliorées après sa modification avec les NFC et le liquide ionique [EMIM][NTf₂]. En effet, ce comportement peut être attribué aux effets synergiques du nanocomposite NFC-[EMIM][NTf₂] conduisant à l'augmentation de la surface active et un transfert électrique plus facile. Les études d'impédances électrochimiques sont en accord avec celle de la voltammétrie cyclique.

2.5 Application électrochimique à la détection simultanée du Cd²⁺ et du Pb²⁺

Les analyses de MEB, de la voltammétrie cyclique et d'impédances électrochimiques ont révélé que l'électrode à pâte de carbone modifiée par les NFC et le liquide ionique [EMIM][NTf₂] possède de propriétés structurales et électriques très prometteuses. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude de ces performances analytiques en l'appliquant comme capteur électrochimique pour la détermination simultanée de traces de cations métalliques. Pour ce faire l'électrode modifiée NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC a été combinée avec les nanoparticules de bismuth (BiNPs) en réalisant une modification in-situ à l'aide de la voltammétrie à onde carrée (SWV). La Figure III-45 résume les différentes étapes de la détermination simultanée du Pb²⁺ et du Cd²⁺ en utilisant le BiNPs-NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC.

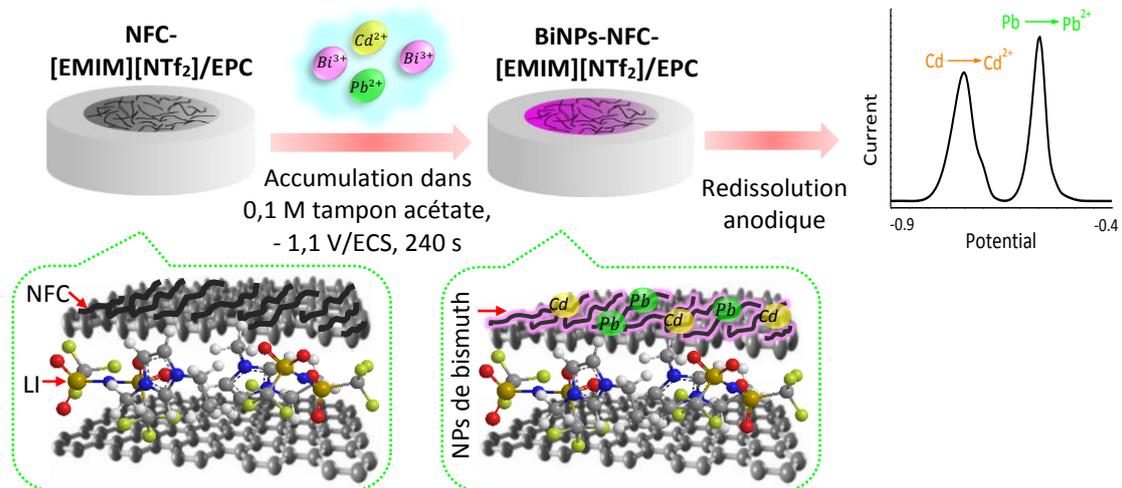


Figure III-45 : Détermination simultanée du Pb²⁺ et du Cd²⁺ en utilisant le BiNPs-NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC

Au cours de cette partie nous allons présenter l'étude des conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleures performances de détection. Tout d'abord les différents facteurs qui peuvent influencer la détermination du Pb²⁺ et du Cd²⁺ dont la quantité de NFC et de liquide

ionique dans la pâte de carbone, la nature de l'électrolyte support, les paramètres de la SWV, la concentration de Bi^{3+} , le potentiel d'accumulation, le temps d'accumulation seront étudiés et optimisés. Ensuite, une fois que toutes les conditions expérimentales optimales sont définies les courbes de calibration seront tracées et les caractéristiques analytiques du capteur vont être déterminées. Enfin, l'application du BiNPs-NFC-[EMIM][NTf₂]/CPE pour l'analyse des traces du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans un échantillon réel sera également étudiée.

2.5.1 Etude préliminaire de la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+}

Une étude préliminaire a été d'abord réalisé afin de comparer la réponse de l'électrode NFC-[EMIM][NTf₂]/CPE pour la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en absence et en présence de cations de bismuth. La Figure III-46 montre les voltammogrammes enregistrés pour les différentes électrodes après un temps d'accumulation de 120 secondes à un potentiel de dépôt de -1 V/ECS.

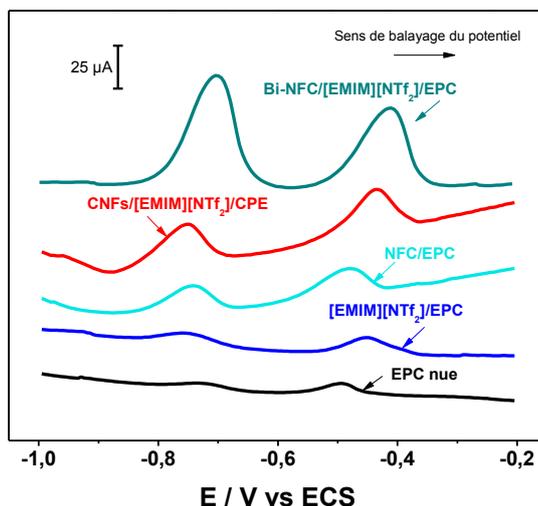


Figure III-46 : Voltammogrammes SWV de la détermination de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en présence de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi^{3+} dans $0,1 \text{ M}$ tampon acétate pH 4,5

Les voltammogrammes obtenus montrent deux pics de redissolution anodique avec une intensité du courant apparente, correspondant à l'oxydation du Pb et du Cd réduit à la surface de différentes électrodes étudiées. La comparaison de ces réponses montre que les pics les moins intenses ont été obtenus avec l'EPC nue (Fig III-46, voltammogramme ligne noire). En effet, la pâte de carbone est caractérisée par une surface moins active due à l'hydrophobicité élevée de l'huile de paraffine ainsi que de sa faible conductivité [95]. Cependant, le dopage de la pâte de carbone avec les NFC ou le liquide ionique [EMIM][NTf₂] (Fig. III-46, voltammogramme ligne cyan et bleu) conduit à une amélioration de la sensibilité de ces électrodes pour la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . Ce qui est probablement due aux effets de NFC fonctionnalisés conduisant à l'augmentation de la surface active de l'électrode et à l'amélioration des transferts électroniques comme il a été rapporté

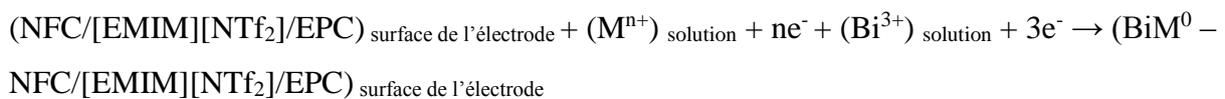
dans plusieurs études [26], [43], [93]. La présence du liquide ionique [EMIM][NTf₂] permet une meilleure dispersion de la poudre de graphite et augmente la conductivité électrique [94]. En combinant les NFC et le liquide ionique [EMIM][NTf₂] (Fig. III-46, voltammogramme ligne rouge) une augmentation supplémentaire du signal du Pb²⁺ et du Cd²⁺ est observée, ce qui est attribuée aux effets synergiques du nanocomposite NFC-[EMIM][NTf₂] [56], [125]. Ce résultat est cohérent avec des études rapportées dans la littérature concernant l'association de liquides ioniques et les nanomatériaux de carbone pour améliorer les performances analytiques des électrodes modifiées [93], [95], [121]. Lorsque le Bi a été déposé sur l'électrode NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC (Fig. III-46, voltammogramme ligne cyan foncé) deux pics du Pb²⁺ et du Cd²⁺ bien définie avec une intensité de courant élevée ont été obtenus, indiquant qu'une quantité plus importante de Pb²⁺ et de Cd²⁺ a été réduite à la surface de l'électrode en présence du Bi³⁺. En effet, en plus de la surface active importante que le nanocomposite NFC-[EMIM][NTf₂] possède, le bismuth métallique à la surface de l'électrode favorise la réduction du Pb²⁺ et du Cd²⁺ en formant des alliages métalliques de type BiPb et BiCd.

A l'issue de ces résultats nous pouvons conclure que l'EPC modifiée par le nanocomposite NFC-[EMIM][NTf₂] et le Bi possède des propriétés prometteuses pour la détermination simultanée des traces du Pb²⁺ et du Cd²⁺. Cette électrode a été donc choisie pour les études suivantes.

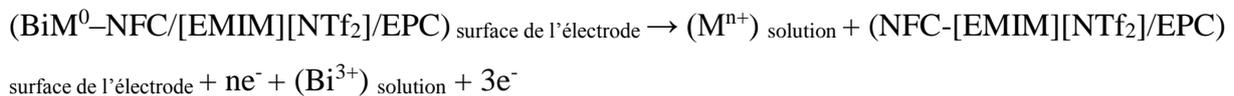
2.5.2 Mécanisme de détection de Cd²⁺ et de Pb²⁺

Le mécanisme de la préconcentration et de la redissolution anodique du Pb et du Cd en utilisant l'électrode modifiée NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC et en présence de Bi³⁺ peut s'écrire comme suit:

✓ L'étape de la préconcentration électrochimique :



✓ L'étape de la redissolution anodique :



2.5.3 Optimisation des conditions de la détection du Cd²⁺ et du Pb²⁺

Après avoir démontré les performances du Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC pour la détermination simultanée des traces de Pb²⁺ et de Cd²⁺, nous nous sommes ensuite intéressés à l'optimisation de différentes conditions expérimentales affectant la réponse de cette électrode.

2.5.3.1 Effet de l'électrolyte support

L'électrolyte support joue un rôle très important dans les mesures de la voltammétrie à onde carrée. En effet, ces ions doivent être inactifs c'est-à-dire qu'ils ne participent pas aux réactions à la surface de l'électrode, et le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou vice versa se fait uniquement par diffusion ou convection mécanique [126]. L'effet de l'électrolyte sur la détection de Pb^{2+} et de Cd^{2+} en utilisant le NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC a été étudié dans plusieurs milieux dont l'hydroxyde de sodium (NaOH, pH 13), l'acide perchlorique (HClO₄, pH 2), le tampon phosphate (pH 7) et le tampon acétate (pH 4,5) à une concentration de 0,1 M. Les résultats de cette étude ont montré que la meilleure réponse en terme d'intensité du courant de Pb^{2+} et de Cd^{2+} a été obtenue dans le milieu tampon acétate. Par conséquent le milieu tampon acétate a été sélectionné comme électrolyte support optimal pour les expériences qui suivent.

2.5.3.2 Effet des paramètres de la voltammétrie à onde carrée

Nous avons également étudié l'effet des principaux paramètres de la voltammétrie à onde carrée (SWV) dont l'amplitude de l'impulsion, la fréquence et le pas du potentiel sur l'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd. Tout d'abord l'effet de l'amplitude de l'impulsion a été étudié dans un intervalle de potentiel allant de 10 à 100 mV tout en fixant la fréquence à 25 Hz et le pas de potentiel à 5 mV. L'intensité du pic d'oxydation du Pb et du Cd augmente avec l'augmentation de l'amplitude jusqu'à 25 mV, au-delà de cette valeur, les pics deviennent moins intenses et moins définis. Par conséquent, une amplitude de 25 mV a été choisie comme l'amplitude d'impulsion optimale. Ensuite, l'influence de la fréquence a été optimisée dans une plage de fréquence allant de 10 à 100 Hz. Les résultats de l'optimisation indiquent que la fréquence optimale est de 50 Hz. Enfin, le pas de potentiel a été étudié dans un intervalle de potentiel allant de 1 à 10 mV tout en fixant l'amplitude de l'impulsion à 50 mV et la fréquence à 50 Hz. La meilleure réponse en terme d'intensité du pic d'oxydation du Pb et du Cd a été obtenue avec un pas de potentiel de 5 mV. Ces conditions sont donc appliquées pour les expériences ultérieures.

2.5.3.3 Effet de la quantité de NFC

En raison de leurs propriétés électroniques et structurales remarquables telles leur bonne conductivité électrique et leur surface active, les NFC ont été récemment utilisés dans les nanocomposites pour la modification des électrodes. La quantité de NFC reste un facteur déterminant de leurs performances. Afin d'étudier l'effet de NFC sur la détermination simultanée de Pb^{2+} et de Cd^{2+} nous avons dopé la pâte de carbone avec différentes quantités de NFC fonctionnalisées à un pourcentage en masse allant de 4 à 16% (w/w) avec une concentration

constante de liquide ionique [EMIM][NTf₂] qui est de 8% (w/w). La Figure III-47 montre l'effet du pourcentage de NFC dans la pâte de carbone sur l'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd.

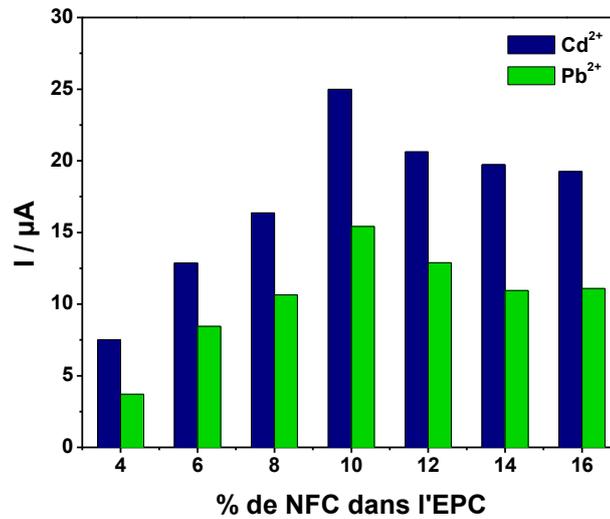


Figure III-47 : Effet de la quantité de NFC sur la détermination de 50 µg L⁻¹ du Pb²⁺ et du Cd²⁺ avec un potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s

L'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd augmente linéairement avec l'augmentation de la quantité de NFC dans la pâte de carbone. Ce qui peut être attribué à l'augmentation de la surface active de l'EPC ainsi que l'amélioration de ces propriétés électriques en présence de NFC. Des résultats similaires ont été rapportés par Liu et ces collaborateurs en dopant la pâte de carbone par les nanotubes et nanofibres de carbone [93]. Cependant à un pourcentage supérieur à 10 % en masse de NFC, l'intensité du courant du Pb²⁺ et du Cd²⁺ diminue. En effet, ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation du courant capacitif par rapport au courant faradique. Par conséquence, une masse de NFC de 10% a été sélectionnée comme quantité optimale dans la pâte de carbone.

2.5.3.4 Effet de la quantité de [EMIM][NTf₂]

La quantité de liquide ionique [EMIM][NTf₂] dans la pâte de carbone sur la détection du Pb²⁺ et du Cd²⁺ a été optimisée. Pour ce faire la pâte de carbone est dopée avec 10% de NFC et différentes quantités de liquide ionique allant de 1 à 15% en masse. Les résultats de l'étude ont montré que la meilleure réponse a été obtenue avec 8% de liquide ionique [EMIM][NTf₂]. Une quantité de liquide ionique supérieure à 8% conduit à la diminution de l'intensité du courant du Pb²⁺ et du Cd²⁺. Ce qui est probablement due à l'augmentation du courant capacitif par rapport au courant faradique. Par conséquent un pourcentage de liquide ionique de 8% a été choisi comme quantité optimal dans la pâte de carbone.

2.5.3.5 Effet de la concentration du Bi^{3+}

Il a été démontré que lors des mesures de la voltammétrie à onde carré (SWV) la concentration du Bi^{3+} dans le milieu de l'analyse contrôle l'épaisseur du film de bismuth ainsi que la taille de particules ou de nanoparticules de bismuth formées à la surface de l'électrode lors de la préconcentration des cations métallique cible. Ce qui est donc un effet non-négligeable sur les performances électrochimiques de l'électrode modifiée. La Figure III-48 montre l'influence de la concentration du Bi^{3+} sur la réponse de l'électrode pour la détermination de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} .

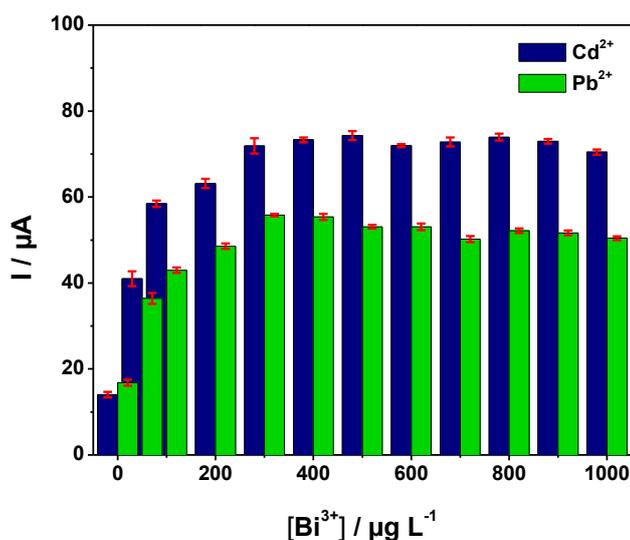


Figure III-48 : Effet de la concentration du Bi^{3+} sur la redissolution anodique de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} et Pb^{2+} , potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s

L'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration de Bi^{3+} pour atteindre une valeur maximale à $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi^{3+} . Cependant, avec des ajouts supplémentaires d'ions de bismuth, l'intensité des signaux d'oxydation du Pb et du Cd diminue et les pics deviennent moins définis. En effet, avec les concentrations importantes en bismuth un film de bismuth plus épais se dépose sur la surface de l'électrode ce qui gêne la diffusion des ions métalliques au cours de l'étape de préconcentration [106]. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [107]. Par conséquent, une concentration du Bi^{3+} de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ a été choisie pour obtenir une sensibilité satisfaisante pour la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} .

2.5.3.6 Effet du pH

L'effet du pH du milieu de l'analyse sur la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant le Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC a été étudié dans différents solutions tampons acétate de pH allant

de 3,6 à 5,4. La Figure III-49 représente la variation de l'intensité du courant de la détection de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en fonction de la valeur du pH du tampon acétate.

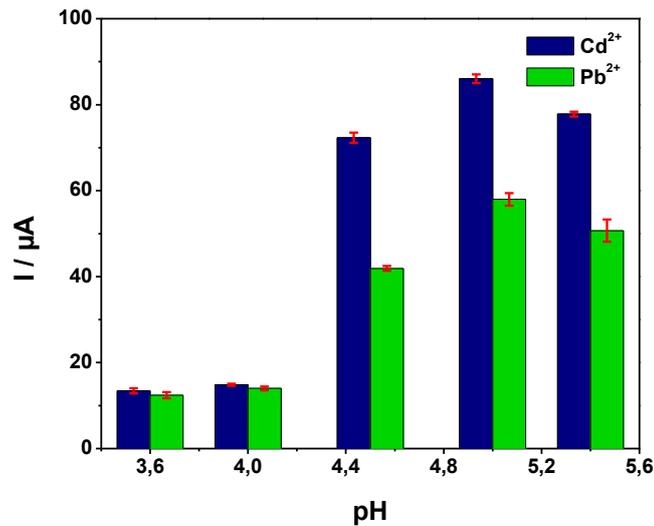


Figure III-49 : Effet du pH sur la détection de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , en présence de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi^{3+} à un potentiel de dépôt de -1 V/ECS pendant 120 s

Comme le montre les résultats de cette étude, la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} est fortement affectée par la valeur du pH de l'électrolyte support. En effet, à un pH allant de 3,6 à 4 le Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC a montré une faible réponse. Cependant, à une valeur de pH supérieur à 4 l'intensité de courant d'oxydation du Pb et du Cd augmente avec l'augmentation du pH pour atteindre une valeur maximale à pH 5, indiquant que la formation de l'alliage métallique de bismuth dépend fortement du pH de la solution. À des valeurs de pH plus élevées, les ions métalliques sont partiellement convertis en composés peu solubles (hydroxyde) et sont moins disponibles pour l'adsorption à la surface de l'électrode [95]. Compte tenu de ces résultats, une solution tampon acétate de concentration 0,1 M de pH 5 a été choisie comme électrolyte support.

2.5.3.7 Effet du potentiel d'accumulation

Le potentiel d'accumulation est l'un des paramètres les plus importants pour les méthodes électrochimiques d'analyse, il correspond à une valeur du potentiel à laquelle on peut réduire le ou les cations métalliques à analyser. Ce potentiel a une influence non négligeable sur la sensibilité du capteur [9]. La Figure III-50 illustre l'influence du potentiel d'accumulation sur la redissolution anodique de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} et de Cd^{2+} dans un intervalle de potentiel allant de $-0,9$ et $-1,4 \text{ V/ECS}$.

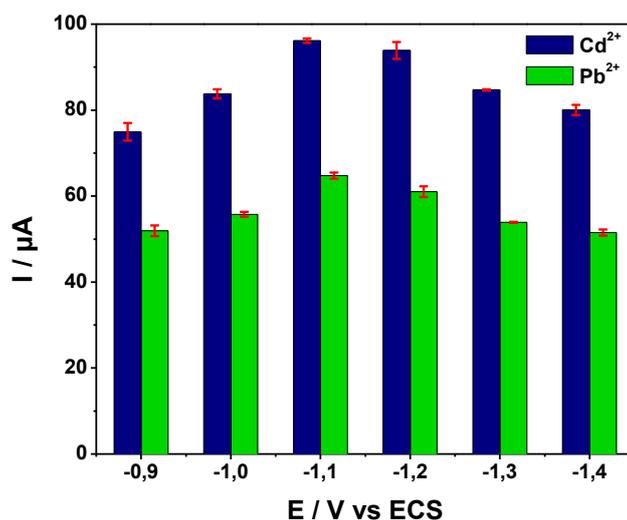


Figure III-50 : Effet du potentiel d'accumulation sur la détection de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en présence de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ du Bi^{3+} , temps de dépôt de 120 s et pH 5

Comme le montre le graphique, lorsque le potentiel de dépôt passe de -0,9 à -1,1 V/ECS, l'intensité de courant des pics du Pb^{2+} et du Cd^{2+} a augmenté pour atteindre une valeur maximale à un potentiel de -1,1 V/ECS. Cependant, lorsque le potentiel devient plus négatif l'intensité de courant des pics diminue ce qui est probablement due à l'évolution de l'hydrogène conduisant à la diminution de la surface active de l'électrode. De plus, d'autres éléments chimiques pourraient être réduits à ces potentiels et interférer avec la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} [94]. Par conséquent, -1,1 V/ECS a été utilisé comme potentiel de dépôt optimal pour obtenir la bonne sensibilité du Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC.

2.5.3.8 Effet du temps d'accumulation

Le temps d'accumulation est également un paramètre crucial pour les analyses de la voltammétrie à onde carrée (SWV) qui affecte la sensibilité du capteur. L'effet du temps d'accumulation en utilisant le Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC pour la détermination simultanée de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} a été étudié dans un intervalle de temps allant de 60 à 360 s. La Figure III-51 montre l'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd en fonction du temps d'accumulation.

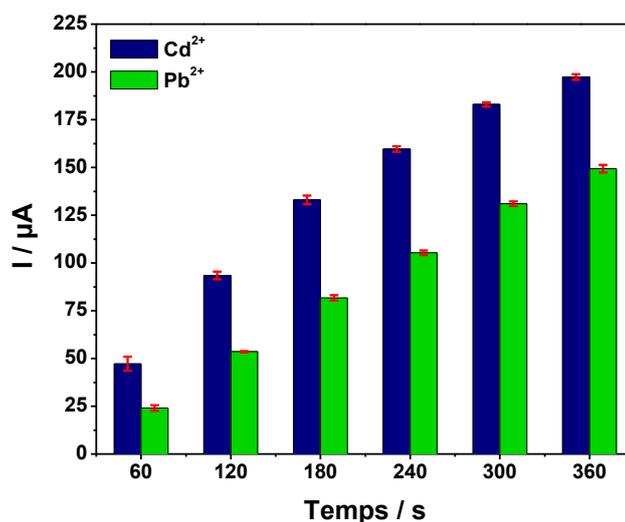


Figure III-51 : Influence du temps d'accumulation sur la détection de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en présence de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ du Bi^{3+} , à un potentiel de dépôt de $-1,1 \text{ V/ECS}$ et à $\text{pH } 5$

L'intensité de courant du Pb^{2+} et du Cd^{2+} augmente presque linéairement avec le temps de préconcentration sans montrer aucune saturation de la surface de l'électrode, indiquant que le Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC possède une large surface active ainsi que des performances analytiques attrayantes pour accumuler les cations métallique. Sur la base de cette étude, un temps de 240 s a été sélectionné comme un temps d'accumulation optimale compris entre une sensibilité élevée et un temps d'analyse raisonnable.

2.5.4 Caractéristiques analytiques

Après avoir étudié et optimisé les différentes conditions expérimentales qui peuvent influencer la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , nous avons procédé à la détermination des caractéristiques analytiques de notre électrode en réalisant les courbes de calibration. Ces derniers ont été élaborées en appliquant le Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC pour la détermination simultanée de différentes concentration du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en utilisant la voltammétrie à onde carré (SWV) dans les conditions expérimentales optimales précédente.

La Figure III-52 illustre les voltammogrammes de la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , obtenus par ajouts successifs de solution standard du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , dans une gamme de concentrations allant de 5 à $120 \mu\text{g L}^{-1}$ choisies de telle manière à ce qu'elle correspondent aux concentrations du Pb^{2+} et du Cd^{2+} que l'on peut trouver dans de nombreux échantillons de l'eau.

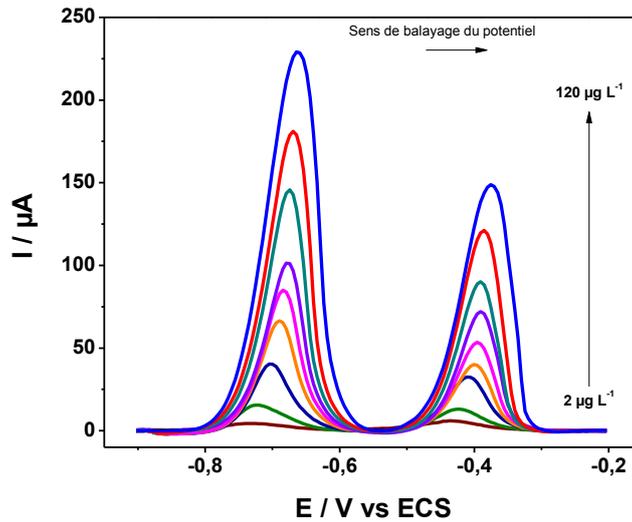


Figure III-52 : Courbes de calibration et la droite d'étalonnage du Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC obtenus par la SWV dans les conditions expérimentales optimales, à une gamme de concentration comprise entre 2, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 et 120 μg L⁻¹ du Pb²⁺ et du Cd²⁺

La droite d'étalonnage résultante pour la détection du Pb²⁺ et du Cd²⁺ est représentée sur la Figure III-53, elle exprime l'intensité du courant d'oxydation de chaque élément en fonction de sa concentration dans le milieu.

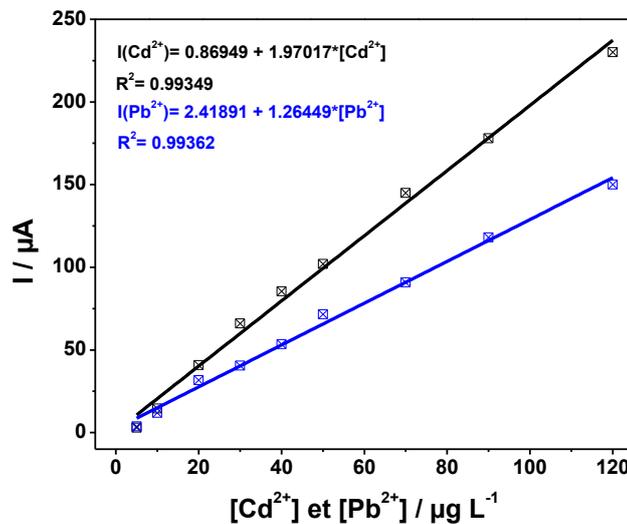


Figure III-53 : Droite d'étalonnage résultante de la détermination simultanée du Pb²⁺ et du Cd²⁺ dans la gamme de concentration allant de 2 à 120 μg L⁻¹

Comme le montre la droite d'étalonnage, l'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd augmente linéairement avec l'augmentation de leur concentration, ce qui donne les équations linéaires suivantes :

$$I_p(\text{Pb}^{2+}) = 1,26449C + 2,41891, \text{ avec un coefficient de régression linéaire de } R^2 = 0,99362$$

$$I_p(\text{Cd}^{2+}) = 1,97017C + 0,86946, \text{ avec un coefficient de régression linéaire de } R^2 = 0,99349$$

La limite de détection est calculée en utilisant l'équation suivante : $LOD = 3\sigma/b$ avec σ l'écart type de la réponse, selon les recommandations de l'IUPAC cette valeur correspond à la moyenne des écarts déterminés pour 10 voltammogrammes de blanc, et b est la pente de la courbe d'étalonnage [44], [45]. L'application de la relation précédente donne une limite de détection de 0,12 et 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivement pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} .

Les performances analytiques du Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC ont été comparées à celles d'autres électrodes modifiées rapportées dans la littérature pour la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} comme le montre le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Comparaison de performances analytiques du Bi-PPy/MWCNTs/EPC à celles d'autres électrodes modifiées rapportés dans la littérature pour la détection simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+}

Nanocomposites LI/NMC	Cations métalliques	Domaine de linéarité	Limite de détection	Matrice analysé	Technique	Réf
BONPs-OPFP/CPE	Pb^{2+} Cd^{2+}	3-30 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$	Lait	SWV	[127]
AuNPs-BmimBF ₄ -GO/GCE	Hg^{2+}	0,1-100 nM	0,03 nM	Eau du robinet	DPV	[128]
OPFP-GR/CPE	Pb^{2+} Hg^{2+} Ti^{+}	1,25-200 nM	0,450 nM 0,386 nM 0,357 nM	Eau du robinet, eau de rivière, sol	SWV	[129]
OPFP-GR/SPE	Cd^{2+}	44,5-623 nM	26,7 nM	sol	SWV	[130]
[BMP]Tf ₂ N-GR- Al ₂ O ₃ /CPE	Hg^{2+}	4 nM-1,3 mM	1,95 nM	Eau du robinet, eau de rivière, thons, crevettes, cheveux humains, ...	Potentiométrie	[131]
Bi-ERGO- OPFP/SPE	Pb^{2+} Cd^{2+}	1-80 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$	Riz	SWV	[132]
[BMIm]PF ₆ - MWCNT/GCE	Cd^{2+}	10 nM-10 mM	2,3 nM	Eau de robinet et de rivière	Potentiométrie	[133]
PPh ₃ -MWCNTs-IL/CPE	Pb^{2+} Cd^{2+} Hg^{2+}	0,1-150 nM	0,060 nM 0,074 nM 0,093 nM	Sol, essence, poisson, eau du robinet et eaux usées	SWV	[134]
Bi-NFC/[EMIM][NTf ₂]/EPC	Pb^{2+} Cd^{2+}	2-120 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$	Eau de puits	SWV	Ce travail

2.5.5 Répétabilité, reproductibilité et stabilité

La répétabilité de l'électrode développée a été évaluée en réalisant cinq mesures successives d'une quantité de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ du Cd^{2+} et du Pb^{2+} avec la même électrode. L'écart type relatif (RSD) de mesures réalisées était de 2,4 et 2,3% respectivement pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} . La reproductibilité des mesures du Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC a été également testée en préparant cinq électrodes de la même manière. Ensuite, ces dernières ont été appliquées pour la détermination simultanée du Cd^{2+} et du Pb^{2+} dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. L'écart type relatif calculé pour les cinq électrodes étudiées est de 3,8 et 3,6 % respectivement pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} . La stabilité à long terme de la même électrode a été étudiée pendant une période de trois semaines. Les résultats expérimentaux montrent que la réponse des courants ne dévie que d'environ 4,3% et 4,1% respectivement pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} .

2.5.6 Effet des interférences

L'influence d'autres ions non-cible que le milieu d'analyse peut contenir lors de la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} a été également étudiée. La Figure III-54 montre l'intensité du courant d'oxydation du Pb et du Cd en présence des ions interférents à une concentration de 25 fois plus grande que celle du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . Ces résultats ont été obtenus sous les conditions expérimentales optimisées précédemment.

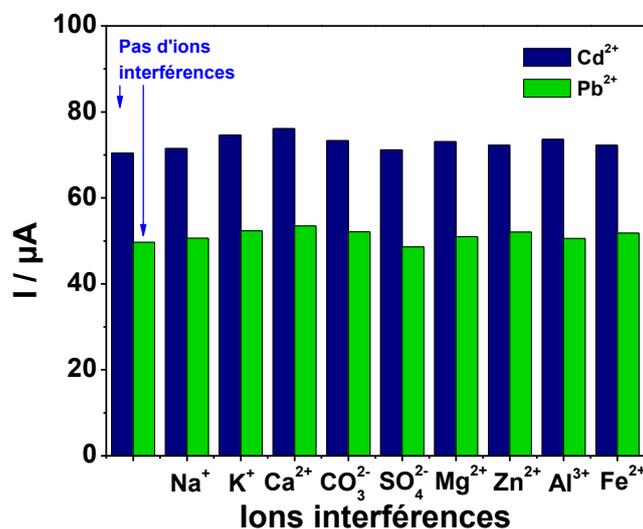


Figure III-54 : Effet des ions interférences sur la détection de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ du Cd^{2+} et du Pb^{2+}

D'après les résultats de cette étude, la détermination simultanée du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en présence de différents ions interférents n'ont aucune influence évidente sur l'intensité du signal de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . Le taux de variation du signal est de 1,05 à 8,16% et de 1,75 à 7,86% respectivement pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} . En revanche, la présence des ions de cuivre s'est avérée

avoir un effet important sur la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} , avec un seuil de tolérance de $40 \mu g L^{-1}$ en Cu^{2+} . En effet, cette influence est liée à la formation de composés intermétalliques dont le Pb^{2+} et le Cd^{2+} sont co-déposés avec Cu^{2+} au lieu de Bi^{3+} [135]. L'interférence causée par Cu^{2+} peut être masquée par l'ajout de ferricyanure comme a été suggéré par plusieurs auteurs [12], [136], ou de réaliser une dilution à un niveau inférieur de leur taux de tolérance [77], [78].

2.5.7 Application analytique

La détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans des échantillons réels de l'eau de puits a été réalisée afin de vérifier l'applicabilité de notre électrode. Pour ce faire, trois échantillons de l'eau de puits additionné d'une quantité appropriée de l'acide acétique et de l'acétate de sodium pour avoir une solution de pH 5, sont ensuite analysés par le Bi-PPy/MWCNTs/EPC sous les conditions expérimentales optimisées préalablement. Les résultats obtenus ont révélé la présence de traces du Pb^{2+} et l'absence d'une réponse évidente du Cd^{2+} . La concentration du Pb^{2+} a été déterminée par la méthode des ajouts dosés. La Figure III-55 montre les voltammogrammes de détection de différentes quantités du Pb^{2+} ainsi la droite d'étalonnage résultante.

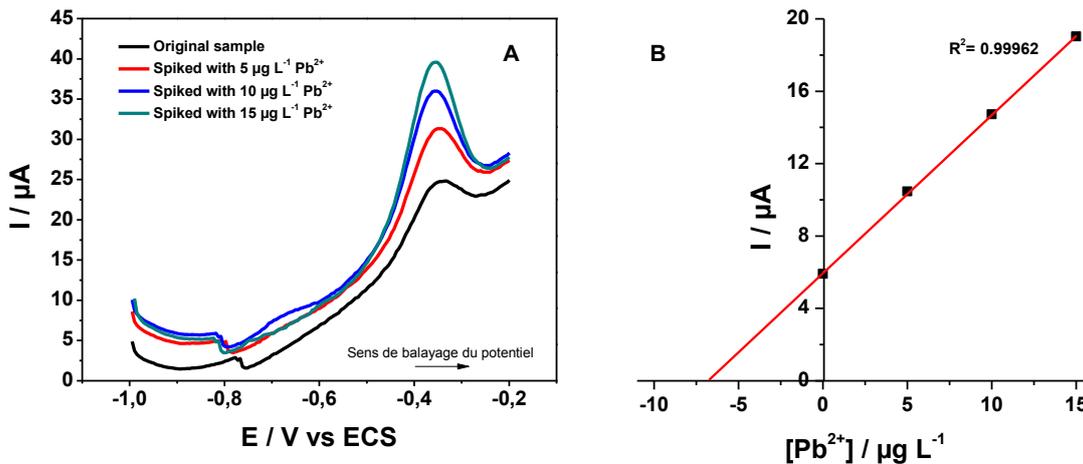


Figure III-55 : a) Voltammogrammes de la détermination du Pb^{2+} dans l'échantillon de l'eau de puits après ajouts successifs d'une concentration de 5, 10 et $15 \mu g L^{-1}$ du Pb^{2+} , b) La droite d'étalonnage correspondante

L'analyse des résultats obtenus a révélé que la concentration du Pb^{2+} dans l'échantillon de l'eau de puits analysé était d'environ $6,82 \mu g L^{-1}$. Par ailleurs, d'autres expériences visant à valider notre capteur ont été réalisées en mesurant des taux de recouvrement. Pour cela, trois échantillons de l'eau de puits ont été enrichie avec différentes quantités du Cd^{2+} et du Pb^{2+} pour avoir une concentration finale de 5, 10 et $15 \mu g L^{-1}$ de chaque élément. Les échantillons préparés ont été ensuite analysés de la même manière que précédemment. Le Tableau III-13 montre les résultats obtenus avec le taux de recouvrement et le coefficient de variation.

Tableau III-13 : Taux de recouvrement et le coefficient de variation (RSD) de la détermination du Pb^{2+} et du Cd^{2+} dans les différents échantillons de l'eau de robinet en utilisant le Bi-PPy/MWCNT/EPC ($n = 3$)

Echantillons	Ajoutée ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Trouvée ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Taux de recouvrement (%)		RSD (%)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Eau de puits 1	0	0	ND*	6,82	--	--	--	--
Eau de puits 2	5	5	4,93	11,65	98,6	96,6	2,1	2,2
Eau de puits 3	10	10	10,15	17,15	101,5	103,3	3,1	2,8

* ND : n'est pas détecté

A l'issue de ces résultats le taux de recouvrement varie de 96,6 à 103,3% et de 98,6 à 101,5% respectivement pour le Pb^{2+} et Cd^{2+} , révélant que le Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC peut être efficacement appliquée pour la détermination simultanée de traces du Pb^{2+} et du Pb^{2+} dans des échantillons réels de l'eau.

Conclusion

Dans ce travail, une nouvelle électrode à pâte de carbone modifiée avec le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [EMIM][NTf₂] et les nanofibres de carbone a été élaborée. Les caractérisations structurales et électrochimiques dont les analyses de MEB, de la voltammétrie cyclique (VC) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont révélé que l'électrode développée NFC-[EMIM][NTf₂]/EPC possède d'excellentes propriétés électriques, une grande surface active et un faible bruit résiduel. En combinant la conductivité élevée, la bonne capacité anti-encrassement du liquide ionique [EMIM][NTf₂], les propriétés structurales et électroniques uniques des nanofibres de carbone ainsi que la sensibilité élevée des nanoparticules de bismuth, le Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC a démontrée de performances analytiques très attrayantes pour la détermination simultanée de traces du Pb^{2+} et du Cd^{2+} . Les limites de détection du Pb^{2+} et du Cd^{2+} sont respectivement de $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ et de $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été optimisés ainsi que les interférents liées à la présence d'autres ions. L'électrode a été appliquée pour la détermination de traces d'ions métalliques dans les échantillons de l'eau de puits avec des résultats satisfaisants. Nous avons donc par ce travail, pu réaliser un capteur électrochimique peu coûteux, très simple à préparer, hautement sensible, reproductible et stable. Ce capteur peut être appliqué dans la surveillance de traces d'ions de métaux lourds pour l'analyse environnementale et alimentaire.

Références bibliographiques

- [1] M. Moniruzzaman et K. I. Winey, « Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes », *Macromolecules*, vol. 39, n° 16, p. 5194-5205, août 2006.
- [2] C. Tang, N. Chen, et X. Hu, « Conducting Polymer Nanocomposites: Recent Developments and Future Prospects », p. 1-44, 2017.
- [3] N. Kaur, H. Thakur, et N. Prabhakar, « Conducting polymer and multi-walled carbon nanotubes nanocomposites based amperometric biosensor for detection of organophosphate », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 775, p. 121-128, août 2016.
- [4] Y. Zuo *et al.*, « Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods/graphene oxide nanocomposite as a new electrode material for the selective electrochemical detection of mercury (II) », *Synth. Met.*, vol. 220, p. 14-19, oct. 2016.
- [5] L. H. Mason, J. P. Harp, et D. Y. Han, « Pb Neurotoxicity: Neuropsychological Effects of Lead Toxicity », *BioMed Res. Int.*, vol. 2014, p. e840547, janv. 2014.
- [6] G. Flora, D. Gupta, et A. Tiwari, « Toxicity of lead: a review with recent updates », 2012.
- [7] Q. Zhou, Y. Lin, Y. Lin, Q. Wei, G. Chen, et D. Tang, « Highly sensitive electrochemical sensing platform for lead ion based on synergetic catalysis of DNAzyme and Au-Pd porous bimetallic nanostructures », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 78, p. 236-243, avr. 2016.
- [8] S. Intarakamhang, W. Schuhmann, et A. Schulte, « Robotic heavy metal anodic stripping voltammetry: ease and efficacy for trace lead and cadmium electroanalysis », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, n° 6, p. 1535-1542, juin 2013.
- [9] J. Wang, *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2006.
- [10] R. Seenivasan, W.-J. Chang, et S. Gunasekaran, « Highly Sensitive Detection and Removal of Lead Ions in Water Using Cysteine-Functionalized Graphene Oxide/Polypyrrole Nanocomposite Film Electrode », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 29, p. 15935-15943, juill. 2015.
- [11] H. D. Vu, L.-H. Nguyen, T. D. Nguyen, H. B. Nguyen, T. L. Nguyen, et D. L. Tran, « Anodic stripping voltammetric determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ using interpenetrated MWCNT/P1,5-DAN as an enhanced sensing interface », *Ionics*, vol. 21, n° 2, p. 571-578, juill. 2014.
- [12] F. E. Salih, A. Ouarzane, et M. El Rhazi, « Electrochemical detection of lead (II) at bismuth/Poly(1,8-diaminonaphthalene) modified carbon paste electrode », *Arab. J. Chem.*, vol. 10, n° 5, p. 596-603, juill. 2017.
- [13] Kisan Koirala, Jose H. Santos, Ai Ling Tan, Mohammad A. Ali, et Aminul H. Mirza, « Chemically modified carbon paste electrode for the detection of lead, cadmium and zinc ions », *Sens. Rev.*, vol. 36, n° 4, p. 339-346, sept. 2016.
- [14] G. K. Raghu, S. Sampath, et M. Pandurangappa, « Chemically functionalized glassy carbon spheres: a new covalent bulk modified composite electrode for the simultaneous determination of lead and cadmium », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, n° 5, p. 1953-1963, mai 2012.
- [15] G. R. Morales, T. R. Silva, et L. Galicia, « Carbon paste electrodes electrochemically modified with cyclodextrins », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, n° 6, p. 355-360, juin 2003.
- [16] S. Morante-Zarcero, D. Pérez-Quintanilla, et I. Sierra, « A disposable electrochemical sensor based on bifunctional periodic mesoporous organosilica for the determination of lead in drinking waters », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, n° 7, p. 2117-2127, juill. 2015.

- [17] I. Švancara, K. Vytrás, K. Kalcher, A. Walcarius, et 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*, vol. 21, n° 1, p. 7-28, janv. 2009.
- [18] M. A. Atieh, O. Y. Bakather, B. Al-Tawbini, A. A. Bukhari, F. A. Abuilawi, et M. B. Fettouhi, « Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water », *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.hindawi.com/journals/bca/2010/603978/>. [Consulté le: 11-juill-2017].
- [19] A. K. Baytak, S. Duzmen, T. Teker, et M. Aslanoglu, « Voltammetric determination of methylparaben and its DNA interaction using a novel platform based on carbon nanofibers and cobalt-nickel-palladium nanoparticles », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 239, p. 330-337, févr. 2017.
- [20] A. K. Baytak, T. Teker, S. Duzmen, et M. Aslanoglu, « A novel electrochemical platform based on carbon nanofibers and tri-metallic nanoparticles of gold, nickel and cobalt for the quantification of ethyl paraben », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 72, p. 301-307, mars 2017.
- [21] Z. Dabaghian et A. Rahimpour, « Carboxylated carbon nanofibers as hydrophilic porous material to modification of cellulosic membranes for forward osmosis desalination », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 104, p. 647-657, déc. 2015.
- [22] A. G. El-Deen, N. A. M. Barakat, K. A. Khalil, et H. Y. Kim, « Hollow carbon nanofibers as an effective electrode for brackish water desalination using the capacitive deionization process », *New J. Chem.*, vol. 38, n° 1, p. 198-205, déc. 2013.
- [23] S. Sankal et C. Kaynak, « Using various techniques to characterize oxidative functionalized and aminosilanized carbon nanotubes for polyamide matrix », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 32, n° 2, p. 75-86, janv. 2013.
- [24] C. Shi et I. Zhitomirsky, « Electrodeposition of composite polypyrrole-carbon nanotube films », *Surf. Eng.*, vol. 27, n° 9, p. 655-661, oct. 2011.
- [25] F. Valentini, S. Orlanducci, M. L. Terranova, A. Amine, et G. Palleschi, « Carbon nanotubes as electrode materials for the assembling of new electrochemical biosensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 100, n° 1-2, p. 117-125, juin 2004.
- [26] L. Wu, X. Zhang, et H. Ju, « Detection of NADH and Ethanol Based on Catalytic Activity of Soluble Carbon Nanofiber with Low Overpotential », *Anal. Chem.*, vol. 79, n° 2, p. 453-458, janv. 2007.
- [27] D. Zhao, T. Wang, D. Han, C. Rusinek, A. J. Steckl, et W. R. Heineman, « Electrospun Carbon Nanofiber Modified Electrodes for Stripping Voltammetry », *Anal. Chem.*, vol. 87, n° 18, p. 9315-9321, sept. 2015.
- [28] X. Li et I. Zhitomirsky, « Electrodeposition of polypyrrole-carbon nanotube composites for electrochemical supercapacitors », *J. Power Sources*, vol. 221, p. 49-56, janv. 2013.
- [29] G. Z. Chen *et al.*, « Carbon Nanotube and Polypyrrole Composites: Coating and Doping », *Adv. Mater.*, vol. 12, n° 7, p. 522-526, avr. 2000.
- [30] C. A. McDermott, K. R. Kneten, et R. L. McCreery, « Electron Transfer Kinetics of Aquated Fe + 3 / + 2, Eu + 3 / + 2, and V + 3 / + 2 at Carbon Electrodes Inner Sphere Catalysis by Surface Oxides », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n° 9, p. 2593-2599, janv. 1993.
- [31] K. R. Kneten et R. L. McCreery, « Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy carbon electrodes », *Anal. Chem.*, vol. 64, n° 21, p. 2518-2524, 1992.

- [32] Y. Wei, R. Yang, J.-H. Liu, et X.-J. Huang, « Selective detection toward Hg(II) and Pb(II) using polypyrrole/carbonaceous nanospheres modified screen-printed electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 105, p. 218-223, août 2013.
- [33] W. Su, M. Lin, H. Lee, M. Cho, W.-S. Choe, et Y. Lee, « Determination of endotoxin through an aptamer-based impedance biosensor », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 32, n° 1, p. 32-36, févr. 2012.
- [34] N. Wang, M. Lin, H. Dai, et H. Ma, « Functionalized gold nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrasensitive electrochemical sensing of mercury ions based on thymine–mercury–thymine structure », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 79, p. 320-326, mai 2016.
- [35] Y.-M. Zhang, C.-Q. Duan, et A.-N. Gao, « Electrochemical behavior of labetalol at an ionic liquid modified carbon paste electrode and its electrochemical determination », *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, n° 2, p. 281-294, 2013.
- [36] D. Zhao, T. Wang, D. Han, C. Rusinek, A. J. Steckl, et W. R. Heineman, « Electrospun Carbon Nanofiber Modified Electrodes for Stripping Voltammetry », *Anal. Chem.*, vol. 87, n° 18, p. 9315-9321, sept. 2015.
- [37] T. D. Nguyen *et al.*, « One-step Electrosynthesis of Poly(1,5-diaminonaphthalene)/Graphene Nanocomposite as Platform for Lead Detection in Water », *Electroanalysis*, vol. 28, n° 8, p. 1907-1913, août 2016.
- [38] X. Kan, H. Zhou, C. Li, A. Zhu, Z. Xing, et Z. Zhao, « Imprinted electrochemical sensor for dopamine recognition and determination based on a carbon nanotube/polypyrrole film », *Electrochimica Acta*, vol. 63, p. 69-75, févr. 2012.
- [39] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, et C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, vol. 2. Wiley New York, 1980.
- [40] M. El Rhazi et S. Majid, « Electrochemical sensors based on polydiaminonaphthalene and polyphenylenediamine for monitoring metal pollutants », *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 2, p. 33-42, mai 2014.
- [41] S. Majid, M. El Rhazi, A. Amine, A. Curulli, et G. Palleschi, « Carbon Paste Electrode Bulk-Modified with the Conducting Polymer Poly(1,8-Diaminonaphthalene): Application to Lead Determination », *Microchim. Acta*, vol. 143, n° 2-3, p. 195-204, nov. 2003.
- [42] Z. Wang, E. Liu, D. Gu, et Y. Wang, « Glassy carbon electrode coated with polyaniline-functionalized carbon nanotubes for detection of trace lead in acetate solution », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 15, p. 5280-5284, mai 2011.
- [43] L. Oularbi, M. Turmine, et M. El Rhazi, « Electrochemical determination of traces lead ions using a new nanocomposite of polypyrrole/carbon nanofibers », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, n° 11, p. 3289-3300, nov. 2017.
- [44] A. Shrivastava et V. B. Gupta, « Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods », *Chron. Young Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 21, janv. 2011.
- [45] A. M. Committee, « Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit », *Analyst*, vol. 112, n° 2, p. 199-204, janv. 1987.
- [46] L. Chen *et al.*, « Sensitive square wave anodic stripping voltammetric determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions at Bi/Nafion/overoxidized 2-mercaptoethanesulfonate-tethered polypyrrole/glassy carbon electrode », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 191, p. 94-101, févr. 2014.
- [47] L. Zhu, L. Xu, B. Huang, N. Jia, L. Tan, et S. Yao, « Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-

- cysteine composite modified bismuth film electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 115, p. 471-477, janv. 2014.
- [48] Z. M. Wang, H. W. Guo, E. Liu, G. C. Yang, et N. W. Khun, « Bismuth/Polyaniline/Glassy Carbon Electrodes Prepared with Different Protocols for Stripping Voltammetric Determination of Trace Cd and Pb in Solutions Having Surfactants », *Electroanalysis*, vol. 22, n° 2, p. 209-215, janv. 2010.
- [49] Z. Wang, E. Liu, et X. Zhao, « Glassy carbon electrode modified by conductive polyaniline coating for determination of trace lead and cadmium ions in acetate buffer solution », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 15, p. 5285-5289, mai 2011.
- [50] J. Morton, N. Havens, A. Mugweru, et A. K. Wanekaya, « Detection of Trace Heavy Metal Ions Using Carbon Nanotube- Modified Electrodes », *Electroanalysis*, vol. 21, n° 14, p. 1597-1603, juill. 2009.
- [51] D. F. Tibbetts, J. Davis, et R. G. Compton, « Sonoelectroanalytical detection of lead at a bare copper electrode », *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 368, n° 4, p. 412-414.
- [52] J. Schiewe, K. B. Oldham, J. C. Myland, A. M. Bond, V. A. Vicente-Beckett, et S. Fletcher, « Linear-Scan Anodic Stripping Voltammetry with Thin-Film Electrodes: Theory of the Stripping Stage and Experimental Tests », *Anal. Chem.*, vol. 69, n° 14, p. 2673-2681, juill. 1997.
- [53] Y. Wei *et al.*, « SnO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for the Simultaneous Electrochemical Detection of Cadmium(II), Lead(II), Copper(II), and Mercury(II): An Interesting Favorable Mutual Interference », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 1, p. 1034-1041, janv. 2012.
- [54] C. Zhang *et al.*, « Enhancement in analytical hydrazine based on gold nanoparticles deposited on ZnO-MWCNTs films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 150, n° 1, p. 247-253, sept. 2010.
- [55] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, F. Zerbetto, et M. Prato, « Carbon Nanotubes in Electron Donor-Acceptor Nanocomposites », *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, n° 11, p. 871-878, nov. 2005.
- [56] X. Niu, W. Yang, H. Guo, J. Ren, et J. Gao, « Highly sensitive and selective dopamine biosensor based on 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid functionalized graphene sheets/multi-wall carbon nanotubes/ionic liquid composite film modified electrode », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 41, n° Supplement C, p. 225-231, mars 2013.
- [57] J. Sochr, M. Machková, L. Machyňák, F. Čacho, et L. Švorc, « Heavy metals determination using various in situ bismuth film modified carbon-based electrodes », *Acta Chim. Slovaca*, vol. 9, n° 1, p. 28-35, 2016.
- [58] K. C. Armstrong, C. E. Tatum, R. N. Dansby-Sparks, J. Q. Chambers, et Z.-L. Xue, « Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode », *Talanta*, vol. 82, n° 2, p. 675-680, juill. 2010.
- [59] M. A. Baldo, S. Daniele, et C. Bragato, « Bismuth film microelectrodes for heavy metals monitoring by anodic stripping voltammetry », *J. Phys. IV Proc.*, vol. 107, p. 103-106, mai 2003.
- [60] C. Kokkinos, A. Economou, I. Raptis, et T. Speliotis, « Disposable microfabricated bismuth microelectrode arrays for trace metal analysis by stripping voltammetry », *Procedia Eng.*, vol. 25, n° Supplement C, p. 880-883, janv. 2011.
- [61] P. Niu, C. Fernández-Sánchez, M. Gich, C. Navarro-Hernández, P. Fanjul-Bolado, et A. Roig, « Screen-printed electrodes made of a bismuth nanoparticle porous carbon nanocomposite applied to the determination of heavy metal ions », *Microchim. Acta*, vol. 183, n° 2, p. 617-623, févr. 2016.

- [62] B. P. Singh *et al.*, « Solvent Free, Efficient, Industrially Viable, Fast Dispersion Process Based Amine Modified MWCNT Reinforced Epoxy Composites Of Superior Mechanical Properties », *Adv. Mater. Lett.*, vol. 6, n° 2, p. 104-113, févr. 2015.
- [63] E. T. Mombeshora, R. Simoyi, V. O. Nyamori, et P. G. Ndungu, « Multiwalled carbon nanotube-titania nanocomposites: Understanding nano-structural parameters and functionality in dye-sensitized solar cells », *South Afr. J. Chem.*, vol. 68, p. 153-164, 2015.
- [64] C. M. Li, C. Q. Sun, W. Chen, et L. Pan, « Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 198, n° 1, p. 474-477, août 2005.
- [65] F. A. Harraz, « Electrochemical Polymerization of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 5, p. C349-C356, janv. 2006.
- [66] J. Mondal, M. Marandi, J. Kozlova, M. Merisalu, A. Niilisk, et V. Sammelselg, « Protection and Functionalizing of Stainless Steel Surface by Graphene oxide-Polypyrrole Composite Coating », 2014.
- [67] M. Deng *et al.*, « Electrochemical deposition of polypyrrole/graphene oxide composite on microelectrodes towards tuning the electrochemical properties of neural probes », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 158, n° 1, p. 176-184, nov. 2011.
- [68] J. N. Barisci, G. G. Wallace, et R. H. Baughman, « Electrochemical quartz crystal microbalance studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous and non-aqueous solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 4, p. 509-517, déc. 2000.
- [69] X. Gao, W. Wei, L. Yang, et M. Guo, « Carbon Nanotubes/Poly(1,2-diaminobenzene) Nanoporous Composite Film Electrode Prepared by Multipulse Potentiostatic Electropolymerisation and Its Application to Determination of Trace Heavy Metal Ions », *Electroanalysis*, vol. 18, n° 5, p. 485-492, mars 2006.
- [70] R. P. Baldwin, J. K. Christensen, et L. Kryger, « Voltammetric determination of traces of nickel(II) at a chemically modified electrode based on dimethylglyoxime-containing carbon paste », *Anal. Chem.*, vol. 58, n° 8, p. 1790-1798, juill. 1986.
- [71] A. Walcarius, N. Lüthi, J.-L. Blin, B.-L. Su, et L. Lamberts, « Electrochemical evaluation of polysiloxane-immobilized amine ligands for the accumulation of copper(II) species », *Electrochimica Acta*, vol. 44, n° 25, p. 4601-4610, août 1999.
- [72] L. Chen *et al.*, « Square wave anodic stripping voltammetric determination of Cd and Pb ions at a Bi/Nafion/thiolated polyaniline/glassy carbon electrode », *Electrochem. Commun.*, vol. 15, n° 1, p. 34-37, févr. 2012.
- [73] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, et C. S. Henry, « Sensitive electrochemical sensor using a graphene-polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) », *Anal. Chim. Acta*, vol. 874, p. 40-48, mai 2015.
- [74] S. Muralikrishna, K. Sureshkumar, T. S. Varley, D. H. Nagaraju, et T. Ramakrishnappa, « In situ reduction and functionalization of graphene oxide with L-cysteine for simultaneous electrochemical determination of cadmium(II), lead(II), copper(II), and mercury(II) ions », *Anal. Methods*, vol. 6, n° 21, p. 8698-8705, oct. 2014.
- [75] C. Zhang *et al.*, « Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ Based on Mesoporous Carbon Nitride/Self-Doped Polyaniline Nanofibers and Square Wave Anodic Stripping Voltammetry », *Nanomaterials*, vol. 6, n° 1, janv. 2016.
- [76] W. Zhou, C. Li, C. Sun, et X. Yang, « Simultaneously determination of trace Cd²⁺ and Pb²⁺ based on l-cysteine/graphene modified glassy carbon electrode », *Food Chem.*, vol. 192, p. 351-357, févr. 2016.

- [77] N. Promphet, P. Rattanarat, R. Rangkupan, O. Chailapakul, et N. Rodthongkum, « An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 207, Part A, p. 526-534, févr. 2015.
- [78] G. Zhao, H. Wang, G. Liu, Z. Wang, et J. Cheng, « Simultaneous determination of trace Cd(II) and Pb(II) based on Bi/Nafion/reduced graphene oxide-gold nanoparticle nanocomposite film-modified glassy carbon electrode by one-step electrodeposition », *Ionics*, vol. 23, n° 3, p. 767-777, mars 2017.
- [79] I. Svancara, K. Kalcher, A. Walcarius, et K. Vytras, *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. CRC Press, 2012.
- [80] M. Ates et A. S. Sarac, « Conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications », *Prog. Org. Coat.*, vol. 66, n° 4, p. 337-358, déc. 2009.
- [81] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, et M. C. Hersam, « Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n° 7, p. 2824-2860, mars 2013.
- [82] K. Ghanbari, « Fabrication of silver nanoparticles-polypyrrole composite modified electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine », *Synth. Met.*, vol. 195, p. 234-240, sept. 2014.
- [83] M. Opallo et A. Lesniewski, « A review on electrodes modified with ionic liquids », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 656, n° 1, p. 2-16, juin 2011.
- [84] T. Welton, « Ionic liquids in catalysis », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, n° 21, p. 2459-2477, déc. 2004.
- [85] F. Liu, Y. Deng, X. Han, W. Hu, et C. Zhong, « Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids », *J. Alloys Compd.*, vol. 654, n° Supplement C, p. 163-170, janv. 2016.
- [86] H. Matsumoto, H. Sakaebe, et K. Tatsumi, « Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte », *J. Power Sources*, vol. 146, n° 1, p. 45-50, août 2005.
- [87] T. Heinze, K. Schwikal, et S. Barthel, « Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization », *Macromol. Biosci.*, vol. 5, n° 6, p. 520-525, juin 2005.
- [88] D. Wei et A. Ivaska, « Applications of ionic liquids in electrochemical sensors », *Anal. Chim. Acta*, vol. 607, n° 2, p. 126-135, janv. 2008.
- [89] P. C. Marr et A. C. Marr, « Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry », *Green Chem.*, vol. 18, n° 1, p. 105-128, 2016.
- [90] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, et B. Scrosati, « Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 8, p. 621, août 2009.
- [91] J. Tashkhourian, B. Hemmateenejad, S. Ahmadpour, et E. Talebanpour Bayat, « A comparative study on the effect of ionic liquid composition on the contributions of faradaic current in ionic liquid carbon paste electrodes by chemometrics method », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 801, n° Supplement C, p. 22-29, sept. 2017.
- [92] Z. Q. Wang, G. Liu, L. N. Zhang, et H. Wang, « A bismuth modified hybrid binder carbon paste electrode for electrochemical stripping detection of trace heavy metals in soil », *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, p. 12326-12339, 2012.

- [93] Y. Liu, D. Wang, J. Huang, H. Hou, et T. You, « Highly sensitive composite electrode based on electrospun carbon nanofibers and ionic liquid », *Electrochem. Commun.*, vol. 12, n° 8, p. 1108-1111, août 2010.
- [94] Y. Li *et al.*, « Simultaneous determination of ultra-trace lead and cadmium at a hydroxyapatite-modified carbon ionic liquid electrode by square-wave stripping voltammetry », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 139, n° 2, p. 604-610, juin 2009.
- [95] A. Safavi, M. Sorouri, et P. Khanipour, « Hydroxyapatite Wrapped Multiwalled Carbon Nanotubes/Ionic Liquid Composite Electrode: A High Performance Sensor for Trace Determination of Lead Ions », *Electroanalysis*, vol. 26, n° 2, p. 359-365, févr. 2014.
- [96] W. Sun, X. Li, Y. Wang, X. Li, C. Zhao, et K. Jiao, « Electrochemistry of myoglobin in Nafion and multi-walled carbon nanotubes modified carbon ionic liquid electrode », *Bioelectrochemistry*, vol. 75, n° 2, p. 170-175, juin 2009.
- [97] K. Ghanbari et N. Hajheidari, « Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using silver nanoparticles deposited on polypyrrole nanofibers », *J. Polym. Res.*, vol. 22, n° 8, p. 152, juill. 2015.
- [98] A. Salimi, M. Kurd, H. Teymourian, et R. Hallaj, « Highly sensitive electrocatalytic detection of nitrite based on SiC nanoparticles/amine terminated ionic liquid modified glassy carbon electrode integrated with flow injection analysis », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 205, n° Supplement C, p. 136-142, déc. 2014.
- [99] J. Ping, J. Wu, Y. Ying, M. Wang, G. Liu, et M. Zhang, « Evaluation of Trace Heavy Metal Levels in Soil Samples Using an Ionic Liquid Modified Carbon Paste Electrode », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, n° 9, p. 4418-4423, mai 2011.
- [100] N. Maleki, A. Safavi, et F. Tajabadi, « High-Performance Carbon Composite Electrode Based on an Ionic Liquid as a Binder », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 11, p. 3820-3826, juin 2006.
- [101] R. T. Kachoosangi, G. G. Wildgoose, et R. G. Compton, « Room Temperature Ionic Liquid Carbon Nanotube Paste Electrodes: Overcoming Large Capacitive Currents Using Rotating Disk Electrodes », *Electroanalysis*, vol. 19, n° 14, p. 1483-1489, juill. 2007.
- [102] K. Dong, L. Zhao, Q. Wang, Y. Song, et S. Zhang, « Are ionic liquids pairwise in gas phase? A cluster approach and in situ IR study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 16, p. 6034-6040, mars 2013.
- [103] S. Wolf, F. Winter, R. Pöttgen, N. Middendorf, W. Klopfer, et C. Feldmann, « [XIm][FeI(CO)₃(SnI₃)₂] (XIm: EMIm, EHIm, PMIm) containing a barbell-shaped FeSn₂-carbonyl complex », *Dalton Trans.*, vol. 41, n° 35, p. 10605-10611, août 2012.
- [104] J. Kiefer, J. Fries, et A. Leipertz, « Experimental Vibrational Study of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Raman and Infrared Spectra of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate », *Appl. Spectrosc.*, vol. 61, n° 12, p. 1306-1311, déc. 2007.
- [105] A. P. Fröba, H. Kremer, et A. Leipertz, « Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure », *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, n° 39, p. 12420-12430, oct. 2008.
- [106] A. A. Miran Beigi, M. Abdouss, M. Yousefi, S. M. Pourmortazavi, et A. Vahid, « Investigation on physical and electrochemical properties of three imidazolium based ionic liquids (1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate) », *J. Mol. Liq.*, vol. 177, p. 361-368, janv. 2013.

- [107] P. Kilaru, G. A. Baker, et P. Scovazzo, « Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, n° 6, p. 2306-2314, nov. 2007.
- [108] A. Wandschneider, J. K. Lehmann, et A. Heintz, « Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures with 1-Propanol and 1-Butanol », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, n° 2, p. 596-599, févr. 2008.
- [109] S. Corderí, N. Calvar, E. Gómez, et A. Domínguez, « Capacity of ionic liquids [EMim][NTf2] and [EMpy][NTf2] for extraction of toluene from mixtures with alkanes: Comparative study of the effect of the cation », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 315, p. 46-52, févr. 2012.
- [110] R. G. Seoane, E. J. González, et B. González, « 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents in the separation of azeotropic mixtures », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 53, p. 152-157, oct. 2012.
- [111] H. Yao, S. Zhang, J. Wang, Q. Zhou, H. Dong, et X. Zhang, « Densities and Viscosities of the Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with N-Methyl-2-pyrrolidone or Ethanol at T = (293.15 to 323.15) K », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, n° 3, p. 875-881, mars 2012.
- [112] T. Makino, M. Kanakubo, Y. Masuda, T. Umecky, et A. Suzuki, « CO₂ absorption properties, densities, viscosities, and electrical conductivities of ethylimidazolium and 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic liquids », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 362, p. 300-306, janv. 2014.
- [113] H. Kurig, M. Vestli, K. Tõnurist, A. Jänes, et E. Lust, « Influence of Room Temperature Ionic Liquid Anion Chemical Composition and Electrical Charge Delocalization on the Supercapacitor Properties », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 7, p. A944-A951, janv. 2012.
- [114] J. A. Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh, et J. W. Magee, « Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 37, n° 6, p. 569-575, juin 2005.
- [115] M. Geppert-Rybczyńska, A. Heintz, J. K. Lehmann, et A. Golus, « Volumetric Properties of Binary Mixtures Containing Ionic Liquids and Some Aprotic Solvents », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, n° 9, p. 4114-4120, sept. 2010.
- [116] Q. Guo, J. Huang, P. Chen, Y. Liu, H. Hou, et T. You, « Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using electrospun carbon nanofibers modified electrode », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 163, n° 1, p. 179-185, mars 2012.
- [117] D. S. Silvester, « Recent advances in the use of ionic liquids for electrochemical sensing », *Analyst*, vol. 136, n° 23, p. 4871-4882, nov. 2011.
- [118] J. Ping, S. Ru, K. Fan, J. Wu, et Y. Ying, « Copper oxide nanoparticles and ionic liquid modified carbon electrode for the non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide », *Microchim. Acta*, vol. 171, n° 1-2, p. 117-123, oct. 2010.
- [119] N. M. Abbasi *et al.*, « Preparation of silver nanowires and their application in conducting polymer nanocomposites », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 166, p. 1-15, sept. 2015.
- [120] H. Liu *et al.*, « An ionic liquid-type carbon paste electrode and its polyoxometalate-modified properties », *Electrochem. Commun.*, vol. 7, n° 12, p. 1357-1363, déc. 2005.
- [121] M. Bijad, H. Karimi-Maleh, M. Farsi, et S.-A. Shahidi, « Simultaneous Determination of Amaranth and Nitrite in Foodstuffs via Electrochemical Sensor Based on Carbon Paste Electrode Modified with CuO/SWCNTs and Room Temperature Ionic Liquid », *Food Anal. Methods*, vol. 10, n° 11, p. 3773-3780, nov. 2017.

- [122] M. Roushani, Z. Saedi, F. Hamdi, et B. Z. Dizajdizi, « Preparation an electrochemical sensor for detection of manganese (II) ions using glassy carbon electrode modified with multi walled carbon nanotube-chitosan-ionic liquid nanocomposite decorated with ion imprinted polymer », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 804, n° Supplement C, p. 1-6, nov. 2017.
- [123] F. Karimi, A. F. Shojaei, K. Tabatabaeian, et S. Shakeri, « CoFe₂O₄ nanoparticle/ionic liquid modified carbon paste electrode as an amplified sensor for epirubicin analysis as an anticancer drug », *J. Mol. Liq.*, vol. 242, n° Supplement C, p. 685-689, sept. 2017.
- [124] A. L. Sanati, F. Faridbod, et M. R. Ganjali, « Synergic effect of graphene quantum dots and room temperature ionic liquid for the fabrication of highly sensitive voltammetric sensor for levodopa determination in the presence of serotonin », *J. Mol. Liq.*, vol. 241, n° Supplement C, p. 316-320, sept. 2017.
- [125] X. Niu *et al.*, « Electrochemical behaviors and simultaneous determination of guanine and adenine based on graphene-ionic liquid-chitosan composite film modified glassy carbon electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 80, n° Supplement C, p. 346-353, oct. 2012.
- [126] P. Zanello, *Inorganic electrochemistry: theory, practice and applications*. Royal Society of Chemistry, 2003.
- [127] J. Ping, J. Wu, et Y. Ying, « Determination of trace heavy metals in milk using an ionic liquid and bismuth oxide nanoparticles modified carbon paste electrode », *Chin. Sci. Bull.*, vol. 57, n° 15, p. 1781-1787, mai 2012.
- [128] N. Zhou, J. Li, H. Chen, C. Liao, et L. Chen, « A functional graphene oxide-ionic liquid composites-gold nanoparticle sensing platform for ultrasensitive electrochemical detection of Hg²⁺ », *Analyst*, vol. 138, n° 4, p. 1091-1097, janv. 2013.
- [129] H. Bagheri, A. Afkhami, H. Khoshshafar, M. Rezaei, S. J. Sabounchei, et M. Sarlakifar, « Simultaneous electrochemical sensing of thallium, lead and mercury using a novel ionic liquid/graphene modified electrode », *Anal. Chim. Acta*, vol. 870, n° Supplement C, p. 56-66, avr. 2015.
- [130] G. Zhao, Y. Si, H. Wang, et G. Liu, « A portable electrochemical detection system based on graphene/ionic liquid modified screen-printed electrode for the detection of cadmium in soil by square wave anodic stripping voltammetry », *Int J Electrochem Sci*, vol. 11, p. 54-64, 2016.
- [131] A. Shirzadmehr, A. Afkhami, et T. Madrakian, « A new nano-composite potentiometric sensor containing an Hg²⁺-ion imprinted polymer for the trace determination of mercury ions in different matrices », *J. Mol. Liq.*, vol. 204, n° Supplement C, p. 227-235, avr. 2015.
- [132] Z. Wang, H. Wang, Z. Zhang, et 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.*, vol. 199, n° Supplement C, p. 7-14, août 2014.
- [133] C. Wardak, « Solid contact cadmium ion-selective electrode based on ionic liquid and carbon nanotubes », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 209, n° Supplement C, p. 131-137, mars 2015.
- [134] H. Bagheri, A. Afkhami, H. Khoshshafar, M. Rezaei, et A. Shirzadmehr, « Simultaneous electrochemical determination of heavy metals using a triphenylphosphine/MWCNTs composite carbon ionic liquid electrode », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 186, n° Supplement C, p. 451-460, sept. 2013.
- [135] C. Kokkinos, A. Economou, I. Raptis, et C. E. Efstathiou, « Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by

anodic stripping voltammetry », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 16, p. 5294-5299, juin 2008.

- [136] R. O. Kadara et I. E. Tothill, « Resolving the copper interference effect on the stripping chronopotentiometric response of lead(II) obtained at bismuth film screen-printed electrode », *Talanta*, vol. 66, n° 5, p. 1089-1093, juin 2005.

CHAPITRE IV

***ETUDE DES FILMS DE POLYPYRROLE ET
NANOCOMPOSITES
POLYPYRROLE/NANOPARTICULES DE CARBONE
PAR AC-ELECTROGRAVIMETRIE***

IV.1 ETUDE DES FILMS DE POLYPYRROLE PAR AC-ELECTROGRAVIMETRIE

Introduction

Le transfert d'espèces à travers des polymères conducteurs d'électrodes modifiées joue un rôle clé dans de nombreuses applications, telles que les capteurs électrochimiques [1], [2], les batteries [3] et les supercondensateurs [4]. Aujourd'hui encore, des études concernent l'amélioration du transfert ionique et des propriétés électriques des polymères afin de concevoir de nouveaux dispositifs dotés de hautes performances [5]–[7]. La compréhension approfondie du comportement de transfert d'ions au sein de l'interface polymère conducteur/électrolyte permet non seulement de comprendre les mécanismes de transfert ionique mais aussi de surmonter une variété de problèmes liés aux applications de polymères conducteurs. A cet égard, la microbalance à quartz couplée aux mesures d'impédance électrochimique appelé l'*ac*-électrogravimétrie développée par Gabrielli et al. en 2002 s'est révélée une technique originale très puissante pour l'étude des transferts ioniques et des mécanismes électrochimiques qui se déroulent à l'interface film électroactif/électrolyte [8]–[12]. Cette technique mesure simultanément la fonction de transfert masse/potentiel, $\Delta m/\Delta E(\omega)$ et l'impédance électrochimique, $\Delta E/\Delta I(\omega)$ lors d'une perturbation sinusoïdale du potentiel de faible amplitude appliquée à l'électrode de travail modifiée. L'*ac*-électrogravimétrie présente deux principaux avantages. D'une part, elle fournit des informations pertinentes sur la nature des espèces transférées à l'interface film électroactif/solution discriminant entre les espèces chargées et non-chargées et d'identifier les contributions du solvant et des espèces anioniques et cationiques au cours des processus électrochimiques. D'autre part, on peut obtenir la cinétique des espèces transférées à l'interface film électroactif/solution, et leur transport dans la masse des matériaux ainsi que leur concentration relative au sein du film électroactif. Par conséquent, l'*ac*-électrogravimétrie est une technique adaptée à une caractérisation complète des films électroactifs [13]. Au cours des dernières décennies, les polymères conducteurs tels que le poly-(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANi) et le polythiophène (PHT) ainsi que leurs dérivés ont été étudiés pour leurs propriétés électrochimiques attrayantes. Ces polymères conducteurs peuvent être préparés par polymérisation chimique ou électrochimique. La synthèse par voie électrochimique offre de nombreux avantages, en raison de sa simplicité et rapidité, de l'électrodéposition directe sur l'électrode, de la possibilité d'obtenir des polymères dans leurs états dopés ou dé-dopés et de modifier les propriétés électrochimiques des films polymères en faisant varier les conditions d'électrodéposition. Les films de polymères obtenus par oxydation chimique présentent quelques inconvénients comme leurs faibles conductivité et stabilité [14]. Parmi les différents polymères conducteurs pouvant être obtenus par électropolymérisation, le polypyrrole est l'un des polymères les plus étudiés du fait de sa

conductivité électrique élevée, de sa facilité de synthèse électrochimique, de sa stabilité et de sa biocompatibilité.

L'électropolymérisation du pyrrole est généralement réalisée dans un solvant aqueux ou organique tel que l'acétonitrile. Les conditions d'électropolymérisation, en particulier le milieu de synthèse, la taille et la nature des contre-ions dopants, influent fortement sur les propriétés des films de polypyrrole, notamment la conductivité [15], les propriétés mécaniques [16], la structure et la morphologie [17]. Il a été démontré que la synthèse du polypyrrole dans un milieu mixte acétonitrile-eau donne un film avec des propriétés différentes de celui préparé dans l'acétonitrile sec. L'effet de l'eau entraîne l'accélération du processus d'électropolymérisation qui peut impacter les propriétés structurale et électrique du polymère. La meilleure manière de résoudre ce problème consiste à utiliser des liquides ioniques en raison de leurs propriétés intéressantes telles que leur conductivité ionique élevée, leur bonne stabilité chimique, thermique et leur large fenêtre électrochimique. Leur utilisation comme une alternative écologique pour les solvants conventionnels a suscité de nombreux travaux dans divers domaines de recherche et notamment pour des applications en électrochimie. L'utilisation de liquides ioniques comme milieu de synthèse du polypyrrole a conduit à une modification significative de sa morphologie ainsi qu'une amélioration de ses propriétés électrochimiques [18]. Récemment, certains articles ont mis l'accent sur l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes pour l'électrodéposition de polymères [19]–[21] afin de promouvoir de nouvelles applications dans les domaines de l'électrochromisme [22] et du stockage d'énergie [23], [24].

Pour comprendre le rôle joué par le polypyrrole dans l'élaboration de l'électrode à pâte de carbone, nous avons réalisé une étude des films de polypyrrole synthétisés par voie électrochimique dans l'acétonitrile et dans un milieu aqueux par électrogravimétrie et ac-électrogravimétrie. Les résultats obtenus ont été confrontés avec ceux obtenus pour des films de polypyrrole électrogénérés dans deux liquides ioniques différents [EMIM][NTf₂] et [C₃Pyr][NTf₂]. Les caractérisations des films de polypyrrole synthétisés dans [EMIM][NTf₂] et [C₃Pyr][NTf₂] par électrogravimétrie cyclique et l'ac-électrogravimétrie n'ont jamais été rapportées dans la littérature.

1 PARTIE EXPERIMENTALE

1.1 Préparation des films de polypyrrole

Les films de PPy ont été synthétisés sur la surface revêtue d'or de la lame de quartz (0,27 cm²) en mode galvanostatique à une densité de courant de 0,2 mA cm⁻² dans différents milieux l'acétonitrile, le milieu aqueux et liquide ionique. L'anion perchlorate (ClO₄⁻) de concentration 0,5

M est utilisé comme ion dopant pour les films de PPy déposés dans l'acétonitrile et l'eau, tandis que pour ceux synthétisés dans les liquides ioniques ([EMIM][NTf₂] et [C₃Pyr][NTf₂]) l'anion NTf₂⁻ joue le rôle de l'ion dopant. Après la synthèse des films de PPy, les électrodes sont lavées à l'éthanol puis avec de l'eau bi-distillée et sont enfin séchées sous un flux d'azote gazeux.

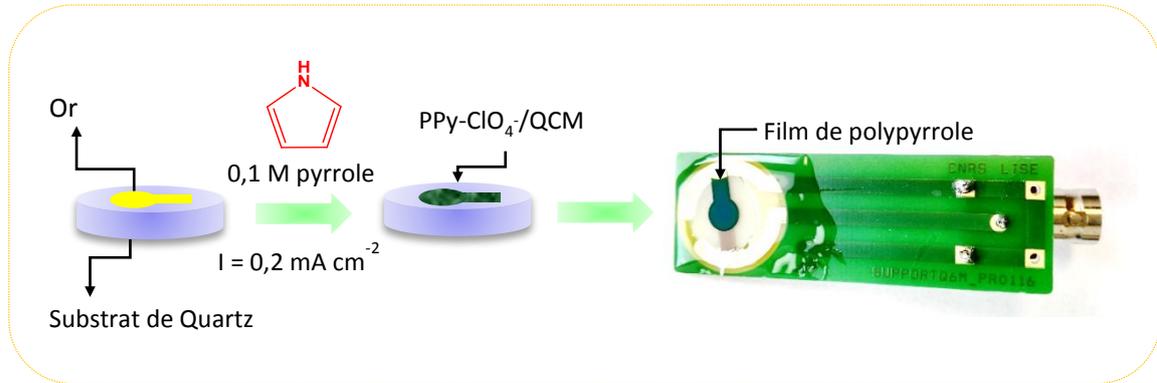


Figure IV-1: Différentes étapes de la modification de l'électrode de quartz

2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.1 Etude des films de polypyrrole synthétisés dans l'eau et l'acétonitrile

2.1.1 Polymérisation du polypyrrole

Les courbes chronopotentiométriques de polymérisation du polypyrrole dans l'acétonitrile et l'eau ainsi que les variations de masse pendant la polymérisation sont présentés sur la Figure IV-2.

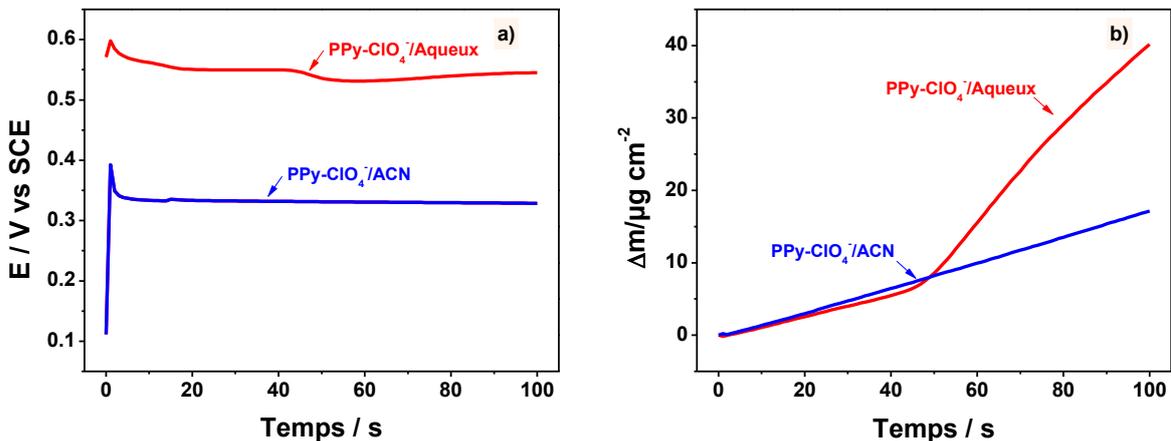


Figure IV-2 : Courbes chronopotentiométrique de la polymérisation du pyrrole sur l'électrode de quartz dans l'acétonitrile et l'eau a) ainsi que la variation de la masse b)

L'électropolymérisation du PPy sur l'électrode d'or dans l'acétonitrile (Fig. IV-2.a, courbe en bleu) se fait en deux étapes. La première étape correspond à la nucléation du PPy pour laquelle une augmentation brusque du potentiel est observée pendant les premières secondes de la polymérisation, puis se stabilise à un potentiel d'environ 0,35 V/ECS correspondant à la croissance

du PPy [25]. Dans l'eau (Fig. IV-2.a, courbe en rouge), l'électropolymérisation du PPy se fait également en deux étapes, la première avec un potentiel relativement élevé par rapport à celui observé dans le premier cas, et se stabilise à un potentiel d'environ 0,55 V/ECS. La comparaison des courbes de variation de la masse de l'électrode pendant le dépôt du PPy montre une augmentation linéaire en une seule étape dans l'acétonitrile (Fig. IV-2.b, courbe en bleu), et une en deux étapes dans l'eau (Fig. IV-2.b, courbe en rouge) avec une masse totale déposée, respectivement, de 15 et 40 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Cette différence de masse est probablement due à l'insertion des molécules de l'eau dans le film du PPy pendant la polymérisation, conduisant à l'augmentation de sa masse.

2.1.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage

La morphologie des films de PPy synthétisés dans l'eau et l'acétonitrile a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenues sont présentées sur la Figure IV-3.

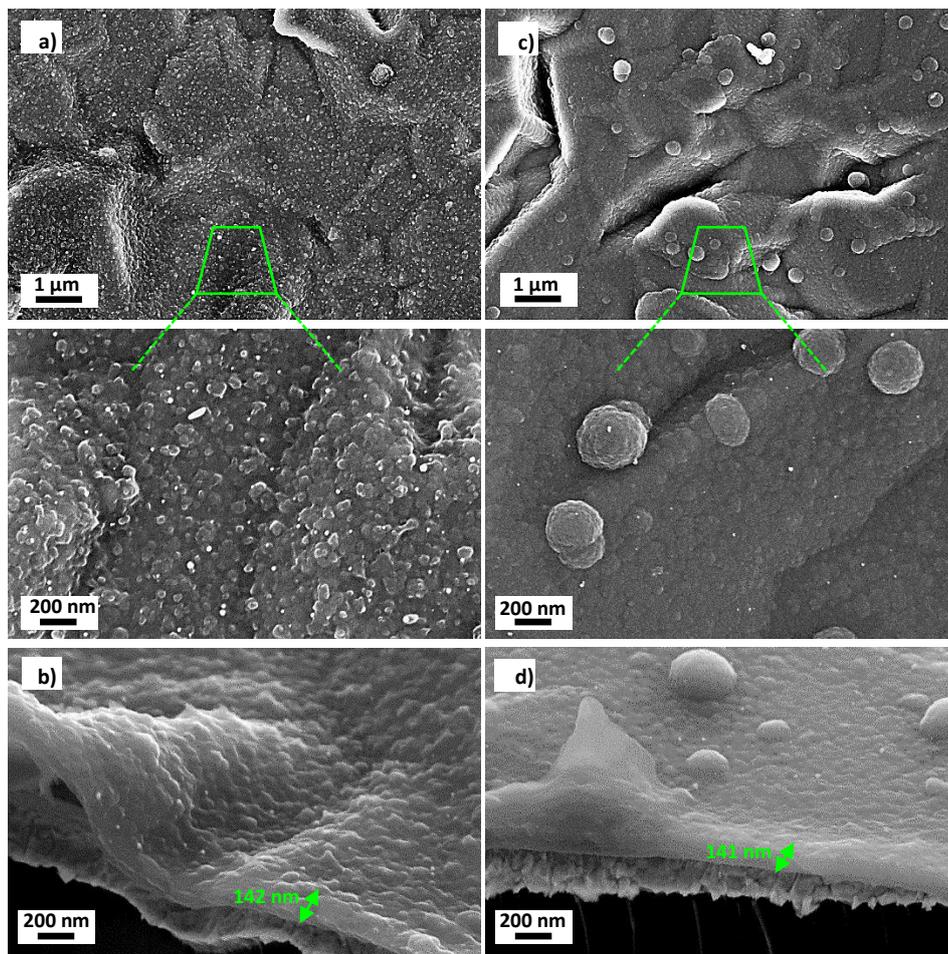


Figure IV-3 : Images MEB en vue de surface et en coupe des films de PPy synthétisés dans l'eau (a,b) et dans l'acétonitrile (c,d)

Les images MEB montrent une structure globulaire pour le film de PPy synthétisé dans l'eau Fig. IV-3 (a, b) et une structure plus fine et plus compacte pour le film de PPy synthétisé dans

l'acétonitrile Fig. IV-3 (b, c). L'épaisseur du film de PPy synthétisé dans l'eau est estimée à environ 160 nm, tandis que celui synthétisé dans l'acétonitrile est de l'ordre de 140 nm. La différence d'épaisseurs est probablement due au gonflement du film causé par l'insertion des molécules d'eau dans le milieu aqueux.

2.1.3 Caractérisation par l'électrogravimétrie cyclique

Le comportement électrochimique des films de PPy synthétisés a été ensuite étudié par électrogravimétrie cyclique dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium (LiClO_4) de concentration 0,25 M. Les balayages en potentiel sont effectués en partant des potentiels anodiques (proche du potentiel à l'équilibre du film) vers les potentiels cathodiques entre 0,3 et -0,8 V/ECS à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} . Dans un premier temps, les films de PPy ont été électroactivés dans une solution de perchlorate de lithium (LiClO_4) 0,25 M en réalisant 15 cycles. Puis, ces films électroactivés ont été caractérisés dans une nouvelle solution. Les résultats du 5^{ème} cycle sont reportés sur les graphes ci-après. Les variations du courant et de la masse en fonction du potentiel pour les deux films de PPy étudiés sont présentées sur la Figure IV-4.

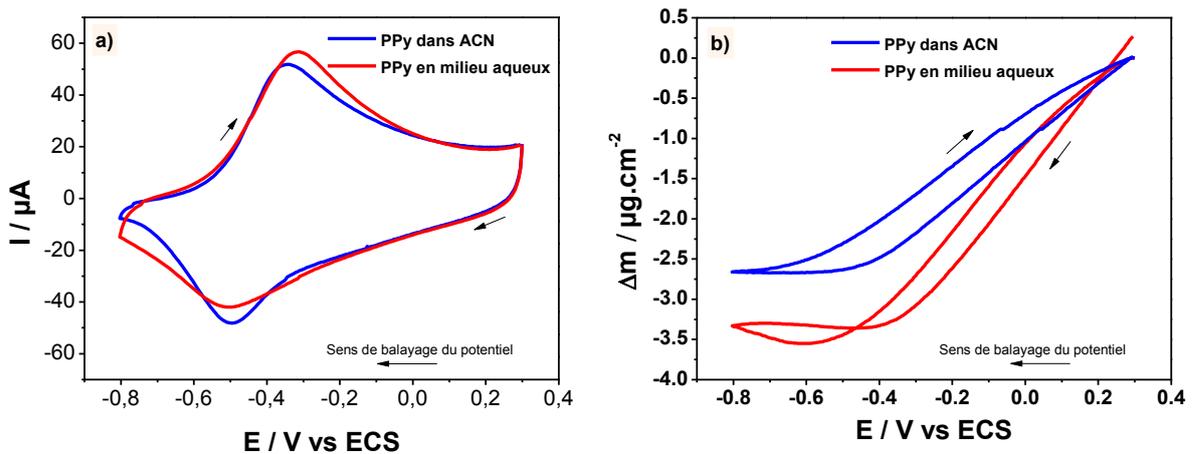


Figure IV-4 : Courbes d'électrogravimétrie cyclique des films de PPy dans LiClO_4 0,25M avec une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} : a) variation du courant en fonction du potentiel b) variation de la masse en fonction du potentiel

Les voltammogrammes courant-potentiel obtenus pour les deux films de PPy montrent deux pics d'intensité de courant et de potentiel relativement proches pour les deux milieux, correspondant à l'oxydation et à la réduction du film de PPy. Dans l'acétonitrile, les deux pics d'oxydation et de réduction sont bien définis. Les variations de masse du film de PPy en fonction du potentiel montrent une diminution de la masse lors de la réduction et une augmentation lors de l'oxydation. En effet, lors de la réduction, le polymère PPy passe de son état oxydé (PPy^+) à son état réduit (PPy^0) et inversement durant l'oxydation. Ainsi, l'augmentation en masse pendant l'oxydation

indique a priori que l'anion joue un rôle prépondérant dans le processus d'équilibre de charge au sein du film (ref). La différence de masse, pour chaque film, entre la forme réduite et la forme oxydée est reportée dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Différence de masse entre la forme réduite et la forme oxydée déterminée par gravimétrie avec la microbalance à quartz

Electrode	PPy-ClO ₄ ⁻ /Eau	PPy-ClO ₄ ⁻ /ACN
Variation de masse Δm (μg cm ⁻²)	3,5	2,6

La variation de masse du film de PPy en fonction du potentiel est principalement liée à la quantité de PPy oxydé présente dans le polymère. Cependant, ces résultats ne permettent pas de discriminer la contribution de chacune des espèces, chargées ou non, lors des processus de compensation de charge. Considérant la loi de Faraday, l'évolution instantanée du rapport masse/charge sur l'échelle temporelle nous permet de mieux voir la nature des processus électrochimiques instantanés. La masse molaire des espèces échangées au cours des processus électrochimiques est obtenue par la fonction de transfert $F \frac{dm}{dq}$ [26] :

$$F \frac{dm}{dq} = \frac{dm/dt}{dq/dt} = F \frac{dm}{dt} \times \frac{1}{i} = M \tag{IV-1}$$

Avec m : masse (g)

t : le temps (s)

i : le courant (mA)

F : constante de Faraday 95000 C mol⁻¹

L'application de l'équation (IV-1) permet d'estimer grossièrement la masse molaire des ions participant au processus d'échange lors de la compensation de charge au sein des films. Les variations de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ en fonction du potentiel pour les deux films de PPy sont présentées dans la Figure IV-5 durant la réduction (Fig. IV-5a) et durant l'oxydation (Fig. IV-5b). Dans les deux sens de balayage, la variation de la masse molaire est positive. Ceci confirme un échange réversible majoritaire d'anions au sein du film. Toutefois, aucune valeur stable n'est obtenue ce qui indique que l'anion n'est probablement pas la seule espèce transférée et que le cation mais aussi le solvant pourraient participer aux différents processus.

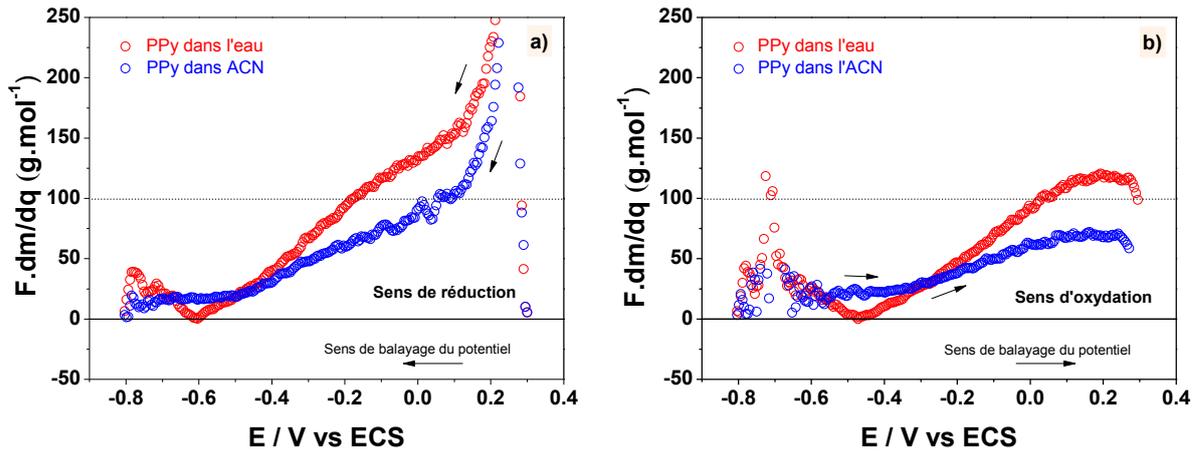


Figure IV-5 : Courbes $F \frac{dm}{dq}$ des films de $PPy-ClO_4^-/Eau$ et $PPy-ClO_4^-/ACN$: a) sens de réduction, b) sens d'oxydation à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1}

D'une manière plus explicite, pour les potentiels entre 0,1 et 0,3 V/ECS, dans le sens de la réduction, la valeur de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ est proche de 100 g mol^{-1} , indépendamment de la nature du film. L'ion perchlorate (ClO_4^-) ayant une masse molaire égale à $99,5 \text{ g mol}^{-1}$, celui-ci semble participer majoritairement au processus d'échange lors de la compensation de charges. Aux potentiels qui se situent entre -0,4 et 0,1 V/ECS, la masse moyenne de l'ensemble des espèces est plus petite. Ces valeurs semblent indiquer une participation de différentes espèces (cations ou solvant libre) en sens opposé par rapport au sens de transfert de l'anion. Dans le sens de l'oxydation, les valeurs déterminées sont du même ordre de grandeur. Entre -0,4 et -0,8 V/ECS, la valeur de la fonction $F \frac{dm}{dq}$ pour le film de PPy synthétisé dans l'acétonitrile est un peu plus élevée par rapport à celle du film de PPy synthétisé dans l'eau. Pour ces films de PPy, une valeur proche de 7 g mol^{-1} , correspondant à la masse molaire de l'ion Li^+ présent en solution, ne paraît pas aberrante. Cependant, à partir des seuls résultats d'électrogravimétrie cyclique, les différences observées pour ces deux films ne peuvent être expliquées. La Figure IV-6 présente un schéma simplifié du comportement électrochimique des deux films de PPy en fonction du potentiel.

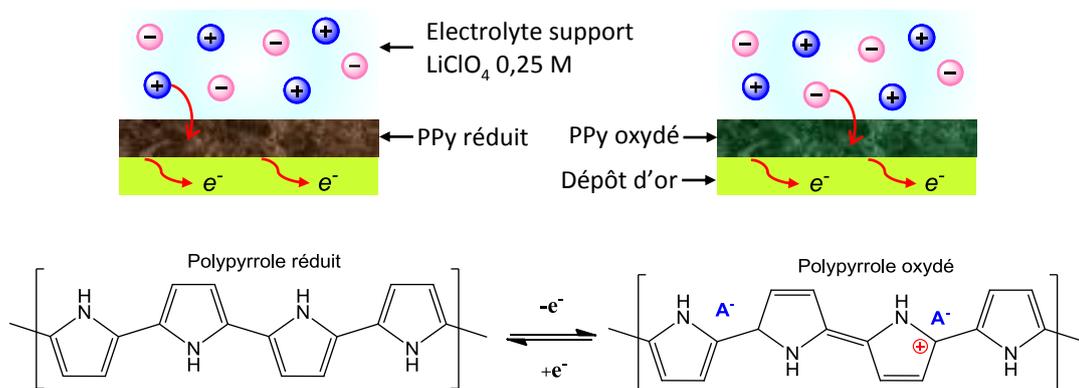
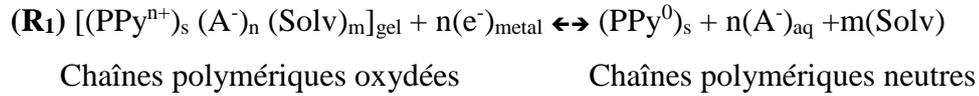


Figure IV-6 : Schéma du processus redox du film de PPy

Le comportement électrochimique du film de polypyrrole dépend principalement de l'état redox du film, de la taille du contre-ion et la nature de l'électrolyte support (ref). En effet, au cours de l'oxydation le film de PPy gonfle, suite à l'insertion de l'anion accompagné du solvant libre selon la réaction (1).



Aux potentiels intermédiaires, le volume du film de PPy diminue et les deux espèces (anion et cation) peuvent participer au processus d'équilibre de charge. Aux potentiels de réduction l'épaisseur du film de PPy diminue et sa charge devient neutre, afin d'équilibrer les anions bloqués dans le film des cations de petite taille peuvent être impliqués dans le processus de compensation de charge [27]. Ces changements structuraux du film de PPy durant les variations du potentiel sont schématisés dans la Figure IV-7.

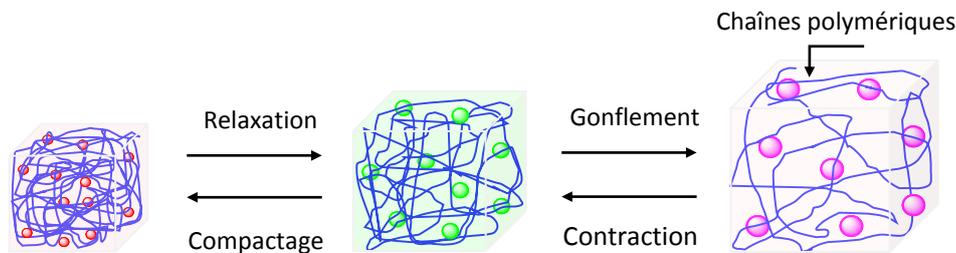


Figure IV-7 : Changements de volume d'un échantillon cubique du film de PPy durant le processus redox

Ces résultats montrent clairement que le processus de compensation de charge au cours de l'oxydation ou la réduction du film de polypyrrole se produit par l'insertion et l'expulsion des cations et des anions. Cependant, il est difficile de séparer les différents processus. Les informations obtenues à partir du couplage de la mesure de l'impédance électrochimique et de la fonction de transfert électrogravimétrique éclaireront ces points.

2.1.4 Caractérisation par *ac*-électrogravimétrie

Les analyses d'*ac*-électrogravimétrie ont été réalisées dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium LiClO₄ de concentration 0,25 M dans une gamme de fréquence allant de 63 kHz à 10 mHz avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV.rms et un pas de 7 points par décade.

2.1.5 Traitement des données d'*ac*-électrogravimétrie

Le traitement des données expérimentales d'*ac*-électrogravimétrie a été effectué en réalisant un ajustement à partir des relations théoriques exposées dans le chapitre II sous le logiciel Mathcad à

l'aide. Les ajustements sont effectués en calculant l'impédance électrochimique et les fonctions de transfert charge/potentiel, électrogravimétriques globale et partielle pour différentes valeurs des paramètres.

La simulation d'impédance électrochimique permet d'extraire des informations caractéristiques du transfert électronique et du transfert ionique. La réponse du film aux hautes fréquences est liée au transfert électronique, tandis que la réponse aux basses fréquences est liée au transfert ionique. La fonction de transfert charge/potentiel $\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)$ nous renseigne sur le nombre d'espèces chargées impliquées dans le processus réactionnel, ainsi que le calcul des constantes cinétiques K_i et G_i pour les différentes espèces selon l'équation (II-16).

$$\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega} \frac{1}{Z(\omega)}$$

En utilisant également l'équation (II-13) :

$$\frac{1}{Z_F(\omega)} = \sum_i j\omega F d_f \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i}$$

Notons K_i la différentielle de J_i par rapport à C_i et G_i celle par rapport à E . Pour les différentes espèces impliquées dans la compensation de charges, nous avons donc :

$$K_i = \left(\frac{\partial J_i}{\partial C_i} \right) E \quad (IV-2)$$

$$G_i = \left(\frac{\partial J_i}{\partial E} \right) C_i \quad (IV-3)$$

Or : $Z_F(\omega) = R_i + \frac{1}{j\omega C_i}$, nous pouvons donc déduire la relation entre R_i , C_i et G_i , K_i .

$$Z_F = R_i + \frac{1}{j\omega C_i} = \frac{1}{F G_i} \left(1 + \frac{K_i}{j\omega d_f} \right) \quad (IV-4)$$

$$K_i = d_f \frac{1}{R_i C_i} \quad (IV-5)$$

$$G_i = \frac{1}{F R_i} \quad (IV-6)$$

K_i traduit la constante de temps de la cinétique de transfert des espèces; G_i est l'inverse de la résistance de transfert des espèces à l'interface film/solution.

La fonction de transfert électrogravimétrique globale $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ permet de déterminer la masse molaire d'espèces ioniques, M_i selon l'équation (II-21) :

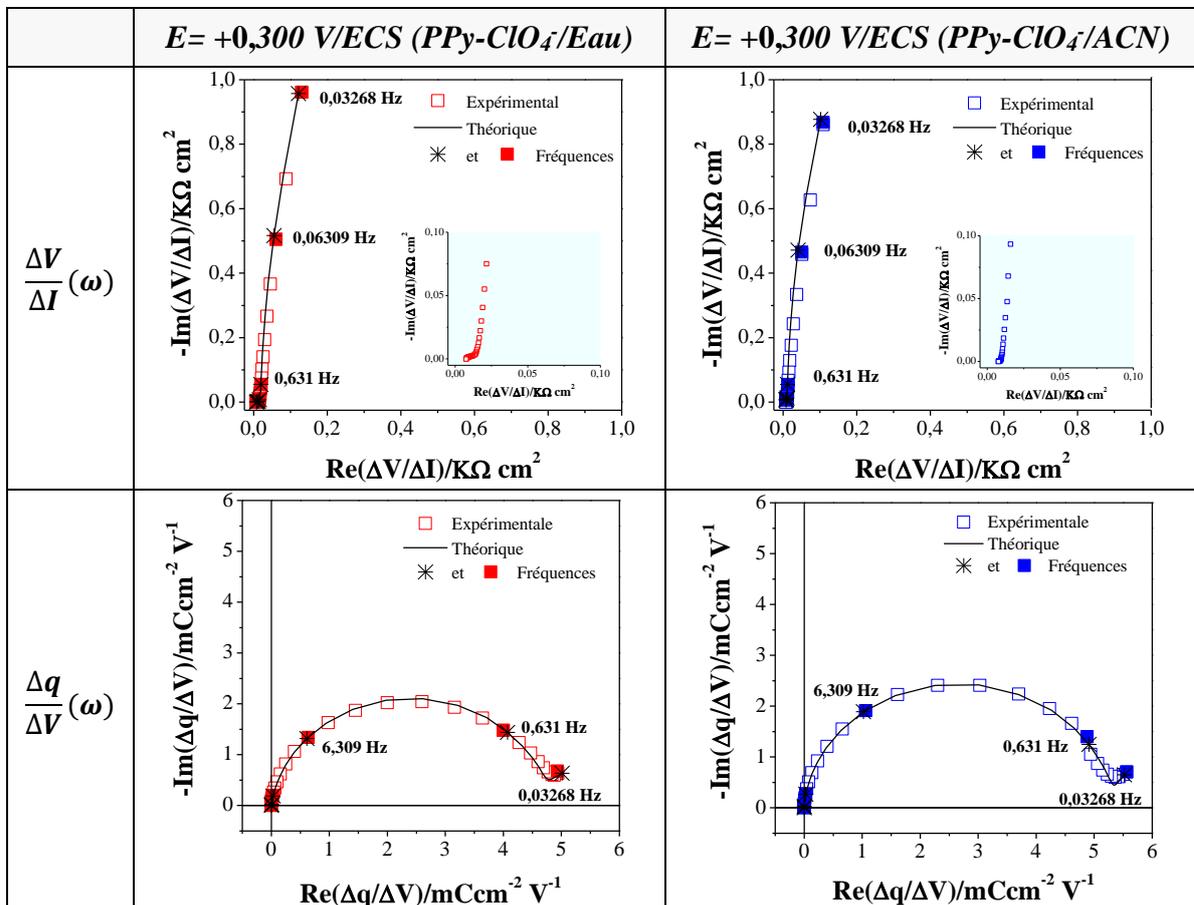
$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = -d_f \sum_i m_i \frac{G_i}{j\omega d_f + K_i}$$

La contribution du solvant peut être aussi détectée en calculant les paramètres K_s , G_s et m_s à l'aide des fonctions de transfert électrogravimétriques partielles (II-23 et II-25).

A chaque potentiel, un ajustement est effectué pour un seul et même jeu de paramètres pour toutes les fonctions de transfert.

2.1.5.1 Fonctions de transfert à un potentiel anodique (E= +0,300 V/ECS)

Nous avons donc réalisé une série de mesures à différents potentiels correspondant à l'oxydation ou la réduction du film de PPy. A un potentiel anodique (E=+0,300 V/ECS) le film de PPy est totalement oxydé conduisant à l'apparition de charges positives le long de ces chaînes polymériques. La Figure IV-8 présente les trois fonctions de transfert obtenues pour les deux films de PPy étudiés. Les réponses en impédance électrochimique ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$) des deux films présentent une allure classique. Les valeurs obtenues à haute fréquence représentent la résistance de l'électrolyte suivie par une boucle caractéristique d'une résistance de transfert de charge. Aux basses fréquences, on observe une droite quasi-verticale correspondant à la résistance de transfert ionique.



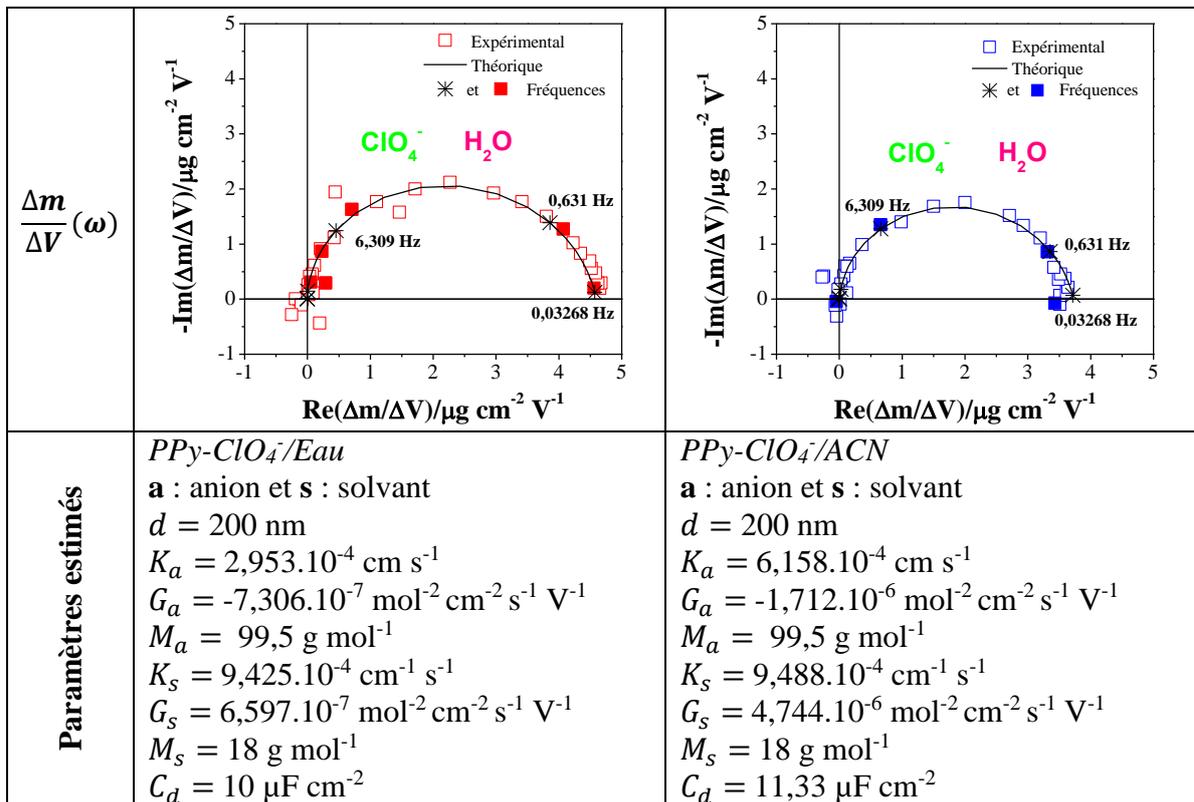


Figure IV-8 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-ClO₄⁻/Eau et PPy-ClO₄⁻/ACN à +0,300 V/ECS

La fonction de transfert ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$) est calculée à partir des données expérimentales de l'impédance électrochimique (Figure IV-8). Pour les deux films de PPy, nous observons une seule boucle située au premier quadrant. Selon les simulations théoriques présentées dans le chapitre II (Figure IV-9), il s'agit principalement de la participation d'une seule espèce chargée dans le processus de compensation de charge.

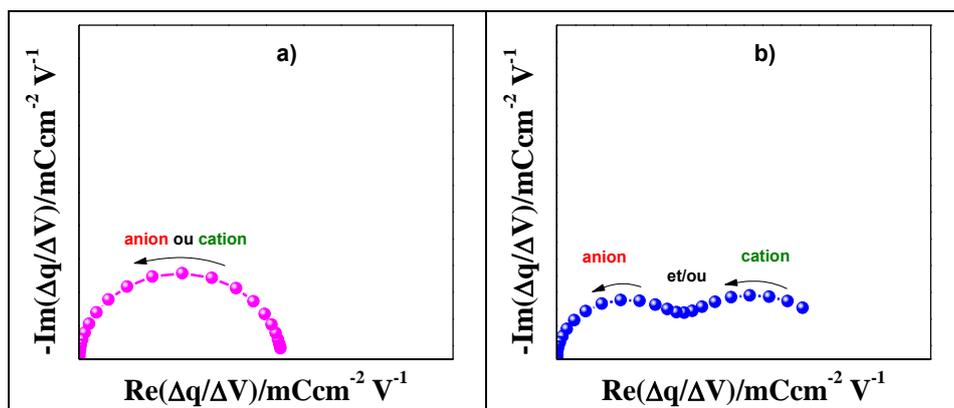


Figure IV-9 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert charge/potential a) cas de la participation d'une seule espèce chargée b) cas de la participation de deux espèces chargées. Les flèches désignent le sens croissant de la fréquence

Pour les fonctions de transfert électrogravimétrique, $(\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega))$, un demi-cercle situé dans le premier quadrant est observé pour les deux films de PPy (Figure IV-8). Selon les relations théoriques de la fonction masse/potentiel, le demi-cercle observé correspond au transfert de l'anion accompagné du solvant libre dans le sens opposé avec une vitesse plus lente.

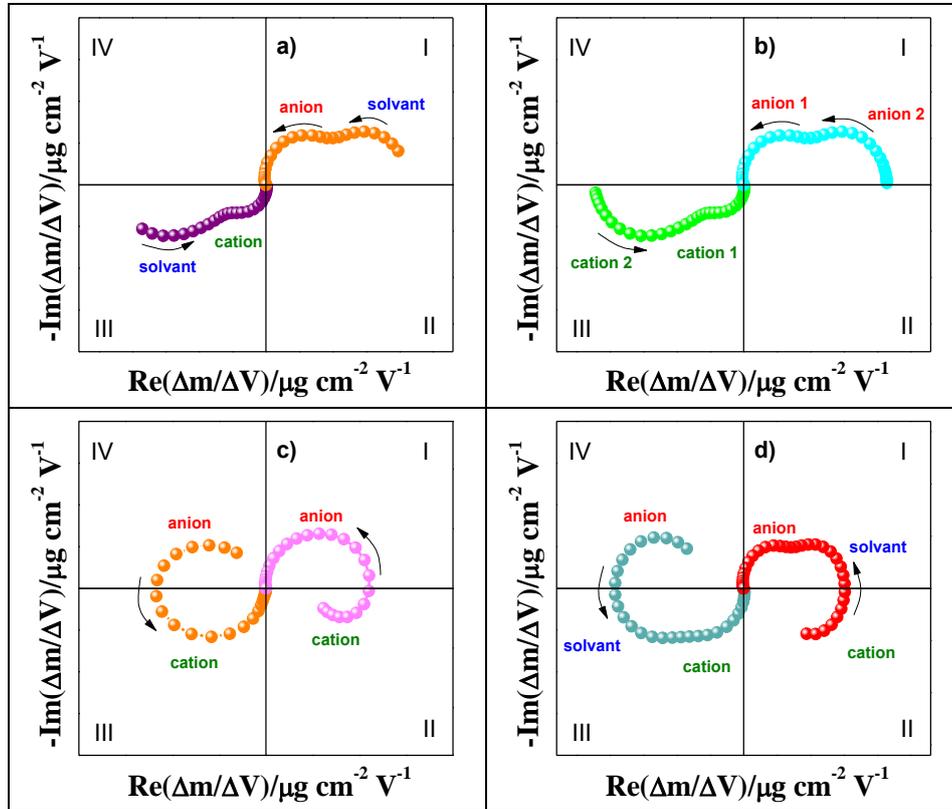


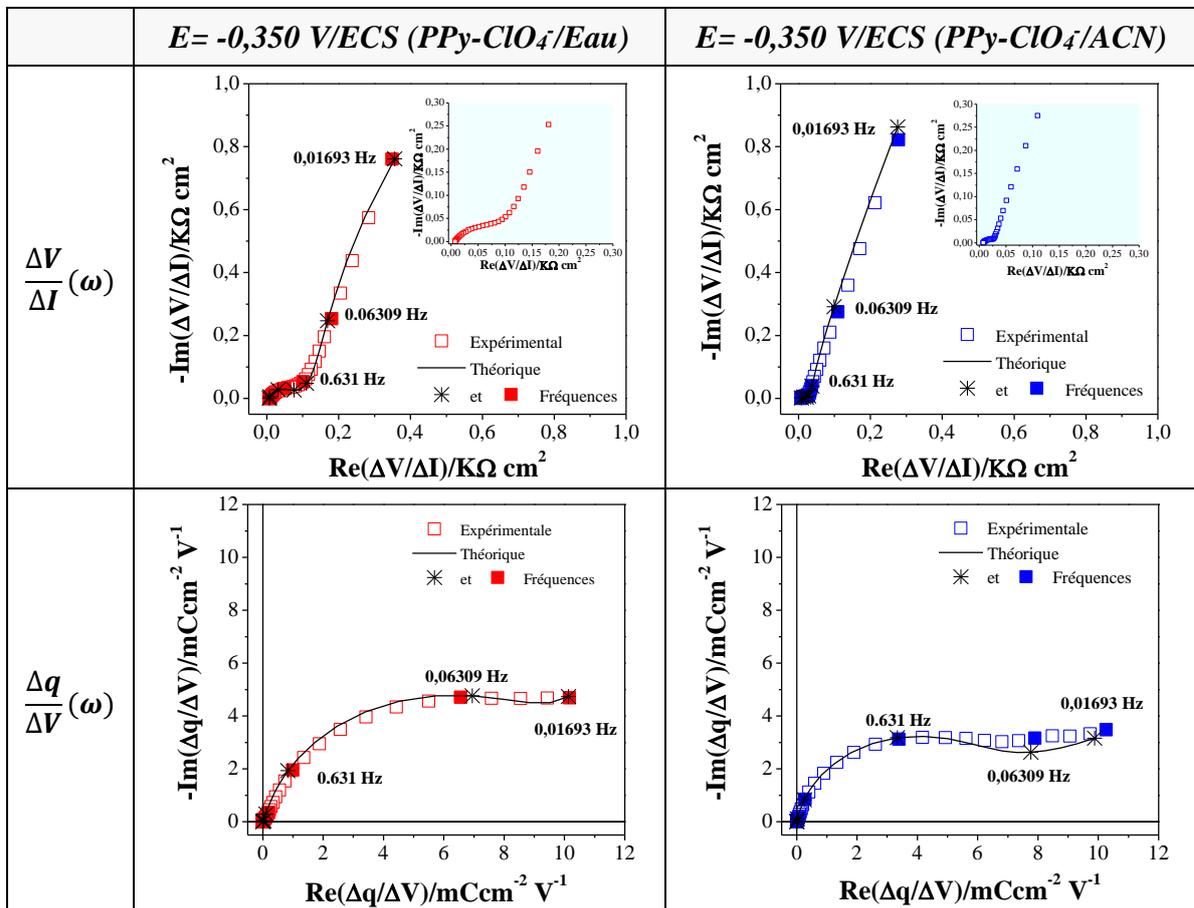
Figure IV-10 : Représentation graphique de différentes fonctions de transfert masse/potentiel

La simulation a été effectuée en prenant en compte deux espèces, l'anion perchlorate et l'eau libre visible aux basses fréquences. L'insertion de l'anion est observée à des fréquences plus élevées que celles du solvant. L'anion est observé majoritairement pour ce potentiel ce qui est en accord avec les résultats obtenus par la détermination de la fonction $F \frac{dm}{dq}$. Ce transfert est peu dépendant de la nature du polymère.

2.1.5.2 Fonctions de transfert à un potentiel intermédiaire (E= -0,350 V/ECS)

A ce potentiel, les mêmes fonctions de transfert sont tracées Figure IV-11. Les diagrammes d'impédance électrochimique, $(\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega))$, sont similaires avec ceux obtenus à E = 0,3 V/ECS. Cependant, la résistance de transfert ionique est plus importante pour le film de PPy synthétisé dans le milieu aqueux. La deuxième fonction de transfert, $(\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega))$, a aussi été calculée. Nous observons une boucle correspondant aux espèces chargées impliquées dans le processus d'échange suivie par une réaction parallèle intervenant à basses fréquences. Cette réaction parasite ne

participe pas au changement de masse au sein du film, et n'a aucune d'influence sur la fonction électrogravimétrique. La fonction de transfert électrogravimétrique a été ajustée en prenant une masse de l'anion égale à 99,5 g mol⁻¹, une masse de solvant égale à 18 g mol⁻¹ et une masse du cation égale à 7 g mol⁻¹. Pour le film de PPy synthétisé dans l'eau, on remarque que l'anion et le solvant apparaissent aux hautes fréquences tandis que le cation est observé aux basses fréquences. Indiquant que la cinétique de transfert de l'anion est plus rapide que celle du cation dans le deuxième quadrant. Pour le film de PPy synthétisé dans l'acétonitrile, les contributions du cation et du solvant apparaissent aux hautes fréquences alors que celle de l'anion est visible aux basses fréquences dans le quatrième quadrant, révélant que la cinétique de transfert du cation est plus rapide que celle de l'anion. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus en électrogravimétrie cyclique ainsi que ceux observés par MEB, si on considère la porosité des deux films de PPy.



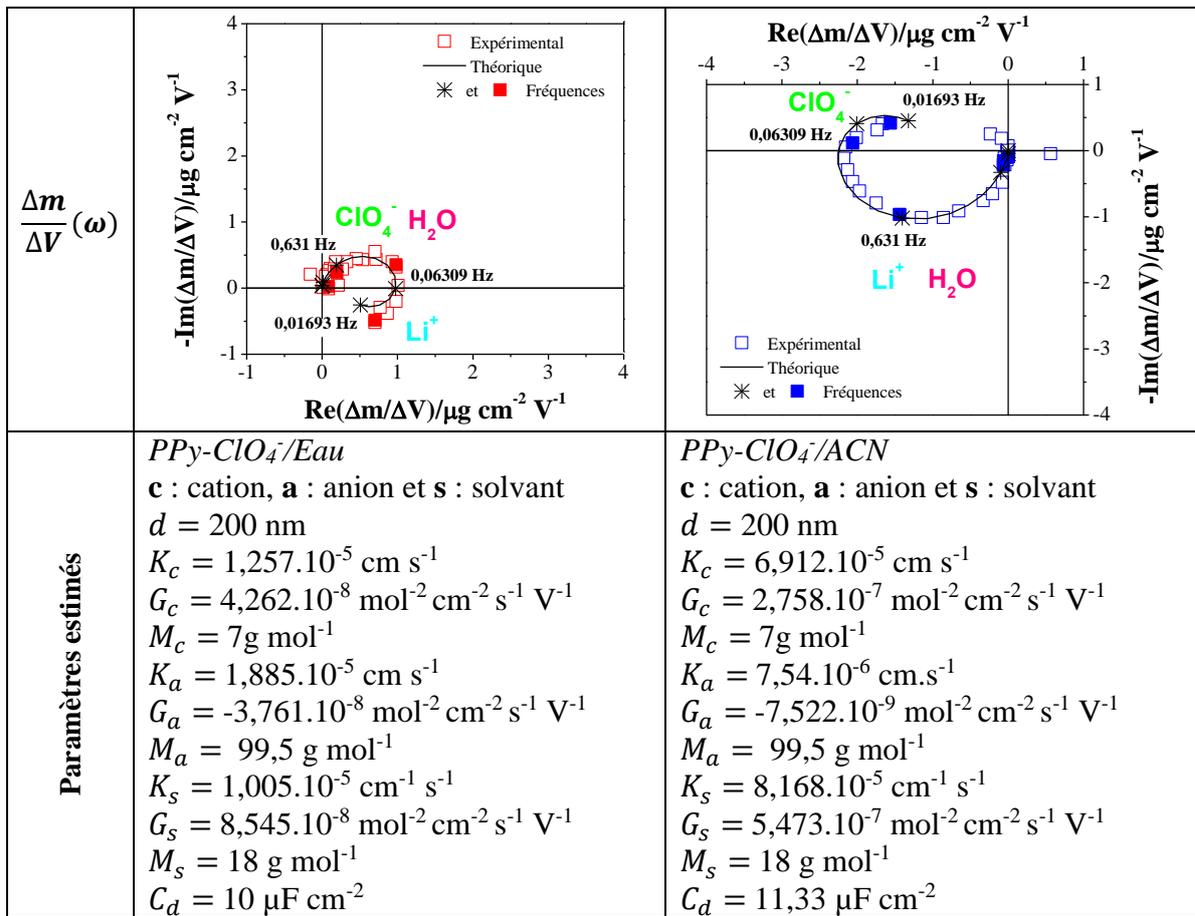


Figure IV-11 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-ClO₄⁻/Eau et PPy-ClO₄⁻/ACN à -0,350 V/ECS

2.1.5.3 Fonctions de transfert à un potentiel cathodique (E= -0,500 V/ECS)

Aux potentiels cathodiques le film du polypyrrole est réduit, la Figure IV-12 présente les différentes fonctions de transfert obtenues à un potentiel de -0,500 V/ECS pour les deux films de polypyrrole. Les fonctions de transfert d'impédance électrochimique ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$) ainsi que la fonction de transfert ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$) présentent une allure similaire à celles obtenues précédemment avec une augmentation importante de la résistance de transfert ionique pour les deux films de PPy. Celle-ci augmente avec la valeur du potentiel cathodique. La fonction de transfert électrogravimétrique, ($\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$) pour les deux films de PPy présente une boucle dans le troisième quadrant correspondant à l'insertion du cation Li⁺ accompagné d'eau. Ce résultat confirme les études en électrogravimétrie cyclique présentées précédemment, l'insertion du cation est plus accentuée pour les deux films de PPy.

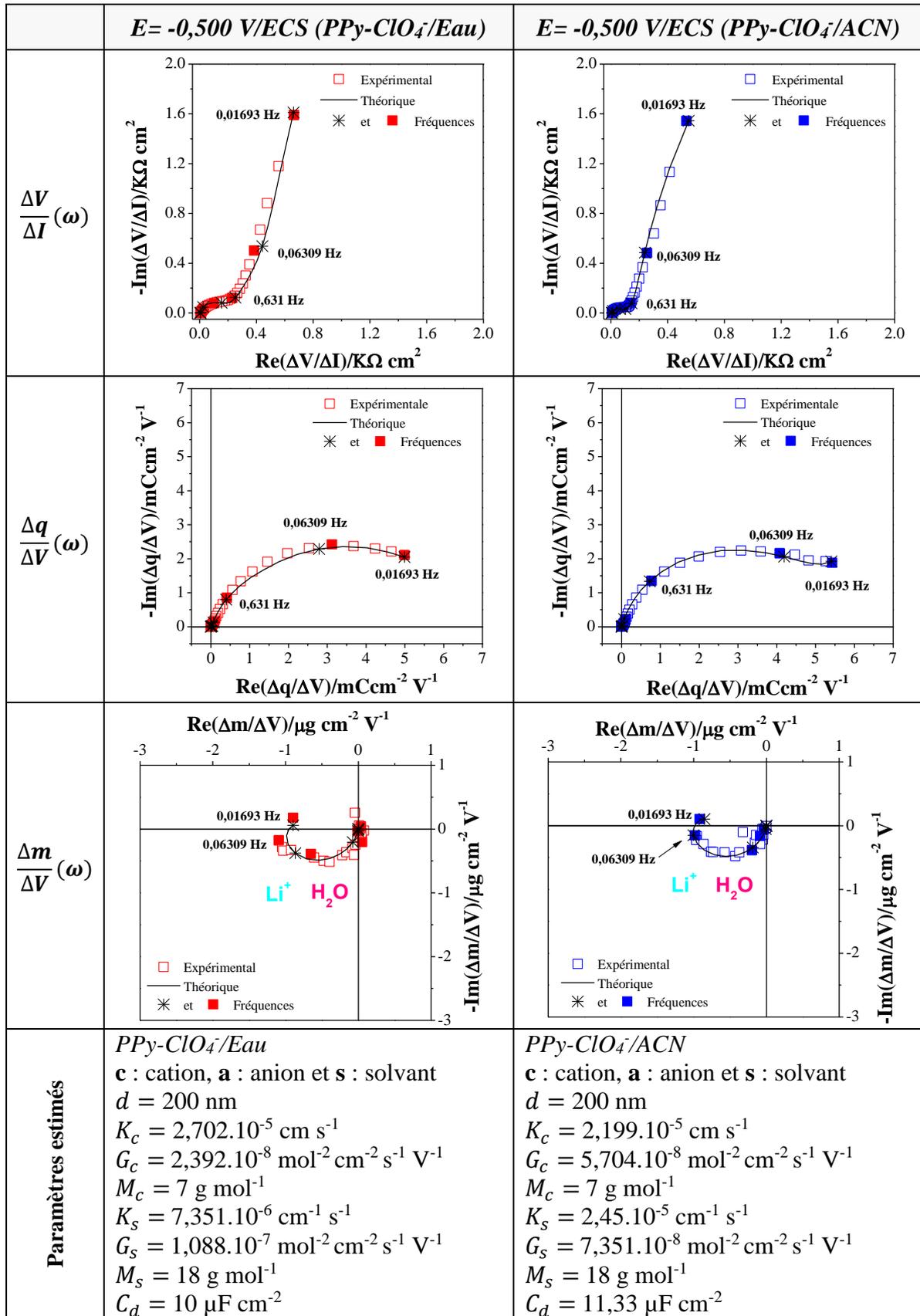


Figure IV-12 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-ClO₄⁻/Eau et PPy-ClO₄⁻/ACN à -0,500 V/ECS

2.1.5.4 Détermination des constantes caractéristiques

La constante K_i nous renseigne sur la cinétique d'insertion des espèces à l'interface film/solution. Les variations de la constante K_i pour les différentes espèces impliquées dans le processus de compensation de charge en fonction du potentiel, sont présentées sur la Figure IV-13. Ces valeurs ont été déterminées à partir des résultats de simulation sous Mathcad. En comparant les constantes K_i pour les deux films de polypyrrole, nous pouvons conclure que le film du PPy synthétisé dans le milieu acétonitrile est caractérisé par une cinétique de transfert ionique plus rapide comparé à celle du film de PPy synthétisé dans le milieu aqueux.

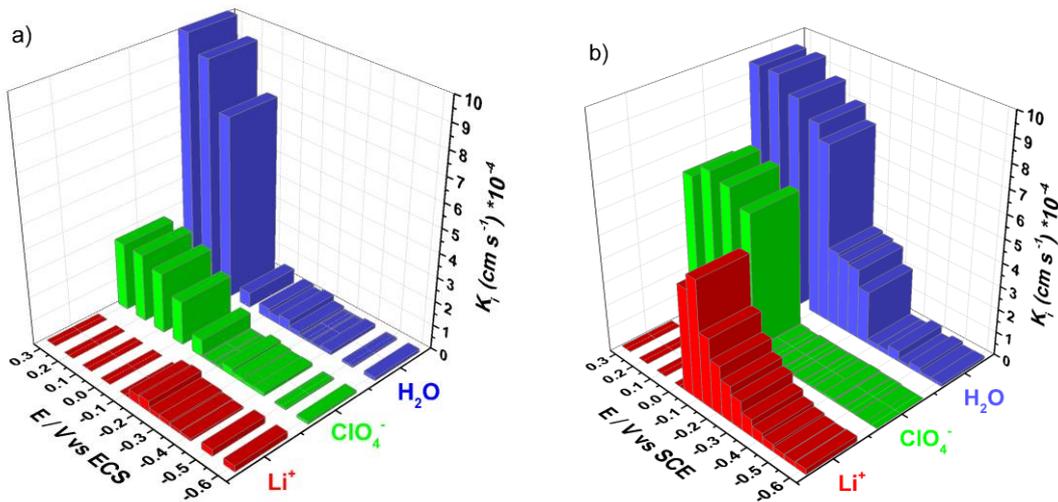


Figure IV-13 : Variations des constantes de vitesse de transfert ioniques, K_i , des différentes espèces en fonction du potentiel : a) PPy- $\text{ClO}_4^-/\text{Eau}$ b) PPy- $\text{ClO}_4^-/\text{ACN}$

Dans le cas de l'anion et du solvant, $K_{\text{ClO}_4^-}$ et $K_{\text{H}_2\text{O}}$ présentent des valeurs plus élevées aux potentiels anodiques qu'aux potentiels cathodiques. Nous remarquons que la cinétique de transfert de l'anion est la plus rapide pour le PPy synthétisé dans l'ACN car les valeurs de $K_{\text{ClO}_4^-}$ sont les plus importantes. En effet, ce comportement est probablement dû à la différence de la structure des films de PPy synthétisé dans les deux milieux. Concernant les valeurs de K_{Li^+} , les plus grandes sont obtenues avec le film de PPy synthétisé dans l'ACN, les plus faibles avec le film de PPy synthétisé en milieu aqueux. Cela signifie que la cinétique de transfert du cation est plus rapide pour le PPy synthétisé dans l'ACN, et plus lente pour le film de PPy en milieu aqueux.

La dérivée de la concentration par rapport au potentiel imposé $\frac{dC_i}{dV}$ pour chaque espèce impliquée dans le processus de charge a été calculée selon les équations détaillées dans le chapitre II. L'évolution des grandeurs $\frac{dC_i}{dV}$ en fonction du potentiel appliqué à l'électrode pour les deux films de PPy étudiés est présentée sur la Figure IV-14.

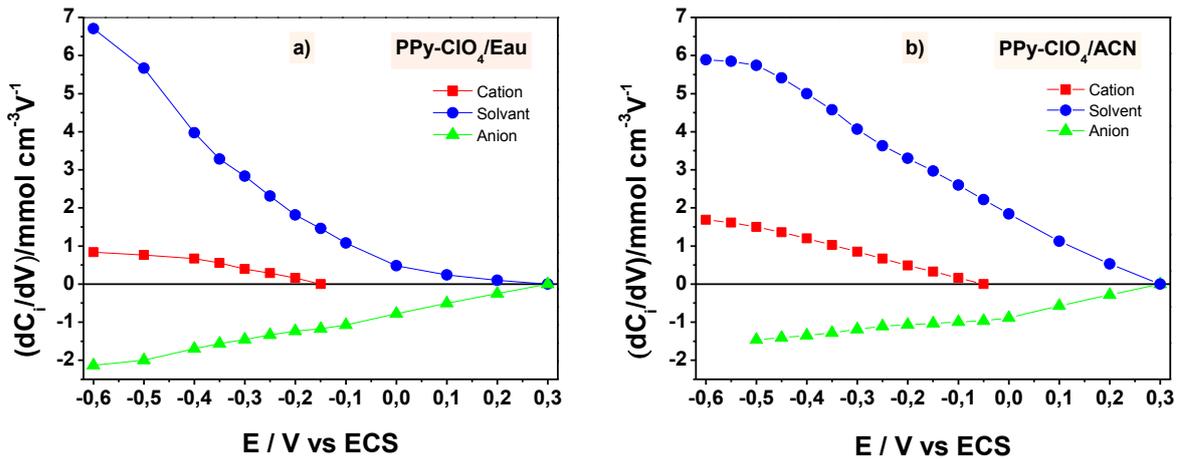


Figure IV-14 : Variation de la concentration relative aux différentes espèces (cation, anion et solvant) au sein du film PPy a) PPy-ClO₄⁻/Eau b) PPy-ClO₄⁻/ACN

Le solvant (H₂O) et l'anion (ClO₄⁻) présentent la même évolution de la valeur $\frac{dC_i}{dV}$ pour les deux films de PPy étudiés. L'insertion du cation (Li⁺) est observé à partir d'un potentiel de 0,15 V/ECS pour PPy-ClO₄⁻/Eau et de -0,05 V/ECS pour le PPy-ClO₄⁻/ACN. Il est à noter que le signe négatif indique l'expulsion de l'espèce du film et le signe positif indique l'insertion de l'espèce dans le film. Pour les deux films de PPy synthétisé l'insertion du solvant (H₂O) est dépendante de la nature du film. Cela confort l'idée que la nature du milieu de synthèse du film ainsi que l'ion dopant vont jouer un rôle sur les vitesses de transfert du solvant.

2.2 Etude des films de polypyrrole synthétisés dans les liquides ioniques

2.2.1 Caractérisation par microscope électronique à balayage

Après avoir étudié les films de polypyrrole synthétisés en milieu aqueux et acétonitrile, nous allons caractériser les films de polypyrrole synthétisé en milieu liquides ioniques [EMIM][NTf₂] et [C₃Pyr][NTf₂] nommés respectivement PPy-NTf₂/EMIM et PPy-NTf₂/EMIM. Ces derniers ont été synthétisés en mode galvanostatique à une densité de courant de 0,2 mA cm⁻² sur la surface revêtue d'or de la lame de quartz (0,27 cm²). La morphologie des films de polypyrrole synthétisé a été observée au microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenues sont présentés à la Figure IV-15.

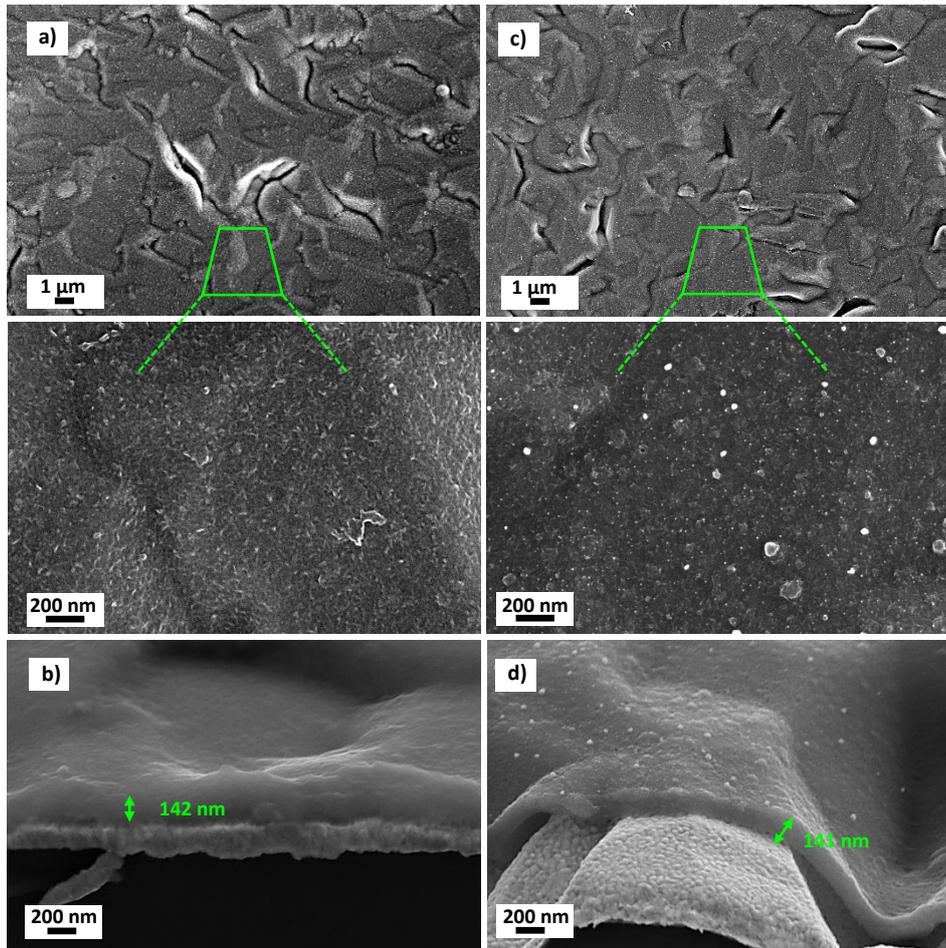


Figure IV-15 : Images MEB en vue de surface et en coupe des films de PPy synthétisé dans les liquides ioniques $[C_3Pyr][NTf_2]$ (a,b) et $[EMIM][NTf_2]$ (c,d)

Les images MEB des films de PPy synthétisés dans les deux types de liquide ionique montrent une structure globulaire plus fine de taille nanométrique. En effet, il a été démontré que la synthèse de polymères conducteurs dans les milieux liquides ioniques produit des films polymères nanostructurés. L'épaisseur des deux films de polypyrrole est identique pour les deux liquides ioniques. Il semblerait donc que la nature du cation du liquide ionique n'influence pas la morphologie du dépôt.

2.2.2 Caractérisation par l'électrogravimétrie cyclique

Les films de PPy synthétisés dans les deux liquides ioniques $[EMIM][NTf_2]$ et $[C_3Pyr][NTf_2]$ ont été ensuite caractérisés par l'électrogravimétrie cyclique dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium de concentration 0,25 M. La Figure IV-16 montre les voltammogrammes courant-masse en fonction du potentiel obtenu à une vitesse de balayage de de 20 mV s^{-1} .

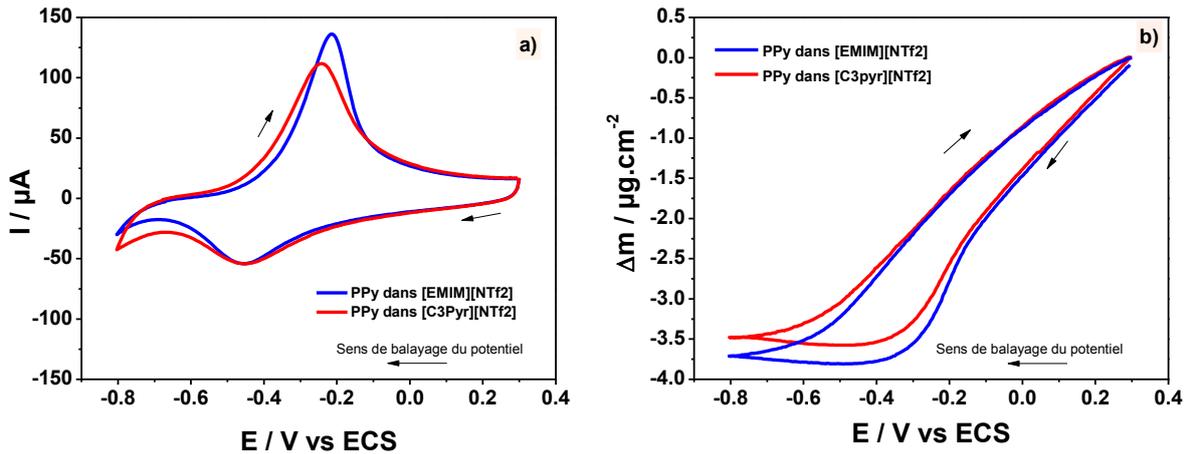


Figure IV-16 : Courbe d'électrogravimétrie cyclique des films de PPy-NTf₂⁻/C₃pyr et PPy-NTf₂⁻/EMIM dans LiClO₄ 0,25M avec une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹ : a) variation du courant en fonction de potentiel b) variation de la masse en fonction du potentiel

Les voltammogrammes courant-potential des films de PPy synthétisés dans [EMIM][NTf₂] et [C₃Pyr][NTf₂] montrent un pic d'oxydation plus fin et plus intense par rapport à celui obtenu dans l'eau ou l'acétonitrile. Ce pic est plus intense pour le PPy électrogénéré dans le [EMIM][NTf₂] que celui préparé dans le [C₃Pyr][NTf₂]. Les variations de la masse présentent une allure similaire et des valeurs en masse relativement proches. Cependant, ces valeurs sont plus importantes par rapport à celles obtenues pour les films de PPy synthétisés dans les milieux plus conventionnels. La différence de masse, pour les deux films de PPy, entre la forme réduite et la forme oxydée est reportée dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Différence de masse entre la forme réduite et la forme oxydée déterminée par gravimétrie avec la microbalance à quartz

Electrode	PPy-NTf ₂ ⁻ /EMIM	PPy-NTf ₂ ⁻ /C ₃ Pyr
Variation de masse Δm (μg cm ⁻²)	3,75	3,60

La variation de masse $F \frac{dm}{dq}$ du film de PPy avec les balayages de potentiel est également calculée.

La Figure IV-17 montre les valeurs de la fonction de masse en fonction du potentiel imposé.

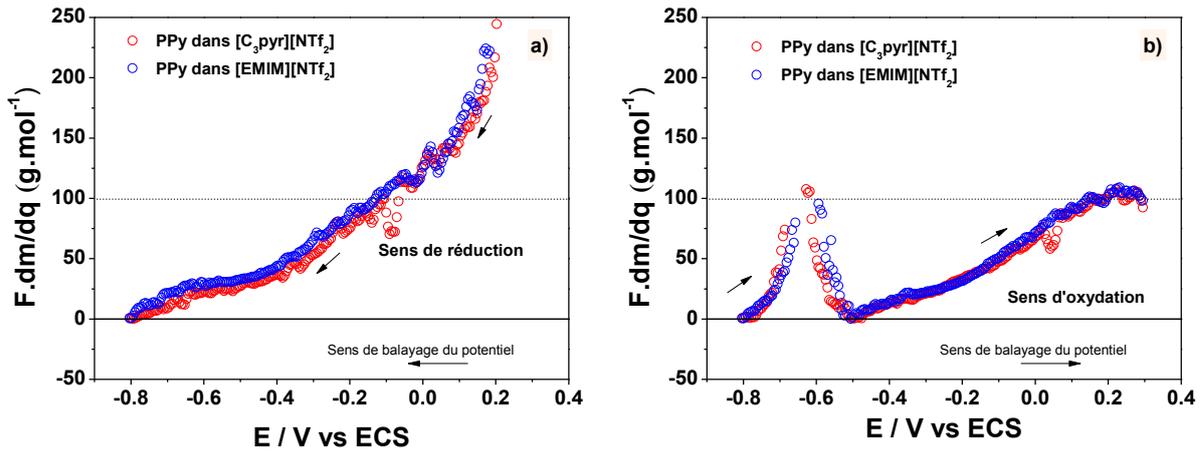
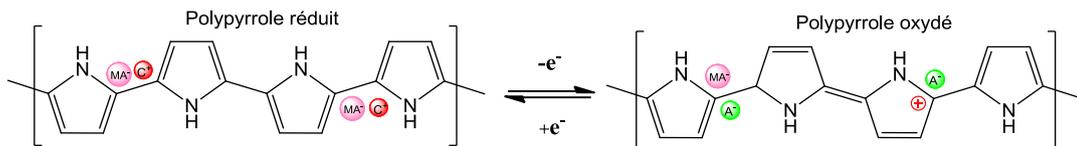


Figure IV-17 : Courbes $F \frac{dm}{dq}$ des films de PPy-NTf₂⁻/C₃pyr et PPy-NTf₂⁻/EMIM : a) sens de réduction, b) sens d'oxydation à une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹

Les courbes $F \frac{dm}{dq}$ pour les films de PPy déposés dans les deux liquides ioniques montrent une allure similaire, indiquant que la nature du cation n'affecte pas le comportement gravimétrique du film de PPy synthétisé. Lors de la réduction la masse du film de PPy diminue, et augmente lors de l'oxydation. Pour les potentiels entre 0,3 et -0,55 V/ECS, dans le sens de la réduction, la variation de la masse molaire moyenne varie entre 25 et 250 g mol⁻¹, et entre 7 et 100 g mol⁻¹ dans le sens de l'oxydation. Dans ce cas, ces valeurs correspondent à la masse molaire du cation Li⁺ et de l'anion ClO₄⁻ accompagné d'une ou plusieurs molécules d'eau (H₂O), indiquant également que l'ion dopant NTf₂⁻ n'est pas échangé avec le milieu d'analyse. La compensation de charges au sein des films de PPy synthétisés dans les deux liquides ioniques peut être schématisée comme suivant :



Deux réactions (2) et (3) peuvent être considérées, le film de polypyrrole se rétracte par oxydation et gonfle par réduction comme le montre la Figure IV-18.

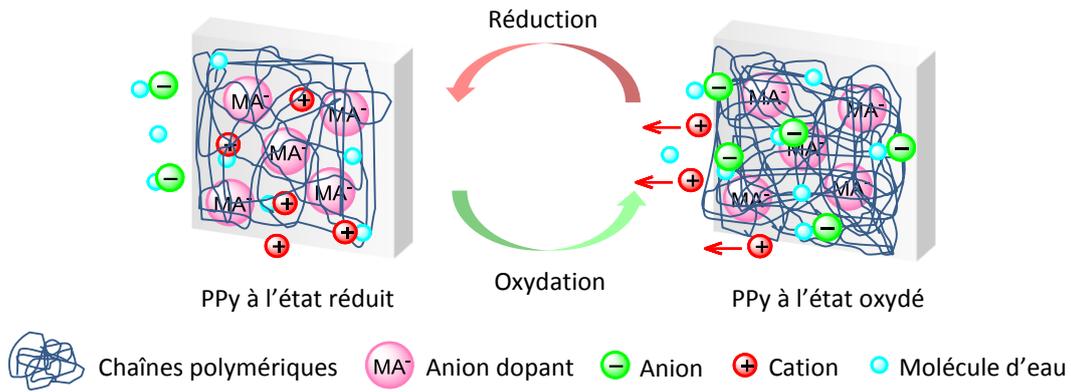
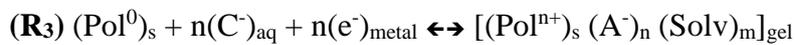


Figure IV-18 : Mécanisme de compensation de charge au sein du film PPy-NTf₂ durant le processus redox



Chaînes polymériques neutres Chaînes polymériques oxydées



Chaînes polymériques neutres Chaînes polymériques oxydées

Cependant pour mieux comprendre le rôle joué par chaque espèce dans le processus d'équilibre des charges, les films de PPy ont été caractérisés par *ac*-électrogravimétrie.

2.2.3 Caractérisation par *ac*-électrogravimétrie

Afin de confirmer et mieux analyser les résultats de l'électrogravimétrie cyclique, les deux films de polypyrrole PPy-NTf₂/EMIM et PPy-NTf₂/EMIM sont ensuite caractérisés par *ac*-électrogravimétrie à différents potentiels dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium (LiClO₄) de concentration 0,25 M. Nous allons présenter au cours de cette partie les différents fonctions de transferts à trois potentiels : potentiels anodique, intermédiaire et cathodique.

2.2.3.1 Fonctions de transfert à un potentiel anodique (E= +0,100 V/ECS)

Les différentes fonctions de transferts au potentiel anodique 0,1 V/ECS pour les films de PPy synthétisés dans les deux liquides ioniques sont présentés sur la Figure IV-19.

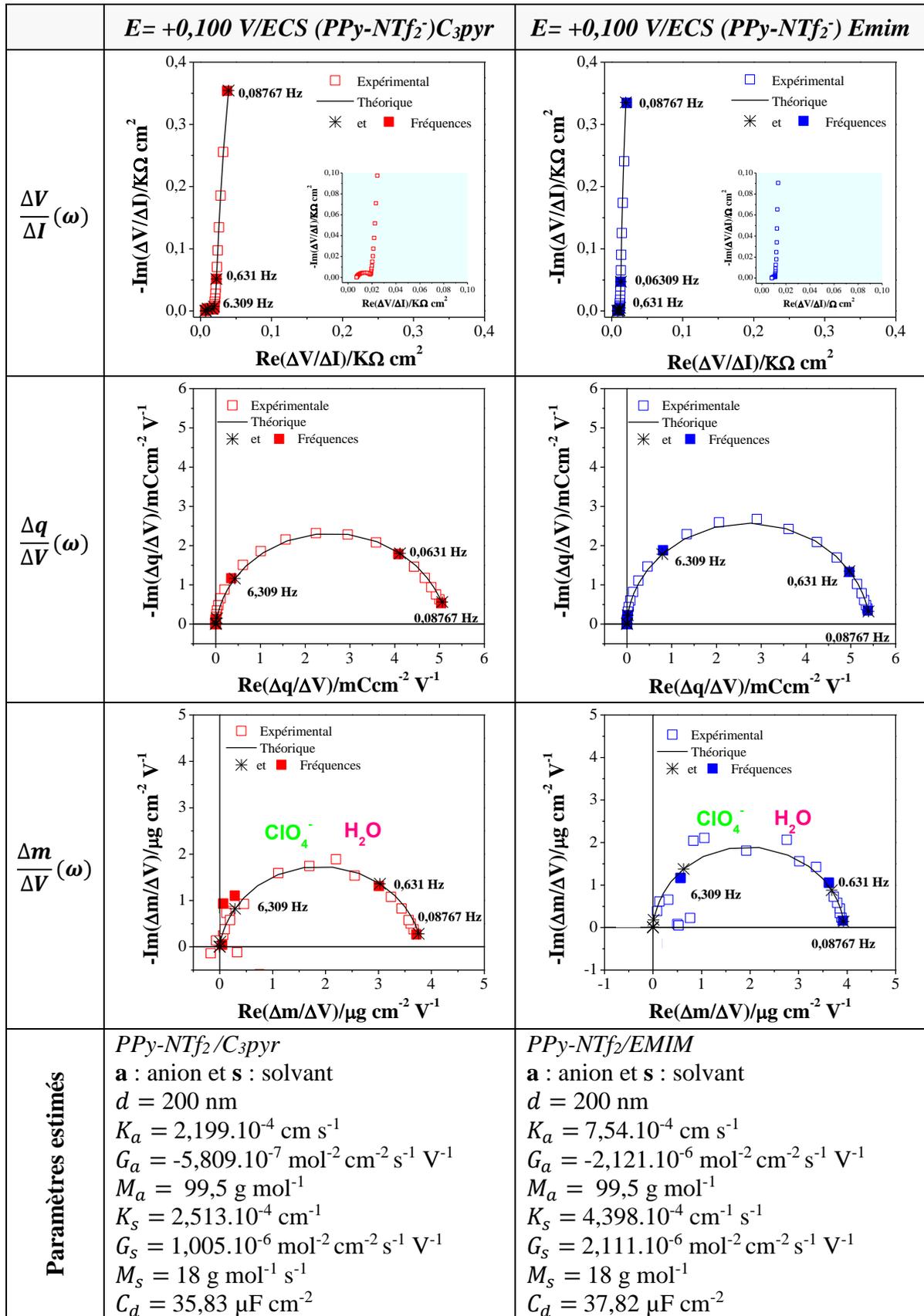
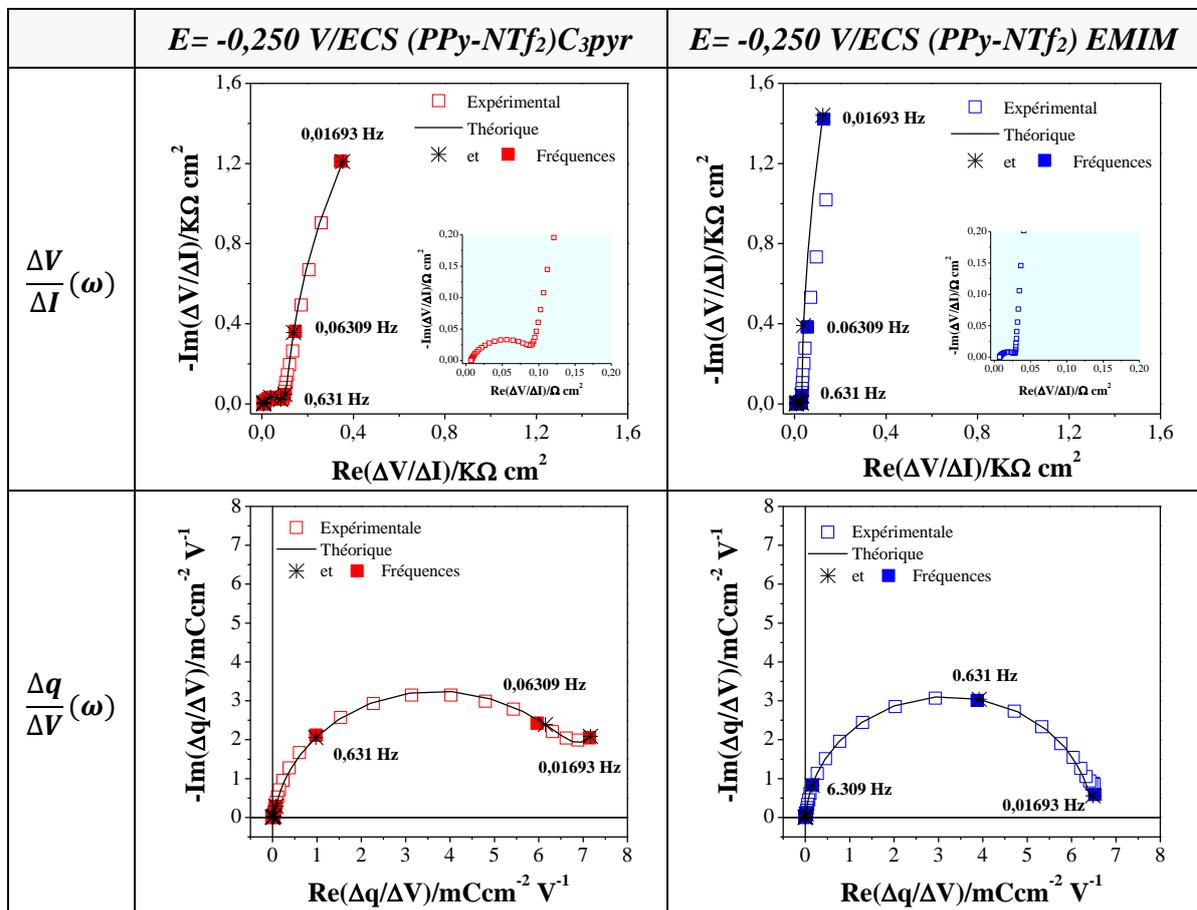


Figure IV-19 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf₂/C₃pyr et PPy-NTf₂/EMIM à +0,300 V/ECS

Les variations de l'impédance électrochimique ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$) et de la fonction de transfert charge /potentiel ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$) en fonction de la fréquence présentent une allure similaire à celle obtenue avec les films de PPy synthétisés dans le milieu aqueux et l'ACN. L'ajustement de la fonction de transfert électrogravimétrique, ($\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$), a pris en compte l'implication d'une seule espèce chargée (ClO_4^-) accompagnée d'eau (H_2O). L'anion perchlorate est observé majoritairement pour ce potentiel ce qui est en accord avec les résultats obtenus par la détermination de la fonction $F \frac{dm}{dq}$.

2.2.3.2 Fonctions de transfert à un potentiel intermédiaire (E= -0,250 V/ECS)

Les différentes fonctions de transfert pour les films de PPy-NTf₂/EMIM et PPy-NTf₂/C₃Pyr partiellement réduit sont présentées sur la Figure IV-20.



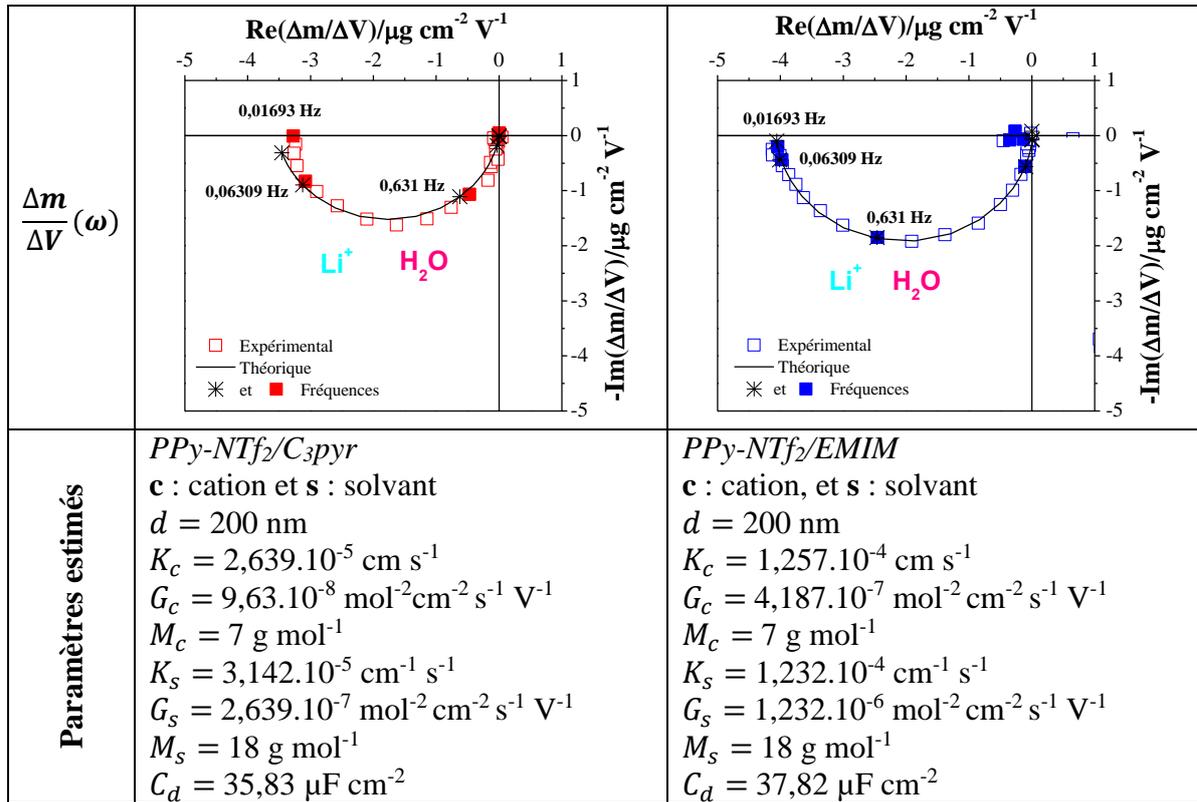


Figure IV-20 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf₂/C₃pyr et PPy-NTf₂/EMIM à -0,350 V/ECS

Les réponses en impédance électrochimique ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$) montrent une résistance de transfert de charge plus importante pour le film de PPy synthétisé dans [C₃Pyr][NTf₂] que pour celui électrogénéré dans [EMIM][NTf₂], qui sont respectivement de l'ordre de 100 et 25 Ω cm². La fonction de transfert charge/potentiel ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$) indique l'implication d'une seule espèce chargée dans le processus d'équilibre des charges. La fonction de transfert électrogravimétrique, ($\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$), montre un demi-cercle situé dans le troisième quadrant, correspond au transfert d'un cation (Li⁺) accompagné du solvant libre. Ce comportement est différent de celui observé dans le cas des films de PPy dopé par l'ion perchlorate (ClO₄⁻). La nature et la taille de l'anion jouent un rôle important dans le processus d'équilibre de charge à ce potentiel. Il faut également noter que l'équilibre des charges dans le cas du film de PPy-NTf₂/EMIM s'accompagne d'une quantité plus importante de Li⁺ par rapport au film de PPy-NTf₂/C₃Pyr. Les résultats de l'ac-électrogravimétrie sont en accord avec ceux observés par électrogravimétrie cyclique.

2.2.3.3 Fonctions de transfert à un potentiel cathodique (E= -0,400 V/ECS)

Au potentiel négatif (E=-400 V/ECS) où le polypyrrole est réduit, les différentes fonctions de transfert pour les deux films de polypyrrole PPy-NTf₂/EMIM et PPy-NTf₂/C₃Pyr ont été calculées. Les résultats obtenus sont présentées sur la Figure IV-21.

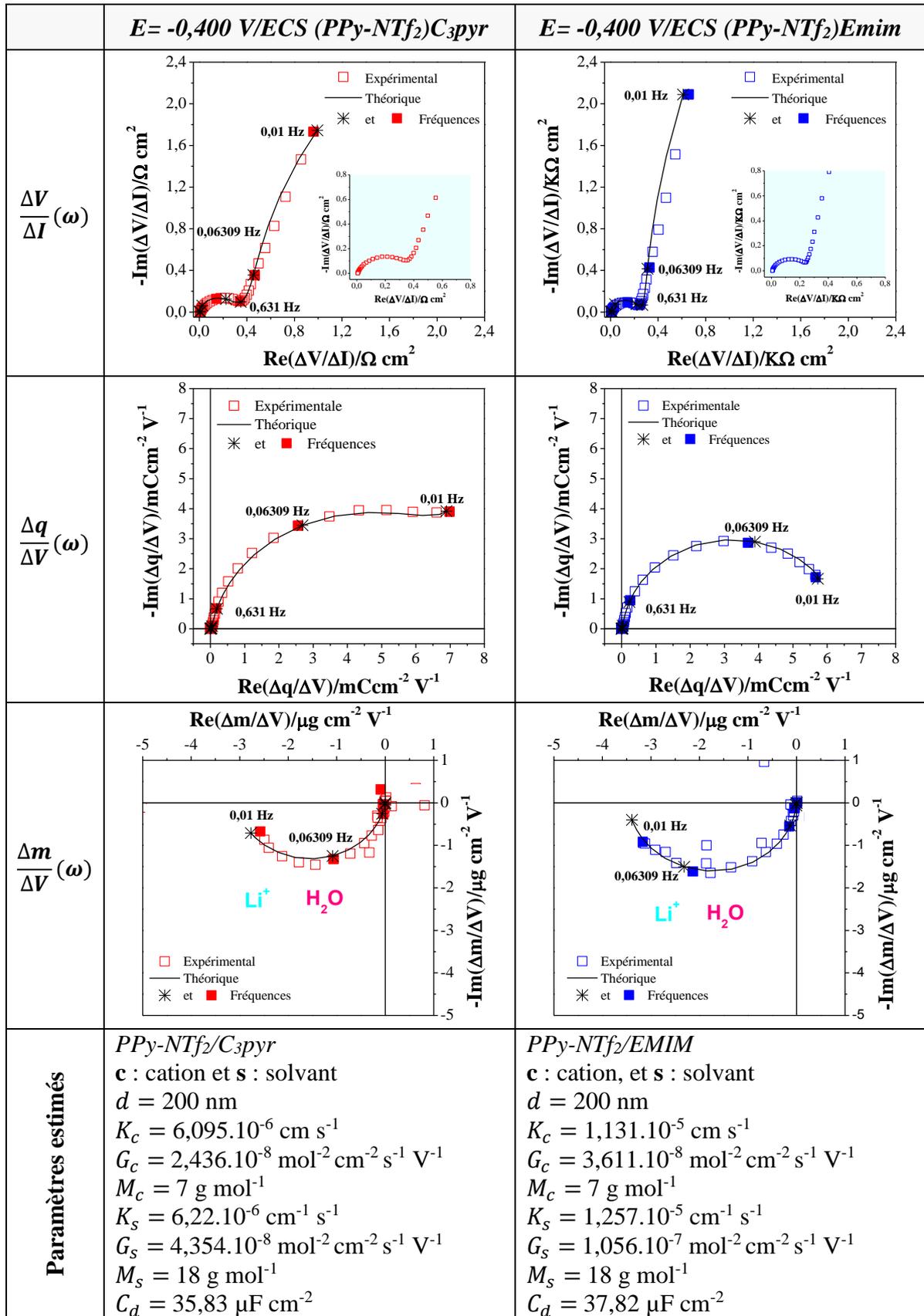


Figure IV-21 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf₂/C₃pyr et PPy-NTf₂/EMIM à -0,400 V/ECS

A ce potentiel, les observations sont identiques à celles décrites ci-dessus. Le cation Li^+ participe majoritairement au processus de compensation de charge. En se basant sur les valeurs des différents paramètres estimés, nous pouvons conclure que pour les deux films de PPy le Li^+ s'accompagne d'une quantité importante d'eau, ce qui explique la faible intensité du courant du pic de réduction par rapport à celle du pic d'oxydation.

2.2.3.4 Détermination des constantes caractéristiques

Les variations de la constante K_i des espèces impliquées dans le processus de compensation de charge au sein du PPy-NTf₂/C₃Pyr et PPy-NTf₂/EMIM en fonction du potentiel, sont présentées sur la Figure IV-22.

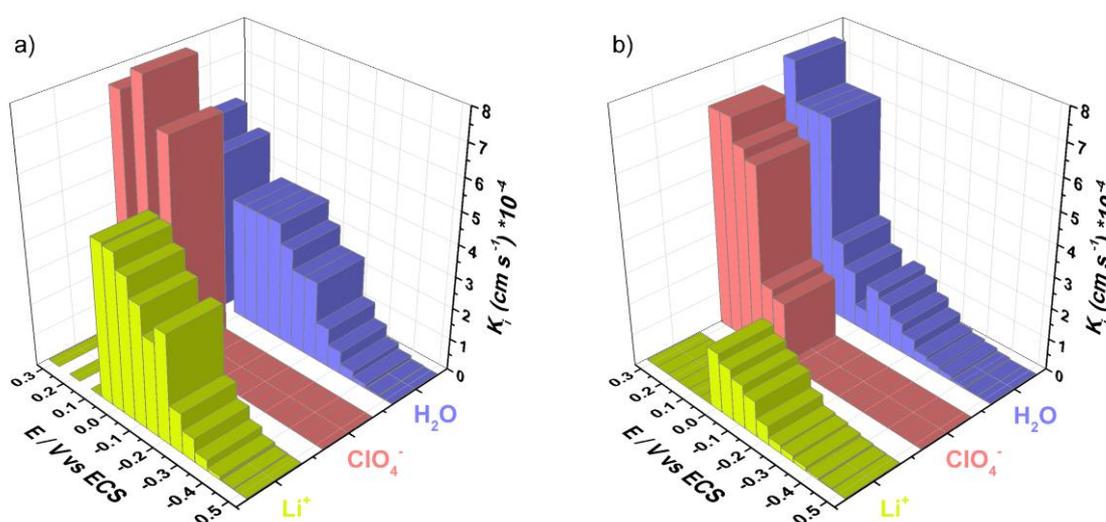


Figure IV-22 : Variations de la constante K_i des différentes espèces en fonction du potentiel a) film PPy-NTf₂/Emim et b) PPy-NTf₂/C₃Pyr

Comme le montre les variations de la constante K_i , le PPy-NTf₂/EMIM présente une cinétique de transfert ionique du Li^+ et du H_2O plus rapide comparé à celle du PPy-NTf₂/C₃Pyr plus particulièrement dans le domaine électroactif entre -0,25 et -0,45 V/ECS. L'anion et le solvant, $K_{\text{ClO}_4^-}$ et $K_{\text{H}_2\text{O}}$ présentent des valeurs plus élevées aux potentiels anodiques qu'aux potentiels cathodiques. Lorsque le film de PPy est partiellement réduit le cation présente des valeurs en K_{Li^+} plus importantes.

La dérivée de la concentration par rapport au potentiel imposé $\frac{dC_i}{dV}$ pour chaque espèce a été également calculée comme le montre la Figure IV-23.

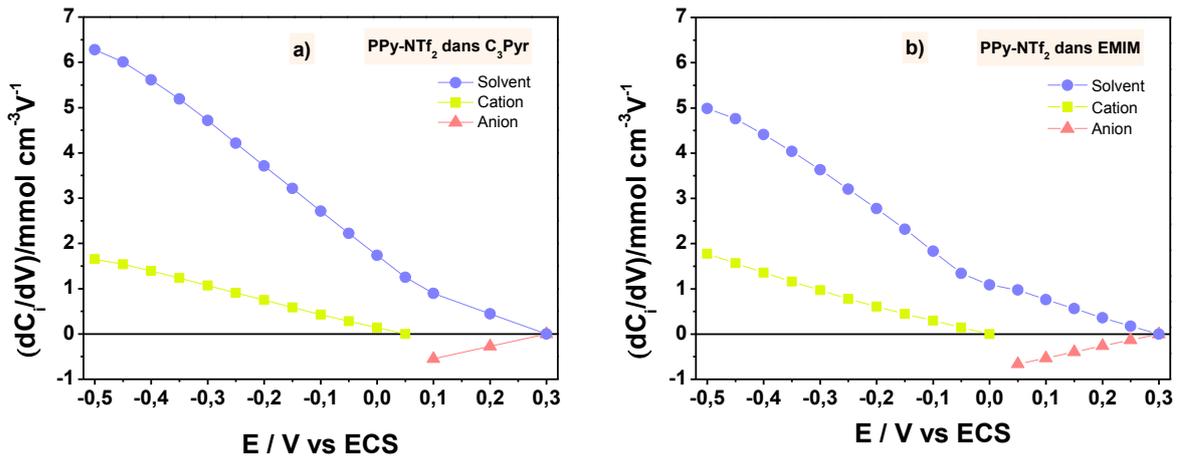


Figure IV-23 : Variation de la concentration relative aux différentes espèces (cation, anion et solvant) en fonction du potentiel a) film PPY-NTf₂/C₃Pyr et b) PPY-NTf₂/EMIM

La valeur de $\frac{dC_i}{dV}$ de l'anion atteint la valeur maximum pour des potentiels entre 0,3 et -0,2 V/ECS. Cela correspond aux valeurs maximales de courant observées lors de l'électrogravimétrie cyclique. Pour le cation, des valeurs très proches de $\frac{dC_i}{dV}$ ont été obtenus pour les deux films de PPY étudiées, tandis que pour le solvant le PPY-NTf₂/Emim présente des valeurs en $\frac{dC_i}{dV}$ moins par rapport à celle de PPY-NTf₂/C₃Pyr particulièrement dans les potentiels cathodiques.

2.2.4 Mécanisme de compensation de charge du film PPY-NTf₂/LI

A l'issue des résultats d'électrogravimétrie cyclique et d'ac-électrogravimétrie, si on considère que l'ion dopant NTf₂⁻ est bloqué dans la matrice polymère, le mécanisme d'équilibre des charges au sein du film de PPY peut être scématisé de la manière suivante :

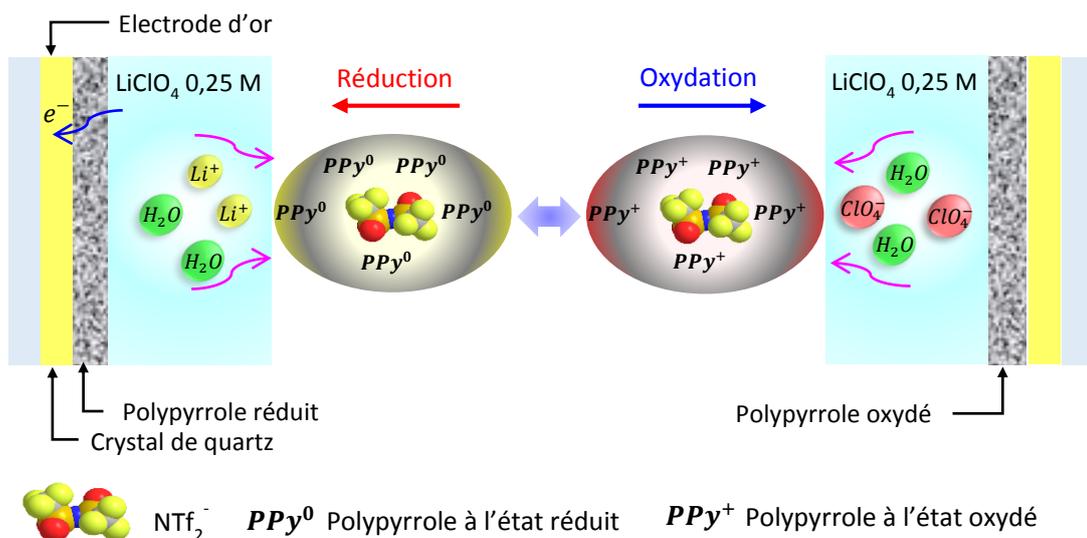


Figure IV-24 : Mécanisme de compensation de charge au sein du film de PPY synthétisé dans le [EMIM][NTf₂]

Conclusion

Au cours de ce chapitre, quatre films de polypyrrole ont été synthétisés dans quatre milieux différents : l'eau, l'acétonitrile, et deux liquides ioniques hydrophobes, [EMIM][NTf₂] et [C₃Pyr][NTf₂]. Les caractéristiques morphologiques des films de polypyrrole ont été étudiées par microscopie électronique à balayage. Les films de polypyrrole électrodéposé dans les liquides ioniques sont plus minces et présentent une rugosité nanométrique que ceux préparés dans les milieux conventionnels. L'électrogravimétrie cyclique a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique et électrogravimétrique globale des différents films de polypyrrole. Le film synthétisé dans le liquide ionique [EMIM][NTf₂] a montré une bonne activité électrochimique. Les aspects cinétiques et dynamiques de l'insertion/expulsion ionique, ainsi que le rôle de la composition de l'électrolyte et l'effet de la solvation des ions dans le processus redox pour les différents films de polypyrrole a été étudiée en détail en utilisant l'*ac*-électrogravimétrie. Le mécanisme de compensation de charge au sein de ces films a été également proposé. Le film de polypyrrole électrosynthétisé dans le liquide ionique [EMIM][NTf₂] a montré une bonne conductivité électrique par rapport aux films synthétisés dans les milieux conventionnels.

IV.2 ETUDE DE NANOCOMPOSITES POLYPYRROLE/NANOPARTICULES DE CARBONE PAR AC-ELECTROGRAVIMETRIE

Introduction

Au cours de la partie précédente nous avons caractérisé les films de polypyrrole synthétisés dans différents milieux par l'électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie en couplant les mesures simultanées de la voltammétrie cyclique ou d'impédance électrochimique à celles de la microbalance à cristal de quartz. Ces mesures ont permis de suivre les changements de composition à l'interface films polypyrrole/électrolyte et d'obtenir des informations uniques sur les transferts ioniques en particulier leur nature et leur cinétique. Dans ce chapitre, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'élaboration, dans un liquide ionique, de nouveaux films nanocomposites de polypyrrole et de nanofibres ou nanotubes de carbone afin d'étudier les mécanismes électrochimiques qui ont lieu à leur interface. En raison de leurs propriétés uniques, les films nanocomposites à base de polymères conducteurs et de nanomatériaux de carbone ont été largement impliqués dans diverses applications comme, par exemple, les supercondensateurs, les batteries, les cellules photovoltaïques et les capteurs électrochimiques. Ces nanocomposites sont souvent élaborés dans des milieux conventionnels, l'eau ou les solvants organiques. Leurs propriétés électrochimiques sont généralement étudiées par des mesures d'impédances électrochimiques et/ou de voltammétrie cyclique. Cependant, de nombreux aspects concernant leur comportement électrochimique n'ont pas encore été clarifiés, en particulier les phénomènes d'insertion/expulsion des espèces ioniques et neutres qui ont lieu à l'interface film nanocomposite/électrolyte. Récemment un certain nombre de travaux ont rapporté la caractérisation d'une variété de films et composites par des techniques électrogravimétriques dont l'électrogravimétrie cyclique et l'*ac*-électrogravimétrie pour fournir une déconvolution gravimétrique et dynamique alternative et complémentaire à la microbalance électrochimique à cristal de quartz classique [28]–[33]. Razzaghi et al, ont rapporté l'étude électrogravimétrique d'un film mince mésoporeux et dense d'oxyde de tungstène (WO_3) en déterminant les différentes espèces chargées ainsi que les molécules d'eau liées et libres impliquées dans le processus de compensation de charge. Les changements de concentration relative aux espèces au sein des films étudiées avec les variations de potentiels ont été également déterminées [9]. Escobar-Teran et al, ont étudié les phénomènes d'adsorption/désorption et d'insertion/expulsion qui ont lieu à la surface d'un composite de nanotubes de carbone monofeuillets et de bleu de Prusse (SWCNTs/PB) [34]. Dans un autre travail les mêmes auteurs ont étudié le stockage de charges capacitatives dans une électrode modifiée par les nanotubes de carbone monofeuillets (MWCNTs) [10]. Gubaa et al, ont étudié les mécanismes de stockage de charges capacitatives dans une électrode à couche mince

d'oxyde de graphène réduit électrochimiquement (ERGO). L'étude a été réalisée dans trois électrolytes aqueux dont le chlorure de lithium (LiCl), le chlorure de sodium (NaCl) et le chlorure de potassium (KCl) [12]. Agrisuelas et al, ont rapporté l'application d'un dérivé de phénothiazine le poly(Azure A) (PAA) comme polymère à empreinte moléculaire pour l'élimination électrochimique des anions de nitrates (NO_3^-). La quantification de la sélectivité du PAA pour la reconnaissance de NO_3^- a été évaluée par l'*ac*-électrogravimétrie. Le PAA a montré une sensibilité et une sélectivité particulières aux NO_3^- en présence de Cl^- comme anions interférents [13].

Dans cette partie, afin de nous rapprocher du comportement du film de PPy dans l'électrode à pate de carbone, nous avons élaboré dans le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [EMIM][NTf₂] des films nanocomposites constitués de polypyrrole et de nanofibres ou nanotubes de carbone multifeuillets. Les propriétés structurales, électrochimiques et électrogravimétriques des films nanocomposites élaboré seront caractérisées par le microscope électronique à balayage, l'électrogravimétrie cyclique et l'*ac*-électrogravimétrie.

1 PARTIE EXPERIMENTALE

1.1 Préparation des électrodes

La modification de l'électrode de la microbalance à quartz par le nanocomposite PPy/MWCNTs ou PPy/NFC a été réalisée en deux étapes. Lors de la première étape, la surface revêtue d'or de la lame de quartz (surface de 0,27 cm²) est recouverte par un volume de 10 μL de la suspension aqueuse de NFC ou de MWCNTs fonctionnalisés de concentration respectivement de 2 et 1 mg L⁻¹. Après séchage, un film mince de polypyrrole est électrodéposé sur les NTCs ou les NFC dans le liquide ionique, 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [EMIM][NTf₂], à partir d'une solution de 0,1 M en monomère pyrrole. Le mode galvanostatique a été appliqué pour la synthèse du PPy en appliquant une densité de courant de 0,2 mA cm⁻². Après le dépôt du film de polypyrrole, les électrodes ont été lavées avec de l'éthanol puis de l'eau bi-distillée. La Figure IV-25 montre l'ensemble des étapes de la modification de l'électrode.

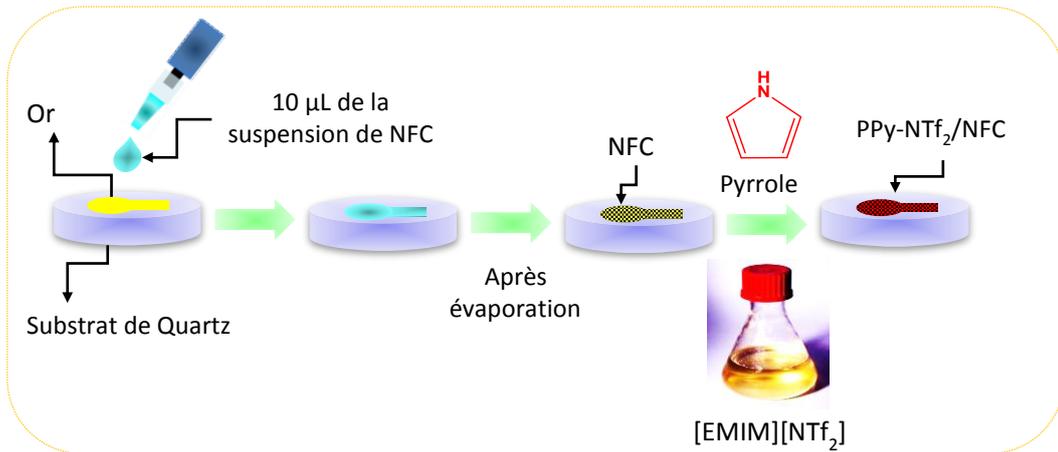


Figure IV-25 : Étapes de la modification de l'électrode de travail de la microbalance à quartz

2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.1 Etude de nanocomposites PPy/NFC et PPy/NTC synthétisés dans [EMIM][NTf₂]

2.1.1 Polymérisation du polypyrrole

Les films de polypyrrole ont été synthétisés dans le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [EMIM][NTf₂] sur les électrodes d'or de la microbalance à quartz modifiées par les nanotubes et nanofibres de carbone en appliquant une densité de courant de 0,2 mA cm⁻² pendant 100 s. La Figure IV-26 montre les courbes chronopotentiométrique du dépôt du polypyrrole ainsi que les variations de la masse correspondantes.

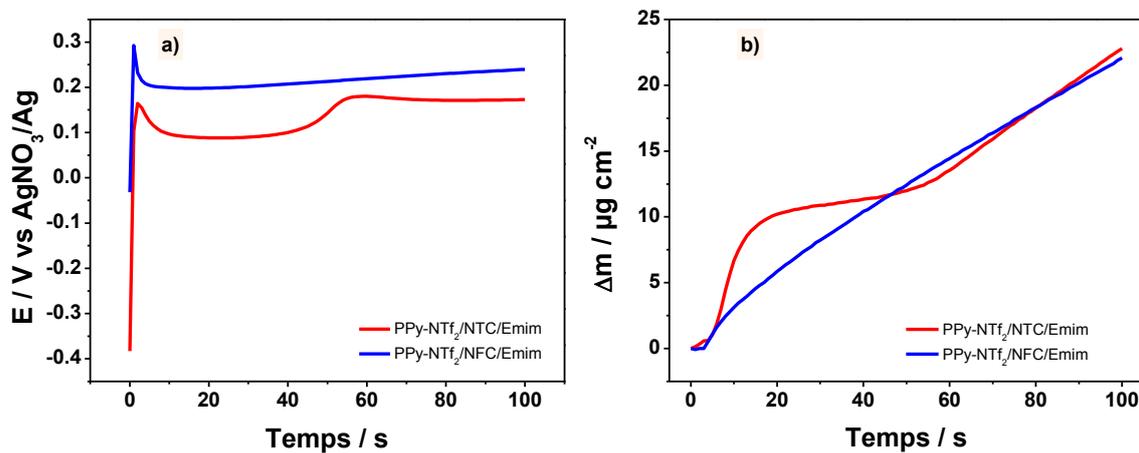


Figure IV-26 : Courbe chronopotentiométrique de la polymérisation du pyrrole dans [EMIM][NTf₂] sur l'électrode d'or de la microbalance à quartz a) et la variation en masse correspondante b)

L'électropolymérisation du PPy sur les nanotubes et les nanofibres de carbone dans [EMIM][NTf₂] (Fig. IV-26.a) se fait en deux étapes. La première étape est la nucléation suivie de la croissance du

film de PPy [12]. Une différence de potentiel de l'ordre de 0,05 V/AgNO₃/Ag est observée entre les deux films de PPy synthétisés, ce qui peut être attribué à la différence des propriétés électriques des nanotubes et nanofibres de carbone. Les courbes de variation de la masse des électrodes pendant l'électrodépôt du PPy (Fig. IV-26.b) montrent que la masse totale du PPy déposé dans les deux cas est identique et d'environ 23 µg cm⁻².

2.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La morphologie des nanocomposites PPy-NTf₂/NTC et PPy-NTf₂/NFC a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenues sont présentées à la Figure IV-27.

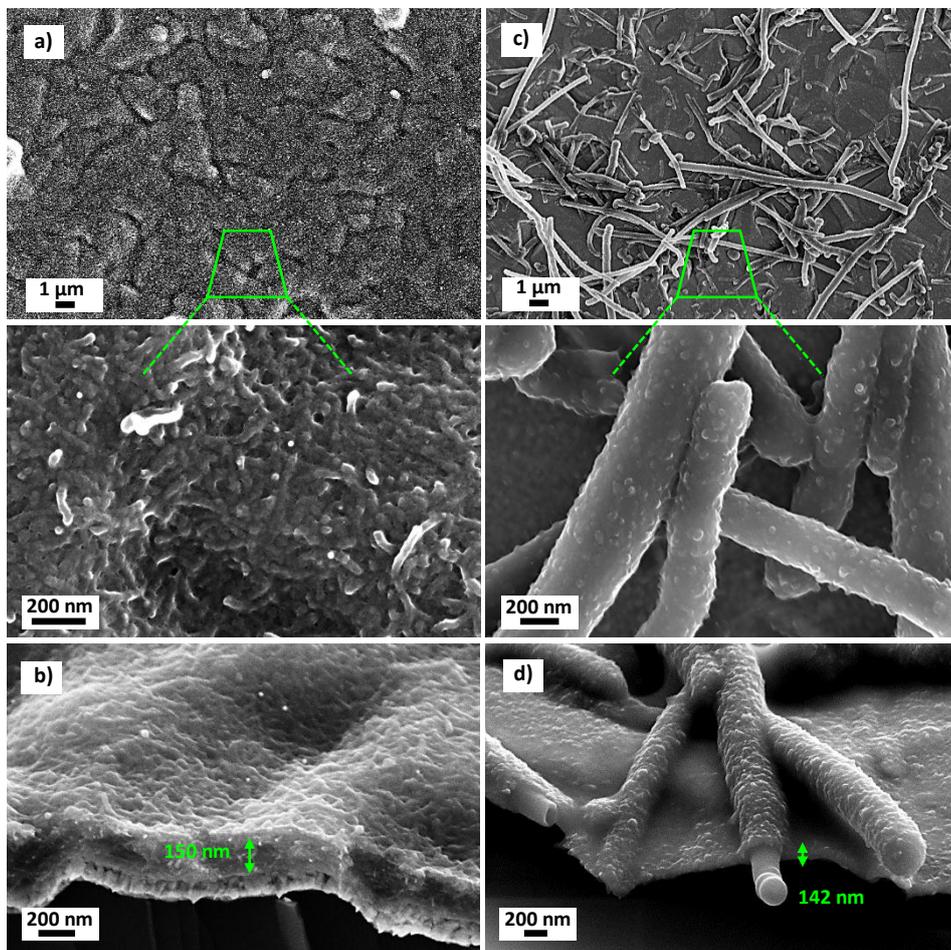


Figure IV-27 : Images MEB en vue de dessus et en coupe des films de nanocomposites PPy-NTf₂/NTC (a,b) et PPy-NTf₂/NFC (c,d) synthétisés dans [EMIM][NTf₂]

Les images MEB obtenues montrent une bonne dispersion des nanotubes et des nanofibres de carbone dans les deux nanocomposites synthétisés Fig. IV-27 (a,c). On observe un dépôt homogène de PPy recouvrant bien les nanotubes et les nanofibres de carbone Fig. IV-27 (b,d). L'épaisseur de ces films est respectivement de 150 nm pour le composite à base de NTC et 142 nm pour celui à base de NFC.

2.1.3 Caractérisation par électrogravimétrie cyclique

Les courbes d'électrogravimétrie cyclique des deux nanocomposites PPy-NTf₂/NTC et PPy-NTf₂/NFC sont présentées sur la Figure IV-28. Les voltammogrammes potentiel-courant montrent deux pics redox entre -0,35 et -0,5 V/ECS correspondent à l'oxydation et à la réduction du PPy. Les pics redox du PPy-NTf₂/NFC sont bien définis et plus intenses que ceux du PPy-NTf₂/NTC. Les courbes de variation de la masse évoluent dans le même sens pour les deux nanocomposites montrant une diminution de la masse lors de la réduction et une augmentation lors de l'oxydation, indiquant sommairement que l'anion (ClO₄⁻) joue un rôle prédominant dans la compensation de charge. La variation de la masse entre la forme oxydée et réduite du PPy-NTf₂/NFC est plus importante que celle du PPy-NTf₂/NTC. La différence de masse est probablement due à l'implication indirecte du solvant libre dans le processus électrochimique ou encore à la différence de la structure des deux nanocomposites.

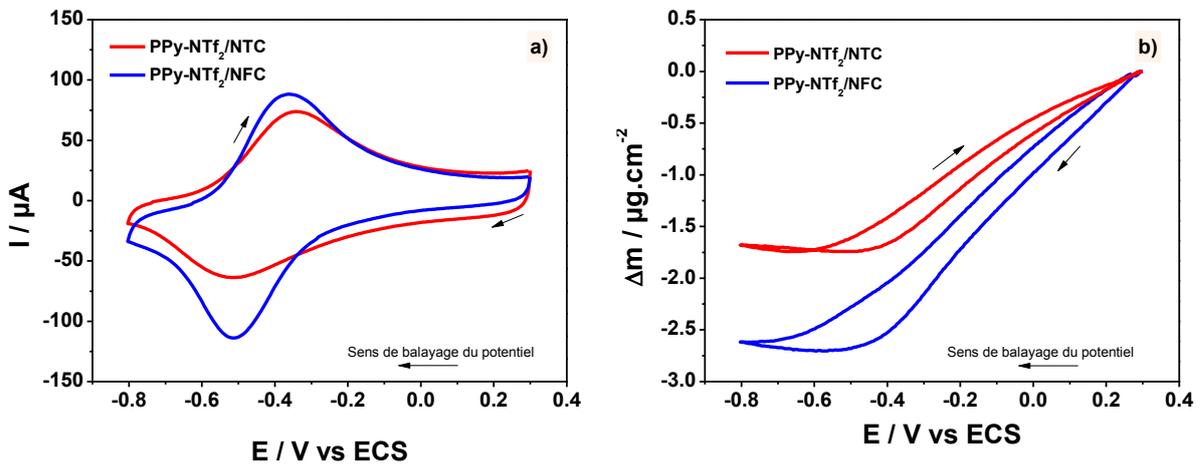


Figure IV-28 : Courbes d'électrogravimétrie cyclique des films de PPy-NTf₂/NTC et PPy-NTf₂/NFC dans LiClO₄ 0,25M avec une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹ : a) variation du courant en fonction du potentiel b) variation de la masse en fonction du potentiel

Les variations de la masse $F \frac{dm}{dq}$ en fonction du potentiel des deux nanocomposites étudiés sont présentées sur la Figure IV-29.

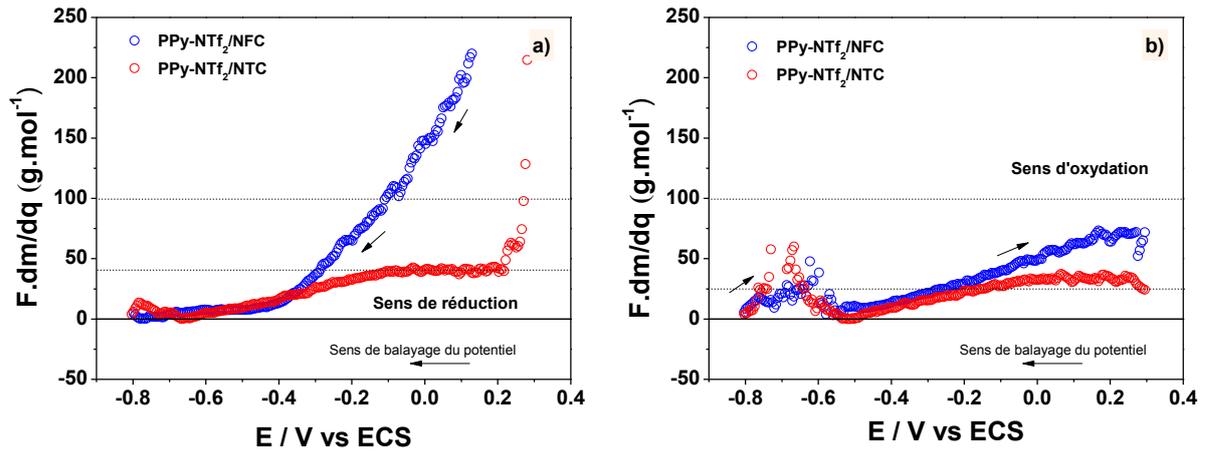


Figure IV-29 : Courbes F_{dm}/dq des films de $PPy-NTf_2/NTC$ et $PPy-NTf_2/NFC$: a) sens de réduction, b) sens d'oxydation à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1}

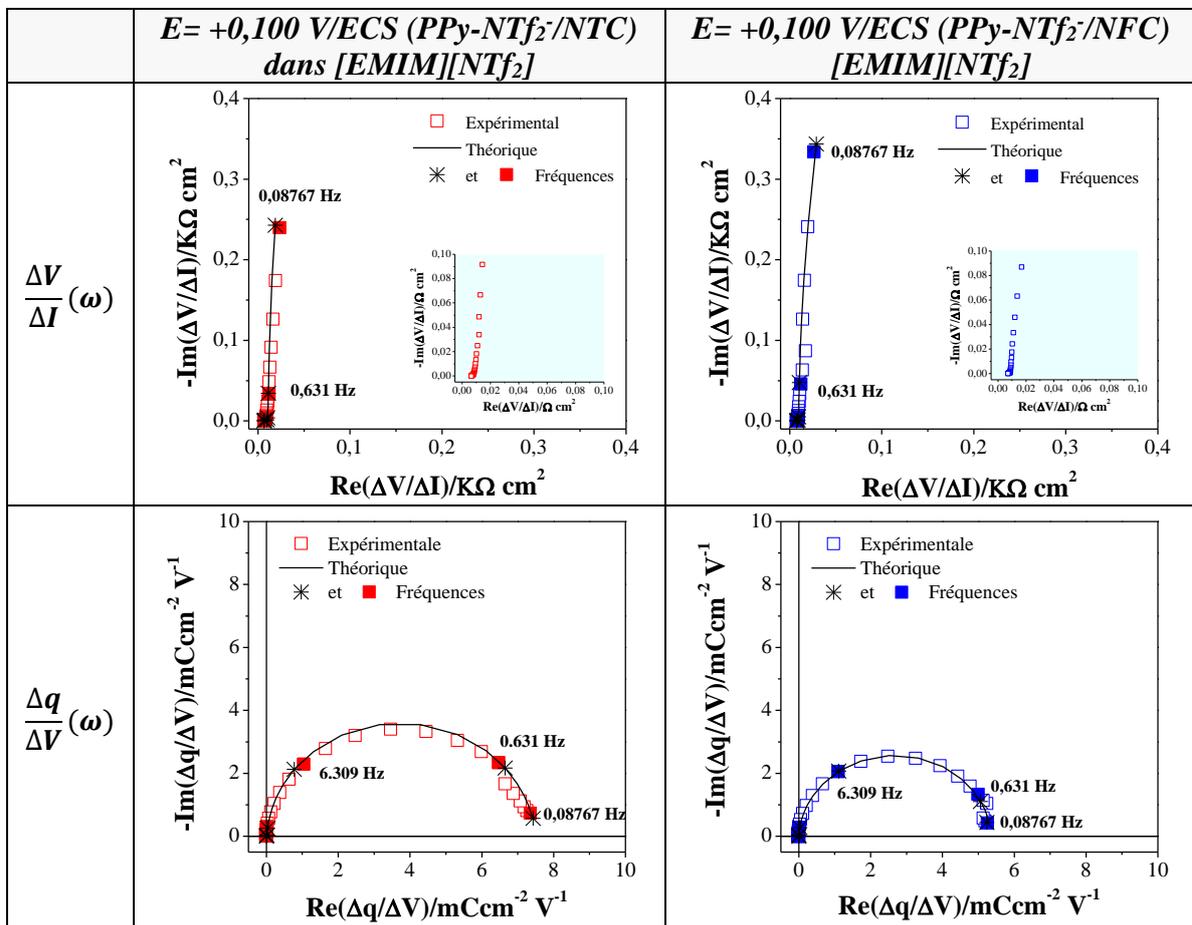
Dans le sens de la réduction la variation de la masse du $PPy-NTf_2/NFC$ varie de 225 à 100 g mol^{-1} pour les potentiels compris entre $0,3$ et $-0,1 \text{ V/ECS}$ ce qui laisserait à penser que l'anion (ClO_4^-) intervient majoritairement dans le processus d'équilibre des charges, tandis que pour le $PPy-NTf_2/NTC$ la masse varie de 100 à 50 g mol^{-1} indiquant probablement l'implication simultanée du cation (Li^+) et de l'anion (ClO_4^-) dans le processus d'équilibre des charges. Pour les potentiels compris entre $-0,1$ et $-0,5 \text{ V/ECS}$ la masse des deux nanocomposites diminue jusqu'à une valeur de 25 g mol^{-1} , indiquant que la participation des différentes espèces présentes dans le milieu. Dans le sens de l'oxydation à partir d'un potentiel de $-0,5 \text{ V/ECS}$ la masse au sein des deux nanocomposites augmente pour atteindre une valeur maximale d'environ 100 g mol^{-1} pour le $PPy-NTf_2/NFC$ et 75 g mol^{-1} dans le cas du $PPy-NTf_2/NTC$. Cependant, comme dans le cas des films de PPy présentés dans le chapitre précédent, les seules analyses d'électrogravimétrie ne permettent pas de discriminer précisément la contribution des différentes espèces transférées.

2.1.4 Caractérisation par *ac*-électrogravimétrie

Après avoir caractérisé les deux films nanocomposites de PPy/NFC et $PPy/MWCNTs$ par MEB et électrogravimétrie cyclique, nous les avons étudiés par *ac*-électrogravimétrie à différents potentiels, afin de valider les résultats d'électrogravimétrie cyclique et d'approfondir l'étude de propriétés électroniques et de déterminer les mécanismes de transferts ioniques qui se déroulent à l'interface film/solution. Les analyses d'*ac*-électrogravimétrie ont été effectuées dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) de concentration $0,25 \text{ M}$ dans une gamme de fréquence comprise entre 63 kHz et 10 mHz avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV_{rms} et un pas de 7 points par décade.

2.1.4.1 Fonctions de transfert à un potentiel anodique (E= +0,100 V/ECS)

Les réponses en impédance électrochimique, ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$), présentent une allure classique avec une très faible résistance de transfert de charge et de transfert ionique par rapport aux films de PPy seuls. La fonction de transfert charge /potentiel ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$) indique l'implication de deux espèces chargées pour le PPy-NTf₂/NTC et une seule espèce chargée dans le cas du PPy-NTf₂/NFC. Cette hypothèse est confirmée par la fonction de transfert masse/potentiel ($\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$) qui présente deux boucles pour le PPy-NTf₂/NTC correspondant au transfert de l'anion (ClO₄⁻) accompagné du transport de l'eau aux hautes fréquences et du cation (Li⁺) aux basses fréquences. La fonction de transfert masse/potentiel pour le PPy-NTf₂/NFC montre l'implication de l'anion (ClO₄⁻) et du solvant.



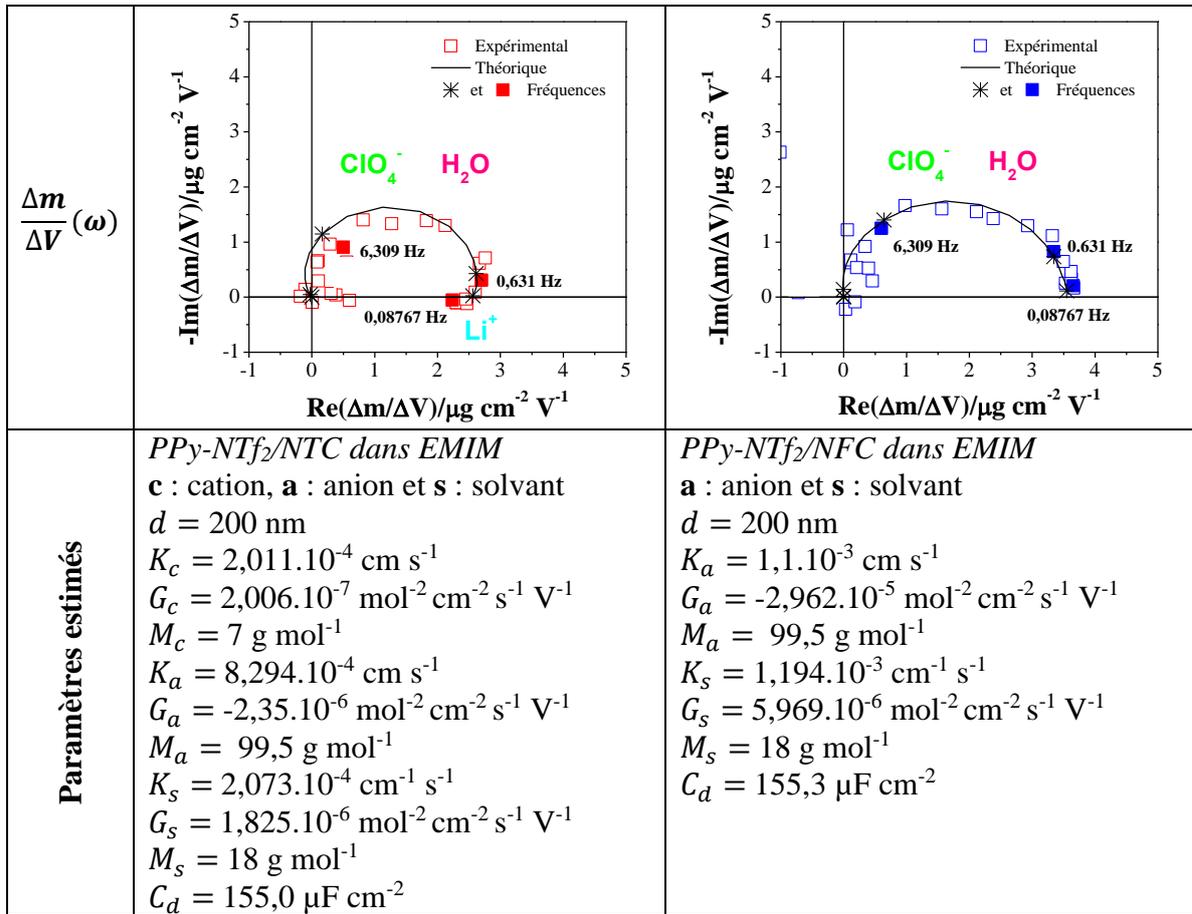
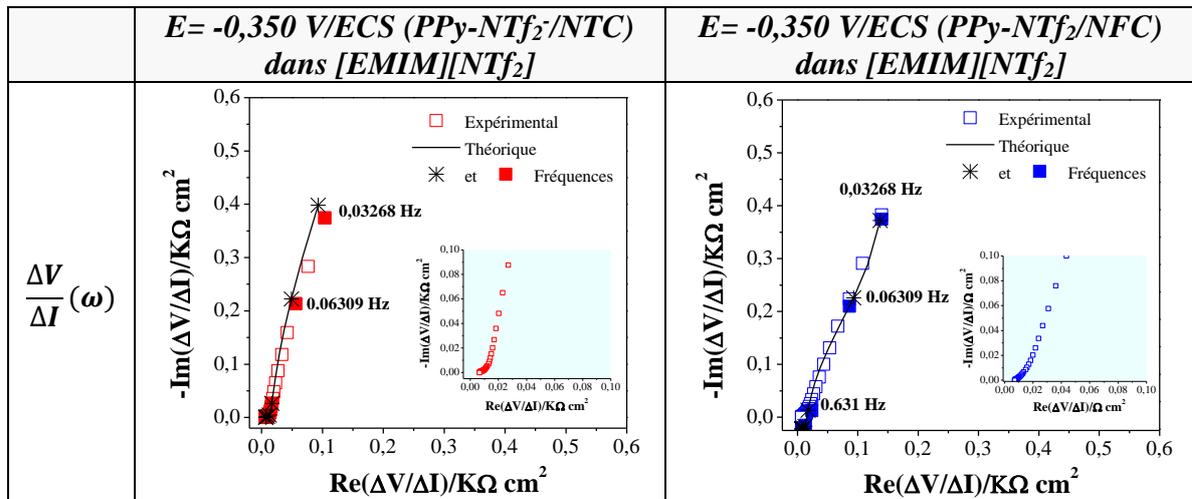


Figure IV-30 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf₂/NTC et PPy-NTf₂/NFC à +0,100 V/ECS

2.1.4.2 Fonctions de transfert à un potentiel intermédiaire (E= -0,350 V/ECS)

Les fonctions de transfert des nanocomposites PPy-NTf₂/NTC et PPy-NTf₂/NFC au potentiel intermédiaire sont présentés sur la Figure IV-31.



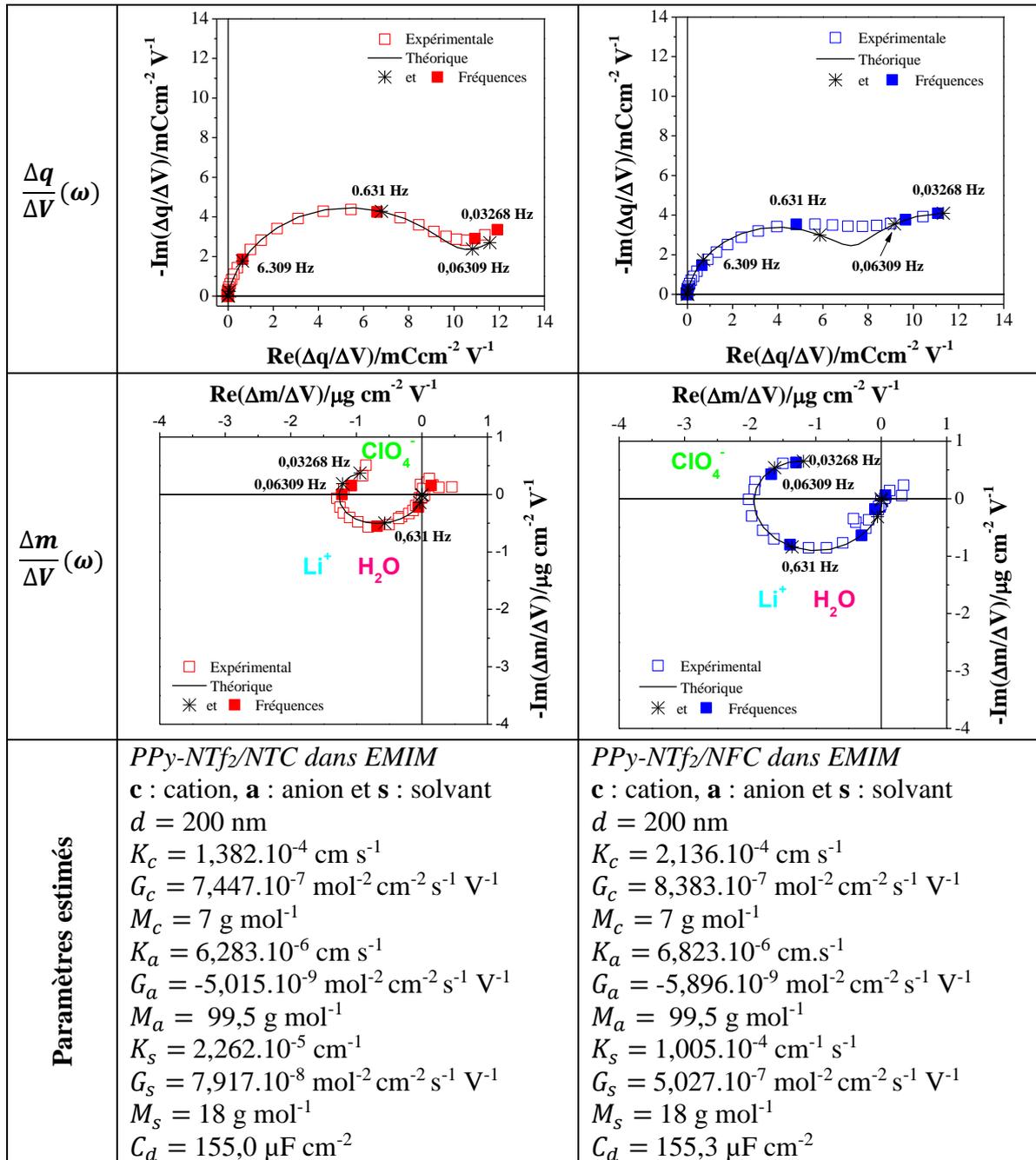


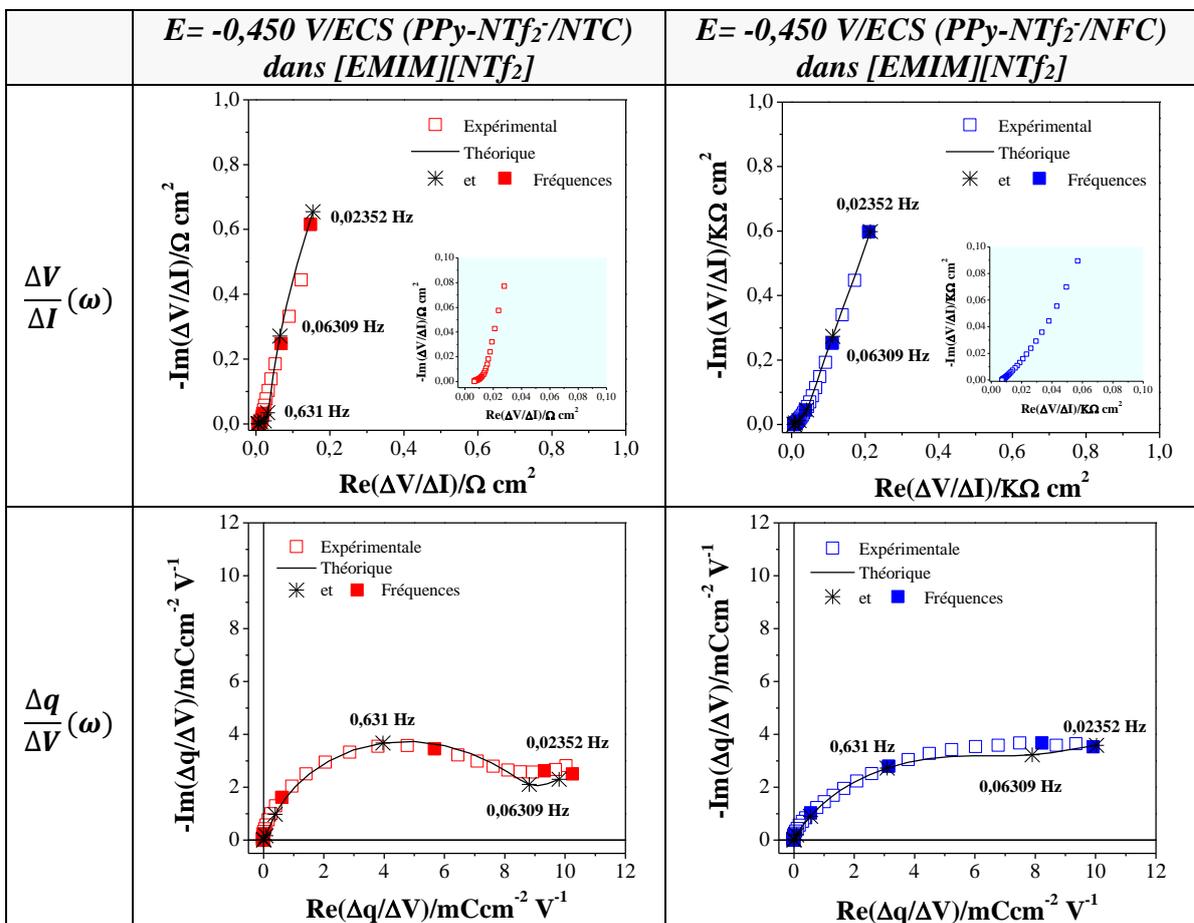
Figure IV-31 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf₂/NTC et PPy-NTf₂/NFC à -0,350 V/ECS

Si on compare les réponses en impédance électrochimique, ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$), de ces films nanocomposites à celles obtenues pour les films de PPy électrogénérés dans les liquides ioniques, on observe une résistance de transfert de charge plus faible pour les films enrichis avec les nanomatériaux due essentiellement aux propriétés électroniques des nanotubes et nanofibre de carbone. La fonction de transfert charge/potential, ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$), indique l'implication de deux espèces chargées dans le processus de compensation de charge pour les deux nanocomposites étudiés. La fonction de transfert masse/potential, ($\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$), indique qu'aux hautes fréquences, le cation (Li⁺), accompagné

de molécules de l'eau (H₂O), participe est l'espèce principalement impliquée dans le processus de compensation de charge alors que le transfert de l'anion (ClO₄⁻) est observé aux plus basses fréquences. A ce potentiel le film de PPy est partiellement réduit (PPy⁰), on observe cependant un transfert du cation dans le film, ce qui suggère la présence d'anions bloqués dans le film nanocomposite. On peut supposer que cet anion soit l'ion dopant NTf₂⁻, provenant du liquide ionique dans lequel l'électrosynthèse a été réalisée.

2.1.4.3 Fonctions de transfert à un potentiel cathodique (E= -0,450 V/ECS)

Les fonctions de transfert des deux films nanocomposites étudiés au potentiel de réduction sont présentées sur la Figure IV-32. A ce potentiel, les deux fonctions de transfert, ($\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$) et ($\frac{\Delta q}{\Delta V}(\omega)$), ont une allure similaire à celle obtenue au potentiel cathodique. Cependant pour le PPy-NTf₂/NTC la fonction de transfert masse/potential, ($\frac{\Delta m}{\Delta V}(\omega)$), montre un comportement inverse à celui observé précédemment. C'est-à-dire que l'anion (ClO₄⁻) est transféré aux hautes fréquences l'anion (ClO₄⁻) et le cation (Li⁺) aux basses fréquences. Un comportement opposé est observé pour le PPy-NTf₂/NFC, ce comportement est probablement dû à la différence de propriétés électroniques et/ou structurales des deux films nanocomposites étudiés.



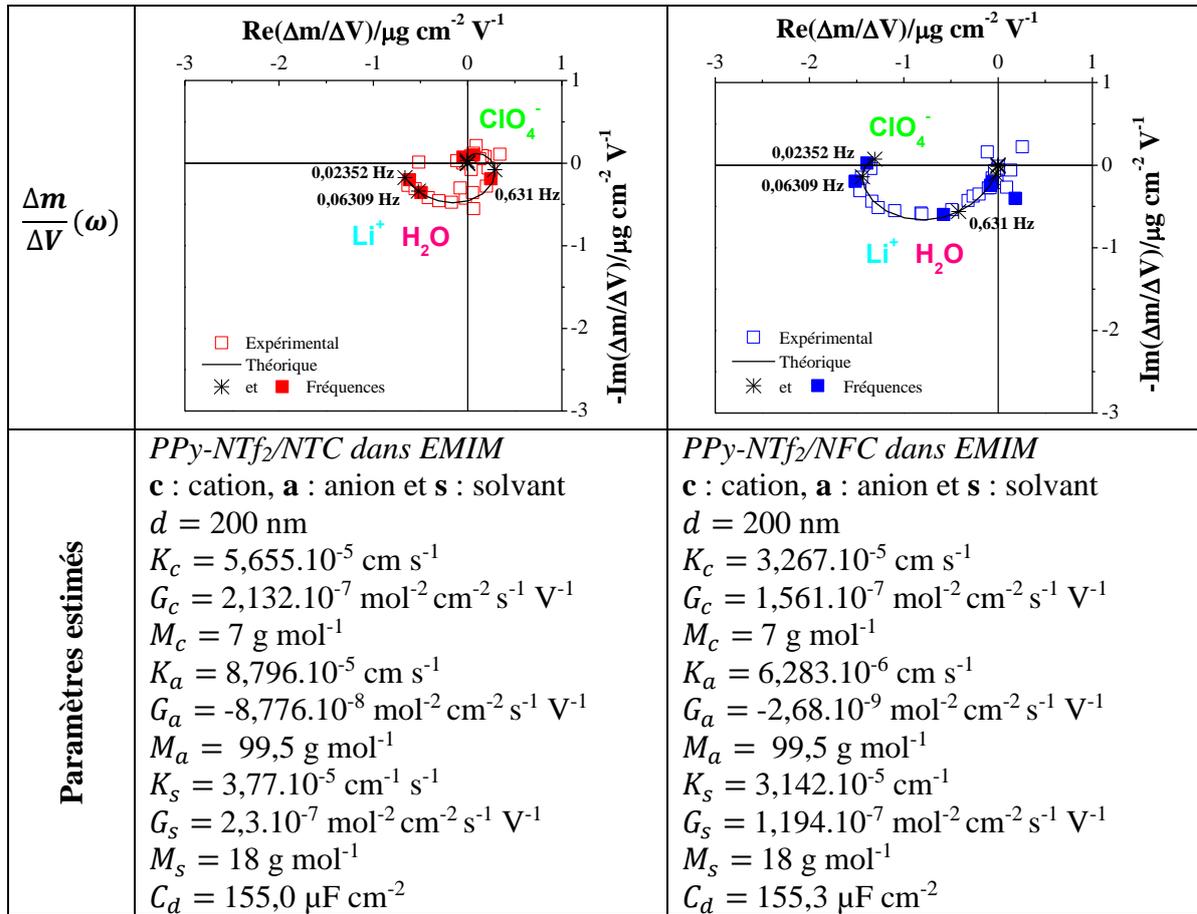


Figure IV-32 : Représentation des différentes fonctions de transfert associées aux films de PPy-NTf₂/NTC et PPy-NTf₂/NFC à -0,450 V/ECS

2.1.4.4 Détermination des constantes caractéristiques

La variation de la constante K_i en fonction du potentiel pour les différentes espèces impliquées dans le processus de compensation de charge au sein des films nanocomposites PPy-NTf₂/CNT et PPy-NTf₂/NFC sont présentées sur la Figure IV-33.

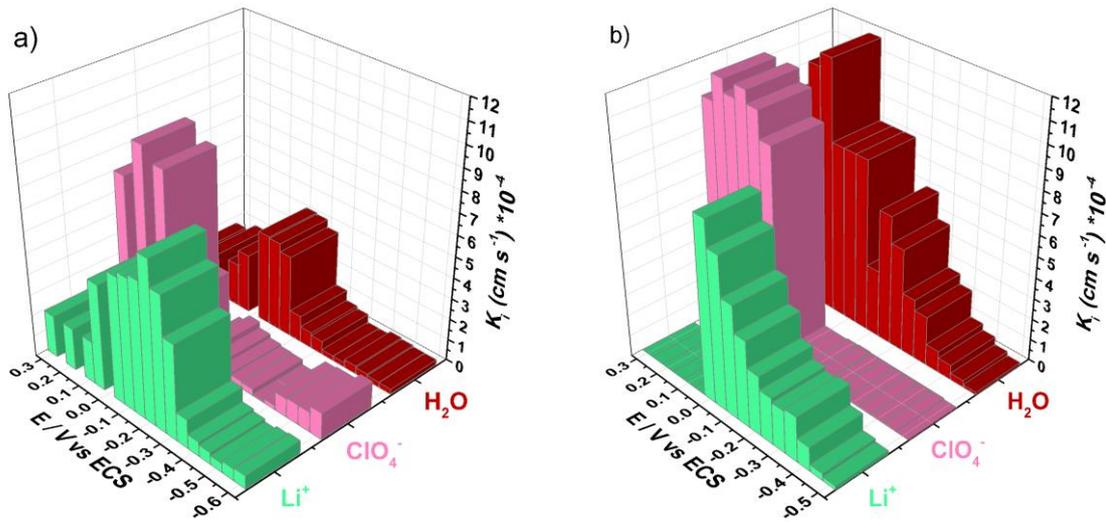


Figure IV-33 : Variations de la constante de vitesse du transfert K_i des différentes espèces en fonction du potentiel a) film PPY-NTf₂⁻/NTC et b) PPY-NTf₂⁻/NFC

La variation de la constante K_i des différentes espèces impliquées dans le processus de compensation de charge au sein des deux films nanocomposites étudiés montre que le PPY-NTf₂/NFC présente des valeurs de constantes de transfert ionique plus rapides comparées à celles du PPY-NTf₂/NTC. La constante de l'anion $K_{ClO_4^-}$ a des valeurs plus importantes aux potentiels anodiques qu'aux potentiels cathodiques, indiquant que la cinétique d'insertion de l'anion est plus rapide aux potentiels anodiques. Cependant, la constante du cation K_{Li^+} est maximale au potentiel -0,2 et -0,05 V/ECS respectivement pour le PPY-NTf₂/NTC et PPY-NTf₂/NFC.

L'évolution des grandeurs $\frac{dC_i}{dV}$ en fonction du potentiel appliqué à l'électrode pour les deux nanocomposites étudiés PPY-NTf₂/CNT et PPY-NTf₂/NFC est présentée sur la Figure IV-34.

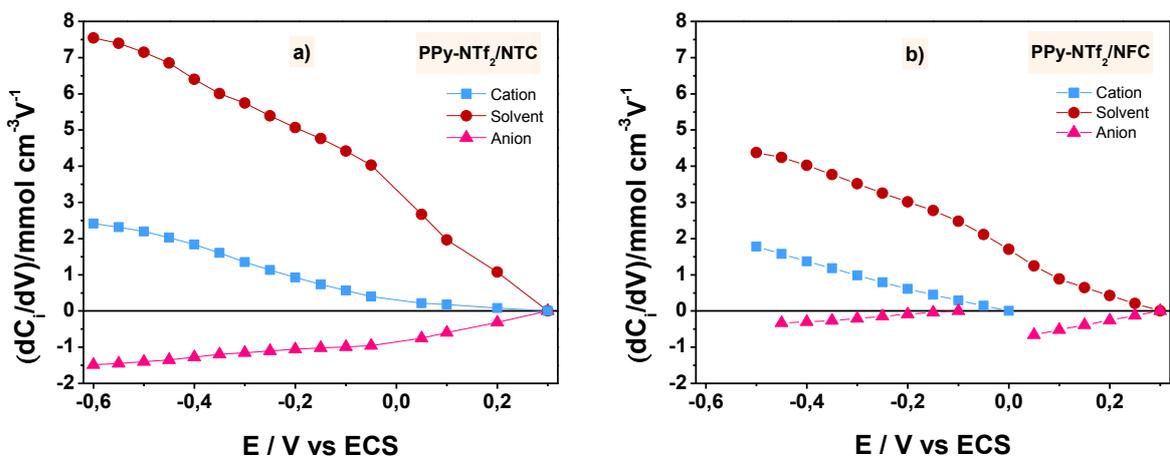


Figure IV-34 : Variation de la concentration relative aux différentes espèces (cation, anion et solvant) en fonction du potentiel a) film PPY-NTf₂⁻/NTC et b) PPY-NTf₂⁻/NFC

Le solvant (H_2O) et le cation (Li^+) présentent la même évolution de la valeur $\frac{dC_i}{dV}$, l'insertion du cation dans le cas du PPy-NTf₂/NFC est observée à partir d'un potentiel de 0,05 V/ECS. L'anion présente une évolution différente de la valeur $\frac{dC_i}{dV}$ pour les deux nanocomposites étudiés, pour le PPy-NTf₂/NFC l'expulsion de l'anion est observée dans toute la gamme des potentiels tandis que pour le PPy-NTf₂/NFC dans les potentiels anodiques et intermédiaires (entre les pics redox). Le PPy-NTf₂/NFC présente des concentrations faibles du solvant par rapport au PPy-NTf₂/NFC. L'implication de l'anion ClO_4^- dans le processus de compensation de charges aux potentiels intermédiaires et de réductions pour les deux films nanocomposites PPy-NTf₂/NFC et PPy-NTf₂/NFC, à l'inverse des films de PPy synthétisés dans les deux liquides ioniques, est probablement due aux nanoparticules de carbone nanotubes et nanofibres. En effet, il a été rapporté que les nanomatériaux de carbone tels que le l'oxyde de graphène réduit ou les NTCs peuvent se comporter comme des réservoirs de stockage des espèces ioniques [10],[12].

2.1.5 Mécanisme de compensation de charge du film PPy-NTf₂/NMC

A l'issu des résultats d'électrogravimétrie cyclique et d'*ac*-électrogravimétrie et en considérant le mécanisme d'équilibre des charges au sein du film de PPy proposé pour les deux films de PPy synthétisé dans le liquide ionique, le mécanisme compensation de charge dans le cas du PPy-NTf₂/NFC peut se présenter de la manière suivante :

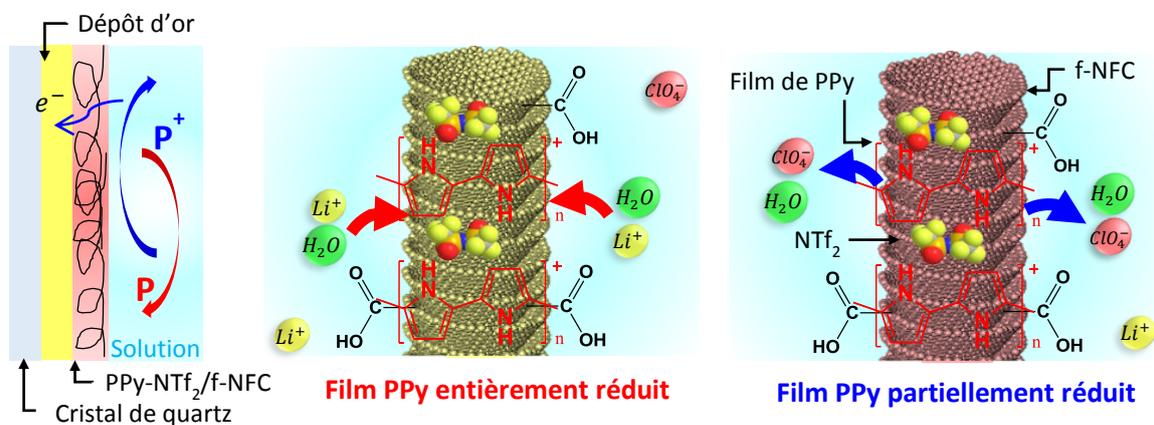


Figure IV-35 : Mécanisme de compensation des charges au sein du film de nanocomposite PPy-NTf₂/NFC

Conclusion

Au cours de cette partie nous avons élaboré de nouveaux films nanocomposites de PPy/NFC et PPy/MWCNTs dans le liquide ionique, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [EMIM] [NTf₂]. Les deux films nanocomposites ont été élaborés en appliquant une approche très simple qui consiste à modifier, dans un premier temps, la surface d'or déposée sur la

microbalance à quartz par les nanofibres ou les nanotubes de carbone puis d'électrodeposer un film mince de PPy en mode galvanostatique. La morphologie des films nanocomposites ainsi élaborés a été caractérisée par MEB et leurs propriétés électriques ont été étudiées par électrogravimétrie cyclique. L'*ac*-électrogravimétrie nous a permis de montrer que l'électroneutralité au sein des deux films nanocomposites est maintenue par différents processus : tout d'abord au potentiel d'oxydation par l'insertion de l'anion (ClO_4^-), puis au potentiel intermédiaire par l'insertion du cation (Li^+) accompagné du solvant (H_2O) aux hautes fréquences et par l'expulsion du ClO_4^- aux basses fréquences. Enfin aux potentiels de réduction, pour le PPy/NFC par l'insertion des cations accompagnés d'eau ($\text{Li}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$) aux hautes fréquences et par l'expulsion du ClO_4^- aux basses fréquences. Cependant, pour le film nanocomposite PPy/MWCNTs la neutralité des charges est maintenue par l'expulsion du ClO_4^- aux hautes fréquences suivie de l'insertion du cation accompagné d'eau ($\text{Li}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$). Le mécanisme des transferts ioniques proposé est notamment dû au blocage de l'anion dopant (NTf_2^-) au sein du film de polypyrrole. La cinétique de ces transferts ioniques au sein des deux films nanocomposites a également déterminée. Les deux films nanocomposites présentent une valeur de résistance de transfert de charge très faible quel que soit le potentiel appliqué à l'électrode qui est principalement due à la conductivité élevée des nanofibres et nanotubes de carbone ainsi qu'à l'amélioration des propriétés électroniques du film de PPy après sa synthèse dans le liquide ionique [EMIM][NTf₂].

Références bibliographiques

- [1] L. Oularbi, M. Turmine, et M. El Rhazi, « Electrochemical determination of traces lead ions using a new nanocomposite of polypyrrole/carbon nanofibers », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, n° 11, p. 3289-3300, nov. 2017.
- [2] F. E. Salih, A. Ouarzane, et M. El Rhazi, « Electrochemical detection of lead (II) at bismuth/Poly(1,8-diaminonaphthalene) modified carbon paste electrode », *Arab. J. Chem.*, vol. 10, n° 5, p. 596-603, juill. 2017.
- [3] R. Gracia et D. Mecerreyes, « Polymers with redox properties: materials for batteries, biosensors and more », *Polym. Chem.*, vol. 4, n° 7, p. 2206-2214, mars 2013.
- [4] Wang Kai, Wu Haiping, Meng Yuena, et Wei Zhixiang, « Conducting Polymer Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors », *Small*, vol. 10, n° 1, p. 14-31, janv. 2014.
- [5] Xia Chuan, Chen Wei, Wang Xianbin, Hedhili Mohamed N., Wei Nini, et Alshareef Husam N., « Highly Stable Supercapacitors with Conducting Polymer Core-Shell Electrodes for Energy Storage Applications », *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, n° 8, p. 1401805, janv. 2015.
- [6] L. Han, P. Tang, et L. Zhang, « Hierarchical Co₃O₄@PPy@MnO₂ core-shell-shell nanowire arrays for enhanced electrochemical energy storage », *Nano Energy*, vol. 7, p. 42-51, juill. 2014.
- [7] T. Liu *et al.*, « Polyaniline and Polypyrrole Pseudocapacitor Electrodes with Excellent Cycling Stability », *Nano Lett.*, vol. 14, n° 5, p. 2522-2527, mai 2014.
- [8] * Claude Gabrielli, † Jose J. García-Jareño, † Michel Keddad, † and Hubert Perrot, et F. Vicente‡, « Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue », 01-mars-2002. [En ligne]. Disponible sur: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp013924x>. [Consulté le: 06-févr-2018].
- [9] F. Razzaghi, C. Debiemme-Chouvy, F. Pillier, H. Perrot, et O. Sel, « Ion intercalation dynamics of electrosynthesized mesoporous WO₃ thin films studied by multi-scale coupled electrogravimetric methods », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 22, p. 14773-14787, mai 2015.
- [10] F. Escobar-Teran, A. Arnau, J. V. Garcia, Y. Jiménez, H. Perrot, et O. Sel, « Gravimetric and dynamic deconvolution of global EQCM response of carbon nanotube based electrodes by Ac-electrogravimetry », *Electrochem. Commun.*, vol. 70, p. 73-77, sept. 2016.
- [11] W. Gao, O. Sel, et H. Perrot, « Electrochemical and viscoelastic evolution of dodecyl sulfate-doped polypyrrole films during electrochemical cycling », *Electrochimica Acta*, vol. 233, p. 262-273, avr. 2017.
- [12] H. Goubaa *et al.*, « Dynamic Resolution of Ion Transfer in Electrochemically Reduced Graphene Oxides Revealed by Electrogravimetric Impedance », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 17, p. 9370-9380, mai 2017.
- [13] J. Agrisuelas *et al.*, « Evaluation of the electrochemical anion recognition of NO₃⁻-imprinted poly(Azure A) in NO₃⁻/Cl⁻ mixed solutions by ac-electrogravimetry », *Electrochimica Acta*, vol. 194, p. 292-303, mars 2016.
- [14] G. B. Street *et al.*, « Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 83, n° 1, p. 253-264, avr. 1982.
- [15] Y. Li et Y. Fan, « Doping competition of anions during the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions », *Synth. Met.*, vol. 79, n° 3, p. 225-227, mai 1996.
- [16] T. F. Otero, J. J. López Cascales, et G. Vázquez Arenas, « Mechanical characterization of free-standing polypyrrole film », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, n° 1, p. 18-22, janv. 2007.

- [17] T. Patois, B. Lakard, S. Monney, X. Roizard, et P. Fievet, « Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters », *Synth. Met.*, vol. 161, n° 21, p. 2498-2505, nov. 2011.
- [18] W. Lu *et al.*, « Use of Ionic Liquids for π -Conjugated Polymer Electrochemical Devices », *Science*, vol. 297, n° 5583, p. 983-987, août 2002.
- [19] D. He, S. Xia, Z. Zhou, J. Zhong, Y. Guo, et R. Yang, « Electropolymerization of polyaniline in ionic liquid ([bmim]PF₆)/water microemulsion », *J. Exp. Nanosci.*, vol. 8, n° 1, p. 103-112, janv. 2013.
- [20] T. Schoetz, C. Ponce de Leon, A. Bund, et M. Ueda, « Electro-polymerisation and characterisation of PEDOT in Lewis basic, neutral and acidic EMImCl-AlCl₃ ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 263, p. 176-183, févr. 2018.
- [21] ZHANG Aijian, LIU Yingzi, WANG Huan, ZHANG Guirong, ZHANG Kai, et LU Jiaying, « Electrochemical Synthesis of Polypyrrole in a Room Temperature Ionic Liquid and Its Properties », *Chin. J. Chem.*, vol. 27, n° 2, p. 248-252, mars 2009.
- [22] A. Brazier *et al.*, « Ionic liquids in electrochromic devices », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 14, p. 4792-4797, avr. 2007.
- [23] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, et K. Dokko, « Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 10, p. 7190-7239, mai 2017.
- [24] V. L. Martins et R. M. Torresi, « Ionic liquids in electrochemical energy storage », *Curr. Opin. Electrochem.*, mars 2018.
- [25] F. A. Harraz, « Electrochemical Polymerization of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 5, p. C349-C356, janv. 2006.
- [26] D. Giménez-Romero, J. J. García-Jareño, et F. Vicente, « EQCM and EIS studies of $Znq^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$ electrochemical reaction in moderated acid medium », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 558, p. 25-33, oct. 2003.
- [27] T. F. Otero et J. G. Martinez, « Biomimetic intracellular matrix (ICM) materials, properties and functions. Full integration of actuators and sensors », *J Mater Chem B*, vol. 1, n° 1, p. 26-38, 2013.
- [28] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J. J. García-Jareño, H. Perrot, O. Sel, et F. Vicente, « Electrochemically induced free solvent transfer in thin poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films », *Electrochimica Acta*, vol. 164, p. 21-30, mai 2015.
- [29] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J. J. García-Jareño, H. Perrot, O. Sel, et F. Vicente, « Polymer dynamics in thin p-type conducting films investigated by ac-electrogravimetry. Kinetics aspects on anion exclusion, free solvent transfer, and conformational changes in poly(o-toluidine) », *Electrochimica Acta*, vol. 153, p. 33-43, janv. 2015.
- [30] C. Benmouhoub *et al.*, « Influence of the Incorporation of CeO₂ Nanoparticles on the Ion Exchange Behavior of Dodecylsulfate Doped Polypyrrole Films: Ac-Electrogravimetry Investigations », *Electrochimica Acta*, vol. 145, p. 270-280, nov. 2014.
- [31] O. Sel, L. To Thi Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, et H. Perrot, « Determination of the Diffusion Coefficient of Protons in Nafion Thin Films by ac-Electrogravimetry », *Langmuir*, vol. 29, n° 45, p. 13655-13660, nov. 2013.
- [32] O. Sel *et al.*, « Proton Insertion Properties in a Hybrid Membrane/Conducting Polymer Bilayer Investigated by AC Electrogravimetry », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 7, p. F69-F76, janv. 2010.
- [33] L. To Thi Kim *et al.*, « Proton transport properties in hybrid membranes investigated by ac-electrogravimetry », *Electrochem. Commun.*, vol. 12, n° 8, p. 1136-1139, août 2010.

[34] F. Escobar-Teran, H. Perrot, et O. Sel, « Charge storage properties of single wall carbon nanotubes/Prussian blue nanocube composites studied by multi-scale coupled electrogravimetric methods », *Electrochimica Acta*, vol. 271, p. 297-304, mai 2018.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse est l'étude de nouveaux nanocomposites à base de polypyrrole et de nanomatériaux de carbone et leur application comme capteurs électrochimiques. C'est dans ce cadre que différents nanocomposites ont été élaborés et caractérisés pour la première fois. Leurs propriétés structurales ont été examinées par plusieurs techniques comme la spectroscopie d'infrarouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Leurs propriétés électrochimiques et électrogravimétriques ont été étudiées par la voltammétrie cyclique, les impédances électrochimiques, l'électrogravimétrie cyclique et l'*ac*-électrogravimétrie. Nous avons choisi de subdiviser ce travail en deux volets : Le premier volet concerne l'étude de l'électrode à pâte de carbone modifiée par de nouveaux nanocomposites et leurs applications pour la détection des traces de cations métalliques dans des échantillons réels. Le deuxième volet est consacré à la caractérisation des films de polypyrrole et leurs nanocomposites de nanofibres ou nanotubes de carbone par électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie. L'étude des films des nanocomposites a pour but d'étudier l'effet du milieu de synthèse sur les propriétés structurales, électrochimiques et électrogravimétriques des films de polypyrrole tout en nous rapprochant du comportement du film de polypyrrole dans l'électrode à pâte de carbone et de choisir le milieu le plus approprié à l'élaboration de films nanocomposites de polypyrrole et de nanofibres ou nanotubes de carbone. Des informations uniques sur la nature et la cinétique des transferts ioniques ainsi que les mécanismes électrochimiques qui ont lieu aux interfaces entre la solution et le film de polypyrrole ou nanocomposite polypyrrole/nanomatériaux de carbone électrolyte ont été rapportées pour la première fois.

Après une étude bibliographique détaillée sur les polymères conducteurs, les nanomatériaux structurés ainsi que sur les liquides ioniques en tant que composants pour une nouvelle génération de matériaux et nanomatériaux pour la modification des électrodes, nous avons ensuite présenté les différentes approches récemment utilisées pour l'élaboration de nanocomposites. Dans le chapitre II, nous avons exposé les principes théoriques des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Les différents protocoles de préparation des électrodes, de la fonctionnalisation des nanomatériaux de carbone ainsi que de synthèse des liquides ioniques ont été également décrits.

Au cours du troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de l'élaboration et de la caractérisation de trois nouveaux capteurs électrochimiques en modifiant l'électrode à pâte de carbone par différents nanocomposites. Des approches simples ont été appliquées pour élaborer les trois nanocomposites en combinant les propriétés fascinantes de plusieurs matériaux. La

préparation du nanocomposite PPy/NFC consiste à d'abord fonctionnaliser les nanofibres de carbone puis de les déposer à la surface de l'EPC et ensuite d'électropolymériser le film de polypyrrole (PPy) en mode galvanostatique. Le nanocomposite Bi-PPy/MWCNTs a été préparé en combinant les NTC fonctionnalisés avec le polypyrrole PPy/MWCNTs, puis est modifié par les particules de bismuth en réalisant une modification *in-situ* à un potentiel constant. A la lumière de ces résultats, nous avons élaboré une nouvelle électrode à pâte de carbone modifiée par un liquide ionique, le 1-ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [EMIM][NTf₂], et les nanofibres de carbone fonctionnalisées. Le liquide ionique [EMIM][NTf₂] synthétisé au laboratoire est utilisé comme une alternative prometteuse aux liants organiques classiques afin d'augmenter l'homogénéité et la conductivité de la pâte de carbone. L'insertion des nanofibres de carbone au sein de la pâte a permis de combiner la conductivité élevée du liquide ionique [EMIM][NTf₂] et les propriétés structurales et électroniques uniques des nanofibres de carbone. L'électrode élaborée est ensuite modifiée par les particules de bismuth pour obtenir le nanocomposite Bi-NFC/[EMIM][NTf₂]/EPC. Les propriétés structurales des nanocomposites élaborés ainsi que celles des nanofibres ou de nanotubes de carbone fonctionnalisés ont été caractérisées par plusieurs techniques telles que l'IR, la DRX et le MEB. Les propriétés électrochimiques ont été étudiées par voltammétrie cyclique et impédances électrochimiques. Il s'avère, d'après ces analyses, que les films nanocomposites élaborés possèdent d'excellentes propriétés électriques et une grande surface active par rapport à l'électrode à pâte de carbone nue. En utilisant la voltammétrie à onde carré (SWV) les électrodes modifiées par les différents nanocomposites ont été testées pour la détection des traces des ions métalliques. Sous les conditions expérimentales optimales les électrodes modifiées ont montré de bonnes performances analytiques pour la détection de traces de Pb²⁺ et Cd²⁺ avec une très faible limite de détection, une sélectivité satisfaisante, une répétabilité et une reproductibilité acceptables. Les capteurs développés ont été successivement appliqués pour la détection des traces des ions métalliques dans des échantillons réelles.

Dans le deuxième volet afin de nous rapprocher du comportement du film de polypyrrole déposé sur l'électrode à pâte de carbone ainsi d'étudier la nature des transferts ioniques et les mécanismes de compensation de charges qui ont lieu aux interfaces film polypyrrole/électrolyte, nous nous sommes intéressés au cours du quatrième chapitre à l'étude et la comparaison des propriétés structurales, électrochimiques et électrogravimétriques des films de PPy synthétisés dans quatre milieux différents l'eau, l'acétonitrile et deux types de liquides ioniques. Les films de polypyrrole ont été synthétisés en mode galvanostatique sur l'électrode d'or déposée sur une microbalance à quartz. Les caractérisations par électrogravimétrie cyclique et *ac*-électrogravimétrie ont été

réalisés dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium (LiClO_4) de concentration 0,25 M. L'étude comparative des films de polypyrrole a été menée dans un premier temps entre le milieu aqueux et le milieu organique. Les caractérisations MEB ont montré une structure globulaire pour le film de polypyrrole synthétisé dans l'eau et une structure plus fine et plus compacte pour le film de polypyrrole synthétisé dans l'acétonitrile. Les mesures d'électrogravimétrie cyclique nous renseignent sur le comportement gravimétrique global, particulièrement sur la masse molaire des ions dopant impliqués dans le processus de compensation de charges au sein des films de polypyrrole. Les résultats de cette étude ont montré qu'aux potentiels anodiques pour les deux films de polypyrrole, les anions perchlorate (ClO_4^-) participent majoritairement au maintien de l'électronégativité au sein des deux films de polypyrrole. Aux potentiels cathodiques, la participation du cation est prépondérante pour les deux films de polypyrrole. Afin de confirmer ces résultats et d'obtenir plus d'informations sur la cinétique de transfert des espèces impliquées dans la compensation de charges, des mesures par *ac*-électrogravimétrie ont été réalisées à différents potentiels pour les deux films de polypyrrole. Les résultats ont confirmé que pour les deux films de polypyrrole aux potentiels anodiques, les anions ClO_4^- , accompagnés du solvant libre sont détectés avec des constantes cinétiques différentes. Aux potentiels intermédiaires les anions ClO_4^- et les cations Li^+ accompagnés de molécules de l'eau sont impliqués dans le processus de compensation de charge au sein des deux films de polypyrrole. Aux potentiels cathodiques, ce sont les cations Li^+ qui jouent un rôle plus important pour les deux films de polypyrrole. La deuxième partie de ce chapitre est consacré à l'étude des films de polypyrrole synthétisés dans deux liquides ioniques [EMIM][NTf₂] et [C₃Pyr][NTf₂]. Les caractérisations MEB ont révélé que les deux films de polypyrrole possèdent une structure globulaire plus fine de taille nanométrique. L'étude par électrogravimétrie cyclique a révélé que les films de polypyrrole synthétisés dans les deux liquides ioniques sont plus conducteurs par rapport à ceux synthétisés dans l'eau ou l'acétonitrile avec deux pics redox plus intenses et bien définis. Au potentiel d'oxydation, la variation de la masse molaire des films indique que les anions perchlorate (ClO_4^-) jouent un rôle plus important dans le processus de compensation de charge. Tandis qu'aux potentiels cathodiques les cations de lithium (Li^+) participent majoritairement au maintien de la charge au sein des films. La cinétique d'insertion et d'expulsion des différentes espèces impliquées dans le processus de compensation de charge en fonction du potentiel a été déterminée pour la première fois grâce aux mesures d'*ac*-électrogravimétrie. Nous avons montré que le mécanisme de compensation de charge au sein des films de polypyrrole synthétisés dans les deux liquides ioniques implique différentes espèces. On observe ainsi le transfert de l'anion ClO_4^- qui est le rapide aux potentiels anodiques, puis le transfert du cation Li^+ accompagné de l'eau libre aux potentiels intermédiaires et enfin, le transfert de cation Li^+ non associés à des molécules d'eau aux potentiels cathodiques.

Ce comportement, différent de celui obtenu avec les films de polypyrrole électrodéposés dans les milieux conventionnels est probablement dû au blocage de l'anion NTf_2^- dans les chaînes polymériques du polypyrrole. Le film de polypyrrole synthétisé dans le $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ possède une bonne conductivité électrique et lors de l'échange ionique, il est accompagné d'une quantité moindre d'eau. Pour les quatre films de polypyrrole la cinétique globale est contrôlée à la fois par le transfert ionique et électronique.

A l'issue des résultats précédents, la deuxième partie du chapitre quatre s'est focalisé sur l'élaboration de nouveaux films nanocomposites de PPy/NFC et PPy/MWCNTs dans le $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$. Une approche simple a été appliquée pour combiner les nanofibres de carbone ou les nanotubes de carbone avec un film mince de polypyrrole dans le liquide ionique. Les caractérisations MEB des films nanocomposites obtenus ont révélé une bonne dispersion des nanofibres et nanotubes de carbone dans la matrice de polymère. Les réponses électrogravimétriques globales des deux nanocomposites PPy/NFC et PPy/MWCNTs ont été caractérisés par électrogravimétrie cyclique dans une solution aqueuse de perchlorate de lithium (LiClO_4) de concentration 0,25 M. Des pics redox bien définis et plus intenses ont été obtenus avec le film nanocomposite du PPy- NTf_2/NFC par rapport à celui du PPy- NTf_2/NTC . Aux potentiels d'oxydation, pour les deux films nanocomposites, les anions perchlorate (ClO_4^-) participent majoritairement pour maintenir l'équilibre des charges, tandis qu'aux potentiels cathodiques, la participation du cation est plus accentuée pour les deux nanocomposites. Les mécanismes de compensation de charge et la cinétique d'insertion et d'expulsion de différentes espèces au sein des deux films nanocomposites ont été rapportés pour la première fois en réalisant des mesures *ac*-électrogravimétrie. Il s'avère d'après les résultats de cette étude qu'aux potentiels d'oxydation l'anion ClO_4^- accompagné de molécules d'eau est majoritairement impliqué dans le processus de compensation de charge au sein du PPy- NTf_2/NFC , tandis que pour le PPy- NTf_2/NTC l'insertion de l'anion ClO_4^- accompagné d'eau a lieu aux hautes fréquences et l'expulsion du cation Li^+ aux basses fréquences. Aux potentiels intermédiaires, pour les deux nanocomposites, les cations Li^+ sont impliqués en premier lieu suivis de l'expulsion de l'anion ClO_4^- aux basses fréquences. Aux potentiels de réduction, le même comportement est observé pour le film nanocomposite PPy- NTf_2/NFC mais avec une vitesse d'expulsion plus lente que dans le cas de l'anion, tandis que pour le PPy- NTf_2/NTC la compensation de charge se fait tout d'abord par l'expulsion de l'anion ClO_4^- suivie de l'insertion de Li^+ accompagné d'eau. Ce comportement différent de celui obtenu avec le film de polypyrrole synthétisé dans le liquide ionique $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ est probablement dû à l'effet des nanofibres et nanotubes de carbone qui jouent le

rôle de réservoirs ioniques. Pour les deux films nanocomposites, la cinétique globale est essentiellement contrôlée par le transfert ionique.

En conclusion, au cours de cette thèse nous avons élaboré de nouveaux capteurs électrochimiques peu coûteux, très simples à préparer, hautement sensibles, reproductibles et stables, prometteurs pour la surveillance de traces d'ions de métaux lourds dans l'analyse environnementale et alimentaire. Les transferts ioniques et les mécanismes électrochimiques qui se déroulent à l'interface des électrodes modifiées ont été étudiés pour la première fois par électrogravimétrie cyclique et ac-électrogravimétrie. D'après ces études, il s'avère que les liquides ioniques sont des solvants prometteurs pour améliorer les propriétés électrochimiques des électrodes à pâte de carbone mais aussi comme une alternative aux liants organiques classiques pour la pâte de carbone. De plus, en tant que milieu de synthèse ils permettent d'avoir des films nanostructurés dotés d'une haute conductivité.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ouvrent la voie à d'autres travaux que nous espérons réaliser dans le but d'élargir les applications des nanocomposites élaborés.

- Améliorer les performances des capteurs en effectuant la synthèse du film de polypyrrole dans le liquide ionique.
- Étendre l'élaboration des nanocomposites en utilisant d'autres polymères conducteurs avec les nanomatériaux de carbone et les nanoparticules métalliques.
- Différentes applications peuvent être envisagées pour ce type d'électrodes comme la détection du glucose ou d'autres molécules organiques comme les phénols et les pesticides.
- L'application des nanocomposites de PPy-NTf₂/NFC et PPy-NTf₂/NTC synthétisés dans [EMIM][NTf₂] comme supercondensateurs ou dans les piles à combustible.