



HAL
open science

Développement de capteur électrochimique pour la détection de micropolluants prioritaires

Emilie Mathieu-Scheers

► **To cite this version:**

Emilie Mathieu-Scheers. Développement de capteur électrochimique pour la détection de micropolluants prioritaires. Autre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2024 . tel-02882643

HAL Id: tel-02882643

<https://theses.hal.science/tel-02882643>

Submitted on 27 Jun 2020

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

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

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

Laboratoire ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures)

THÈSE présentée par :
Emilie MATHIEU-SCHEERS

soutenue le : **26 juin 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie des matériaux

**Développement de capteurs
électrochimiques pour la détection de
micropolluants prioritaires**

THÈSE dirigée par :

Christine VAUTRIN-UL
Valérie BERTAGNA

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

RAPPORTEURS :

Annie CHAUSSE
Fetah PODVORICA

Professeure, Université d'Évry
Professeur, Université de Prishtina (Kosovo)

JURY:

Valérie BERTAGNA
Benoît CAGNON
Annie CHAUSSE
Guy DENIAU
Fetah PODVORICA
Christine VAUTRIN-UL

Maître de conférences HDR, Université d'Orléans
Maître de conférences, Université d'Orléans
Professeure, Université d'Évry
Directeur de recherche, CEA Saclay
Professeur, Université de Prishtina (Kosovo)
Professeure, Université d'Orléans

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire ICMN (ex-CRMD) et je tiens donc tout d'abord à remercier Sylvie BONNAMY, directrice du laboratoire au commencement de ce doctorat, Caroline ANDREAZZA, directrice actuelle, et Christophe SINTUREL, directeur-adjoint, de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier Annie CHAUSSE et Fetah PODVORICA d'avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que Guy DENIAU d'avoir accepté d'évaluer ce travail et de faire partie de mon jury de thèse.

Je souhaite exprimer ma plus grande reconnaissance aux trois personnes ayant fait partie de mon encadrement de thèse. Je remercie Christine VAUTRIN-UL, ma directrice de thèse, pour tout ce qu'elle a fait pour moi au cours de toutes ces années. Je ne saurais exprimer toute la reconnaissance que j'ai pour vous, pour tout le temps que vous m'avez accordé et le savoir scientifique que vous m'avez apporté. Je vous en suis immensément reconnaissante. Je remercie également Valérie BERTAGNA, ma co-directrice de thèse, pour son soutien scientifique mais aussi son optimisme tout au long de ces années. Nous nous connaissions déjà bien avant mon arrivée au laboratoire car j'ai eu le privilège de vous avoir en tant que professeure : je vous dois beaucoup car vous faites partie des personnes qui m'ont fait découvrir l'électrochimie. Je remercie également très chaleureusement Benoît CAGNON, mon encadrant de thèse. Tu as été d'un soutien scientifique indéniable, mais aussi et avant tout un soutien moral. Merci de m'avoir permis de garder mon optimisme pendant tout ce temps, ce qui n'est pas toujours facile, comme chacun le sait, lorsque l'on mène une thèse. J'ai un immense respect pour vous trois. MERCI

Je tiens également à remercier François TRAN-VAN, directeur du laboratoire PCM2E de Tours, et Fouad GHAMOUS, maître de conférence à l'université de Tours. Merci à tous les deux pour votre accueil chaleureux au PCM2E et de m'avoir permis de réaliser mes synthèses de liquide ionique et les caractérisations dans des conditions très agréables. Je remercie également l'ensemble du personnel du PCM2E et plus particulièrement Adrien MERY, pour les électrodes CNT, BK Xiong pour son soutien technique et Bénédicte MONTIGNY pour son aide pour la viscosimétrie. Je garde un très bon souvenir de mes séjours à Tours (merci John, Guillaume, Cédric, Rana, Flavien, Simon, Christopher et ceux que j'oublie).

Je souhaiterais également remercier Laurence AMALRIC du BRGM et Christophe CHATEAU, de DSA Technologies, grandement impliquée dans CAP-EL-CAHAP. Merci Laurence pour vos conseils pour les analyses des eaux. J'ai une pensée toute particulière pour Karima GONDRY du BRGM qui a grandement participé à la partie validation du capteur.

Je tiens à remercier Jean PINSON pour les mesures d'ellipsométrie.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à ce travail. Fabienne WARMONT, pour ses précieux conseils et pour son aide pour le MET et l'AFM et Marylène VAYER pour sa précieuse aide en AFM, ainsi que Jérôme CHANCOLON pour son aide très précieuse pour la profilométrie. Vos expertises et vos explications m'ont énormément apporté. Je tiens à remercier par la même occasion, Nicole NOURRY, Jennifer JUBIN, secrétaires de l'ICMN, Pierre RIFFLET, informaticien, Geoffroy FOUGERAS, responsable bâtiment, Marjorie ROULET responsable chimie, et Fatou CONDÉ, responsable chimie. Au-delà de votre aide logistique, je vous remercie grandement pour tous ces moments passés en votre très agréable compagnie.

Je tiens plus généralement à remercier l'ensemble du personnel de l'ICMN qui a pu m'aider de près ou de loin à faire que cette thèse se passe dans les meilleures conditions, avec une pensée particulière pour l'axe Carbones fonctionnels - Environnement – Biomatériaux auquel j'ai fait partie toutes ces années.

Je ne pourrais conclure ces remerciements sans remercier certaines personnes qui sont devenues très chère à mon cœur. Je commencerais donc par remercier la belle équipe des non-permanents que j'ai pu voir passer au cours de ces années. Merci aux « anciens » : Mickael, Quentin, Lise, Cabrel, Asseline, Alexane, Daniella, Marie-France... et j'en oublie sûrement. Et surtout merci aux « actuels » : Florian et Jérôme (les inséparables : ne changez rien vous êtes parfait !), Aynur (la « douce » azerbaïdjannaise : vivement ma découverte de Bakou !), Céline (la preuve comme quoi le monde est petit...), Henriette (c'est bon je vais laisser Benoît tranquille ;-)), Imer (Good luck for the next !), et puis aussi Guillaume, Aurélien, Marius, Patricia, Zineb, Lamiae... Qu'est-ce que c'était bien de passer tous ces moments au labo avec vous !!!

J'ai une tendre pensée pour mes quatre lycéens d'Edifice, Sarah, Solène, Christopher et Cyril, à qui j'ai eu la chance de faire découvrir le monde de la recherche pendant ces trois années.

Je remercie tout particulièrement Jimmy, Sarra et David : vous avez été tous les trois mes piliers pendant ces trois ans de thèse (voir même plus). Merci Jimmy, mon coloc' de bureau, pour tous tes précieux conseils, ta bienveillance, et les bons moments de rigolade que nous avons passé dans ce bureau. Merci Sarra pour ta disponibilité, d'avoir répondu avec tant de bienveillance à mes questions parfois un peu bizarres. J'ai appris beaucoup de chose grâce à toi, et pas que pour le côté scientifique, mais aussi d'un point de vue personnel : tu m'as fait grandir. Et enfin merci David, mon grand frère scientifique. Je garderais un souvenir merveilleux de tous nos moments passés au labo, pendant nos manips, où nous chantions parfois... mais chuuut.... Merci beaucoup mes piliers !

L'ICMN gardera toujours une place toute particulière dans mon cœur !

Je ne voudrais pas non plus oublier mes proches et toutes les autres personnes qui ont pu me soutenir durant mes années thèse. Merci à mes amis, Alex et Céline, Geo, Seb, Jérôme et Delphine, Yanou et Blandine, pour les BBQ et les super soirées qui vont, je le sais, continuer encore longtemps ! Ça fait du bien de se vider la tête de temps en temps !

Et je terminerais par le plus important : remercier ma famille sur qui j'ai toujours pu compter. Merci à mes beaux-frères et belles-sœurs, Thibaud et Laura et Aubin et Vanessa, d'être toujours présents quand il le faut. Merci Charles et Françoise, mes beaux-parents : les balades avec vous m'ont toujours permis de me vider la tête et de repartir du bon pied. Merci à mon frère Sébastien : je suis ta plus grande fan et ta musique me reconforte bien souvent. Merci à mes grands-parents, Michel et Rolande et Monique, pour tout le soutien que vous m'apportez chaque jour. Un immense merci à mes parents : vous m'avez toujours poussé à faire ce que j'aime et toujours soutenu dans mes choix, et voilà, j'y suis au bout de mes études !

A Mathieu, mon mari : je t'ai tant demandé que te remercier ne suffit pas... il n'existe pas de mots pour exprimer toute la reconnaissance que j'ai pour toi d'avoir su tout gérer pendant qu'il « fallait que je bosse » ... Merci mon Doudou (et merci mon chat Fyfy pour tes câlins).

Un immense merci à tous !

A la mémoire d'André et de Daniel

Liste des abréviations

[Pyr][HSO₄] : Hydrogénosulfate de Pyrrolidinium

3,5-DCPD : Sel de 3,5-dicarboxyphenyl diazonium

4-NBD : Sel de 4-nitrobenzène diazonium

AAS : Spectrométrie d'absorption atomique

AdSV : Voltampérométrie inverse à redissolution de composé adsorbé

AFM : Microscopie à force atomique

ANT : Anthracène

ASV : Voltampérométrie inverse de redissolution anodique

BRGM : Bureau de recherches géologiques et minières

B α Pyrr : benzo- α -pyrrène

CB : Noir de carbone

CCMHP : Chromatographie en couche mince haute performance

CPE : Electrode à pâte de carbone

CPG-FID : Chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur à ionisation de flamme

DCE : Directive cadre sur l'eau

DPV : Voltampérométrie à impulsion différentielle

EQCM : Microbalances électrochimique à cristal de quartz

F-AAS : Spectrométrie d'adsorption atomique à flamme

GCE : Electrode de carbone vitreux

GF-AAS : Spectrométrie d'adsorption atomique à atomisation électrothermique

HAP : Hydrocarbure aromatique polycyclique

HOPG : Graphite pyrolytique hautement orienté

HPLC : Chromatographie liquide haute performance

ICP/AES : Spectrométrie induite par plasma couplée à la spectroscopie d'émission

ICP/MS : Spectrométrie induite par plasma couplée à la spectrométrie de masse

INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques

IRRAS : Spectroscopie infra-rouge à incidence rasante

IRSTEA : Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture

ISO : Isoproturon

LIA : Liquide ionique aprotique

LIP : Liquide ionique protique

LNE : Laboratoire national de métrologie et d'essais

LOD : limite de détection

LOQ : limite de quantification

LSV : Voltampérométrie à balayage linéaire

MIP : Polymère à empreinte moléculaire

NAP : Naphthalene

NIP : Polymère à empreinte moléculaire non imprimé

NQE-CMA : Norme de qualité environnementale exprimée en concentration maximale

NQE-MA : Norme de qualité environnementale exprimée en moyenne annuelle

OCP : Potentiel de circuit ouvert

ONEMA : Office national de l'eau et des milieux aquatiques

PGMEA : Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyl

PS : Poly(styrène)

PVAC : Poly(acétate de vinyle)

PVC : Poly(chlorure de vinyle)

PVDF : Poly(fluorure de vinyldène)

RSD : Erreur standard relative

SAGE : Schéma d'aménagement et de gestion des eaux

SDAGE : Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux

SPE : Electrode sérigraphiée

SWV : Voltampérométrie à vagues carrées

VC : Voltampérométrie cyclique

XPS : Spectrométrie photoélectronique X

Table des matières

Remerciements.....	1
Liste des abréviations	4
Table des matières.....	6
Introduction	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	5
1. Gestion de la qualité des eaux.....	7
1.1. La législation	7
1.2. Surveillance des masses d'eaux.....	9
2. Deux micropolluants prioritaires : le plomb et l'anthracène	13
2.1. Le Plomb	13
2.2. L'anthracène	15
3. Les capteurs électrochimiques	17
3.1. Principe	17
3.2. Techniques électrochimiques.....	19
3.3. Matériaux d'électrodes	21
4. Les électrodes imprimées.....	24
4.1. 4.1 Mise en œuvre des électrodes par impression.	24
4.2. Les encres conductrices.....	28
5. Stratégies de fonctionnalisation des électrodes	36
5.1. Greffage par électroréduction des sels de diazonium.....	37
5.2. Fonctionnalisation par polymères à empreintes moléculaires	47
Chapitre 2 : Formulation d'encres de carbone conductrices pour la sérigraphie	59
1. Introduction.....	61
2. Caractéristiques des électrodes sérigraphiées avec l'encre commerciale.....	61
2.1. L'encre commerciale Electrodag PF-407A.....	61
2.2. Caractérisation des SPE Electrodag	64
2.3. Etude des paramètres de la mise en œuvre.....	72
3. Formulation des encres de carbone	74
3.1. Démarche de validation des encres formulées	74
3.2. Choix des matières premières	75
3.3. Méthode d'élaboration des encres	82
3.4. Résultats de la formulation - Influence des proportions des matières premières.....	82

4. Conclusion	96
Chapitre 3 : Greffage de sels de diazonium en milieu liquide ionique	99
1. Introduction.....	101
2. Synthèse et caractérisation du liquide ionique.....	101
2.1. Synthèse de l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium	101
2.2. Caractérisation du [Pyrr][HSO ₄]	102
3. Greffage du 4-nitrobenzene diazonium	105
3.1. Caractérisation électrochimique des groupements nitro	106
3.2. Choix de la voie de greffage	107
3.3. Influence des paramètres de greffage	112
3.4. Caractérisation des couches greffées.....	116
4. Greffage du sel de 3,5-dicarboxyphényl diazonium.....	120
4.1. Comparaison des greffages en milieu LIP et H ₂ SO ₄ 0,1M.....	120
4.2. Influence de la concentration en sel	121
4.3. Influence de la méthode électrochimique de greffage	123
4.4. Influence de la vitesse de balayage lors du greffage.....	124
4.5. Influence de la viscosité	125
4.6. Caractérisation des couches greffées.....	125
5. Conclusion	127
Chapitre 4 : Fonctionnalisation d'électrodes par des Polymères à Empreintes Moléculaires pour la détection de l'anthracène	129
1. Introduction.....	131
2. Electropolymérisation du pyrrole pour la synthèse des MIP.....	131
2.1. Préparation des films de polypyrrole	132
2.2. Caractérisation des couches de polypyrrole	137
2.3. Extraction de la molécule template	142
3. Détection électrochimique de l'anthracène.....	143
3.1. Protocole de détection.....	143
3.2. Optimisation du temps d'adsorption	145
3.3. Performances lors de la détection de l'anthracène : courbe d'étalonnage.....	146
3.4. Etude des interférents.....	147
4. Conclusion	149
Conclusion générale	152
Références bibliographiques	156

Annexes expérimentales.....	171
1. Formulation des encres : indications sur l'encre commerciale et réalisation des mélanges.....	173
1.1. Données sur l'Electrodag (données Henkel).....	173
1.2. Réalisation des mélanges	176
1.3. Fiches de sécurité des solvants utilisés pour la formulation	176
1.4. Protocole de sérigraphie.....	186
2. Matériel d'électrochimie et mise en œuvre des électrodes	188
2.1. Instrumentation d'électrochimie.....	189
2.2. Electrodes de carbone vitreux.....	189
2.3. Conditionnement des électrodes	190
3. Détection du plomb : fonctionnalisation des électrodes et détection.....	190
3.1. Synthèse du sel de 3,5-dicarboxyphenyl diazonium	190
3.2. Greffage par réduction électrochimique du sel de diazonium.....	190
3.3. Détection électrochimique du plomb Pb(II)	191
4. Détection de l'antracène : électropolymérisation du polypyrrole, extraction et détection.....	192
4.1. Electropolymérisation du MIP polypyrrole.....	192
4.2. Extraction de l'antracène	192
4.3. Détection de l'antracène	192
5. Techniques de caractérisation.....	193
5.1. Viscosimétrie	193
5.2. Profilométrie.....	195
5.3. Granulométrie laser.....	196
5.4. Mesure de la surface spécifique par méthode BET	199
5.5. Microscopies électroniques.....	200
5.6. Conductimétrie par mesures quatre pointes	201
5.7. Dosage Karl Fisher	201
5.8. Ellipsométrie	202
5.9. Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption (IRRAS pour Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)	202
5.10. Microscopie à force atomique.....	203
5.11. Microbalance à quartz	206
6. Calcul des concentrations surfaciques	207
7. Calcul pour la mise en évidence des performances analytiques.....	209
7.1. Estimation des limites de détection LOD et de quantification LOQ.....	209
7.2. Calcul de la déviation standard relative RSD.....	209

INTRODUCTION

Introduction

Les milieux aquatiques constituent un environnement extrêmement important pour les êtres vivants, car les eaux naturelles, comme les rivières, les lacs ou les océans sont le berceau de nombreux écosystèmes, regroupant une multitude d'espèces animales et végétales vivant en symbiose dans un équilibre écologique fragile. En outre, l'eau est pour tous les êtres vivants, dont l'Homme, un élément indispensable. Cet élément est également un outil pour l'Homme car l'eau peut être canalisée afin de développer des systèmes d'irrigation pour l'agriculture, elle a servi à faire tourner les pâles des moulins positionnés sur les rivières, ou peut être utilisée pour le développement de l'industrie et le refroidissement des centrales nucléaires... Mais la très forte exploitation de cette ressource n'est pas sans conséquence et peut être responsable de pollutions aquatiques de plus en plus importantes. Citons à titre d'exemple la problématique des déchets plastiques dispersés dans les océans et causant de nombreux décès d'espèces marines. Les équilibres qui régissent les écosystèmes que sont la faune et la flore sont de plus en plus menacés par la très forte activité anthropique et ce depuis le milieu du XIX^{ème} siècle et plus particulièrement depuis quelques dizaines d'années.

La qualité de l'environnement est au centre des préoccupations de nombreux organismes d'états ou régionaux. Depuis la fin des années 90 et le début des années 2000, sous la forte pression sociétale, la législation nationale et européenne portant sur la gestion des milieux aquatiques ne cesse de s'étendre. La Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE), texte de référence pour la gestion de l'eau au niveau européen, évolue régulièrement. Elle a pour objectif de fixer les normes à atteindre en termes de composition et de qualité chimique des eaux à l'horizon 2021 [1]. Les annexes de la DCE mettent régulièrement à jour la liste des substances considérées comme prioritaires, c'est-à-dire sous surveillance, qui sont passées de 33 à 45 substances répertoriées dans l'annexe 2013. Les polluants pris en compte par ces textes appartiennent à différentes familles chimiques. On retrouve aussi bien des pesticides, que des résidus médicamenteux ou bien encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des métaux. De plus les valeurs seuils des micropolluants, concentrations à ne pas dépasser dans les milieux aquatiques, le plus souvent de l'ordre du ppb¹ ou du ppt², sont régulièrement révisées, ces substances visées par la DCE sont dénommées micropolluants prioritaires.

Dans ce contexte, la métrologie environnementale tient une place importante afin d'assurer une surveillance régulière des contaminations aquatiques possibles. Actuellement, les mesures effectuées directement sur site sur les eaux naturelles sont limitées à quelques paramètres physicochimiques : mesure de température et de pH, conductivité, mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)... En raison de l'absence de capteurs chimiques matures, l'évaluation de la qualité chimique des eaux passe par des prélèvements sur site qui sont ensuite envoyés en laboratoire où ils sont analysés par des techniques coûteuses en investissement, en personnel et bien souvent aussi en temps de préparation des échantillons. Citons, en exemple, la spectrométrie de masse couplée à une torche plasma (ICP-MS) ou bien la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC). Les résultats des analyses ne sont donnés le plus souvent qu'un jour après le prélèvement sur site. Dans le souci d'exercer un suivi régulier et sur de nombreux sites sensibles de la contamination des eaux, il est nécessaire de développer des capteurs chimiques utilisables *in situ* pour permettre l'analyse sensible et sélective des micropolluants prioritaires. Ces capteurs devront être suffisamment robustes pour rester sur site avec une maintenance ne dépassant pas une intervention par mois. Il faut aussi attirer l'attention sur la complexité chimique des milieux qui

¹ ppb : partie par milliard

² ppt : partie par billion

présentent à l'échelle des traces une grande diversité de substances chimiques et d'organismes biologiques. C'est pourquoi les capteurs devront en plus d'être sensibles, être sélectifs.

Dans ce contexte général, le laboratoire ICMN s'est intéressé depuis plusieurs années au développement de capteurs électrochimiques basés sur des matériaux carbonés fonctionnalisés, étudiant à la fois les propriétés électrocatalytiques des carbones et nanocarbones et les voies de fonctionnalisation permettant l'adsorption sélective de polluants comme le plomb, le nickel, des pesticides ou encore des médicaments... C'est dans la continuité de ces recherches, que s'inscrivent les travaux de cette thèse qui ont été financés par le projet régional CAP-EL-CAHAP.

Le projet CAP-EL-CAHAP, issu de la collaboration entre le laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN) d'Orléans, le Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) d'Orléans, le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E) et l'entreprise DSA technologies a pour objectif le développement d'un capteur électrochimique permettant une mesure directement sur site, d'une sensibilité adaptée à la détection sélective de faibles concentrations de plomb et d'anthracène. Ce projet s'inscrit dans le cadre du développement du capteur en laboratoire jusqu'au développement d'un prototype testé en milieu réel simulé. Ce projet présente l'avantage de prendre en compte à la fois les contraintes liées à l'application visée, notamment la robustesse des matériaux choisis, et celles liées à la possibilité d'un transfert technologique, notamment en termes de coût des matériaux et de procédé de mise en œuvre des électrodes. C'est pourquoi le choix des matériaux d'électrodes s'est porté sur le carbone, carbone vitreux pour les études plus fondamentales et les électrodes de carbone sérigraphiées pour les aspects les plus appliqués.

Ces travaux de thèse ont été menés au sein du Laboratoire ICMN, dans l'axe Carbones Fonctionnels – Environnement – Biomatériaux. Une des priorités de cet axe de recherche est d'étudier les propriétés des carbones, notamment ses formes nanométriques comme le graphène, pour les intégrer dans des dispositifs applicatifs. Le premier objectif de ces travaux est de formuler une encre de carbone permettant la sérigraphie d'électrodes carbonées, constituant principal des capteurs. Les enjeux de la maîtrise de la formule de l'encre pour l'équipe sont de permettre, au-delà de ces travaux, le contrôle des surfaces carbonées imprimées afin de mieux appréhender les corrélations entre les phases carbonées et les propriétés des électrodes. La méthode de détection électrochimique du plomb mise au point dans des études antérieures, notamment au Laboratoire Analyse et Modélisation pour la biologie et l'Environnement (LAMBE) d'Evry [2–11] et qui avaient permis d'atteindre des limites de détection tout à fait compatibles avec les normes de la DCE, est utilisée comme méthode de référence pour évaluer la durabilité des électrodes, les encres formulées ou encore la voie de greffage développée. La détection de Pb(II) passe par la fonctionnalisation de la surface de l'électrode carbonée par réduction électrochimique d'un sel de diazonium. La couche greffée permet la préconcentration du micropolluant à l'électrode, exaltant ainsi la sensibilité du capteur. La sensibilité, la sélectivité, la fiabilité, la reproductibilité de la détection sont très fortement liées aux propriétés de la couche greffée [2–11]. C'est pourquoi le contrôle du greffage constitue un paramètre clé de la mise en œuvre du capteur. Le greffage en milieu liquide ionique a donc été étudié dans ces travaux de thèse comme moyen de contrôle de la monocouche greffée afin d'améliorer les propriétés du capteur.

Un second axe de ces travaux concerne le développement d'un capteur pour la détection électrochimique de l'anthracène. Il n'existe pas dans la littérature d'études portant sur le développement de capteurs électrochimiques de l'anthracène sensibles et sélectifs. La voie de fonctionnalisation des électrodes par un polymère à empreinte moléculaire, ou MIP, est étudiée comme solution permettant une préconcentration sélective de l'anthracène à l'électrode et ensuite sa détection.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres et d'annexes expérimentales. Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique réalisée dans le but de fournir les outils nécessaires à la compréhension de ces travaux. Dans les deux premières parties, la gestion de l'eau est présentée ainsi que les deux micropolluants visés, le plomb et l'anthracène. Une troisième partie présente le principe des capteurs électrochimiques, les techniques électrochimiques associées et les matériaux d'électrodes. Elle est suivie d'une quatrième partie portant sur les électrodes imprimées avec une présentation des différentes techniques d'impression utilisées pour des applications capteurs et la formulation d'encre conductrice. Enfin, la cinquième et dernière partie de ce chapitre est consacrée aux deux stratégies de fonctionnalisation de surface mises en œuvre pour le développement du capteur dans ces travaux, le greffage électrochimique par les sels de diazonium et les polymères à empreinte moléculaire.

Le chapitre II présente la formulation de l'encre de carbone conductrice. Il est divisé en deux grandes parties. La première concerne la caractérisation des électrodes sérigraphiées à l'aide d'une encre commerciale, l'optimisation des paramètres de sérigraphie et la mise en place d'une démarche de validation des encres élaborées au laboratoire. La seconde partie porte sur la formulation de l'encre conductrice où sont abordés : le choix des matières premières, la présentation de la méthode d'élaboration des encres, la caractérisation des encres et enfin la présentation des résultats de la formulation des encres élaborées au laboratoire.

Le chapitre III aborde l'étude du greffage par réduction électrochimique de sels de diazonium en milieu liquide ionique afin de tenter de contrôler le greffage. Dans une première partie, le sel de 4-nitrobenzène diazonium est greffé. Le greffage de ce sel, dont les couches sont facilement caractérisées par électrochimie, doit permettre de choisir la méthode de greffage et d'étudier différents paramètres expérimentaux. La même approche est ensuite appliquée, dans la seconde partie, au greffage du sel de 3,5-dicarboxyphenyl diazonium, afin de dégager le potentiel du greffage en milieu liquide ionique comme voie d'élaboration d'électrodes pour la détection plomb et en comparant les résultats de détection d'électrodes mono et multicouches.

Le chapitre IV est consacré à la détection électrochimique de l'anthracène. Dans une première partie, la synthèse et la caractérisation de MIP polypyrroles est abordée. Dans une seconde partie, la détection de l'anthracène sur des électrodes fonctionnalisées par électropolymérisation de MIP polypyrrole est étudiée et les performances analytiques du capteur sont mises en évidence.

Enfin, il faut préciser que l'ensemble des détails expérimentaux : protocole, méthode de caractérisation, synthèse a été rassemblé dans les annexes expérimentales à la fin du manuscrit.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1. Gestion de la qualité des eaux

1.1. La législation

L'une des premières lois françaises concernant la protection des eaux a été votée le 16 décembre 1964 [12]. Elle prévoit la mise en place de 6 « agences de l'eau ». Ces instances publiques ont en charge la gestion des bassins versants, ou hydrographiques, qui sont actuellement au nombre de 12 (7 en métropole et 5 en outre-mer), comme indiqué sur la Figure 1.

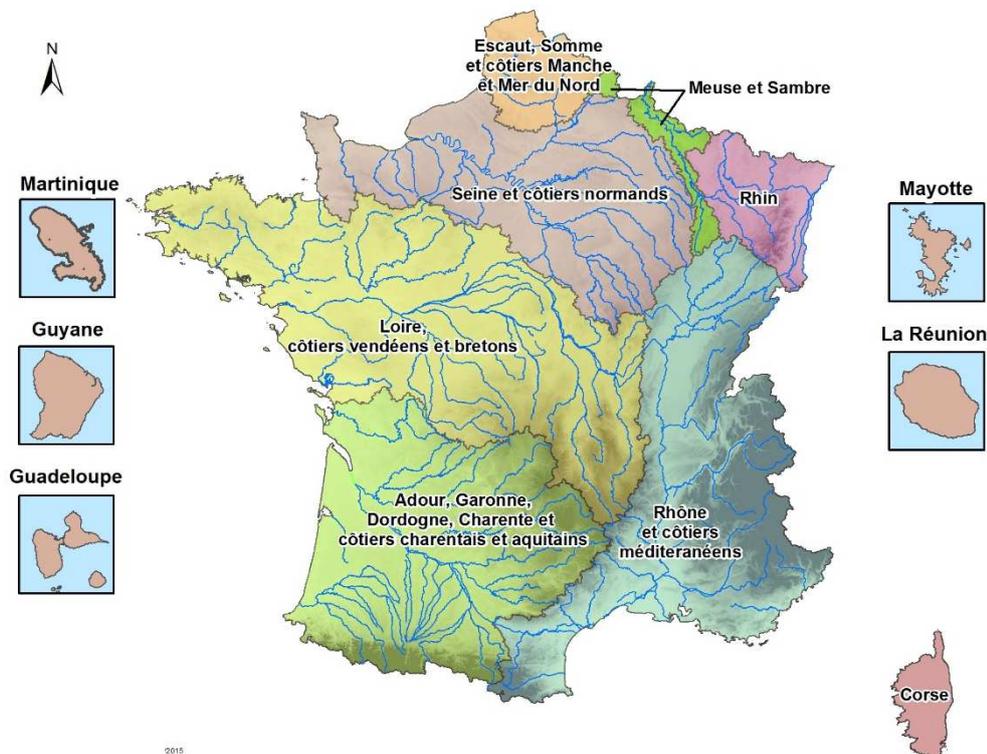


Figure 1 : Bassins versants en France métropolitaine et DOM-TOM [13]

Depuis la loi du 3 janvier 1992 l'eau est considérée comme un « patrimoine national » [14]. Dans cette loi sont créés les SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux) et les SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux). Les SDAGE sont au nombre de 12, soit un par bassin versant. Ils ont une durée de 6 ans et ont pour but de planifier la gestion des bassins hydrographiques. Les SAGE quant à eux s'appliquent plus localement, par exemple à l'échelle des départements.

Le 23 octobre 2000, le parlement européen vote la directive 2000/60/CE dite « Directive Cadre sur l'Eau » (DCE) [15]. Cette DCE apporte alors un cadre européen à la gestion de l'eau. En France, elle a été transposée en 2004 et a donné lieu en 2006 à la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (LEMA) [16]. La DCE, révisée en 2013 [1], classe 45 substances comme prioritaires, dont 21 sont classifiées comme dangereuses. Le tableau ci-dessous reprend les différents polluants pris en compte dans cette directive :

Tableau 1: Substances Dangereuses Prioritaires et Substances Prioritaires apparaissant dans la DCE 2013/39/UE

<p>Substances Dangereuses Prioritaires (21 substances)</p>	<p>Anthracène Diphényléthers bromés Cadmium et ses composés Chloroalcanes C₁₀₋₁₃ Di(2-ethylhexyle)phtalate (DEHP) Endosulfan Hexachlorobenzène Hexachlorobutadiène Hexachlorocyclohexane Mercure et ses composés Nonylphénols</p>	<p>Pentachlorobenzène Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) Composés du tributylétain Trifluraline Dicofol Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (perfluoro-octanesulfonate PFOS) Quinoxylène Dioxines et composés de type dioxin Hexabromocyclododécane (HBCDD) Heptachlore et époxyde d'heptachlore</p>
<p>Substances Prioritaires (24 substances)</p>	<p>Alachlore Atrazine Benzène Chlorfenvinphos Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos) 1,2-dichloroéthane Dichlorométhane Diuron Fluoranthène Isoproturon Plomb et ses composés Naphtalène</p>	<p>Nickel et ses composés Octylphénols Pentachlorophénol Simazine Trichlorobenzène Trichlorométhane (chloroforme) Aclonifène Bifénox Cybutryne Cypermethrine Dichlorvos Terbutryne</p>

Parmi les substances représentées par la directive cadre sur l'eau, on retrouve des molécules de nature chimique différente, comme par exemple des produits phytosanitaires (herbicides, pesticides...), des halogénures, des solvants organiques ou des tensio-actifs... Des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont également présents comme par exemple le fluoranthène, le naphtalène mais aussi l'anthracène qui est classé dans les substances prioritaires dangereuses. Une autre famille chimique retrouvée dans la DCE concerne les métaux : le cadmium et le mercure classés comme dangereux, ainsi que le nickel et le plomb.

La DCE a établi un cahier des charges pour revenir au bon état chimique des eaux correspondant au respect de toutes les normes et de tous les objectifs de la directive à atteindre par les états en 2015, les objectifs étant revus en 2021 et en 2027. Les milieux concernés sont notamment les eaux intérieures de surface, les eaux côtières ou les eaux souterraines (article 1^{er}). Il est clair qu'à ce jour la surveillance mise en place en France reste insuffisante pour atteindre les objectifs visés dans la DCE à échéance de 2015, essentiellement pour des raisons de coût [17].

En ce qui concerne les eaux de rejet, c'est plus particulièrement la directive 91/271/CE [18] qui régit la législation. Cependant la DCE intègre, elle aussi, des règles concernant les eaux de rejets, notamment en imposant des plafonds d'émission de polluants et des autorisations de rejets pour certaines substances [19].

Enfin la législation des eaux de consommation est régie par la directive 98/83/CE du 03 octobre 1998 [20] et un arrêté français de 2007 fixe les normes de qualité pour ce type d'eau [21]. Ces deux textes excluent les eaux minérales naturelles, qui sont traitées à part dans par la directive 2009/54/CE [22].

1.2. Surveillance des masses d'eaux

La DCE impose aux Etats Membres la mise en place d'un programme de surveillance. En France, c'est l'arrêté du 25 janvier 2010 [23] qui fixe les différents paramètres ainsi que la fréquence des mesures. Différents acteurs entrent en compte pour la surveillance des eaux, mais c'est principalement l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA), aujourd'hui appelé Agence Française pour la Biodiversité AFB, qui est en charge de la gestion. Pour ce qui est de la surveillance, l'ONEMA s'appuie sur le réseau de laboratoire Aquaref [24], qui a pour rôle de référencer les méthodologies d'échantillonnage, de traitement et d'analyse des milieux aquatiques. Ce réseau est un consortium de cinq grandes entités : le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) pour les eaux souterraines, l'Ifremer (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER) pour les eaux côtières, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) pour les risques liés aux substances chimiques, l'IRSTEA (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture) pour les eaux superficielles et enfin le LNE (Laboratoire National de métrologie et d'Essais) pour la métrologie.

1.2.1. L'agrément des laboratoires

C'est l'arrêté du 27 octobre 2011, faisant suite à la DCE, qui établit les modalités amenant à l'obtention des agréments pour les laboratoires qui proposent des analyses. Ce texte impose notamment la création d'un registre regroupant l'ensemble des laboratoires agréés pour l'analyse des eaux. Ce dernier compte actuellement 170 laboratoires [25]. L'avis du 11 février 2017, mis à jour en avril 2018, [26] donne quant à lui les limites de quantification pour un certain nombre de polluants en fonction de la matrice considérée. Les méthodes de surveillance des eaux qui présentent les caractéristiques requises peuvent alors prétendre à un agrément. C'est le Cofrac (Comité Français d'Accréditation) qui est en France le seul institut à être habilité à délivrer les accréditations. Il s'appuie pour cela sur la norme Afnor NF EN ISO/IEC 17025 révisée en décembre 2017.

1.2.2. Les différents paramètres surveillés

La Directive Cadre européenne sur l'Eau introduit un ensemble de paramètres entrant en compte pour l'évaluation de la qualité des eaux. Certains de ces paramètres concernent plutôt les aspects biologiques, comme l'abondance en flore aquatique ou en phytoplancton, mais ils concernent aussi les paramètres hydromorphologiques comme par exemple le débit d'eau pour les rivières, la connexion avec les masses d'eaux souterraines... Différents paramètres dits « généraux » sont également pris en compte, il s'agit de la température de l'eau, du bilan en oxygène, de la salinité, de l'acidité et de la concentration en nutriments. Enfin, l'un des paramètres clés de la DCE reste la surveillance des micropolluants prioritaires spécifiques, qui sont actuellement au nombre de 45. Ces paramètres sont applicables aussi bien pour les eaux de surface que pour les eaux souterraines mais les valeurs seuils qui leur sont appliquées peuvent différer.

1.2.3. Les moyens de surveillance à disposition

Les moyens actuellement utilisés pour surveiller les milieux aquatiques nécessitent plusieurs étapes. Parmi celles-ci, les deux principales sont l'échantillonnage et l'analyse de l'échantillon. Ce sont ces deux étapes que nous allons développer dans la suite.

1.2.3.1. Echantillonnage

L'échantillonnage est la première étape pour l'analyse des eaux [27]. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées et qui doivent être définies suivant les critères suivants :

- La localisation et la fréquence du prélèvement
- La plateforme utilisée pour réaliser le prélèvement (par bateau ou depuis la berge...)
- La méthode employée et les appareils utilisés
- Le conteneur pour la conservation de l'échantillon
- Le moyen de contrôle de la contamination

D'après ces principaux critères, on peut décrire différentes stratégies d'échantillonnage. Une première stratégie consiste en un échantillonnage ponctuel pour lequel les prélèvements sont espacés dans le temps et dont on connaît la provenance exacte (position géographique, profondeur de prélèvement). C'est la stratégie qui est la plus souvent utilisée compte tenu des méthodes d'analyse « traditionnelles ». L'inconvénient de cette méthode est que la fréquence d'échantillonnage et la zone géographique doivent être parfaitement définies afin de ne manquer aucune pollution ponctuelle. Une deuxième stratégie consiste à laisser sur le site de prélèvement des échantillonneurs dits passifs. Ces systèmes sont en général constitués d'une membrane sélective au travers de laquelle les composés ciblés viennent s'accumuler dans une phase réceptrice, qui peut être solide ou liquide. Ils peuvent être sélectifs d'une famille de polluants. Les échantillonneurs passifs sont laissés sur une durée définie et permettent donc de mettre en évidence des pollutions ponctuelles qui pourraient être invisibles dans le cas de la première stratégie. Ces dispositifs font actuellement l'objet de nombreuses études [28,29]. Une troisième stratégie, l'échantillonnage biologique, correspond au prélèvement d'organismes vivants, comme par exemple des moules ou des plantes aquatiques. On tient alors compte de l'accumulation des substances toxiques dans ces derniers jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse avec le milieu. Ce type d'échantillonnage est une approche plus globale de la pollution.

En plus de ces trois stratégies, on peut citer les méthodes de screening qui permettent une analyse rapide d'un ensemble de composés, ou les systèmes biologiques d'alerte précoce, qui sont basés sur l'observation des modifications brutales des indicateurs biologiques comme par exemple la prolifération anormale d'une algue.

Une fois les prélèvements d'eau réalisés, les échantillons doivent subir des prétraitements afin de ralentir l'évolution de la composition de ces derniers. Deux types de prétraitement sont principalement utilisés : la centrifugation et la filtration.

Après le transport, les échantillons peuvent être conservés mais là encore un certain nombre de normes doivent être respectées. Par exemple, pour les échantillons contenant des traces métalliques, on peut ajouter une faible quantité d'acide afin de stabiliser l'échantillon.

Notons que pour toutes les étapes du prélèvement et de la conservation des échantillons, la contamination doit être très fortement contrôlée afin de ne pas interférer dans l'analyse et de fausser les résultats.

1.2.3.2. *Techniques d'analyse en laboratoire*

Une fois au laboratoire d'analyse, et après un éventuel stockage, les échantillons sont susceptibles de subir une série de préparations. Les procédures seront alors dépendantes des techniques d'analyse utilisées. Ces préparations, parfois complexes, ajoutent un délai supplémentaire à l'analyse.

Pour qu'une technique d'analyse soit compatible pour l'analyse des eaux, il faut qu'elle présente une limite de détection inférieure à celle fixée par l'avis du 14 avril 2018 [26]. De plus, les techniques doivent correspondre aux normes en vigueur, par exemple les normes ISO (normes internationales).

Les techniques d'analyse en laboratoire doivent être accréditées pour les analyses de l'eau. Il en existe un grand nombre adaptées à la détection d'éléments traces, qui ont été rassemblées pour les plus courantes dans le Tableau 2. Les analyses par voltammétrie à redissolution anodique y ont été ajoutées pour comparaison. A noter toutefois que ces techniques de voltampérométrie reposent pour les plus sensibles sur des techniques de polarographie qui nécessite l'utilisation du mercure et de plus ne sont pas agréées [30].

Tableau 2 : Tableau récapitulatif de quelques méthodes d'analyse de laboratoire les plus utilisées [30]

Technique	Avantages	Inconvénients	Coût de l'appareillage (k€)	Sélectivité	Limites de détection basses
Chromatographie liquide haute performance (HPLC)	Rapidité de l'analyse	Utilisation complexe et coût important en consommable	30 à 70	Multi élémentaire	ng/L
Spectrométrie d'absorption atomique (AAS)	Large gamme d'analytes	Sensible aux chlorures	20 à 40	Mono élémentaire	100 ng/L
Spectrométrie induite par plasma couplée à la spectroscopie d'émission (ICP/AES)	Préparation simple de l'échantillon	Nécessite de refaire un blanc pour chaque élément	60 à 90	Multi élémentaire	µg/L
Spectrométrie induite par plasma couplée à la spectroscopie de masse (ICP/MS)	Large gamme d'analytes	Nécessite un milieu d'analyse très propre	180 à 270	Multi élémentaire	ng/L
Voltampérométrie de redissolution anodique (ASV)	Rapidité de l'analyse	Faible gamme d'analytes	7 à 20	Mono/multi élémentaire	100 ng/L

Les techniques d'analyse présentées Tableau 2 peuvent regroupées par famille en fonction du principe de la mesure : les techniques chromatographiques qui reposent sur des méthodes séparatives et dont la plus utilisée concernant l'analyse des eaux est l'HPLC, les techniques spectroscopiques d'adsorption ou d'émission dans le cas de l'AAS ou IPC/AES ou encore de la spectrométrie de masse en couplage avec l'ICP (ICP/SM). Certaines techniques, comme la spectroscopie d'adsorption atomique ou la spectroscopie d'émission IPC/AES, sont plutôt des analyses élémentaires tandis que d'autres techniques, comme l'HPLC ou la spectrométrie de masse permettent plutôt l'identification d'ions ou de molécules. Les limites de détection obtenues par toutes les techniques retenues dans ce tableau sont adaptées à l'analyse de traces. Il est important de noter les différences de coût entre ces techniques, la moins coûteuse restant la voltampérométrie de redissolution anodique.

1.2.3.3. Analyses sur site

Trois types de dispositifs permettent d'effectuer les analyses directement sur site. Ils sont présentés Figure 2 :

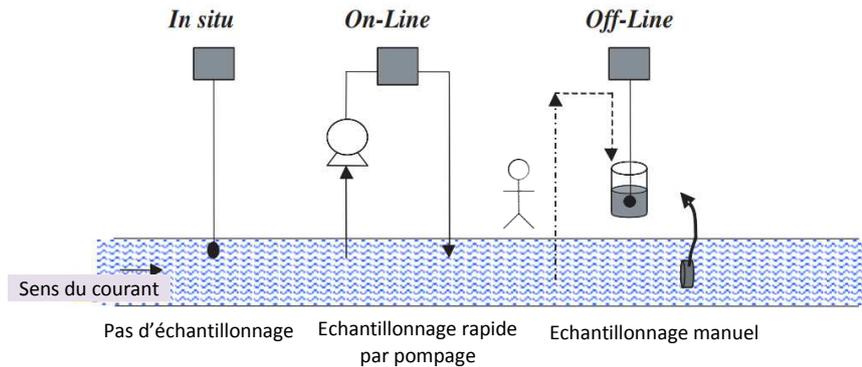


Figure 2 : Schéma du principe de mesure des capteurs et instruments *in situ*, en ligne et sur site (off-line) [31]

On peut distinguer :

- les sondes *in situ* (appelées aussi capteurs): dans ce cas le capteur est directement placé dans le milieu d'analyse
- les analyseurs en ligne : ces dispositifs sont équipés de pompe(s) qui prélève(nt) les échantillons en continu et de façon automatique, directement dans l'eau à analyser, l'analyse étant réalisée en ligne sur site.
- Les capteurs off-line sur site : ils se rapprochent des analyseurs en ligne mais dans leur cas l'échantillonnage est réalisé manuellement. Ces appareillages sont portatifs.

Un rapport récent d'Aquaref propose un panorama des différents appareillages correspondant à ces trois catégories [32]. Les analyseurs off-line sur site utilisent pour la plupart des techniques optiques comme les méthodes de spectroscopie UV-visible ou de fluorescence, mais on retrouve également des technologies reposant sur la colorimétrie et des électrodes sélectives.

Les sondes *in situ* présentent l'avantage de ne nécessiter aucun échantillonnage préalable. Il en existe de nombreuses dans le commerce mais qui sont pour la plupart destinées à l'analyse des paramètres physico-chimiques : pH, température, turbidité, débit.... La DCE impose pour les appareillages destinés à ces paramètres physico-chimiques qu'ils soient certifiés, par exemple par une norme française NF. Très peu de sondes *in situ* sont destinées à l'analyse des micropolluants qui concernent uniquement l'analyse globale des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des hydrocarbures et des métaux. Toutefois aucune d'entre-elles n'est actuellement agréée pour des analyses environnementales. A noter enfin que certaines des sondes *in situ* sont multi paramètres : elles permettent pour la plupart l'analyse simultanée du pH, de la température, de la conductivité et de l'oxygène dissout.

Les analyseurs en ligne mettent en jeu un échantillonnage direct, le plus souvent automatisé, ayant lieu juste avant l'analyse. Il existe des analyseurs en ligne destinés principalement à l'analyse de la matière organique, mais aussi des nutriments. Des sociétés proposent également des analyseurs pour les micropolluants organiques et les métaux. Pour ces derniers des techniques de voltampérométrie sont utilisées, permettant d'atteindre des limites de détections de l'ordre du $\mu\text{g/L}$.

Les techniques exposées ci-dessus sont principalement appliquées à l'analyse en continu des milieux et permettent d'avoir un suivi des pollutions plus efficace que dans le cas d'échantillonnages ponctuels suivis

d'analyse en laboratoire. Les analyseurs permettent d'avoir une vision plus globale des pollutions et d'augmenter la fréquence de mesure comme demandé par la législation européenne.

Le rapport de l'Aquaref fait suite à un premier document paru en 2013. Il met en évidence que sur la période 2013-2017, le nombre de société proposant des solutions d'analyse sur site est passé de 71 à 103 mais que les technologies utilisées ne montraient pas de révolution significative. De plus, ce rapport met également en évidence que les appareillages représentent un coût important, ce qui peut être un frein pour le déploiement d'un réseau de surveillance efficace.

2. Deux micropolluants prioritaires : le plomb et l'antracène

Ce travail de thèse porte sur le développement de méthodes de détection visant à l'analyse de deux micropolluants faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE. Il s'agit d'un cation métallique, le plomb, et d'un hydrocarbure aromatique polycyclique, l'antracène. Cette partie est consacrée à ces deux polluants.

2.1. Le Plomb

2.1.1. Toxicité

Le plomb fait partie des rares métaux dont on ne connaît pas de rôle pour l'organisme, c'est pourquoi il peut être toxique à très faible concentration. Une plombémie trop importante, c'est-à-dire un taux de plomb trop important dans l'organisme, peut être responsable de l'apparition du saturnisme qui est une pathologie connue depuis l'antiquité. Une intoxication au plomb peut entraîner des troubles digestifs ou des atteintes rénales ou hépatiques.

La pénétration du plomb dans le corps peut se faire par ingestion ou inhalation, les organes touchés principalement étant le foie, les reins, la rate, la moelle osseuse et surtout les os [33].

Chez l'adulte, la dose limite létale est de 2 µg/L de sang.

2.1.2. Sources de pollution

Le plomb est utilisé depuis longtemps dans de nombreux domaines [34] comme l'énergie, en tant que l'un des constituants principaux des batteries pour l'automobile, la métallurgie, comme additif dans les produits laminés ou extrudés, ou bien il peut entrer dans la composition de certains alliages, ou bien encore l'armement comme composant pour les munitions. Le plomb est également employé dans la fabrication des gaines de câble, comme additif pour l'essence, ou bien encore dans les peintures et dans les canalisations.

L'utilisation du plomb est de plus en plus fortement réglementée, notamment avec la réglementation REACH. Notons en exemple une révision du texte datant de 2015 interdisant l'utilisation du plomb à un taux supérieur à 0,05 % en masse pour la fabrication d'objet pouvant être mis à la bouche par les enfants [35].

Les sources de pollution des milieux aquatiques par le plomb sont principalement l'industrie métallurgique, les eaux usées domestiques (solubilisation du plomb des canalisations) et l'industrie minière, mais des retombées atmosphériques peuvent également être responsables de l'augmentation des concentrations dans les eaux [34].

2.1.3. Spéciation

Le plomb est présent généralement au degré d'oxydation II sous la forme cationique Pb^{2+} en milieu aqueux [36]. Cependant, sa forme physico-chimique est fortement influencée par le milieu dans lequel il se trouve. Les principaux composés du plomb qui peuvent être retrouvés dans l'environnement sont rassemblés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Composés du plomb et leurs solubilités [36]

Nom du composé	Formule	Solubilité
Acétate de plomb	$Pb(CH_3COO)_2$	$4,43 \cdot 10^5$ mg/L
Carbonate de plomb	$PbCO_3$	1,1 mg/L
Carbonate basique de plomb	$(PbCO_3)_2, Pb(OH)_2$	Insoluble
Oxyde de plomb	PbO	17 mg/L à 20°C 50,4 mg/L à 25°C
Dioxyde de plomb	PbO_2	Insoluble
Tetraoxyde de plomb	Pb_3O_4	Insoluble
Sulfure de plomb	PbS	Insoluble
Sulfate de plomb	$PbSO_4$	42,5 mg/L

Parmi les principaux facteurs influençant la forme sous laquelle se trouve l'espèce, peuvent être cités le pH, l'oxygène dissout, la matière organique... Notons qu'une proportion non négligeable de plomb peut être adsorbée notamment sur la matière en suspension dans l'eau. Le plomb contenu dans la matière en suspension n'est alors pas toujours pris en compte lors de l'analyse des eaux en fonction de la technique utilisée, qui, dans certains cas ne mesure que le plomb dissout.

2.1.4. Normes

Le plomb et ses composés sont considérés comme des substances prioritaires par la DCE. Le Tableau 4 reprend les normes de qualité environnementale (NQE) qui lui sont attribuées, exprimées en moyenne annuelle (MA) ou en concentration maximale admissible (CMA).

Tableau 4 : NQE pour le plomb d'après la DCE 2013/39/UE

Nom de la substance	N° CAS	NQE-MA Eaux de surface intérieures	NQE-MA Autres eaux de surface	NQE-CMA Eaux de surface intérieures	NQE-CMA Autres eaux de surface
Plomb et ses composés	7439-92-1	1,2 µg/L	1,3 µg/L	14 µg/L	14 µg/L

En ce qui concerne les eaux souterraines, la valeur seuil est de 10 µg/L d'après l'arrêté du 17 décembre 2008 [37]. Pour les eaux de rejets dans les eaux superficielles, la valeur limite est fixée à 500 µg/L par l'arrêté ministériel du 30 juin 2005. Pour les eaux de consommation, la teneur en plomb limite est fixée à 10 µg/L.

2.1.5. Méthodes de détection

Il existe plusieurs méthodes d'analyse destinées à déterminer la concentration en plomb dans l'eau. Les plus utilisées sont des techniques de spectrométrie : la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (F-AAS) ou à atomisation électrothermique (GF-AAS), ou encore la spectroscopie d'émission atomique

couplée à une torche à plasma (ICP-AES) et la spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS). Notons que ces méthodes atteignent des limites de détection de l'ordre de 0,1 à 50 µg/L.

Des analyseurs électrochimiques se développent de plus en plus. Les capteurs électrochimiques pour la détection de Pb(II) font l'objet de nombreuses publications [38,39]. Les limites de détection atteintes par ces techniques d'analyse sont de l'ordre du nanogramme à la dizaine de nanogrammes par litre, ce qui en fait des méthodes sensibles pour la détection de Pb(II) [38]. L'avis du 11 février 2017 fixe les limites de détection définissant les conditions d'agrément des laboratoires d'analyse pour le plomb à 0,4 µg/L pour des eaux douces et salines et à 2 µg/L pour les eaux résiduaires [40]. Compte tenu des limites atteintes par les techniques électrochimiques, leur sensibilité est conforme à la législation.

Le Tableau 5 reprend des analyseurs sur site proposés par différentes sociétés pour l'analyse du plomb reposant sur des techniques de voltampérométrie. D'autres appareillages sur site utilisent la colorimétrie.

Tableau 5 : Analyseurs en ligne ou sondes *in situ* proposés dans le commerce utilisant des techniques d'analyse électrochimiques (techniques de voltampérométrie exclusivement) [32]

Fabricant	Référence du produit	Type d'analyseur	Gamme de mesure (pour Pb)
Applikon (distribué par Metrohm)	ADI2045 VA Process Analyzer	Analyseur en ligne	Du mg/L au µg/L voir ng/L
Applitek	AppliTrace	Analyseur en ligne	Non communiqué
Cogent Environment	OVA 5000 / OVA 7000	Analyseur en ligne	µg/L
Cogent Environment	PDV 6000	Appareil off-line / sonde <i>in situ</i>	µg/L
Idronaut	VIP (Voltammetric In-situ Profiling) System	Sonde <i>in-situ</i>	µg/L
Sens Aqua	Automatic Trace Metal System (ATMS)	Analyseur en ligne	Non communiqué

Il faut préciser qu'il existe également un appareillage off-line (portatif) et une sonde *in situ* permettant la détection du plomb: respectivement le PDV 6000 de Cogent Environment et le système VIP d'Idronaut. Le premier se présente sous la forme d'une valise qui n'est pas destinée à rester sur le site d'analyse pour une longue période, et qui permet d'atteindre des limites de détection pour le plomb de 0,5 µg/L. Le coût de chaque mesure est affiché par le fournisseur, Mesureo, à 0,5€ chacune. Le second est un système certes autonome mais de fort encombrement, ce qui peut être un inconvénient dans le cas d'analyse sur des cours d'eau de faible profondeur. Le système VIP permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du µg/L mais a un coût à l'achat important, autour de 34 000€, et un coût à l'entretien tout aussi important d'environ 4 500€ par année d'utilisation en continue.

2.2. L'antracène

L'antracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) composé de 3 noyaux benzéniques condensés, et de formule chimique C₁₄H₁₀ dont la structure est indiquée ci-dessous.

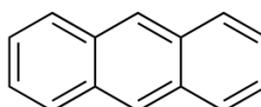


Figure 3 : Structure de l'antracène

2.2.1. Toxicité

La toxicité de l'antracène a très peu été étudiée. Les fiches de sécurité des fournisseurs restent d'ailleurs incomplètes. Aucune valeur seuil de toxicité n'est déterminée pour ce composé et il n'est pas classé comme cancérigène.

En ce qui concerne les expositions chroniques, l'antracène favorise la photosensibilité, notamment lorsqu'il est utilisé dans le traitement contre le psoriasis [41]. Dans une publication, Igwe et Ukaogo [42] rapportent que l'antracène est un composé sensibilisant cutané, qui peut provoquer une irritation des yeux, des nausées, des vomissements, une diarrhée et une confusion.

2.2.2. Sources de pollution

L'antracène est produit par distillation du goudron de houille qui est un sous-produit de la production du coke. Il est principalement utilisé comme réactif dans la fabrication de composés chimiques comme des colorants ou des résines. Les principales sources de pollution par l'antracène sont l'automobile et les industries du charbon et du pétrole. L'antracène est en effet produit lors de la combustion incomplète des hydrocarbures.

2.2.3. Normes

L'antracène est défini par la DCE comme une substance dangereuse prioritaire. On donne ci-dessous les normes de qualité environnementales NQE qui lui sont attribuées.

Tableau 6 : NQE pour l'antracène d'après la DCE 2013/39/UE

Nom de la substance	N° CAS	NQE-MA Eaux de surface intérieures	NQE-MA Autres eaux de surface	NQE-CMA Eaux de surface intérieures	NQE-CMA Autres eaux de surface
Anthracène	120-12-7	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L

Les valeurs seuils appliquées à l'antracène sont faibles. Cependant, il est à noter que l'antracène présent dans l'eau s'adsorbe très rapidement sur les matières en suspension et que sa solubilité est très faible, 40 µg/L à 25°C. En conséquence, la quantité dissoute analysée peut être en réalité inférieure à la quantité d'antracène présente dans le milieu.

2.2.4. Méthode de détection

L'analyse de l'antracène, et plus généralement des HAP, se fait principalement par des techniques chromatographiques comme :

- La chromatographie en phase liquide couplée à une détection par spectrophotométrie ultra-violet ou/et par fluorimétrie (HPLC/UV et/ou fluorimétrie)
- La chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID)
- La chromatographie sur couche mince haute performance couplée à une détection par fluorimétrie (CCMHP/fluorimétrie).

Il n'existe pas, à notre connaissance d'analyseur sur site spécifique pour l'antracène. En effet, les analyseurs disponibles dans le commerce sont destinés plutôt à l'analyse de la famille des HAP plutôt qu'à des molécules ciblées. Les principes de mesures utilisés sont essentiellement la fluorescence et l'adsorption UV, les gammes de concentration mesurable via ces techniques allant de 0 à $10 \cdot 10^{-3}$ µg/L.

3. Les capteurs électrochimiques

La législation européenne, au travers de la DCE, impose un certain nombre de contraintes pour la surveillance des eaux. Parmi celles-ci, elle impose que les substances prioritaires soient contrôlées tous les mois. De plus, l'avis du 11 février 2017 impose des limites de concentrations souvent inférieures au ppb ($\mu\text{g/L}$). Les moyens de surveillance actuellement disponibles montrent des sensibilités adaptées à la surveillance des eaux, cependant elles nécessitent le plus souvent une étape d'échantillonnage qui ralentit le processus de surveillance. De plus, ces méthodes sont trop coûteuses : en consommable notamment les solvants et les réactifs, à l'entretien, en moyens humains car elles nécessitent des techniciens qualifiés en analyse et des préleveurs et bien sûr en investissement dû au coût des appareillages d'analyse.

Afin de répondre aux exigences de la réglementation, le développement des analyseurs en ligne et des capteurs devient urgent pour suivre les pollutions directement dans les milieux concernés, et augmenter le nombre de points de mesure et leur fréquence. Depuis ces dernières années, de nombreux types de capteurs font l'objet d'études, notamment des capteurs optiques (UV-visible), des capteurs de mesure gravimétriques (microbalance à quartz) ou bien des capteurs électrochimiques. Dans ce travail de thèse, ce sont ces derniers que nous avons choisis d'étudier.

3.1. Principe

Les capteurs électrochimiques sont basés sur la variation de paramètres électriques stimulés ou spontanés dûs à la présence de l'analyte [43]. Le principe de ces systèmes d'analyse peut être schématisé sur la Figure 4.

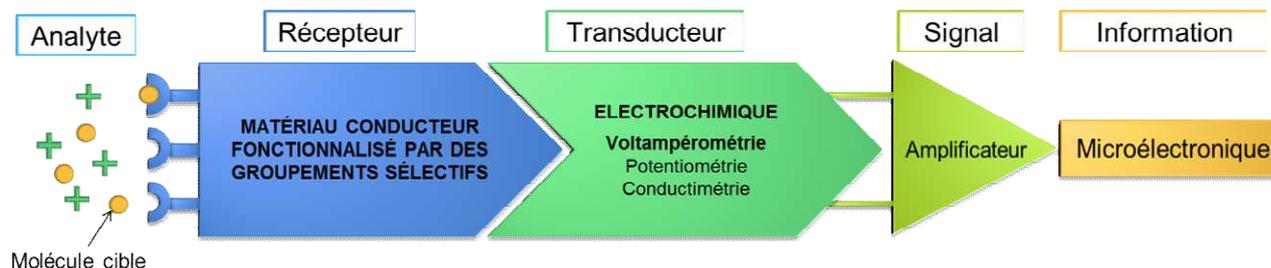


Figure 4 : Schéma de principe d'un capteur électrochimique

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

3.1.1. Le transducteur

Le transducteur a pour rôle de traduire un signal physique en un signal électrique [44]. Il existe plusieurs modes de transduction pour les capteurs électrochimiques reposant sur des principes différents. Les méthodes potentiométriques sont basées sur la loi de Nernst reliant le potentiel de l'électrode et la concentration du polluant appartenant à un couple d'oxydoréduction. Ces méthodes sont basées sur la mesure d'une différence de potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence. Les capteurs conductimétriques consistent à étudier la variation de la conductivité de la solution générée par la présence des ions en solution. Ils donnent donc une réponse globale caractérisant la concentration totale en ions de la solution. Les capteurs voltampérométriques sont principalement basés sur la réponse en courant à l'application d'un potentiel entre une électrode de travail et une contre-électrode. Le potentiel imposé

provoque une oxydation ou une réduction de l'espèce électroactive analysée qui génère un courant significatif de la quantité de l'espèce analysée. Les capteurs voltampérométriques sont toutefois limités à la détection des polluants électroactifs en milieu aqueux mais permettent d'atteindre des sensibilités d'analyse élevées. Ils sont de plus sélectifs puisque le potentiel redox auquel s'oxyde ou se réduit l'analyte lui est caractéristique.

Les performances analytiques de ces capteurs sont intrinsèquement liées au récepteur, à la nature des matériaux d'électrodes, à leur géométrie [45], mais aussi au choix de la méthode électro-analytique et notamment de la technique électrochimique associée (vitesse de balayage, technique pulsée,...).

3.1.2. Le récepteur

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

Le matériau de l'électrode a une importance capitale puisque celui-ci influencera en grande partie les propriétés du capteur. Une conductivité élevée, un large domaine d'électro-activité, une cinétique de transfert de charge rapide (qui dépend certes de la réaction considérée donc du micropolluant cible mais aussi de la nature de l'électrode) sont les caractéristiques requises par le matériau d'électrode constituant le capteur. Il est aussi nécessaire de prendre en compte la robustesse du matériau vis-à-vis des contraintes qui lui seront imposées pendant son utilisation. Il doit de plus posséder une bonne inertie chimique et une résistance mécanique suffisante qui lui permettra de conserver son intégrité pendant un séjour prolongé dans le milieu d'analyse. La couche fonctionnelle, quant à elle, a pour but de pré-concentrer le polluant cible à la surface de l'électrode. Si elle est sélective, elle pourra aussi limiter les interférences avec d'autres espèces chimiques présentes dans le milieu. Elle permet donc d'améliorer les performances analytiques des électrodes en augmentant à la fois leur sensibilité et leur sélectivité. Il faut noter que les couches fonctionnelles doivent aussi être robustes et inertes vis-à-vis des milieux d'analyse.

Le choix du matériau d'électrode est donc primordial, les plus couramment utilisés dans la littérature sont l'or, le platine et le carbone.

3.1.3. Les autres constituants du capteur

Parmi les autres composants du capteur présentés dans le schéma de la Figure 4, figurent le traitement du signal et l'information.

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

3.1.4. Applications des capteurs électrochimiques

Les capteurs trouvent des débouchés dans de nombreux domaines comme l'environnement, l'agroalimentaire, l'automobile ou la médecine. On peut citer en exemple, le contrôle par des capteurs électrochimiques du taux d'oxygène dans les moteurs automobiles au moment de la combustion du carburant qui permet de s'assurer de leur bon fonctionnement. Un autre exemple dans le domaine de la santé concerne le contrôle de la glycémie des patients atteints de diabète [43] par des capteurs électrochimiques détectant le glucose.

Dans les capteurs environnementaux développés dans cette thèse, le mode de transduction est voltampérométrique, et l'électrode de travail sera fonctionnalisée par une couche sensible aux micropolluants visés. La couche sensible devra d'une part permettre une pré-concentration du polluant à la surface de l'électrode et améliorer la sélectivité des capteurs.

3.2. Techniques électrochimiques

Le choix du mode de transduction des capteurs développés dans cette thèse s'est porté sur la voltampérométrie pour sa sensibilité et sa sélectivité intrinsèque. Il existe un certain nombre de techniques de voltampérométrie, qui se différencient par la forme du signal imposé. Nous reprendrons plus particulièrement dans ce paragraphe les techniques qui sont appliquées à la détection d'éléments traces, nécessitant des limites de détection inférieures au $\mu\text{g/L}$ comme l'impose la législation. Pour indication, $1 \mu\text{g/L}$ correspond à $5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ pour le plomb et à $6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ pour l'anthracène, qui sont les deux micropolluants que nous considérons ici.

La majorité des mesures de voltampérométrie sont basées sur le tracé de courbes intensité-potentiel. Par convention, on notera l'intensité I exprimée en Ampère et le potentiel E exprimé en Volt. Les courbes intensité-potentiel présentent des pics d'intensité qui sont la signature des réactions de réduction ou d'oxydation, qui se produisent à l'électrode suite à l'imposition d'un balayage en potentiel [46]. Il existe également des méthodes de voltampérométrie pour lesquelles un courant constant est appliqué et le potentiel est enregistré, ou bien un potentiel constant est appliqué et l'intensité est enregistrée. On parlera alors de chronopotentiométrie ou de chronoampérométrie [47]. Dans ce travail de thèse nous nous concentrerons surtout sur les méthodes $I=f(E)$ car celles-ci permettent de mesurer des gammes de concentration plus faibles que la chronopotentiométrie ou la chronoampérométrie.

Le Tableau 7 reprend les principales techniques utilisées dans le cadre de la détection d'éléments traces.

Tableau 7 : Principales techniques de voltampérométrie (d'après [47])

Technique	Fonction du potentiel imposée	Fonction $I=f(E)$ enregistrée	Gamme de concentration détectée
LSV ³ ou VC ⁴ (en pointillé)			$10^{-2} - 10^{-6}$ M
DPV ⁵			$10^{-4} - 10^{-7}$ M
SWV ⁶			$10^{-4} - 10^{-8}$ M
LS-ASV ⁷ (en trait plein) ou SW-ASV (en pointillé)			$10^{-6} - 10^{-11}$ M
LS-AdSV ⁸ (en trait plein) ou SW-AdSV (en pointillé)			$10^{-6} - 10^{-12}$ M

Les techniques électrochimiques présentées dans le tableau se distinguent par la forme des potentiels imposés. Les deux premières techniques, voltampérométrie cyclique (CV pour Cyclic Voltammetry) et de voltampérométrie linéaire (LSV pour Linear Sweep Voltammetry) sont caractérisées par un balayage linéaire en potentiel, avec dans le cas de la CV un aller puis un retour tandis que les autres techniques, appelées techniques pulsées, sont plutôt caractérisées par un potentiel imposé sous forme d'impulsions. Pour toutes ces techniques le signal obtenu présente la variation de l'intensité en fonction du potentiel imposé.

³ Linear Sweep Voltammetry

⁴ Cyclic voltammetry

⁵ Differential Pulsed Voltammetry

⁶ Square Wave Voltammetry

⁷ Anodic Stripping Voltammetry

⁸ Adsorptive Stripping Voltammetry

Les gammes de concentration détectées sont dépendantes de la technique employée. Les techniques linéaires permettent de mesurer des concentrations dans une gamme allant de 10^{-2} à 10^{-6} M, cependant cette gamme est trop haute pour que ces techniques soient utilisées pour la détection de traces. Les techniques pulsées permettent quant à elles d'atteindre des concentrations jusqu'à 10^{-12} M, ce qui est adapté pour la détection de traces. Les limites les plus basses de détection sont surtout rencontrées pour la voltammétrie de redissolution anodique, qui s'est plus particulièrement développée avec l'utilisation des électrodes à mercure et la polarographie [48]. Cette technique, très utilisée pour la détection de cations métalliques, se compose d'une première phase pendant laquelle un potentiel de réduction est appliqué, puis une seconde phase de réoxydation qui permet alors de mettre en évidence le pic de détection caractéristique du cation ciblé. La réoxydation peut être réalisée par un balayage de potentiel linéaire mais l'utilisation de la voltammétrie à vague carrée (SWV) permet de s'affranchir du courant capacitif et d'exalter ainsi le courant faradique améliorant le signal de détection.

3.3. Matériaux d'électrodes

Un bon matériau d'électrode doit présenter avant tout une conductivité électronique élevée. De plus, en électroanalyse, les électrodes doivent présenter: un large domaine d'électroactivité pour garantir une large fenêtre de potentiel dans laquelle travailler et qui permettra l'analyse d'un plus grand nombre de polluants ; un courant capacitif faible afin d'obtenir un rapport signal/bruit maximal ; une cinétique de transfert de charge rapide afin d'assurer de bonnes propriétés électrocatalytiques. Sachant que la cinétique de transfert de charge caractérise la vitesse du transfert électronique au sein de la double couche électrochimique à l'interface électrolyte/électrode. Si cette cinétique est trop lente, alors les courants faradiques seront faibles et les pics plus larges, ce qui limite à la fois la sensibilité et la sélectivité de la méthode de mesure.

Dans le cas des capteurs électrochimiques pour l'analyse des eaux, les électrodes doivent répondre à d'autres exigences comme une bonne robustesse, une résistance chimique et mécanique et un faible coût. Ces propriétés seront prises en compte pour le choix du matériau d'électrode pour la conception du capteur développé dans le cadre de cette thèse.

Le Tableau 8 reprend différents matériaux d'électrode qui ont été choisis car ils sont considérés comme étant inoxydables et possèdent donc une grande inertie chimique. Nous y avons également inclus les électrodes de mercure en raison de leur intérêt historique pour l'électroanalyse.

Tableau 8 : Différents types de matériaux d'électrodes

Nature de l'électrode		Avantages	Inconvénients	Domaine d'électroactivité en milieu aqueux (V/ECS)	Exemple de LOD pour la détection du plomb
Goutte et film de mercure		Grande reproductibilité et grande sensibilité	Domaine d'électroactivité limité dans le domaine anodique, toxique pour l'environnement, non adapté à une application <i>in situ</i>	[-1,25 ; +0,25] en milieu H ₂ SO ₄ 1M [49]	1,7.10 ⁻³ µg/L [50]
Or		Inertie chimique	Domaine d'électroactivité limité dans le domaine cathodique, coût	[-0,8 ; +1,05] [51]	2 µg/L Electrodes d'or sérigraphiées [52]
Platine		Inertie chimique	Domaine d'électroactivité limité dans le domaine cathodique, coût	[-0,25 ; +1,25] en milieu H ₂ SO ₄ 1M [49]	103 µg/L Electrode de Pt modifiée par hydroxyapatite [53]
Bismuth		Large domaine d'électroactivité dans le domaine cathodique / Non sensible à l'oxygène dissout	Domaine d'électroactivité limité dans le domaine anodique / Toxicité des sels de Bi	[-1,25 ; -0,25] [54]	10 ⁻³ µg/L Nanoparticules de Bi déposées sur électrodes sérigraphiées [55]
Electrodes carbonées	Diamant dopée au bore	Large domaine d'électroactivité	Cinétique de transfert de charge variable suivant le dopage	[-1,25 ; +1,15] (dopage modéré) [-1,25 ; +1,7] (dopage élevé) en milieu HClO ₄ 0,1M [56]	2,2 µg/L [57]
	Graphite (CPE ⁹)	Faible courant résiduel / faible coût	Transfert de charge affecté par la présence du liant	[-1,2 ; +1,4] en milieu H ₂ SO ₄ 0,1M [58]	5,2 µg/L Graphite fonctionnalisé par des cyclames [59]
	HOPG ¹⁰	Surface facilement régénérable	Sensible aux impuretés, coût	[-1 ; +2] Milieu HNO ₃ 0,1M [60]	0,2 µg/L HOPG non modifié [61]
	Carbone vitreux	Bonne résistance mécanique	Cinétique de transfert de charge très dépendante de l'état de surface, coût	[-1,05 ; +1,45] en milieu HClO ₄ 0,1M [56]	3.10 ⁻³ µg/L GCE modifiée par la phénantroline [62]

⁹ CPE : Carbon Paste Electrodes (électrodes à pâte de carbone)

¹⁰ HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite : Graphite pyrolytique hautement orienté

Les électrodes à goutte de mercure (DME, Drop Mercury Electrode) ont été étudiées à partir des années 1920 avec les travaux d'Heyrovsky, principalement pour des débouchés en électroanalyse [63]. L'ensemble des méthodes électrochimiques incluant ce type d'électrode constitue la polarographie [48]. Les électrodes à goutte de mercure consistent en un capillaire au bout duquel peut soit croître une goutte de mercure (système dynamique), soit pendre une goutte (système statique). Ces dispositifs, bien que peu robustes, présentent une très grande reproductibilité et une grande sensibilité, avec des limites de détection pouvant aller jusqu'à 10^{-12} M [50]. Cependant leur domaine d'électroactivité, restreint du côté anodique par l'oxydation du mercure, ne permet pas de détection dans le domaine des potentiels positifs, ce qui limite les espèces pouvant être analysées, et exclut notamment un grand nombre de composés organiques. De plus, la très grande toxicité du mercure pose un réel problème pour les applications capteurs dans le domaine de l'environnement. Afin de diminuer l'impact environnemental, des électrodes à film de mercure ont été étudiées. Dans ce cas, un film mince de mercure est déposé sur un substrat, permettant ainsi non seulement de recourir à une quantité bien moindre de mercure, mais également d'améliorer la robustesse des électrodes [64]. Les électrodes à film de mercure présentent cependant une sensibilité plus faible que les électrodes à goutte de mercure et restent toxiques.

Les électrodes métalliques basées sur des métaux nobles, comme l'or ou le platine, ont également été étudiées pour le domaine de l'électroanalyse. Ce type d'électrodes, bien qu'elles ne permettent pas d'atteindre les limites de détection de l'électrode à goutte de mercure, présentent des domaines d'électroactivité permettant des détections dans le domaine anodique. Cependant le domaine d'électroactivité reste restreint du côté cathodique, ce qui limite la possibilité de détecter certains cations métalliques. Ces électrodes sont coûteuses, ce qui est un frein pour un développement industriel. C'est une des raisons du développement d'électrodes modifiées par des nanoparticules métalliques qui permettent d'une part de minimiser le coût du matériau noble mais aussi d'autre part d'augmenter la sensibilité par rapport à leurs homologues massives par un effet électrocatalytique exalté dû à la taille nanométrique des particules [9,65].

Depuis les années 2000, des électrodes à film de bismuth se sont développées pour l'électroanalyse, et plus particulièrement l'analyse de métaux [54]. Les électrodes de bismuth présentent en effet un large domaine d'électroactivité cathodique, ce qui est favorable pour la détection des cations métalliques. Cependant le domaine d'électroactivité est très limité du côté anodique, excluant la détection de nombreux composés. Les électrodes de bismuth permettent d'atteindre des limites de détection très proches de celles atteintes pour des détections sur électrodes de mercure, qui jusque-là présentaient les meilleures performances analytiques pour la détection des cations métalliques [66]. Il est à noter que l'élaboration des électrodes de bismuth nécessite d'utiliser des sels de bismuth, toxiques, incompatible avec des applications environnementales.

Les électrodes carbonées rassemblent une famille de matériaux constitués par les différentes formes allotropiques du carbone et rencontrées en électroanalyse. Compte-tenu du polymorphisme du carbone, on trouve des électrodes en graphite, en graphite pyrolytique hautement orienté HOPG, en diamant dopé au bore, en carbone vitreux, en nanotubes de carbone, en graphène...

Les électrodes de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) présentent une première catégorie de matériaux carbonés. Le HOPG est constitué de feuillets de carbones hybridés sp^2 empilés, très organisés, ce qui lui confère une grande conductivité électronique. Les électrodes d'HOPG sont très sensibles aux impuretés et ont un coût élevé.

Les électrodes de diamant dopées au bore sont une seconde catégorie d'électrodes carbonées. Dans cette forme allotropique du carbone, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 , ce qui fait que le diamant est

un matériau isolant lorsqu'il est pur. Cependant, lorsqu'il est dopé avec des éléments comme le bore, le diamant devient conducteur. Les électrodes de diamant dopées au bore présentent une large fenêtre de potentiel. Cependant leur cinétique de transfert de charge est très dépendante du taux de dopage du matériau et reste souvent assez lente.

Le carbone vitreux, forme allotropique non graphitisée du carbone, est une troisième catégorie d'électrodes carbonées. Les électrodes de carbone vitreux (GCE pour Glassy Carbon Electrode) sont utilisées généralement sous forme massive. Ce type de matériau présente une très grande tenue mécanique. La cinétique de transfert de charge des GCE est souvent moins rapide que dans le cas des électrodes métalliques citées précédemment d'autant plus qu'elle est souvent ralentie par un mauvais état de surface en termes de rugosité et de groupements de surface.... C'est pourquoi il est bien souvent nécessaire de travailler avec des électrodes carbonées modifiées pour atteindre des sensibilités suffisamment élevées pour détecter des traces.

Les électrodes carbonées présentent toutes des domaines d'électroactivité larges, allant approximativement de -1 à +1 V/ECS en moyenne, en milieu aqueux. Elles permettent donc la détection d'un grand nombre d'espèces que ce soit dans le domaine cathodique ou anodique.

Les exemples présentés jusqu'à présent concernent des électrodes n'employant qu'un seul type de matériau. Il existe cependant des électrodes composites parmi lesquelles figurent les électrodes à pâte de carbone (CPE) qui consistent en l'utilisation d'un mélange de particules de carbone (noir de carbone, graphite, nanotubes de carbone...) dispersées dans un liant, par exemple l'huile de Nujol [67]. Au début de leur développement, les CPE ont surtout été mises en œuvre à partir du graphite. Les CPE bénéficient d'une mise en œuvre simple et sont peu coûteuses, mais leur reproductibilité est fortement dépendante de l'homogénéité de la pâte. La cinétique de transfert de charge de ce type de matériau d'électrode peut être fortement ralentie à cause de la présence du liant, en comparaison aux électrodes massives. Les applications en électroanalyse des électrodes à pâte de carbone concernent notamment la détection de cations métalliques [68,69]. Les limites de détection atteintes sont de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g/L}$. Notons que d'autres matériaux peuvent être intégrés aux pâtes, comme par exemple des argiles. On peut citer comme exemple les travaux de Tonlé *et al.* en 2011 qui utilisent des CPE modifiées par des argiles fonctionnalisées pour la détection du plomb [70] permettant d'atteindre une limite de détection de $12,4 \mu\text{g/L}$.

Les électrodes imprimées constituent une autre famille d'électrodes composites. Le projet dans lequel s'inscrit ce travail de thèse prévoit le développement d'électrodes imprimées par sérigraphie. Nous avons donc choisi de consacrer une partie aux électrodes imprimées dans ce chapitre bibliographique. De plus, compte tenu des propriétés du carbone en termes d'électroactivité, de coût, de sensibilité et d'inertie chimique, nous nous intéresserons plus particulièrement aux électrodes imprimées à partir d'encres carbonées.

4. Les électrodes imprimées

Ces dernières années, les électrodes imprimées pour des dispositifs capteurs ont connu un important développement [71], car elles permettent de minimiser les coûts et sont compatibles avec une production industrielle.

4.1.4.1 Mise en œuvre des électrodes par impression.

Différentes technologies permettent l'impression d'électrodes, qui sont reprise pour les plus courantes dans le Tableau 9, utilisés aussi bien pour des applications capteur que dans le domaine de l'énergie.

Tableau 9 : Récapitulatif des procédés d'impression [72]

Procédé	Offset et Roll-to-roll	Sérigraphie	Jet d'encre
Supports	Tous supports	Tous supports	Tous supports
Epaisseur du film d'encre	1 à 2 μm	20 à 100 μm	0,1 à 0,5 μm
Encres	Grasses	Grasses	Liquides
	A base de solvants pétroliers, végétaux	A base de solvants	Solvant et/ou eau
Viscosité (mPa.s)	5 000 à 50 000	100 à 100 000	10
Avantages	Procédé économique Bonne résolution Préparation rapide	Epaisseur déposée importante Variétés de supports	Très grande adaptabilité du procédé
Inconvénients	Utilisation d'un 2 nd liquide (solution de mouillage) Impression sur supports fins délicats	Procédé plus lent	Qualité variable Relativement lent

Les propriétés et la formulation des encres sont adaptées en fonction du procédé d'impression qui sera choisi. En effet, le Tableau 9 met en évidence que les viscosités ou la nature des solvants, différant selon les procédés. De plus l'épaisseur du dépôt après impression sera différente, allant de quelques micromètres pour le procédé offset à la centaine de micromètres pour la sérigraphie. Par le procédé jet d'encre, le dépôt présente une épaisseur inférieure au micromètre.

Les procédés offset et roll-to-roll, bien qu'utilisés pour l'impression en microélectronique ou pour l'impression d'électrodes pour des applications relevant du domaine de l'énergie, ne sont pas étudiés pour l'impression d'électrodes destinées aux applications capteurs [73,74]. C'est pourquoi nous ne les aborderons pas ici.

4.1.1. Procédé jet d'encre

Le procédé de jet d'encre, ou inkjet, est la technologie présente dans les imprimantes courantes. Il consiste en un dépôt de fines gouttes d'encre, de diamètre d'une dizaine à une centaine de μm [75], à une position bien définie sur un substrat. Les encres pour l'impression jet d'encre possèdent une viscosité très faible en comparaison des encres utilisées pour les autres procédés, typiquement inférieures à 20 mPa.s [72,75] proche de la viscosité de l'eau.

La qualité d'impression est très fortement dépendante de l'encre et de l'imprimante utilisée. Une optimisation d'un grand nombre de paramètres est à prendre en compte pour obtenir une impression satisfaisante. On citera en exemple la viscosité bien spécifique que doit posséder l'encre ainsi que la tension de surface de celle-ci [76,77]. Malgré ces inconvénients, le procédé jet d'encre est de plus en plus étudié, notamment ces dernières années, compte tenu de sa très grande adaptabilité [78–80]. Un avantage de ce procédé d'impression est qu'il ne nécessite pas de préparer un pochoir, comme pour la sérigraphie.

L'impression jet d'encre trouve des débouchés dans le domaine de l'énergie pour l'impression de transistor [81], d'anode pour batterie Li-ion [82] ou bien encore de cellules photovoltaïques [83]. En ce qui concerne les capteurs, on retrouve de nombreuses applications de l'impression jet d'encre pour des capteurs électrochimiques [76]. On citera deux études très récentes. La première concerne la détection du peroxyde d'hydrogène sur des électrodes imprimées avec une encre d'argent [84]. La limite de détection obtenue est

de 5 μM . La seconde étude porte sur la détection du glucose [85]. La solution proposée est l'impression des trois électrodes par jet d'encre : l'électrode de travail et la contre-électrode sont imprimées avec une encre d'or et la référence est imprimée avec une encre contenant des nanoparticules d'argent. La couche isolante est également imprimée par jet d'encre. La limite de détection atteinte est de 2,99 μM .

4.1.2. Procédé de sérigraphie

La sérigraphie est un procédé d'impression qui passe par l'utilisation d'un pochoir [86–89]. Les différentes étapes de fabrication du pochoir sont décrites Figure 5 ainsi que l'étape d'impression elle-même.

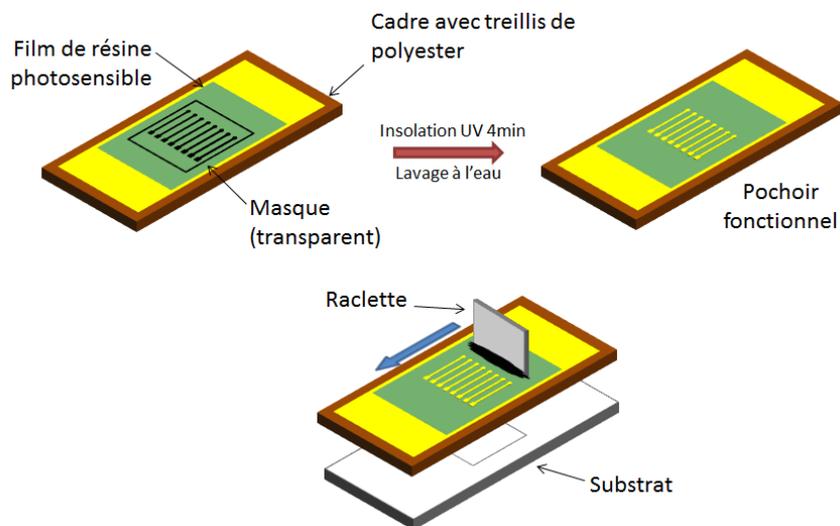


Figure 5 : Schéma de principe de la sérigraphie

En premier lieu, un film de résine photosensible est appliqué sur un treillis de fils de polyester tendu sur un cadre. Ensuite, le film photosensible est insolé à travers un masque sur lequel sont imprimés les motifs qui sont à imprimer. Enfin, un lavage à l'eau permet de dissoudre la partie hydrosoluble non insolée et de révéler le motif imprimé.

La Figure 6A présente un exemple de pochoir obtenu comme décrit ci-dessus et qui peut être utilisé pour l'impression. Pour cela, l'encre est forcée au travers du pochoir qui a préalablement été appliqué contre le substrat. Le motif souhaité est alors obtenu, avec une définition influencée par les paramètres du treillis (nombre de fils, diamètre des fils...) [88]. La Figure 6B présente un exemple d'électrodes obtenues par sérigraphie. Une étape de cuisson peut être nécessaire en fonction de l'encre utilisée, afin de réticuler le polymère pouvant être présent dans l'encre, ou/et pour assurer la bonne évaporation du solvant. Les encres pour la sérigraphie présentent une très large gamme de viscosité, allant de 100 à 100 000 mPa.s [72].



Figure 6 : Pochoir de sérigraphie (A); Plaque de 8 électrodes sérigraphiées (B)

Le procédé de sérigraphie est simple et permet l'impression d'un grand nombre de motifs en un minimum de temps. Le substrat utilisé pour la sérigraphie peut être de nature très variée (plaque de PS, PVC,

résine époxy, verre, céramique...), aussi bien rigide que flexible. La sérigraphie garantit une grande reproductibilité, indispensable pour des applications en électroanalyse.

Le procédé de sérigraphie est aujourd'hui un procédé d'impression de choix pour l'impression d'électrodes utilisées dans les capteurs électrochimiques. Plusieurs revues récentes sont parues sur ce sujet [87,88]. L'exemple du développement d'électrodes sérigraphiées pour la détection de la dopamine, de l'épinéphrine et du paracétamol illustre bien le potentiel de ces électrodes pour des applications électroanalytiques [90]. Dans cette étude les électrodes, imprimées à partir d'une encre commerciale carbonée, sont modifiées par un dépôt de noir de carbone et de graphène oxydé par électrochimie, et conduisent à des limites de détection de 0,41 μM , 1,8 μM et 1,5 μM respectivement pour la dopamine, l'épinéphrine et le paracétamol. Un autre exemple concerne la détection des cations métalliques Pb(II), Cu(II) et Hg(II) [91]. Dans ces travaux, les électrodes sérigraphiées à partir d'une encre commerciale sont modifiées par des fonctions calixarènes. Les limites de détection atteintes sont de 0,8 μM pour le plomb, 0,63 μM pour le cuivre et 0,24 μM pour le mercure. Les études antérieures menées au LAMBE ou à l'ICMN sur des électrodes sérigraphiées à partir d'une encre commerciale et fonctionnalisées par des groupements carboxy ou benzamide oxime ont montré leur potentiel pour la détection de nombreux cations métalliques comme Pb(II), Cu(II), U(VI), Ni(II) ou encore Hg(II) [2,4,6,8].

Depuis ces dernières années, des électrodes sérigraphiées sont disponibles dans le commerce. Ces solutions commerciales proposent différents types de matériaux d'électrodes, comme l'or ou des matériaux carbonés (nanotubes de carbone, carbones nanoporeux, fibres de carbone, graphite, graphène....) et sont en général proposés en systèmes à trois électrodes sur lesquels sont imprimées à la fois l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence. Les électrodes de la société DropSens sont parmi les plus étudiées, notamment pour l'électroanalyse [92–94]. Wan *et al.* proposent de modifier des SPE d'or DropSens avec des nanoparticules d'or dans l'objectif de détecter des cations métalliques Pb(II) et Cu(II). Ils obtiennent alors des limites de détection de 2,2 $\mu\text{g/L}$ et 1,6 $\mu\text{g/L}$ respectivement pour le plomb et le cuivre [92]. Dans leurs travaux, Maria-Hormigos *et al.* proposent de modifier des SPE de carbone DropSens avec un composite bismuth/polystyrène/nanopoudre de carbone pour la détection de Pb(II) et Cu(II). Les limites de détection les plus basses obtenues sont de 0,029 $\mu\text{g/L}$ pour Pb(II) et 0,012 $\mu\text{g/L}$ pour Cu(II) [93]. On peut terminer en citant les travaux de Sosa *et al.* qui étudient la modification de SPE de carbone DropSens par un film d'antimoine pour la détection de cations Cd(II), Pb(II) et Cu(II). Les limites de détection qu'ils obtiennent sont de 3,4, 4,8 et 0,28 $\mu\text{g/L}$ respectivement pour la détection du cadmium, du plomb et du cuivre. A noter que les électrodes carbonées proposées par DropSens ont un prix allant de 3 à 5€ par pièce. D'autres sociétés proposent des électrodes sérigraphiées commerciales Plamsens ou encore EcoBioServices. Il faut toutefois préciser que ces électrodes manquent totalement de robustesse et conduisent à des reproductibilités très faibles. Leur utilisation en tant que capteurs *in situ* est donc actuellement inenvisageable [7].

En ce qui concerne les encres de sérigraphie, il est possible de se fournir dans le commerce et ainsi de réaliser la sérigraphie en laboratoire. Dans ce cas, la forme de l'électrode imprimée peut être adaptée suivant les besoins de l'étude (taille, forme...) [88]. Les encres disponibles sont à base de métaux, comme l'or ou l'argent, ou de carbone, avec un prix d'environ 300€/kg. Il faut signaler toutefois que les fournisseurs donnent très peu d'information sur la formule de leurs encres commerciales ce qui est un problème pour connaître parfaitement le matériau d'électrode.

La formulation d'encres conductrices [95,96] avec pour objectif l'impression d'électrodes destinées à la détection électrochimique fait l'objet d'un nombre restreint de publications dans la littérature. L'avantage de ces travaux est lié à la connaissance parfaite de la formule et notamment du(des) matière(s) première(s) actives en électrochimie : carbone, particules d'or, d'argent.... Dans ce travail de thèse, notre recherche s'est

orientée sur la formulation des encres conductrices carbonées avec pour objectif l'étude de l'influence de la formulation de l'encre sur les propriétés du matériau imprimé utilisé comme électrode.

4.2. Les encres conductrices

Ce paragraphe sera consacré à la présentation des encres conductrices et à la description des matières premières qui les composent et des propriétés qui leur sont attribuées.

4.2.1. Généralités sur la formulation des encres conductrices

La formulation peut être définie comme l'ensemble des connaissances et des procédés mis en œuvre afin d'élaborer des mélanges [97]. Cela regroupe le choix des matières premières, l'optimisation des proportions des différents composants et le choix du procédé utilisé pour réaliser le mélange. La formulation, bien que définie comme la science des mélanges, reste avant tout très empirique. Il existe assez peu d'études ou livres spécialisés portant sur la formulation des encres. Nous nous consacrerons dans cette partie à la formulation d'encres conductrices.

4.2.1.1. Les différentes matières premières

Une encre imprimée est, après séchage, un film composite généralement constitué de pigments et de charges dispersés dans un « véhicule », lui-même composé d'un polymère dissout dans un solvant. Des additifs peuvent également être ajoutés afin d'adapter les propriétés, comme par exemple des agents dispersants, des plastifiants, ou des modificateurs de viscosité [98]...

Le véhicule

Cette phase de l'encre est composée du liant et du solvant. Le liant est un polymère qui a pour objectif d'assurer la cohésion des charges après séchage, ainsi que l'adhésion de l'encre sur le support. Il doit avoir un caractère filmogène pour permettre la formation d'un film après séchage du solvant [99]. De nombreux polymères peuvent être utilisés pour la formulation d'encre, aussi bien des polymères thermodurcissables que thermoplastiques. On retrouve par exemple le polychlorure de vinyle (PVC), les résines époxy, des polymères vinyliques, des résines phénoliques... [100].

Le solvant doit répondre à certaines caractéristiques comme : la capacité à solubiliser le polymère, une pression de vapeur saturante adaptée et une température d'ébullition élevée. La capacité du solvant à s'évaporer conditionne la mise en œuvre : si le solvant est trop volatil, l'encre séchera très vite, et cela peut entraîner une sérigraphie inhomogène tout en obstruant rapidement le masque de sérigraphie. Au contraire, si le solvant est trop peu volatile, l'encre ne séchera pas assez rapidement et la mise en œuvre sera plus lente. On retrouve le plus souvent des solvants organiques comme l'acétate d'éthyle, le mésitylène [101], les éthers de glycol [102]...

Les charges

Pour une application classique des encres, les charges sont des pigments qui apportent la couleur à l'encre. Dans le cadre des encres conductrices qui nous intéressent ici, les charges sont des matériaux conducteurs qui assurent le transport du courant électrique. Elles peuvent être de différentes natures : graphite, noir de carbone, (nano)particules métalliques, polymères conducteurs, nanotubes de carbone, graphène [100]...

4.2.1.2. Phénomène de percolation

La théorie de la percolation, mise en place dans les années 50 par les mathématiciens Broadbent et Hammersley [103], permet d'expliquer l'influence que peut avoir la proportion de charges conductrices sur la conductivité électrique des encres imprimées. Comme on peut le voir sur la Figure 7 qui décrit la variation de la conductivité en fonction de la proportion en charges, on peut définir une composition particulière, appelée seuil de percolation, autour de laquelle on observe une forte variation de la conductivité [104,105]. En dessous de ce seuil, l'encre imprimée sera isolante alors qu'au-dessus de ce seuil l'encre imprimée sera conductrice. Le seuil de percolation se traduit par la continuité du réseau de particules au sein du matériau conducteur et la mise en place d'un réseau continu. Dans une encre conductrice, la percolation des charges est un paramètre déterminant car il conditionne les propriétés de conduction du matériau : si il y a une percolation entre les particules conductrices et la conductivité sera élevée, la cinétique de transfert de charge sera plus rapide. La conductivité étant une propriété indispensable des électrodes.

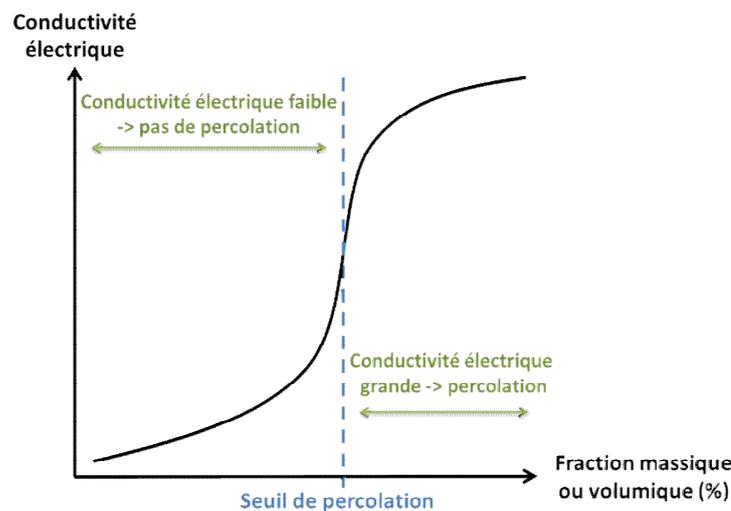


Figure 7 : Evolution de la résistance en fonction du pourcentage volumique en charges conductrices

4.2.1.3. Propriétés rhéologiques des encres

Le comportement rhéologique des encres peut-être appréhendé en étudiant l'évolution de la viscosité d'une encre en fonction des forces de cisaillement qui lui sont appliquées [98]. Les procédés de mise en œuvre nécessitent que les encres possèdent des propriétés rhéologiques bien définies, comme mentionné au paragraphe 0. Notamment pour chaque procédé d'impression correspond une gamme de viscosités adaptée afin d'assurer une impression optimale minimisant les défauts. Au-delà de la valeur de la viscosité, le comportement rhéologique de l'encre est important aux différentes étapes du cycle de vie : fabrication, stockage, impression, séchage.

Les trois comportements rhéologiques généralement rencontrés sont présentés Figure 8. Pour chacun la viscosité, notée η , est indiquée en fonction du taux de cisaillement, noté D .

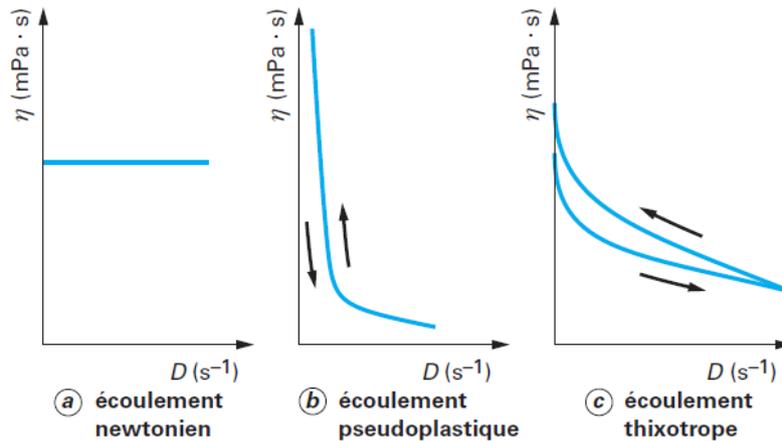


Figure 8 : les trois types d'écoulement de fluides [98]

Le premier comportement correspond à un écoulement newtonien. Dans ce cas, la viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement. Quelle que soit l'action faite sur le fluide, sa viscosité ne change pas. Ce comportement n'est pas souhaitable pour une encre car lors de l'étape de séchage des coulures peuvent apparaître et donc les limites du dessin d'impression peuvent être floues car l'encre est trop fluide à vitesse de cisaillement nulle.

Pour les écoulements dits rhéofluidifiants, c'est-à-dire pseudoplastique ou thixotrope, la viscosité dépend du taux de cisaillement : elle diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. L'écoulement thixotrope se différencie de l'écoulement pseudoplastique par la dépendance de la viscosité non seulement au taux de cisaillement mais également au temps. La courbe présentera alors une hystérèse (Figure 8c) lors d'un balayage « aller-retour » en taux de cisaillement. Une encre rhéofluidifiante permettra une facilité de mise en œuvre avec une énergie moindre à fournir pour l'impression quand la vitesse de cisaillement est élevée et les motifs imprimés seront bien définis puisque la viscosité sera très élevée au repos lors du séchage.

4.2.2. Les encres de carbone

L'étude bibliographique menée à propos des matériaux d'électrode, et présentées au paragraphe 3.3, nous a amenée à choisir les matériaux carbonés pour l'élaboration de l'électrode réceptrice du capteur. En effet, les matériaux carbonés présentent des propriétés adaptées à l'électroanalyse, comme un large domaine d'électroactivité ou une inertie chimique. Les encres de carbone sont des encres dont les charges sont des matériaux carbonés.

Au sein d'une encre conductrice, les charges apportent non seulement la conductivité, mais elles apportent également les propriétés électrocatalytiques nécessaires afin d'obtenir un signal de détection intense et donc une sensibilité élevée. Les propriétés électrocatalytiques sont très fortement liées à la cinétique de transfert de charge des matériaux, caractérisée par la constante k^0 . La nature des charges de l'encre conductrice sera choisie en fonction de ces deux propriétés, c'est-à-dire la cinétique de transfert de charge et la conductivité.

4.2.2.1. Propriétés des carbonés

Le carbone présente la particularité d'être polymorphe, c'est-à-dire qu'il se présente sous différentes formes allotropiques, chacune possédant des propriétés particulières.

Le graphite

C'est l'une des deux formes cristallines du carbone, avec le diamant. Il est constitué d'un empilement de feuillets hexagonaux de carbone sp^2 , aussi appelés feuillets de graphène, disposés pour former une maille hexagonale.

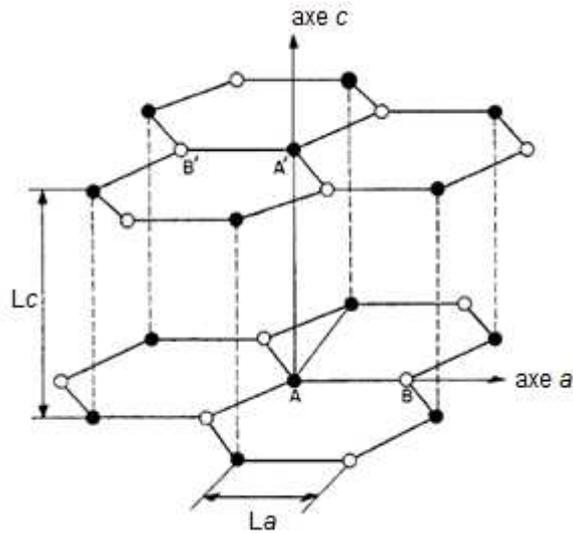


Figure 9 : Maille hexagonal du graphite [106]

La Figure 9 présente la maille hexagonale du graphite. On définit l'axe c perpendiculaire aux plans et l'axe a parallèle aux plans. Les différentes qualités de graphite se différencient principalement par la taille de leurs cristallites [56], caractérisée par les longueurs L_a et L_c respectivement selon l'axe a et l'axe c . La maille idéale du graphite présente des distances caractéristiques L_a de 1,42 Å et L_c de 3,35 Å [106].

On peut distinguer deux grandes catégories de graphite : les graphites naturels et les graphites synthétiques, aussi appelés pyrolytiques. Le graphite naturel peut être extrait chimiquement de roches de calcite par des procédés chimiques. Contrairement au graphite naturel qui est plutôt monocristallin, le graphite synthétique est en général polycristallin. Dans ce cas, l'organisation des cristallites selon l'axe c est respectée alors que les orientations selon l'axe a sont plus aléatoires. On parlera de graphite turbostratique dans le cas où il y a rotation des plans les uns sur les autres suivant des angles particuliers tout en gardant la concordance des mailles. Le graphite naturel et le graphite pyrolytique hautement orienté HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite), sont caractérisés par des tailles de cristallites supérieures à 1 μm . Dans le cas des autres graphites, les cristallites présentent plutôt des tailles de l'ordre de 10 à 100 nm.

Le graphite présente une grande anisotropie qui est à attribuer à une différence de la nature des liaisons suivant l'orientation considérée : les liaisons inter-feuillets sont des liaisons faibles, de type Van der Waals alors que les liaisons dans le plan sont des liaisons fortes, covalentes. L'anisotropie du graphite engendre des propriétés différentes suivant l'orientation. C'est le cas de la conductivité électronique mais aussi de la cinétique de transfert de charge qui est différente en bord de zone et sur les plans [56].

Dans le cas du HOPG, la conductivité selon l'axe a est comprise entre $2 \cdot 10^7$ et $3 \cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ et comprise entre $4 \cdot 10^3$ et $7 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ suivant l'axe c , soit un facteur 10^4 entre les deux orientations. Le HOPG est donc un très bon conducteur suivant l'orientation de l'axe a . A noter que lorsque le graphite est utilisé sous forme de poudre, dans les électrodes à pâtes de carbone ou les électrodes carbonées imprimées, la conductivité à considérer est globale et dépend notamment de la taille des particules, de la pureté du graphite, de la proportion de liant...

La cinétique de transfert de charge dépend elle aussi de l'orientation considérée [56]. En considérant une cristallite idéale de graphite, on peut définir deux types de site : les plans cristallins et les bords de ces plans. Chacun de ces deux types de sites est caractérisé par une configuration électronique particulière, sp^2 pour les carbones des plans cristallins et essentiellement sp^3 pour les carbones des bords de zone. Les bords sont aussi caractérisés par la présence de liaisons pendantes et un taux de défauts plus élevé que sur les plans. La cinétique de transfert de charge y est plus élevée que sur les plans: en étudiant la réaction d'oxydation réversible du ferrocyanure $Fe(CN)_6^{4-}$, la constante cinétique k^0 pour les plans est $<10^{-9} \text{ cm.s}^{-1}$, 10^7 fois plus faible que pour les bords [56,107]. Les bords sont des sites procédant de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis des réactions redox.

Dans le cadre de l'électroanalyse, on cherchera à avoir un matériau qui présente une cinétique de transfert de charge rapide, et donc des constantes k^0 élevées. Compte-tenu des propriétés anisotropes du graphite, on privilégiera des cristallites de petites tailles, et qui présenteront une proportion de bord important, afin d'accroître les propriétés électrocatalytiques du matériau.

Le noir de carbone

Le noir de carbone (CB pour l'anglais Carbon Black) est une forme non cristalline du carbone. Sa structure peut être définie suivant plusieurs échelles, comme le montre la Figure 10 [108,109]. A l'échelle nanométrique, les particules de noir de carbone, d'un diamètre compris entre 15 et 300 nm, sont constituées par des atomes de carbone plus ou moins organisés et liés de manière covalente. A l'échelle micrométrique, ces particules de noir de carbone s'agrègent pour former des agrégats de 80 à 500 nm, qui s'agglomèrent pour former des agglomérats de 1 à 100 μm .

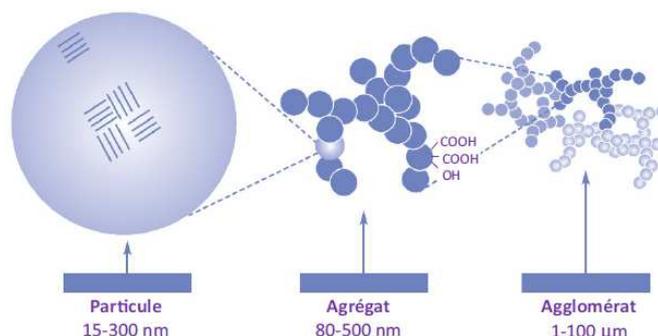


Figure 10 : Description du noir de carbone suivant différentes échelles [110]

Le noir de carbone présente des bonnes propriétés de conduction qui en font un matériau employé notamment pour la fabrication de câbles ou d'électrodes [111]. Toutefois, il peut être difficile de donner une valeur de conductivité pour les noirs de carbone car il en existe un large panel, se différenciant par la taille des particules, la densité ou encore la chimie à la surface des particules [111]. De plus, la conductivité des noirs de carbone est dépendante de la pression appliquée sur le matériau. En étudiant la conductivité de différents noirs de carbone en fonction de la pression qui leur est appliquée, Sanchez-Gonzalez *et al.* mettent en évidence des conductivités de quelques dizaines de $S.m^{-1}$ à quelques centaines de $S.m^{-1}$ pour des pressions allant de 25 et 742 kPa [111].

Il est à noter que, compte tenu de sa structure non cristalline désorganisée, les cinétiques de transfert de charge sur noirs de carbone sont généralement très lentes en comparaison du graphite.

La stratégie adoptée dans ce travail de thèse pour la formulation des encres de carbone est d'utiliser un mélange de graphite et de noir de carbone. Ainsi, on bénéficiera des propriétés électrocatalytiques du graphite, et la présence de noirs de carbone de plus petites tailles s'intercalant entre les cristallites de graphite devrait permettre d'abaisser le seuil de percolation.

Le carbone présente la particularité d'être polymorphe, c'est-à-dire qu'il se présente sous différentes formes allotropiques, chacune procédant des propriétés particulières.

4.2.2.2. Formulation des encres de carbone

Dans la littérature portant sur les électrodes imprimées, il existe peu de travaux portant sur la formulation d'encres de carbone conductrices. Le Tableau 10 reprend des travaux étudiant la formulation de matériaux composites carbonés.

Tableau 10 : Formulation d'encre de carbone ou de matériaux carbonés composites conducteurs

Réf.	Liant	Charges	Composition optimale	Préparation	Procédé de dépôt et application (si indiquée)
[112]	Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)	Nanotubes de carbone et/ou nanoparticules d'or	PCL/15Ag/1SWCNTs	1/ Charges dispersées dans chloroforme 2/ 4h ultrasons 3/ Ajout du PCL	Dépôt d'un film sur plaque de Teflon
[113]	Copolymère Ethylène (PE) / Acétate de vinyle (EVA)	Nanotubes de carbone	EVA/PE66.6%-coated CNT (>1.5 CNT vol%)	1/ CNT recouverts de PE 2/ Mélange avec EVA	Préparation d'un film
[114]	Polystyrène (PS)	Graphite (particules 1-2 μ m)	10% PS / 90% graphite	1/ Mélange des 3 constituants 2/ Ultrasons 5min	Dépôt d'un aliquote sur l'électrode de travail Application en électroanalyse
[115]	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) + poly(styrene sulfonic acid) (PSS)	Nanotubes de carbone fonctionnalisés par des fonctions acide carboxyliques	25vol% CNT / 75% PEDOT-PSS	1/ Dispersion de la charge 2/ Ultrasons 3/ Centrifugation 4/ Mélange charge + matrice	Impression Jet d'encre
[116]	Poly(hydroxybutyl-methacrylate) (PHBM)	Carbone mésoporeux	5% en polymère	1/ Dilution du polymère dans éthanol 2/ Mélange avec dispersion du carbone mésoporeux	Dépôt sur électrode sérigraphiée Biocapteur pour la détection du glucose
[117]	Polyurethane (PU) Silicon rubber (SR) Araldite (epoxy)	Graphite (particules entre 1 et 2 μ m)	% graphite > 50%	1/ Préparation des polymères 2/ Ajout de la charge	Application en électroanalyse

[118]	Polystyrène (PS)	Noir de carbone (Vulcan XC-72)	1g en C pour 10g de styrène	<p>1/ Mélange du carbone, du styrène puis mélange</p> <p>2/ Ajout du surfactant puis mélange</p> <p>3/ Ajout de l'agent réticulant puis mélange</p> <p>4/ Ajout d'un mélange eau/surfactant pour solubiliser la pâte</p>	Caractérisation de l'émulsion
[119]	Poly(o-phenylenediamine) (POPD)	Graphène oxydé (GO)	10mg de GO pour 50mg de POPD	<p>1/ Polymérisation <i>in situ</i> en présence des charges</p> <p>2/ Dispersion du composite dans un mélange isopropanol/Nafion</p>	<p>Dépôt sur GCE</p> <p>Capteur pour la détection du peroxyde d'hydrogène</p>
[95]	Polystyrène (PS)	Graphite (Ultra Carbon, UCP 1M)	Graphite/PS ratio 3:2	Mélange manuel de tous les composants	<p>Impression par sérigraphie</p> <p>Capteur pour la détection de la phosphatase alcaline</p>

Le graphite et le noir de carbone sont les formes allotropiques du carbone les plus souvent rencontrées. Il existe très peu d'informations concernant la viscosité des mélanges avant séchage. En ce qui concerne les proportions, on constate une grande disparité des formules. Les compositions optimales dépendent très fortement de la nature des charges ainsi que de la nature du liant. Les méthodes utilisées pour la mise en œuvre des formules est elle aussi très dépendante des matières premières utilisées. Cependant dans un grand nombre de cas, les charges sont ajoutées après que le liant ait été solubilisé dans le solvant.

Dans les travaux rencontrés, il apparait que le polystyrène est souvent utilisé en tant que liant. Stephen Fletcher *et al.* [120] précise également que le PVDF, poly(fluorure de vinylidène), fait partie des liants de choix pour la formulation des encres de sérigraphie. Le PVDF présente en effet de bonnes propriétés d'adhésion avec les charges et une forte adhésion sur les substrats, il est insoluble dans de nombreux solvants ce qui est intéressant pour la résistance chimique mais complique la mise en oeuvre.

Les informations sur les formules vendues dans le commerce, bien qu'incomplètes, peuvent donner quelques indications.

Le tableau ci-dessous regroupe des exemples d'encres commerciales pour la sérigraphie:

Tableau 11 : Exemple d'encre de carbone commerciales pour la sérigraphie

Nom de l'encre	Fournisseur	Charges (Type et proportion)	Viscosité	Prix
Electrodag PF-407A	Henkel	Graphite et noir de carbone (environ 36%)	20 à 50 Pa.s (20 rpm, 20°C)	333 €/kg
Electrodag PR-406	Henkel	Graphite et noir de carbone (environ 58%)	30 Pa.s (20 rpm, 20°C)	258 €/kg
C2130610D1 (Carbon/Graphite Ink for heavy metal detection)	Gwent Group	Graphite et noir de carbone (environ 47%)	3 à 6 Pa.s (230 sec ⁻¹ , 25°C)	570 € /500 g
C2030519P4 (Carbon/Graphite Ink)	Gwent Group	Graphite et noir de carbone (environ 30 à 43%)	3 à 6 Pa.s (230 sec ⁻¹ , 25°C)	500 € /500 g

Les deux principaux fournisseurs sont Henkel et Gwent Group, qui proposent des encres conductrices carbonées dont les charges sont le graphite et le noir de carbone, dans des proportions variables. Bien que ces encres présentent des propriétés bien adaptées pour des applications en électroanalyse, elles ne conviennent pas pour des études plus fondamentales où l'on souhaite par exemple étudier l'influence des charges sur la réponse des électrodes imprimées. En effet, dans la majorité des cas, la composition des encres commerciales n'est que très peu connue et la modification de paramètres comme les caractéristiques exactes des charges n'est pas possible. Il convient donc de développer au laboratoire la formulation d'une encre de carbone conductrice, ce qui permettra dans ce cas d'avoir la main sur sa composition et de pouvoir par exemple étudier l'impact de la nature des charges sur les propriétés électrochimiques.

5. Stratégies de fonctionnalisation des électrodes

La fonctionnalisation de surface est un élément clé du développement des capteurs électrochimiques. Elle permet en effet d'améliorer la sélectivité et la sensibilité du dispositif de détection, mais il est important pour que l'électrode fonctionnalisée conserve ses propriétés lors d'une utilisation en semi-continu ou en

continu, que la couche fonctionnelle reste liée au substrat, soit résistante vis-à-vis de l'environnement avec lequel elle est en contact et supporte un nombre élevé de mesures électrochimiques ainsi que les étapes de régénération du capteur. Dans les études menées dans cette thèse, deux stratégies de fonctionnalisation ont été étudiées dépendant du polluant visé : la réduction électrochimique d'un sel de diazonium pour la détection du cation métallique Pb(II) et l'électropolymérisation d'un polymère à empreinte moléculaire, ou MIP pour « Molecularly Imprinted Polymer » dans le cas de la détection de l'antracène.

Ce chapitre a pour but de fournir les outils nécessaires à une bonne compréhension des travaux qui seront réalisés sur les fonctionnalisations de surface.

5.1. Greffage par électroréduction des sels de diazonium

Le greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium a donné lieu à de nombreuses publications depuis sa mise en évidence par Jean Pinson en 1992 [121]. Il existe une littérature très abondante sur ce sujet et notamment un certain nombre de revues très bien documentées [122–124]. Ce paragraphe n'a pas vocation à être exhaustif sur le sujet. C'est pourquoi après une présentation rapide de la voie de greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium, l'état de l'art sera réalisé sur deux points essentiels pour les travaux de ce mémoire : les applications capteurs du greffage des sels de diazonium et le contrôle du greffage de monocouches et plus particulièrement lors du greffage en milieu liquide ionique.

5.1.1. Généralités

Les sels d'aryle diazonium sont des molécules organiques composées d'un cycle aromatique, noté Ar, substitué à minima un groupement diazonium $-N_2^+$ et d'éventuellement une ou plusieurs fonctions en position ortho, méta ou para de la fonction diazonium. Ils sont associés à un contre-ion, généralement un halogénure ou un tétrafluoroborate. La synthèse des sels de diazonium est assez simple à mettre en œuvre et peut être réalisée en milieux aqueux ou organiques, à partir d'amines aromatiques substituées, dont une très large gamme est disponible chez les fournisseurs de produits chimiques.

La réaction de Sandmeyer, présentée sur la Figure 11, est une voie de synthèse des diazoniums en milieux aqueux facile à mettre en œuvre. Elle consiste à faire réagir l'amine aromatique et le nitrite de sodium en milieu acide [123]. Cette réaction est généralement réalisée dans un bain de glace car les sels de diazonium sont des composés potentiellement instables. Pour la même raison on préférera les stocker à -30°C .

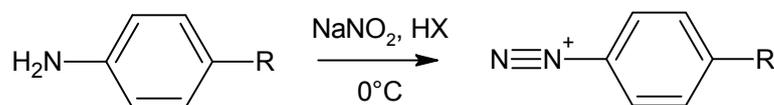


Figure 11 : Réaction de Sandmeyer : synthèse d'un sel de diazonium en milieu aqueux (HX : H_2SO_4 , HCl ...)

En ce qui concerne la synthèse des sels de diazonium, il est possible de procéder de deux façons différentes. La première consiste à synthétiser puis à isoler le sel qui sera ensuite purifié et stocké jusqu'à son utilisation lors du greffage. La seconde, permet de s'affranchir des étapes d'isolation et de purification du sel, en synthétisant le diazonium *in situ*, directement dans le milieu de greffage. Les travaux de la littérature montrent que les couches greffées possèdent des propriétés similaires, que le greffage s'effectue à partir du sel de diazonium préalablement isolé ou qu'il soit réalisé lors de sa synthèse [125].

Les sels de diazonium sont connus pour facilement subir une dédiazotation conduisant à la formation soit d'un radical, soit d'un cation, et qui vont évoluer en se greffant à la surface du substrat. Différentes voies

de greffage peuvent être envisagées, les plus courantes étant le greffage par voie chimique [126,127] ou par voie électrochimique [125]. Un grand nombre de substrat peuvent être fonctionnalisés par ces méthodes [125], comme les matériaux carbonés (carbone vitreux, fibres de carbone, nanotubes de carbone...), des semi-conducteurs, des métaux...

La Figure 12 illustre le mécanisme de réduction électrochimique du sel de diazonium et le greffage qui s'en suit.

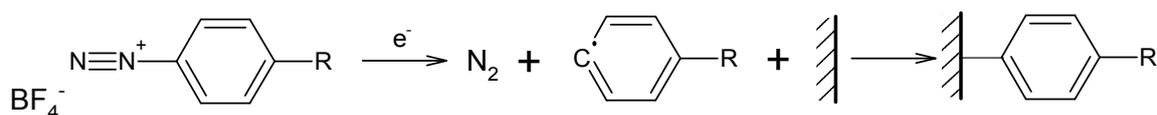


Figure 12 : Mécanisme de greffage par réduction électrochimique d'un sel de diazonium

Le mécanisme réactionnel généralement admis met en évidence que le greffage du sel de diazonium passe dans un premier temps par la formation d'un intermédiaire radicalaire, qui évolue ensuite en se greffant sur le substrat par formation d'une liaison covalente [125]. La liaison avec le substrat étant une liaison forte, les couches greffées présentent une grande stabilité, que ce soit dans des conditions ambiantes ou bien dans des conditions plus agressives. Il a été montré que les couches de 4-nitrobenzène diazonium sont stables jusqu'à 200°C [124]. La mise en œuvre des greffages par les sels de diazonium est simple et rapide, elle ne nécessite pas de précautions particulières.

Le greffage chimique peut être réalisé par simple immersion du substrat dans une solution de sels de diazonium. L'avantage principal de cette voie de greffage est la possibilité de greffer des matériaux pulvérulents, comme des nanotubes de carbone ou des nanoparticules métalliques. Dans le cas du greffage chimique, soit le substrat est lui-même réducteur et initie donc la formation du radical, on parle alors de greffage spontané, soit un agent réducteur est utilisé. En 2006, Adenier *et al.* mettent en évidence le greffage spontané sur des substrats de carbone vitreux, zinc, fer, cuivre et nickel avec les sels de 4-nitrobenzène, 4-trifluorobenzène, 4-bromobenzène, 4-diméthylaminobenzène, 4-diéthylaminobenzène et 4-benzoylbenzène diazonium [126,127]. Les caractérisations réalisées par infra-rouge, AFM et XPS montrent que les couches greffées sont fortement attachées aux substrats et qu'elles résistent aux ultrasons. Cependant il apparaît que l'effet bloquant observé pour les couches obtenues par greffage spontané était plus faible que celui observé pour des couches électrogreffées. Le greffage chimique des sels de diazonium montre également un intérêt pour la modification de surface par des fines couches de polymère. C'est ce que permet le procédé breveté Graftfast® mis au point par Mévellec *et al.* depuis 2007 [128–130]. Ce procédé consiste à réduire le sel de diazonium par un agent réducteur en présence d'un monomère vinylique, en milieu aqueux, à pression et température ambiantes. Il en résulte alors la formation d'un film homogène de polymère, fortement attaché au substrat par des liaisons covalentes.

La caractérisation des couches greffées, n'est pas évidente à réaliser compte tenu de la faible épaisseur des couches qui sont le plus souvent de l'ordre de quelques nanomètres et de la concentration surfacique en fonction greffée qui est généralement extrêmement faible de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} mol.cm⁻¹ [122]. Les épaisseurs peuvent être évaluées par ellipsométrie ou par microscopie à force atomique (AFM). Les concentrations surfaciques en groupements fonctionnels peuvent être évaluées, selon les propriétés des fonctions greffées, par XPS, par électrochimie ou encore par spectrométrie IRRAS ou RAMAN par exemple [124].

La simplicité de mise en œuvre du greffage, la versatilité à la fois des substrats candidats au greffage et des groupements chimiques pouvant être greffés et enfin la nature covalente de la liaison fonction greffée/substrat ont ouvert un grand nombre de débouchés aux différentes méthodes de greffage des sels de

diazonium. Les domaines d'application sont donc nombreux parmi lesquels on peut citer, la microélectronique, la production et le stockage de l'énergie, la santé, l'environnement avec notamment le développement de capteurs chimiques ou de biocapteurs.

5.1.2. Applications de la fonctionnalisation par les sels de diazonium pour les capteurs électrochimiques

La fonctionnalisation par les sels de diazonium a permis le développement de capteurs électrochimiques essentiellement dans le domaine du vivant ou de l'environnement. Pour ces applications, le sel de diazonium permet de fonctionnaliser le matériau récepteur par des groupements sélectifs des molécules cibles. Or il a été montré que les couches greffées obtenues présentent une grande stabilité et sont fortement adhérentes ce qui est nécessaire à la robustesse des capteurs pour des analyses *in situ* sur site.

Plusieurs études portent sur le développement des méthodes de détection des cations métalliques basées sur la fonctionnalisation d'électrodes par greffage de diazonium. Les métaux plus généralement visés sont le Pb(II) [4,5,9,131,132], le Cd(II) [131,133,134], le Cu(II) [3,6,133–137], l'U(VI) [2], le Hg(II) [138] et le Zn(II) [134]. Les limites de détection alors rencontrées sont comprises entre 0,03 et 20 µg/L.

En 2007, Liu *et al.* mettent en évidence la possibilité de fonctionnaliser des électrodes d'or par couplage peptidique entre un oligopeptide (Gly-Gly-His) et le sel de 4-carboxyphenyl diazonium pour la détection des cations Cu(II), Cd(II) et Pb(II) [133]. La concentration en ions détectés est de 10^{-5} M, soit $2 \cdot 10^3$ µg/L pour le plomb. La même année une méthode similaire est proposée pour la détection du cuivre sur des électrodes greffées par le sel 4-aminoethylphenyl diazonium [136]. En 2009, Fan *et al.* proposent de greffer des électrodes de carbone vitreux par le sel de 4-carboxyphenyl diazonium pour la détection des cations Pb(II) et Cd(II) [131]. Les limites de détection atteintes sont de 0,20 µg/L pour le plomb et de 0,13 µg/L pour le cadmium. La même année, Ustundag *et al.* [132] proposent la détection de Pb(II) sur des électrodes modifiées par l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA). La modification de l'électrode de travail passe par une première étape de greffage du sel de 4-nitrophenyl diazonium, dont les fonctions NO₂ sont dans un second temps réduites en fonctions NH₂, elles-mêmes substituées par l'EDTA. La détection du plomb est réalisée sur ces électrodes modifiées dans une gamme de concentration comprise entre 10 et 50 nM, soit entre 2,07 et 16,57 µg/L. Dans cette étude, le sel de diazonium fait office d'intermédiaire pour la fonctionnalisation par l'EDTA, qui est ainsi greffé de façon covalente à l'électrode. La détection du cation Pb(II) par des électrodes modifiées par les sels de diazonium a également été étudiée par Bouden *et al.* [4,5]. L'influence de la structure du sel de diazonium sur les performances analytiques est étudiée en greffant l'électrode réceptrice avec des sels de diazonium portant des fonctions acides carboxyliques. La limite de détection la plus basse, atteinte avec le sel de 3,5-dicarboxyphenyl diazonium, est de 0,02 µg/L, contre une limite de détection de 0,25 µg/L atteinte avec le sel de 4-monocarboxyphenyl diazonium, gagnant ainsi un facteur 10 sur la sensibilité de l'électrode.

Les différentes études en électroanalyse rencontrées montrent deux types de modification par les sels de diazonium : soit la fonction greffée correspond à la fonction sélective [4,5,131], soit la fonction greffée est un intermédiaire et est ensuite modifiée par une autre molécule qui ne pourrait pas être greffée directement sur le substrat [132,133].

La fonctionnalisation de surface par les sels de diazonium est une méthode de choix, et pour des applications capteurs. Cependant, les travaux portant sur des électrodes modifiées par cette voie pour la détection de métaux lourds restent assez rares à ce jour. En revanche, leur utilisation dans le domaine des biocapteurs pour la détection et le dosage de molécules biologiques ou biochimiques telles que les protéines, le glucose, ou l'ADN a été plus largement étudiée [124].

Que l'analyse porte sur des molécules biologiques ou chimiques, les fonctions greffées ou couplées présentes à la surface de l'électrode représentent des sites d'adsorption lors de l'analyse. La mobilité ainsi que la concentration surfacique en fonctions greffées sont donc des paramètres clés pour assurer aux capteurs de bonnes performances analytiques. Cependant, dans le cas de formation de multicouches, ces paramètres sont comme nous l'avons vu précédemment difficilement contrôlables.

5.1.3. Stratégies de contrôle de la monocouche

Le mécanisme de greffage par les sels de diazonium, présenté précédemment sur la Figure 12, mettant en évidence le passage par un intermédiaire radicalaire, est le plus couramment présenté. Toutefois des mécanismes plus complexes ont été proposés qui permettent d'expliquer certains constats expérimentaux comme la formation de multicouches, la présence de liaisons de type azo N=N [139,140]. En effet, il a été démontré que le greffage aboutit rarement à la formation d'une monocouche, mais que dans de très nombreux cas des multicouches sont obtenues [122,125].

Le mécanisme présenté Figure 13 permet d'expliquer à la fois la formation de multicouches, la présence dans certains cas de liaisons diazo, et la possibilité d'obtenir des couches très épaisses dans le cas du greffage de polyphénylène.

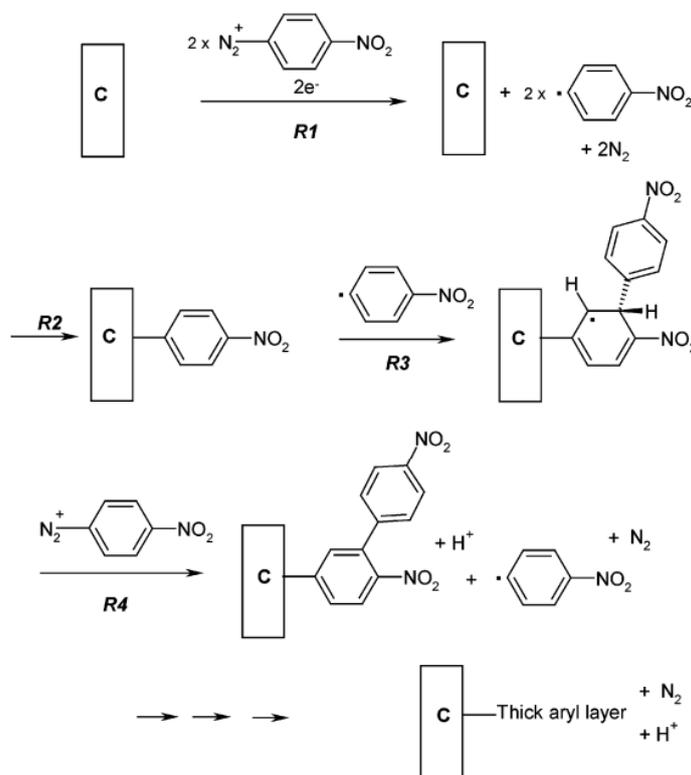


Figure 13 : Proposition de mécanisme de formation de multicouches [122]

Ce mécanisme met en évidence que l'intermédiaire radicalaire peut évoluer soit en venant se greffer directement sur le substrat, soit en venant réagir avec un greffon déjà présent à la surface de l'électrode et ainsi conduire à la croissance de multicouches.

De nombreuses études montrent dans les conditions classiques de greffage dans des solvants aqueux ou organiques, que les épaisseurs des couches greffées de sel de diazonium sont de l'ordre de quelques nanomètres, ces épaisseurs correspondant généralement à quelques couches voire quelques dizaines de couches [124]. On peut prendre comme repère, une monocouche compacte greffée de type 4-nitrophenyle

dont la concentration surfacique calculée est de $12,5 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻² [124] ce qui correspond à une épaisseur voisine de 0,4 nm.

L'épaisseur et la concentration surfacique en fonctions greffées varie avec la nature et la concentration du sel de diazonium, avec les conditions du greffage mais sont aussi très dépendantes de l'état de surface du substrat. Tous ces éléments rendent le contrôle de la formation, de l'épaisseur des couches, de la concentration surfacique et de la densité des couches greffées, très difficile. C'est aussi pourquoi l'obtention de monocouches compactes est particulièrement difficile à contrôler. Dans le cas du développement de capteurs le contrôle du greffage est un point crucial pour obtenir de bonnes performances analytiques et surtout une bonne reproductibilité. Toutes les études présentées précédemment concernant le développement de capteurs basés sur la fonctionnalisation des électrodes par greffage de diazonium ont été réalisées dans des conditions de formation de multicouches.

Les paragraphes suivant seront consacrés aux trois stratégies proposées dans la littérature permettant à priori de contrôler la formation de la monocouche : l'utilisation de sels encombrés, l'utilisation de pièges à radicaux et enfin le greffage en milieu liquide ionique.

5.1.3.1. Les sels encombrés

Cette stratégie consiste à inhiber la formation de multicouches en utilisant des sels de diazonium stériquement encombrés. [141–143]. Dans leurs travaux, Combellas *et al.* ont étudié l'influence des sels substitués par différentes fonctions sur la concentration surfacique de la couche greffée sur électrode de cuivre, les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Epaisseurs de différentes couches obtenues par greffage électrochimique de sels de diazonium (4 mM) dans ACN + NBu₄BF₄ 0,1 M à -400mV pendant 30s dans ACN [142]
(MBD : methylbenzene diazonium ; EBD : ethylbenzene diazonium ; MeOBD : methoxybenzene diazonium ; DMBD : dimethylbenzene diazonium ; t-BuBD : tert-butylbenzene diazonium ; D-t-BuBD : bis-tert-butylbenzene diazonium ; 3,5-DCF3BD : 3,5-bis(trifluoromethyl) benzène diazonium, et F5-BD : pentafluorobenzene diazonium)

Fonction Epaisseur (nm)	Cu-2-MBD 25 ± 0,2	Cu-3-MBD 12 ± 0,3	Cu-4-MBD 16 ± 0,2	Cu-2-EBD Non mesurable
Fonction Epaisseur (nm)	Cu-2-MeOBD 20,3 ± 0,4	Cu-2,6-DMBD Non mesurable	Cu-2,4-DMBD 16,5 ± 0,3	Cu-3,5-DMBD 33,0 ± 0,4
Fonction Epaisseur (nm)	Cu-4-t-BuBD 16,2 ± 0,7	Cu-3,5-D-t-BuBD 1,50 ± 0,1	Cu-3,5-DCF ₃ BD 16,2 ± 0,7	Cu-F ₅ -BD 16,8 ± 0,1

Ces travaux mettent clairement en évidence l'importance de l'encombrement stérique du groupement porté par le sel mais aussi de leur nombre et de leur position par rapport au groupement diazonium. Lorsque le sel de diazonium est substitué en ortho par un groupement dont l'encombrement est modéré (Cu-2-EBD) ou par deux groupement(s) même peu volumineux (Cu-2,6-DMBD), la réaction de greffage est totalement inhibée : les épaisseurs des couches ne sont pas mesurables. Lorsque les fonctions greffées portent un groupement d'encombrement pouvant être élevé en méta ou para du diazo, les couches obtenues ont des épaisseurs comprises entre 12 et 33 nm caractéristiques de multicouches. Enfin, lorsque le cycle benzénique est substitué par deux groupements volumineux de type *tert*-butyl en positions méta par rapport au diazo (Cu-3,5-D-*t*-BuBD), la couche greffée a une épaisseur dont la valeur 1,50 nm, est cohérente avec l'épaisseur d'une monocouche.

Dans leurs travaux, Leroux *et al.* en 2010 [143] ont étudié également le greffage d'un sel monosubstitué par un groupement stériquement plus encombré que le *tert*-butyl sur le contrôle de la croissance des

couches : le greffage du sel de 4-((triisopropylsilyl)éthynyl)benzène diazonium (TIPS-Eth-ArN₂⁺) présenté sur la Figure 14 :

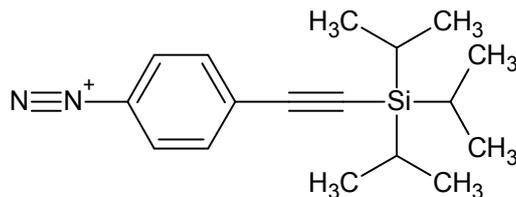


Figure 14 : Structure du TIPS-Eth-ArN₂⁺

Les épaisseurs des couches greffées mesurées par AFM, après avoir réalisé une rayure via le mode contact, sont de l'ordre de 2 nm ce qui correspond étant donné les dimensions des groupements greffés à la formation d'une bicouche. Les couches greffées peuvent ensuite être modifiées par chimie click après déprotection de la fonction éthynyl aryle.

Le contrôle du greffage par l'utilisation de sels encombrés est donc possible. Cette stratégie présente toutefois deux inconvénients pour l'application visée dans nos travaux: la diversité des groupements greffés est limitée ou nécessiterait des étapes de synthèse supplémentaires et les couches obtenues sont peu compactes [141].

5.1.3.2. Les pièges à radicaux libres

Comme le montre le mécanisme présenté précédemment Figure 12, la réaction de greffage des sels de diazonium passe par un intermédiaire radicalaire. Breton *et al.* ont proposé depuis 2013 d'ajouter un piège à radicaux, le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) présenté Figure 15 afin d'inhiber la réaction de greffage [144–150].

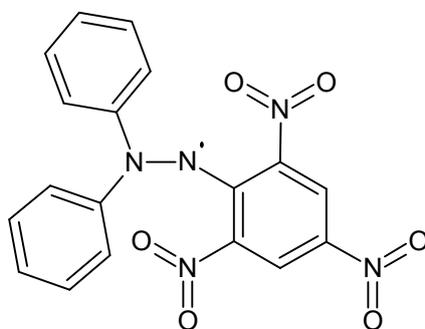


Figure 15 : Structure du DPPH

Cette stratégie permet d'obtenir des monocouches aussi bien dans le cas d'un greffage électrochimique que d'un greffage chimique [145] avec des concentrations surfaciques mesurées par microbalance à quartz de l'ordre de 10⁻⁹ mol.cm⁻² dans le cas de sels de diazonium substitués par des groupements trifluorobenzène, nitrobenzène, carboxybenzène, chlorométhylbenzène et méthoxybenzène [148]. Toutefois ces pièges à radicaux sont utilisés dans la littérature exclusivement en milieu organique (acétonitrile). Breton *et al.* ont pu mettre en évidence que la concentration surfacique en groupements greffés dépendait de la concentration en DPPH, cependant aucune concentration n'a permis une inhibition totale du greffage. Il a été montré que le mode d'action des pièges à radicaux nécessite un équilibre des concentrations en sel de diazonium et en DPPH et semble être entièrement contrôlé par la diffusion des espèces [150].

Pour expliquer la présence d'une couche greffée à concentration élevée en inhibiteur, les auteurs émettent l'hypothèse d'un mécanisme secondaire de greffage, illustré Figure 16, ne passant pas par un intermédiaire radicalaire mais par une attaque électrophile mise en évidence par les voies b et c.

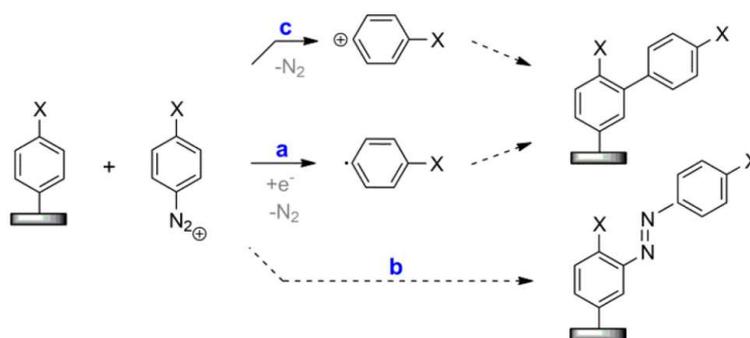


Figure 16 : Voies proposées conduisant à la formation de multicouches en présence de sels de diazonium substitués [148]

Le DPPH a également été utilisé par Gonzalez *et al.* en 2016 [151,152] afin de greffer des couches les plus faibles possible, inférieures à la monocouche, afin d'étudier les propriétés électriques des substrats greffés. Dans ces travaux, le greffage est réalisé en milieu acétonitrile sur des électrodes d'HOPG, sur lesquelles sont ensuite électrodéposées des nanoparticules d'or. La couche de diazonium greffée permet ici d'augmenter l'adhésion des particules d'or sur le plan d'HOPG. Elle doit cependant rester très fine afin de ne pas voir apparaître l'effet bloquant dû à la présence de multicouches.

Cette stratégie de contrôle du greffage semble très efficace mais reste réservée à un greffage en milieu acétonitrile.

5.1.3.3. Les liquides ioniques

Une dernière stratégie consiste à contrôler le greffage en jouant sur la viscosité de l'électrolyte. Les liquides ioniques sont de bons candidats pour les synthèses électrochimiques et pour obtenir des gammes de viscosité étendue. Ce sont des solvants dont le développement est actuellement en pleine expansion principalement pour leur conductivité élevée et pour leur très faible tension de vapeur saturante qui leur permet d'être qualifiés de solvants « verts ».

Généralités

Connus depuis 1914 et les travaux de Paul Walden [153], les liquides ioniques (LI) sont par définition des sels dont la température de fusion est inférieure à 100°C. On distingue parmi eux les liquides ioniques à température ambiante [154–157] dont la température de fusion est proche, voire inférieure à 238K. Ils sont en général composés d'un cation organique et d'un anion.

On peut distinguer deux types de liquides ioniques : les liquides ioniques protiques (LIP) et les liquides ioniques aprotiques (LIA). Les liquides ioniques protiques se différencient des autres liquides ioniques, appelés par convention aprotiques, par la présence d'un proton acide sur leur cation [158–160]. On peut citer comme exemple de LIP : le *p*-toluène sulfonate de pyrrolidinium [Pyr][PTS], le camphor-10-sulfonate de pyrrolidinium [Pyr][CS], l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium [Pyr][HSO₄] ou hydrogénosulfate d'imidazolium [Imi][HSO₄] dont les structures sont présentées sur la Figure 17. Les LIP sont facilement synthétisables par réaction entre un acide et une base de Bronsted [158]. Ils sont connus pour avoir une plus grande conductivité ionique, un point de fusion et une température de transition vitreuse inférieurs en comparaison des LIA. La synthèse des LIP sera détaillée dans le chapitre 3 de ce mémoire. A noter qu'elle est plus simple à mettre en œuvre que celle des liquides ioniques aprotiques, dont les réactifs sont plus coûteux que ceux utilisés pour les LIP.

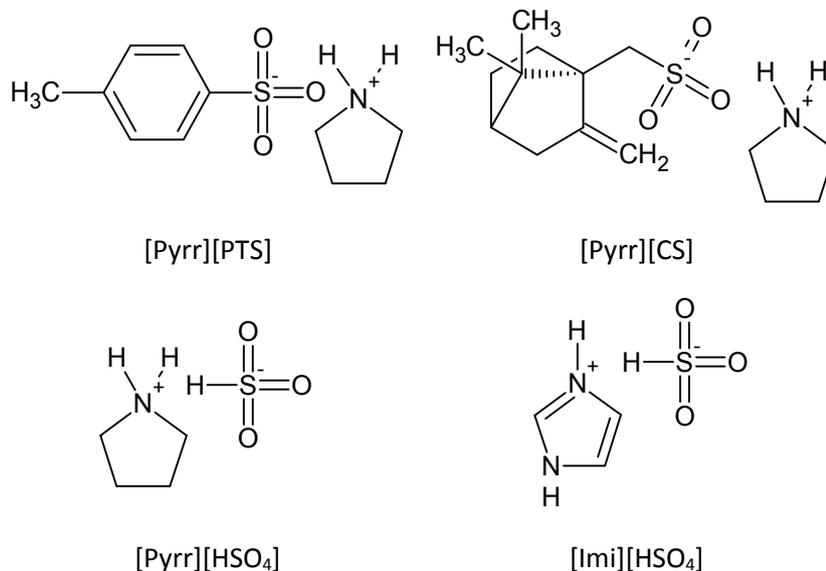


Figure 17 : Structures de quatre liquides ioniques de type protique ([Pyrr][PTS] : *p*-toluène sulfonate de pyrrolidinium, [Pyrr][CS] : le camphor-10-sulfonate de pyrrolidinium, [Pyrr][HSO₄] : hydrogénosulfate de pyrrolidinium, [Imi][HSO₄] : hydrogénosulfate d'imidazolium)

Les liquides ioniques présentent des propriétés intéressantes qui en font des milieux largement étudiés dans la littérature. Ils sont utilisés comme solvants « verts » pour leur faible tension de vapeur et leur grande stabilité chimique [161]. Pour l'électrochimie, ce sont des électrolytes de choix car ils possèdent une conductivité ionique élevée et un large domaine d'électroactivité [162,163]. Le tableau ci-dessous reprend les domaines d'électroactivité de quelques liquides ioniques protiques ou aprotiques :

Tableau 13 : Exemples de domaine d'électroactivité de LIA et LIP (d'après [164,165])¹¹

Type de LI	Nom du LI	Nature de l'électrode de travail	Limite cathodique (V)	Limite anodique (V)	Fenêtre de potentiel (V)
Aprotiques	[P14,666][TPTP]	GC	-3.64	2.17	5.81
	[N112,1O2][TFSI]	GC	-3.47	2.52	5.99
	[HMPyrr][TFSI]	GC	-3.06	2.61	5.67
	[BMPyrr][TFSI]	GC	-2.92	2.28	5.20
Protiques	[Pyrr][HCOOH]	GC	-1.51	1.04	2.55
		Au	-0.87	0.95	1.8
		Pt	-0.37	1.08	1.4
	[Pyrr][AcOH]	GC	-1.78	0.87	2.65
		Au	-0.97	0.90	1.87
		Pt	-0.68	0.92	1.60
	[EDA][HCOOH]	GC	-1.73	1.02	2.75
		Au	-0.88	0.18	1.06
		Pt	-0.50	1.23	1.73
	[Et ₃ N][MsOH]	GC	-2.70	2.03	4.73
		Au	-0.90	1.93	2.83
		Pt	-0.42	2.05	2.47

Le domaine d'électroactivité dépend du type de liquide ionique considéré. En effet les liquides ioniques aprotiques auront tendance à avoir une fenêtre de potentiel plus large que les liquides ioniques protiques. Cependant, le domaine d'électroactivité des LI reste plus importante que pour les solvants aqueux car il peut atteindre 6 Volts pour des LI aprotiques [164] et de 2,5 à 4,5 Volts pour des LI protiques [165] sur électrodes de carbone vitreux, alors qu'elle n'est que de 2,5 Volts au maximum en milieu aqueux. Comme pour tout autre électrolyte, la fenêtre de potentiel dépend très fortement du matériau d'électrode. Ce sont les électrodes de carbone vitreux qui possèdent, en général, la fenêtre la plus large [165].

L'une des principales caractéristiques des LI est leur viscosité élevée [166] : elle peut être de un à trois ordre de grandeur plus importante que la viscosité des solvants classiques, comme l'acétonitrile, l'éthanol ou l'eau [157]. On donne comme exemple la viscosité de l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium qui est de 190,1 mPa.s à 25°C [158] (viscosité mesurée via un mobile à géométrie conique). Pour rappel, la viscosité de l'eau est d'environ 0,9 mPa.s à 25°C [167]. Il a été montré que la viscosité élevée des LI permet le contrôle du greffage électrochimique et chimique [168].

¹¹ Abréviations du tableau : ([P14,666][TPTP] : Trihexyl(tetradecyl) phosphoniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ; [N112,1O2][TFSI] : N-Ethyl-N,N-dimethyl-2-methoxyethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ; [HMPyrr][TFSI] : 1-Hexyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ; [BMPyrr][TFSI] : 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ; [Pyrr] : pyrrolidine ; [HCOOH] : acide formique ; [AcOH] : acide acétique ; [EDA] : éthylènediamine ; [Et₃N] : triéthylamine ; [MsOH] : acide méthylsulfonique)

Greffage des sels de diazonium en milieu liquide ionique

Les études sur le greffage électrochimique de sels de diazonium en milieu liquide ionique ont été initiées par Price *et al.* [169] en 2005. Dans ces travaux, la fonctionnalisation de nanotubes de carbone (NTC) est réalisée par voie chimique dans différents LI aprotiques comprenant des cations dérivés de l'imidazolium. Les différentes caractérisations montrent que les caractéristiques des nanotubes fonctionnalisés en milieu LI sont comparables à celles des NTC greffés dans des solvants organiques ou aqueux.

Actis *et al.* en 2008 ont montré la possibilité d'un greffage chimique spontané de sels de diazonium dans un milieu LI [170]. Cette fois-ci le greffage est réalisé sur des électrodes de carbone vitreux avec les sels de 4-bromobenzène et 4-(4'-nitrophenylazo)benzène diazonium tétrafluoroborate. La concentration surfacique en groupement nitro est évaluée à $4,23 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² pour le greffage dans le LIP et $4,88 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² pour le greffage dans le LIA. Ces valeurs sont trois fois inférieures à celles attendues pour une monocouche compacte, qui est de $12,5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² [122]. Dans cette étude, le greffage chimique spontané en milieu LI est comparé à celui réalisé en milieu aqueux. D'après les auteurs, les caractérisations réalisées sur les différentes couches ne montrent pas de différences entre les propriétés des couches obtenues dans les liquides ioniques ou en milieu aqueux.

Le greffage électrochimique du sel de diazonium généré *in situ* en milieu liquide ionique protique est rencontré pour la première fois en 2013 avec les travaux de Shul *et al.* [171]. Ils réalisent le greffage des sels de 4-chlorobenzène (4-CBD) et de 4-nitrobenzène (4-NBD) diazonium dans un liquide ionique protique synthétisé à partir de la 2-méthoxy pyrrolidine et de l'acide trifluoroacétique. Les concentrations surfaciques des couches obtenues par caractérisations XPS sont de $2,6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² pour le 4-CBD et de $6,2 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² pour le 4-NBD. Les valeurs obtenues de 2 à 6 fois plus faibles que celles attendues montrent que le greffage *in situ* dans les liquides ioniques est possible et qu'il aboutit plutôt à la formation d'une monocouche peu dense.

Les travaux de Ghilane *et al.* ont permis de mettre en évidence en 2010 la possibilité de contrôler le greffage et l'épaisseur de la couche via la modulation de la viscosité du liquide ionique [168,172,173]. Le greffage du sel de 4-nitrobenzène diazonium a été réalisé dans les liquides ioniques suivant:

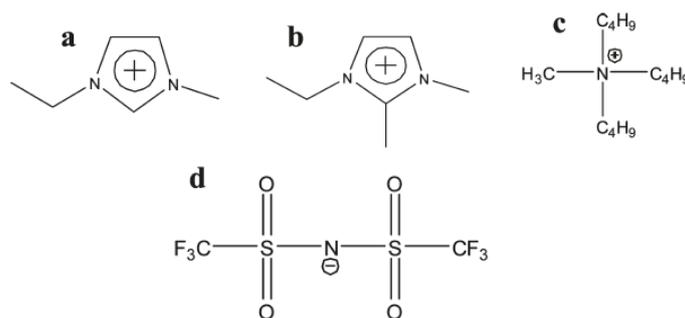


Figure 18 : LI utilisés par Fontaine *et al.* [168] (a) 1-Ethyl-3-méthylimidazolium [EMIm], (b) 1-Ethyl-2,3-diméthylimidazolium [EMMIm], (c) N-Tributyl-N-méthylammonium [Bu₃MeN] and the RTIL Anion Used (d) Bis(Trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂]

Dans un premier temps, le greffage du 4-NBD est réalisé dans trois LIA de viscosités différentes : 34 mPa.s pour [EMIm][NTf₂], 88 mPa.s pour [EMMIm][NTf₂] et 520 mPa.s pour [Bu₃MeN][NTf₂]. Dans un second temps, les greffages sont réalisés dans [Bu₃MeN][NTf₂] dont la viscosité est modulée par l'addition d'un co-solvant, l'acétonitrile [168].

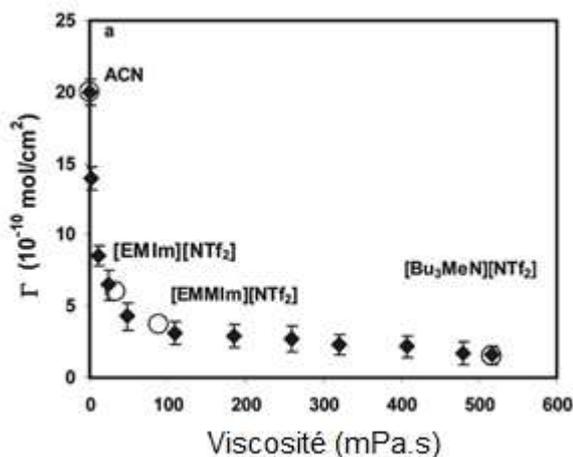


Figure 19 : Evolution de la concentration surfacique des groupements nitrobenzène en fonction de la viscosité du milieu de greffage (◆) greffage en milieu [Bu₃MeN][NTf₂] avec addition de différentes quantités d'acétonitrile, (○) greffages dans les LI purs ou l'acétonitrile [168]

Sur la Figure 19, on constate que la concentration surfacique en groupements greffés diminue fortement dès que la viscosité du milieu de greffage augmente par rapport à celle d'un solvant classique. Elle chute à la monocouche greffée pour des viscosités supérieures à 100 mPa.s.

Récemment, les travaux de Carvalho Padilha *et al.* [174] ont également montré la possibilité d'un greffage en milieu LIP. Leurs conclusions sont en accord avec celles observées dans les travaux précédents. En effet, ils démontrent qu'une couche fine de 0,5 nm et dense est obtenue pour un greffage réalisé en milieu LIP, et montrent également la possibilité de contrôler la concentration surfacique en faisant varier la concentration en sel de diazonium lors du greffage.

Cette stratégie de contrôle de la monocouche semble intéressante car elle permet de greffer de nombreuses fonctions dans un solvant environnementalement plus sympathique que les solvants de type acétonitrile.

5.2. Fonctionnalisation par polymères à empreintes moléculaires

Une autre voie de fonctionnalisation intéressante pour le développement de capteurs sélectifs concerne les polymères à empreintes moléculaires MIP (en anglais Molecularly Imprinted Polymer). Cette voie de fonctionnalisation est le plus souvent appliquée à la reconnaissance ou à la détection de molécules organiques.

5.2.1. Généralités sur les polymères à empreintes moléculaires

L'impression moléculaire correspond à un processus lors duquel un ou des monomère(s) est(sont) polymérisé(s) autour d'une molécule cible, aussi appelée molécule empreinte ou template. Préalablement des interactions se sont créées entre la molécule empreinte et le monomère, mettant en jeu des liaisons covalentes ou le plus souvent non-covalentes. Le polymère obtenu contient donc en son sein et à sa surface des cavités contenant les molécules empreintes. Après extraction du template les cavités formées sont des sites de reconnaissance spécifiques de la molécule empreinte. On obtient par ce procédé des polymères dits à empreinte moléculaire (MIP), qui sont des matériaux récepteurs connus depuis 1931 [175]. Le schéma de principe est repris Figure 20 [176].

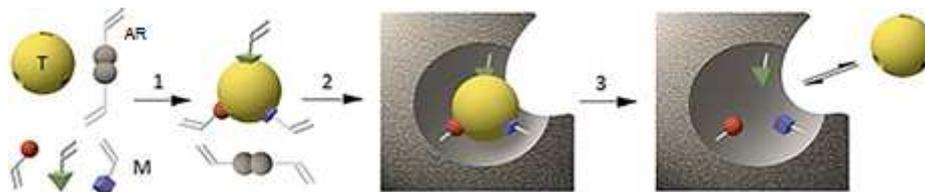


Figure 20 : Schéma de principe de synthèse d'un MIP [176] : étape 1 : Formation d'interactions entre les monomères et la molécule empreinte ; étape 2 : Polymérisation des monomères autour des molécules empreintes ; étape 3 : Extraction des molécules empreintes qui laisse une cavité sélective de la molécule empreinte (T : molécule template, M : monomère, AR : agent de réticulation)

Dans une première étape (1), un complexe est formé entre le(s) monomère(s) (M) et la molécule cible (T). Dans une seconde étape (2), le monomère est polymérisé en présence d'agents de réticulation (AR), et réticule alors autour du template. La dernière étape (3) est l'extraction du template qui aboutit à la formation des cavités caractéristiques des MIP. La sélectivité des MIP est assurée par un facteur de forme ainsi que par des interactions sélectives entre la molécule cible et le MIP. Il existe des MIP inorganiques, notamment à base de silice [177] et de façon plus répandue des MIP organiques [178].

Les paramètres clefs de l'élaboration des MIP sont liés aux interactions entre la molécule template et la chaîne polymérique en croissance. Deux types de liaisons peuvent être rencontrés : des liaisons covalentes ou non-covalentes, comme des liaisons hydrogènes ou des forces de Van der Waals [179]. Les « complexes ainsi formés » mettant en jeu des interactions non-covalentes permettent une plus grande flexibilité dans le choix du couple template/monomère. Ils facilitent par ailleurs l'extraction des molécules empreintes puisque les interactions les liant aux polymères sont faibles donc plus faciles à rompre. Cependant, le complexe template/monomère avant polymérisation est assez peu stable ce qui entraîne des hétérogénéités dans les sites de reconnaissance formés lors de la polymérisation et diminue ainsi les performances en reconnaissance des MIP. Dans le cas des complexes template/monomère covalents, la forte liaison entre la molécule empreinte et la matrice polymérique induit l'utilisation de méthodes d'extraction plus drastiques que dans le cas des interactions faibles, mettant en jeu des clivages chimiques. Cependant le complexe étant beaucoup plus stable, les sites de reconnaissance seront plus homogènes, améliorant ainsi les performances en reconnaissance moléculaire du MIP.

L'extraction de la molécule cible est, elle aussi, une étape importante de l'élaboration des MIP [180]. Elle conditionne le nombre de sites de reconnaissance qui sera disponible pour la détection et donc les performances de reconnaissance des MIP. Les méthodes d'extraction sont nombreuses, la plus répandue étant l'extraction par solvant via un Soxhlet.

Parmi les voies de polymérisation des MIP, la plus répandue est la polymérisation radicalaire [181]. Cette voie aboutit à la formation de MIP monolithes qui sont le plus souvent broyés pour obtenir des poudres et présente de nombreux avantages notamment la facilité de mise en œuvre et l'obtention de rendement élevé. Outre le monomère et la molécule template, cette voie de polymérisation met en jeu d'autres espèces chimiques. La première est l'amorceur, qui a pour rôle d'initier la réaction de polymérisation. Le second est l'agent réticulant, noté AR sur la Figure 20, qui joue un rôle important pour la synthèse des MIP. Celui-ci permet en effet le contrôle de la morphologie de la matrice polymérique en assurant la mise en place d'un réseau tridimensionnel réticulé, formé par des liaisons entre les chaînes polymériques. Ce réseau réticulé assure la bonne stabilité des cavités après extraction de la molécule cible ainsi que la bonne stabilité mécanique du polymère. La troisième espèce mise en jeu lors d'une polymérisation est le solvant porogène, qui assure la formation de la porosité dans la matrice polymérique, indispensable afin de garantir au MIP une grande surface spécifique qui assurera une forte capacité d'adsorption.

Dans le cas de fonctionnalisation d'électrodes, il faut envisager des MIP sous forme de films adhérents à l'électrode, synthétisés généralement par un procédé d'électropolymérisation [182]. Celle-ci est simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. La plupart du temps, le MIP est synthétisé par oxydation dans un électrolyte support contenant le monomère et la molécule empreinte. L'étape d'extraction qui suit l'électropolymérisation peut également être réalisée par voie électrochimique. L'un des principaux avantages de l'électropolymérisation est le contrôle de la synthèse et de l'épaisseur du film [183,184]. De plus, elle permet d'obtenir des films polymériques fortement liés à la surface de l'électrode de travail.

La diversité des formes physiques des MIP [179] conduit à une diversité de leurs applications, par exemple comme phase stationnaire pour les techniques d'analyse chromatographique, ou comme phase solide d'extraction dans les cartouches SPE (pour l'anglais solid phase extraction). Le MIP permet alors la préconcentration de la molécule ciblée, qui est ensuite extraite par lavage pour être analysée [185,186]. La préconcentration des contaminants via le MIP permet alors d'augmenter la sélectivité et la sensibilité de l'analyse. Les cartouches SPE sont utilisées pour l'analyse de divers milieux, aussi bien en phase liquide pour l'analyse des eaux qu'en phase gaz pour l'analyse de l'air [187]. Les MIP trouvent également des débouchés pour les échantillonneurs passifs de type POCIS (polar organic chemical integrative sampler) [188], où il constitue alors la phase réceptrice de l'échantillonneur.

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à l'application des MIP comme couche fonctionnelle sélective dans les capteurs.

5.2.2. Applications des polymères à empreinte moléculaire pour les capteurs

Les propriétés des MIP en font des matériaux présentant un fort potentiel pour le développement de capteurs [179,189,190]. Les MIP sont alors considérés comme l'élément de reconnaissance spécifique de la molécule ciblée. Il existe différents types de capteurs qui font intervenir ces matériaux.

Les capteurs électrochimiques font partie des capteurs pour lesquels les MIP filmogènes présentent un intérêt [178]. Dans ce cas, le polymère est préparé directement à la surface de l'électrode réceptrice, notamment par électropolymérisation. La détection passe par une étape d'adsorption de la molécule cible sur le MIP, qui permet sa préconcentration à l'électrode. Cette étape est suivie par la détection électrochimique.

Les capteurs gravimétriques peuvent aussi mettre à profit les propriétés des MIP. La microbalance à cristal de quartz (en anglais QCM Quartz Cristal Microbalance) représente le capteur gravimétrique le plus répandu [191]. Elle repose sur la mesure de la variation de la fréquence d'oscillation d'un matériau piézoélectrique, le quartz, consécutive à une variation de masse à la surface de l'oscillateur. L'EQCM (Electrochemical Quartz Cristal Microbalance) est une technique associant l'électrochimie à la microbalance à quartz en utilisant des quartz recouverts d'un film métallique, le plus souvent de l'or, qui peut être utilisé comme électrode de travail. Pour élaborer les capteurs gravimétriques, le MIP est électropolymérisé directement à la surface de l'électrode de travail constituée du quartz [179]. Lors de l'analyse, la molécule cible va remplir les cavités du MIP ce qui va induire une différence de masse. Les capteurs gravimétriques sont sensibles, sélectifs et simples d'utilisation mais sont des dispositifs fragiles et les quartz peuvent être coûteux en comparaison des électrodes classiques.

Les MIP peuvent aussi être utilisés pour le développement de capteurs capacitifs [179] qui sont basés sur la variation de capacité à l'électrode fonctionnalisée par le MIP lors de l'adsorption de la molécule cible. La concentration en molécules adsorbées peut alors être corrélée à la variation de capacité. C'est ici le gonflement du MIP, consécutif à l'adsorption de la molécule cible, et donc l'augmentation de l'épaisseur du MIP, qui conduit à la variation de la capacité [192].

Les modes de transduction présentés précédemment nécessitent que le MIP soit sous la forme d'un film. De plus, la robustesse du capteur dépend de la capacité d'adhésion du film sur le matériau récepteur. Dans ce cadre, l'électropolymérisation sera la voie de synthèse du MIP privilégiée.

5.2.3. Application des polymères à empreinte moléculaire pour l'antracène

L'antracène (ANT) est un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de 3 cycles benzéniques condensés. C'est une molécule plane dont les dimensions calculées à partir du logiciel en ligne Chemicalize sont de 3,88 Å de largeur et de 5,90 Å de longueur soit d'un volume de 168,31 Å³. Comme pour la majorité des HAP, l'antracène ne présente aucune fonction substituée sur les cycles benzéniques. Les interactions qui ont lieu lors de l'adsorption de cette molécule sont donc des interactions faibles, de type « π stacking » [193]. Compte tenu de ses caractéristiques, il semble intéressant d'utiliser une méthode qui permette d'associer le facteur de forme avec les interactions pour sa reconnaissance spécifique. C'est ce que permettent les MIP.

Le tableau ci-dessous reprend les principales études rencontrées pour l'élaboration de MIP sélectifs de l'antracène :

Tableau 14 : Etudes portant sur l'élaboration de MIP sélectifs de l'antracène

Réf.	Méthode	Polymère utilisé	Méthode de polymérisation et forme du MIP	Gamme de concentration
[194]	MIP déposé sur verre pour détection par fluorescence	Polyuréthane (DIDM + <i>p,o,p'</i> -triisocyanatodiphénylméthane + phloroglucinol)	Polymérisation en solution MIP filmogène	60 à 600 ppm
[195]	MIP déposé sur quartz pour détection par fluorimétrie ou microbalance à quartz	Polyuréthane (<i>p,p'</i> -diaminodiphényléther + DIDM + bisphénol A + phloroglucinol + triéthanolamine	Polymérisation en solution MIP filmogène	Inférieure au ppt
[196–199]	MIP déposé sur quartz pour détection par fluorimétrie ou microbalance à quartz	Polyuréthane (DIDM + bisphénol A + phloroglucinol)	Polymérisation en solution MIP filmogène (dépôt par spin-coating)	—
[200]	MIP pour extraction en phase solide / analyse par fluorescence	Acide méthacrylate	Polymérisation en masse, photoinitiée MIP monolithique broyé	—
[201]	MIP pour extraction en phase solide pour détection par HPLC	Ethylène diméthacrylate	Polymérisation en solution MIP sous forme de poudre	—
[177]	MIP pour extraction en phase solide pour détection par CG-MS ¹²	Gel de silice (phenyltriméthoxysilane)	Sol-gel MIP sous forme de poudre	5,2 à 12,6 ppt

¹² Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Dans la plupart des cas, les MIP-anthracène sont élaborés à partir de polyuréthane, synthétisé par polycondensation. A noter également que l'on retrouve une étude dans laquelle est utilisé un MIP inorganique (gel de silice). Les MIP rencontrés dans ces différentes études se présentent sous la forme de film ou de poudre. Dans le cas des MIP filmogènes ceux-ci sont déposés sur le matériau récepteur par exemple par spin-coating. Les MIP pulvérulents sont quant à eux utilisés en tant que phase solide d'extraction. Il est à noter qu'aucun MIP obtenu par voie électrochimique n'a été rencontré pour la reconnaissance de l'anthracène.

Au-delà de l'utilisation des MIP, il est ressorti de cette étude bibliographique qu'il existait très peu d'études portant sur l'élaboration de capteurs sur site pour la détection de l'anthracène.

5.2.4. Les différents monomères utilisés pour l'électropolymérisation des MIP

Ce paragraphe est consacré à la présentation des différents monomères utilisés pour l'électropolymérisation de polymères à empreinte moléculaire. Plusieurs monomères sont disponibles pour cette voie de polymérisation, la Figure 21 reprend les principaux groupements que nous présenterons ensuite [178,182,202].

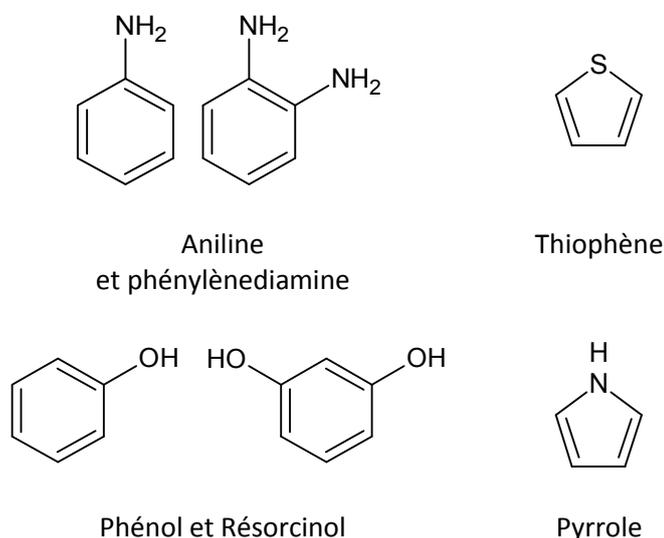


Figure 21 : Structures des principaux monomères à l'origine des MIP électropolymérisés

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur dont le monomère précurseur est l'aniline, et qui trouve des débouchés dans de nombreuses applications, comme les batteries ou la protection contre la corrosion [203], ainsi que pour l'élaboration de MIP. Des MIP synthétisés par électropolymérisation de la polyaniline ont été par exemple développés pour la détection de l'acide ascorbique [204,205] ou du *p*-nitrophénol [206]. L'électropolymérisation de la PANI peut être réalisée en milieu aqueux mais il est à noter que le monomère, l'aniline est un composé très toxique. Son utilisation pour des applications environnementales est donc peu recommandée.

L'un des dérivés de l'aniline, le phénylènediamine, est l'un des premiers monomères à avoir été appliqué à l'électropolymérisation de MIP à la fin des années 90 avec les travaux de Malitesta *et al.* [207]. Le MIP poly(ortho-phénylènediamine) (PoPD) est appliqué par exemple à la détection du glucose par un capteur gravimétrique. Des études concernant les MIP PoPD concernent également le développement de capteurs capacitifs dédiés à la détection du glucose, du glutathion et du phosphonate de *o,o*-diméthyl- α -hydroxyphényle [208–210]. Toutefois la littérature concernant les MIP poly(phénylènediamine) reste relativement restreinte. Un des freins à leur développement pour les capteurs provient sans doute de temps d'adsorption élevés, plusieurs dizaines de minutes [202], augmentant ainsi le temps d'analyse.

Le phénol, composé toxique et corrosif, et ses dérivés font également partis des premiers monomères à avoir été utilisés pour l'élaboration de MIP électropolymérisés [211]. Les polyphénols sont des polymères non conducteurs utilisés lors de l'élaboration de MIP pour des applications capteurs capacitifs principalement. Toutefois la détection du pyrène, un HAP, a été réalisée par Luo *et al.* en 2007 sur des électrodes modifiées par des MIP polyphénol [212] pour une détection par voie électrochimique. Dans ce cas, il s'agit plus précisément d'un monomère dérivé du phénol, le résorcinol, qui entre dans la composition du MIP électrodéposé à la surface d'une électrode d'or, permettant la détection du pyrène à une concentration de 1 μM .

Plus récemment, le thiophène et ses dérivés ont été étudiés pour la synthèse de MIP conducteurs. Ces monomères, peu toxiques, nécessitent de réaliser l'électropolymérisation dans des solvants organiques, et plus généralement dans l'acétonitrile. En 2005, le poly(3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) est utilisé par Yeh *et al.* pour la détection de la morphine [213]. Ces travaux ont mis en évidence que le PEDOT avait des propriétés électro-catalytique de l'oxydation de la morphine et permettait ainsi d'augmenter la sensibilité des électrodes avec une limite de détection de 0,2 mM. En 2007, Namvar *et al.* ont utilisé le poly(3-methylthiophene) (PMT) comme copolymère du polypyrrole pour l'élaboration d'un MIP sélectif de la bactérie *Bacillus subtilis*. Le PMT a permis dans cette étude d'augmenter la compacité du MIP par rapport à un MIP pour lequel seul le pyrrole était utilisé, ce qui a permis de renforcer les propriétés de sélectivité du MIP.

Le polypyrrole

Le pyrrole est le monomère de loin le plus présent pour l'électropolymérisation des MIP [202,214,215] et il fait partie des polymères conducteurs à la genèse du développement des MIP destinés à des applications capteurs [202].

Le mécanisme d'électrosynthèse du polypyrrole le plus communément admis, proposé par Diaz *et al.* est présenté sur la Figure 22 [216,217]. Il fait toutefois encore l'objet de controverse.

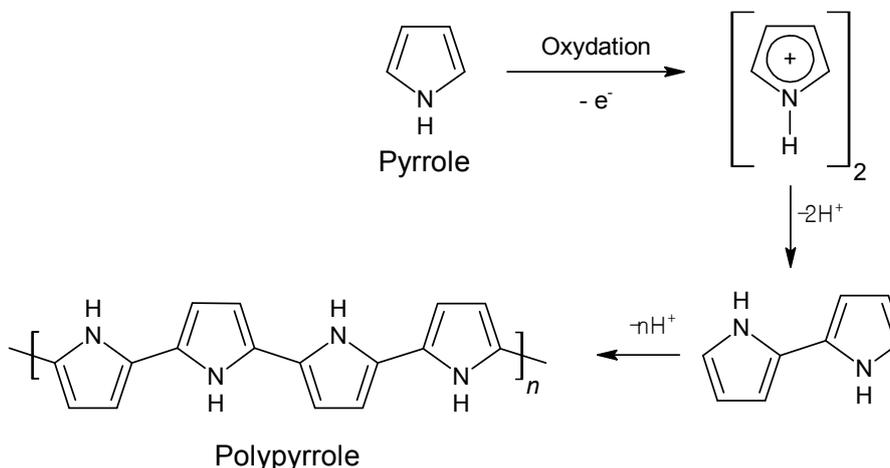


Figure 22 : Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole, en milieu aqueux ou organique

Le polypyrrole est un polymère partiellement réticulé, c'est-à-dire qu'il possède une structure tridimensionnelle provenant de liaisons entre les chaînes polymériques, qui lui confère une grande rigidité [218] et une bonne stabilité mécanique.

Le polypyrrole peut être suroxydé à des potentiels très anodiques. Cette suroxydation, dont le mécanisme est présenté sur la Figure 23, occasionne une modification de la chimie de surface du MIP. Cette modification, en apportant des groupements oxygénés, augmente la possibilité de former des interactions avec la molécule empreinte. Cependant, la suroxydation du polypyrrole engendre également une perte de

conductivité du polymère [219]. La conductivité du polymère est en effet liée à la présence d'électrons pouvant être délocalisés, grâce notamment à la présence de liaisons π - π . La suroxydation a pour conséquence une diminution des liaisons π , et donc limite fortement voire supprime la possibilité de délocalisation des électrons. Par ailleurs, la suroxydation du polypyrrole réduit sa cohésion à la surface de l'électrode [220]. Suivant l'application visée, la suroxydation du polypyrrole peut être aussi bien un avantage qu'un inconvénient. A noter que l'étape de suroxydation peut être utilisée afin d'extraire la molécule empreinte de la matrice du MIP [221].

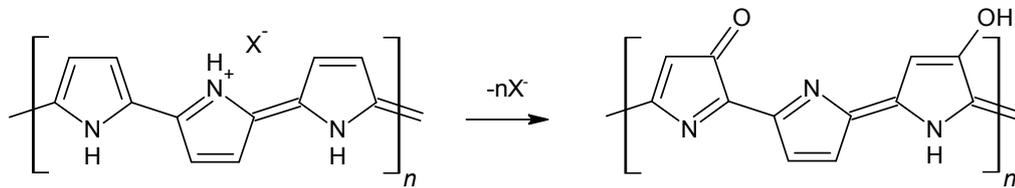


Figure 23 : Mécanisme de suroxydation du polypyrrole [219]

Le tableau suivant résume un ensemble de travaux portant sur l'électropolymérisation de MIP polypyrrole pour des applications capteur électrochimique.

Tableau 15 : Exemples d'utilisation de MIP polypyrrole dans les capteurs

Réf	Molécule template	Paramètres d'électropolymérisation						Performances de détection
		Electrodes utilisées	[Pyr] (mM)	[Template] (mM)	Electrolyte	Méthode électroch.	Extraction	
[222]	2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid (2,4-D)	GCE	0,5	0,1	0,1 M KCl/0,05 M PBS	10 cycles à 50mV/s entre -1,3 et 1V	par VC	linéarité : de 1 à 10 μ M; LOD : 0.83 μ M
[223]	Paracétamol	Crayon de graphite	50	20	Solution aqueuse de LiClO ₄ 0,1M	4 cycles à 100mV/s entre -0,6 et 800V	par VC	2 zones de linéarité : 5 à 500 μ M et 1250 à 4000 μ M, LOD : 0.79 μ M
[224]	Glycoprotéine Gp51 Du Virus De La Leucémie Bovine (BLV)	électrode de platine	50	10 mg/mL (c'est un virus)	KCl 0,1M	20 pulses entre 950 (1s) et 350 mV (10s)	5 min dans H ₂ SO ₄ 0,1M	gamme : 1 à 15 mg/mL
[225]	Dopamine	GCE	10	1	LiClO ₄ 0,1M	par VC ou CA	immersion dans NaOH ou par VC	LOD : 5,7.10 ⁻⁶ μ M
[226]	Caféine	Electrode d'or (quartz de 9MHz)	200	20	solution tampon	4 mA/cm ² appliqué pendant 5 min	lavage à l'eau	linéarité : 510 à 51000 μ M
[227]	Dodécylsulfate de Sodium	Electrode d'or (déposée sur quartz)	100	1	Solution tampon Tris (pH 9)	1mA pendant 1min	lavage à l'eau	linéarité : 0,01 à 100 μ M
[228]	Acide Trichloroacétique	électrode de platine ou quartz	250 (Pt) ou 100 (EQCM)	500 (Pt) ou 100 (EQCM)	solution tampon (pH 4 optimal)	0,1 mA/cm ² pendant 1,5h		gammes : 0.61 à 612 μ M (QCM) et 0.61 à 6120 μ M (VC)

Réf	Molécule template	Paramètres d'électropolymérisation						Performances de détection
		Electrodes utilisées	[Pyr] (mM)	[Template] (mM)	Electrolyte	Méthode électroch.	Extraction	
[229]	Adénosine, Inosine et Adénosine 5'-Triphosphate	GCE (RDE)	3	3 (Ade et Ino) ou 10 (ATP)	0,1 TBAP dans ACN	1) monocouche déposée à 0,9V/fil d'Ag; 2) suroxydation du Ppy à 0,95V/ECS		sensibilité pour l'adenosine : 0.62µA/mM
[230]	Acide L-Aspartique	Electrode d'or	200	500	NaOH 1M ou NaPSS 0,01M	0,01 mA/cm ² jusqu'à atteindre la résonance de 680 Hz (soit 12 µg/cm ² pour 80nm)		Concentration d'analyse : 10000 µM
[219]	Sulfaméthoxazole	Crayon de graphite	100	5	B-R buffer (pH 2.5) dans ACN/eau 50/50 v/v	5 cycles à 100mV/s entre -0,6 et 1,4V	VC	zone linéaire : 25 à 750 µM, LOD : 0.359 µM et LOQ : 1.2 µM
[231]	Hémoglobine Bovine	Electrode d'or	5	1 mg/mL	KCl 0,1M	6 cycles à 100 mV/s entre -0,2 et 1,6 V puis suroxydation par cyclage entre -0,6 et 1,0V	2h dans H2SO4 0,1M	gamme mesurée : 10 ⁻⁹ à 10 ⁻³ mg/mL
[221]	Sulfadiméthoxine	Electrode d'or	100	5	LiClO4 0,1M ou TBAP 0,1 M dans ACN	0,2 mA à 133 mC/cm ² , suroxydation par application de 1V toute une nuit	NaOH 0,05M (optimal)	2 zones linéaires : 170 à 1100µM et 1300 à 3700 µM, LOD : 70µM

Réf	Molécule template	Paramètres d'électropolymérisation						Performances de détection
		Electrodes utilisées	[Pyr] (mM)	[Template] (mM)	Electrolyte	Méthode électroch.	Extraction	
[232]	Tobramycin	GCE	60	25	PBS 0,1M (pH 7)	5 cycles à 50mV/s entre -0,6 et 1,8V		zone linéaire : 5.10^{-4} à 10^{-2} μ M, LOD : $1,4.10^{-4}$ μ M et LOQ : $1.2.10^{-4}$ μ M
[233]	ADN	Electrode de graphite	50	5 ppm	PBS (pH 7.4) ou AcB (pH 4.8)	10 cycles à 100mV/s entre -0,6 et 1,8V ou 20 pulses (1V pendant 1s + 0V pendant 10s)	30 min sous agitation dans PBS	
[234]	Adenosine Triphosphate	SPE	100	10		0,98V pendant 5 min	VC (sert aussi à suroxyder le Ppy)	détection au-dessus de 0,005 μ M
[235]	Epinéphrine (= Adrénaline)	ZnO nanorods déposés sur ITO/PET	20	2	LiClO4 0.05M	cyclage entre 0 et 1.2V à 100mV/s	scan entre -0.4 et 1.2V dans KCl 0.1M + PBS 0.05M (pH 7)	2 zones linéaires : 1 à 10 μ M et 10 à 800 μ M
[214]	Rutin	Composite graphène CNT déposé sur GCE	0,5	0,02	LiClO4 0.1M	8 cycles à 100mV/s entre -0.6 t 1.8V	NaOH 0.2M	zone linéaire : 0.01 à 1.0 μ M, LOD : 0.005 μ M
[65]	Levofloxacin	graphène + AuNPs déposés sur GCE	1	1	PBS (pH 6.8)	6 cycles à 50mV/s entre -0.2 et 0.8V	en milieu 0.2M Na ₂ HPO ₄	zone linéaire : 1 à 100 μ M, LOD : 0.53 μ M
[236]	Acide Clofibrique	quartz ou wafers d'or	20	0,05	KNO3 ou PBS (pH 7)	80 cycles entre -200 et 800mV à		concentrations mesurées : 10 ou 30 μ M

Réf	Molécule template	Paramètres d'électropolymérisation						Performances de détection
		Electrodes utilisées	[Pyr] (mM)	[Template] (mM)	Electrolyte	Méthode électroch.	Extraction	
[237]	Gliclazide	GCE	100	0,4	NaClO ₄ 0.1M	3 cycles à 100mV/s entre -0.6 et 1V/SCE	1h sous agitation dans PBS 2M (pH 5)	gamme : 5.10 ⁻⁵ à 4.10 ⁻⁴ μM, LOD : 1.2.10 ⁻⁵ μM
[238]	Acide Ascorbique (Vitamine C)	GCE	50	20	LiClO ₄ 0.1M	900mV pendant 300s	suroxydation à 1,2V pendant 800s dans LiClO ₄ 0,1M	gamme : 5 à 2000 μM
[239]	D-Penicillamine	GCE	10	1	NaClO ₄ 0.1M	15 cycles à 100mV/s entre -600 et 800mV	12h dans H ₂ SO ₄ 0,1M	zone linéaire : 10 à 480 μM, LOD : 3,5μM
[220]	Ibuprofen	quartz d'or (EQCM)	100	5	NaOH 0,01M	35 cycles à 50mV/s entre -0,1 et 0,9V	-600mV pendant 600s dans NaClO ₄ 0,01M	zone linéaire 1 à 10 et 10 à 100 μM, LOD : 0,05 μM
[240]	Clopidol	SPCE	10	4	NaClO ₄ 0.1M	2 cycles à 100mV/s entre -0,55 et 1,4V	10 cycles entre -0,6 et 1V dans PBS 0,2M (pH 9,0)	zone linéaire : 1,56 à 9,37 μM, LOD : 1,09 μM

Les molécules cibles/empreintes que l'on retrouve dans ces études sont des molécules organiques, le plus souvent des médicaments, mais aussi des protéines : une glycoprotéine du virus bovin de la leucémie et l'hémoglobine. Les électrodes utilisées comme substrat sont des électrodes carbonées, carbone vitreux ou graphite, ou des électrodes d'or, surtout lorsque le capteur est gravimétrique. La voltampérométrie cyclique, qui est une technique simple à mettre en œuvre, reste la méthode électrochimique la plus employée pour l'électropolymérisation du pyrrole. Le nombre de cycles de balayage est compris généralement entre 2 et 35 cycles, avec des vitesses de balayage de 50 ou 100mV/s. Les milieux d'électropolymérisation sont généralement aqueux, le perchlorate de lithium LiClO₄ étant le sel support le plus souvent utilisé. Notons que la gamme de pH du milieu va de 2,5 à 9, ce qui montre que le polypyrrole peut être électropolymérisé dans une large gamme de pH, aussi bien en milieu acide que neutre ou basique. Les gammes de concentration en pyrrole et en molécule template sont respectivement de 0,5 à 25 mM et de 0,02 à 25 mM. Cependant la majorité des études montre des conditions optimales avec des concentrations en monomère d'une dizaine de mM avec des concentrations en template le plus souvent très inférieure à celle du pyrrole. L'extraction de la molécule empreinte est assez peu réalisée par électrochimie mais plutôt par lavages dans des solutions acides (H₂SO₄ le plus souvent) ou basiques. En ce qui concerne la sensibilité des capteurs MIP développés à partir de polypyrrole électropolymérisé, les zones de linéarités s'étendent entre 0,01 et 51.10³ μM, avec la limite de détection minimum à 5,7.10⁻⁶ μM obtenue pour la détection de la dopamine par Mouche *et al.* [225].

Compte tenu de la facilité de mise en œuvre des MIP polypyrrole et de leurs propriétés : stabilité, possibilité de suroxydation, réticulation partielle, électrosynthèse en milieu aqueux, pyrrole semble avoir de nombreux atouts pour développer un MIP sélectif de l'antracène.

Chapitre 2 :
Formulation d'encres de carbone
conductrices pour la sérigraphie

1. Introduction

Les travaux présentés dans ce mémoire, ayant été réalisés dans le cadre d'un projet en lien avec un industriel, DSA Technologies, il était important de choisir un matériau pour le récepteur du capteur qui soit compatible avec les contraintes de l'application visée. Ainsi, les propriétés électrochimiques des électrodes devaient conduire à une sensibilité élevée, une robustesse devant permettre de viser une application en semi-continu de plusieurs semaines, un faible coût et une mise en œuvre transposable à l'échelle industrielle. Le choix initial du matériau d'électrodes s'est porté sur des électrodes carbonées sérigraphiées à partir d'une encre commerciale Electrodag PF-407A qui ont montré une sensibilité élevée pour la détection de différents métaux dont le plomb dans les travaux antérieurs réalisés notamment au laboratoire ICMN ou au LAMBE (Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement) [2–11].

Plusieurs études issues de la littérature traitent du développement d'électrodes sérigraphiées dédiées à l'analyse de polluants, néanmoins, aucune de ces études ne porte sur leur robustesse et il n'existe pas de travaux sur l'optimisation des paramètres pour leur mise en œuvre [2,95,101,241].

La première partie de ce chapitre est donc consacrée à l'étude des propriétés des électrodes sérigraphiées dans les conditions issues de la littérature puis une optimisation des paramètres de l'impression est proposée. Enfin, une démarche de validation des électrodes est mise en place pour laquelle les électrodes optimisées servent de référence.

Une encre conductrice industrielle a une formulation complexe et les fournisseurs ne donnent pas de renseignements sur leur produit. La formulation générale d'une encre conductrice comporte en général des charges, qui assurent la conductivité électrique et les propriétés électrocatalytiques, un liant, qui assure la cohésion du dépôt, un solvant, qui permet de solubiliser l'encre et des additifs. Or dans le cadre des recherches menées à l'ICMN sur les propriétés des matériaux carbonés, notamment leurs propriétés électrochimiques, il est indispensable de connaître la nature et les caractéristiques physico-chimiques des matières premières et plus particulièrement des carbones constituant les électrodes. Pour l'industriel, il est important de ne pas être dépendant d'un fournisseur unique afin de ne jamais avoir de problèmes d'approvisionnement qui peuvent mettre l'activité en danger, d'où la nécessité de posséder une connaissance la plus précise possible sur la formulation de l'encre. La seconde partie de ce chapitre porte sur la formulation d'encres de carbone. La procédure d'évaluation des électrodes imprimées, mise en place au premier paragraphe à l'aide de l'encre commerciale, est appliquée dans ce second paragraphe afin d'orienter l'optimisation des formulations.

2. Caractéristiques des électrodes sérigraphiées avec l'encre commerciale

2.1. L'encre commerciale Electrodag PF-407A

L'encre Electrodag PF-407A est une encre commerciale de la société Henkel. Les données indiquées par le fournisseur font apparaître que le taux de carbone de cette encre est compris entre 34,5 et 37,5% massique et que la phase carbonée est composée de noir de carbone et de graphite. Les données fournisseurs sont présentées dans leur intégralité en annexe 3. Le Tableau 16 présente les indications concernant la composition d'après les fiches de sécurité transmises par Henkel.

Tableau 16 : Indications fournisseur concernant la composition de l'encre commerciale PF-407A

Nom du Composé	N° CAS	Gamme de pourcentage (% en masse)
2-(2-Butoxyétoxy) éthanol	112-34-5	30 - 60
Acétate de 2-Méthoxy-1-Méthyléthyle	108-65-6	10 - 30
Graphite	7782-42-5	10 - 30
Noir de carbone	1333-86-4	5 - 10
2-Butoxyéthanol	111-76-2	0,1 - 1

Les indications restent très limitées. La composition fournie est très approximative et elle ne mentionne ni la nature du polymère, ni la nature des éventuels additifs. Il est cependant mentionné que le polymère est un thermoplastique.

2.1.1. Viscosité de l'encre Electrodag PF-407A

Les fiches de l'encre commerciale donnent une viscosité de l'Electrodag entre 20 000 et 50 000 mPa.s (viscosité Brookfield avec mobile classique, pour une vitesse de 20 rpm et à 20°C). Afin de déterminer le comportement rhéologique de cette encre, sa viscosité a été mesurée pour différentes vitesses de rotation du mobile LV 64 à l'aide d'un viscosimètre Brookfield.

La Figure 24 présente la viscosité de l'encre commerciale en fonction de la vitesse de rotation du mobile.

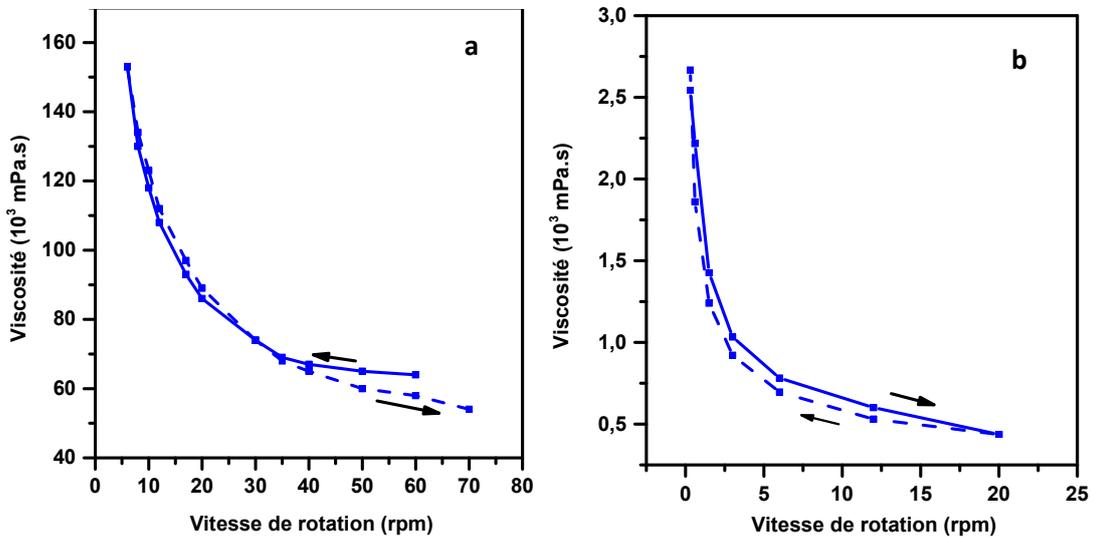


Figure 24 : Mesure de viscosité de l'encre Electrodag en fonction de la vitesse de rotation du mobile (T = 20°C)
a/ Utilisation du mobile LV64, b/ Utilisation d'un mobile cône plan et d'une chambre faible volume

La Figure 24 montre que la viscosité diminue lorsque la vitesse de rotation augmente, et que le taux de cisaillement augmente. Ce comportement est caractéristique des fluides ayant un comportement rhéofluidifiant. En outre, lors du balayage retour en vitesse de rotation, les viscosités obtenues sont très proches de celles du balayage aller. L'encre commerciale n'est donc pas thixotrope. A une vitesse de 20 rpm, la viscosité est de 86 000 mPa.s donc un peu plus élevée que la valeur fournie par Henkel. Toutefois les valeurs de viscosité obtenues avec un viscosimètre sont très dépendantes des paramètres expérimentaux comme par exemple le volume du contenant ou encore le type de viscosimètre utilisé et la chambre de mesure associée. Nous avons été contraints de changer de viscosimètre au cours de l'étude. La Figure 24b

présente les viscosités obtenues avec un viscosimètre de type DV2T avec une chambre cône plan faible volume de 0,5 mL. On constate dans ce cas que la valeur de la viscosité à 20 rpm est de 436,3 mPa.s à 20°C. Le comportement est identique à celui obtenu avec un mobile classique.

2.1.2. Caractérisation de la phase carbonée

Les charges présentes dans les encres conductrices constituent une phase importante qui assure la conductivité électrique et qui confère des propriétés électrocatalytiques. Les charges de l'encre Electrodag, un mélange graphite et noir de carbone d'après les fiches fournisseurs, ont été caractérisées. Le but est d'isoler cette phase carbonée du reste des composants (liant, solvant et additifs). Le choix s'est porté sur la carbonisation de l'encre, devant permettre de ne conserver que la phase carbonée en éliminant les autres phases.

L'optimisation de la carbonisation a été réalisée avec pour objectif d'obtenir un pourcentage en masse résiduelle proche de la teneur en solide annoncée par Henkel de 36% en masse, correspondant à une perte de masse de 64%. On suppose dans ce cas que le carbonisat obtenu correspond bien à la phase carbonée. Les premières carbonisations ont été réalisées à des températures de 250, 500 et 800°C pendant 1h, sous un débit d'argon de 150 mL/min. Les pertes de masse alors obtenues sont présentées dans le Tableau 17:

Tableau 17: Pertes de masses en fonction de la température de carbonisation

Température de carbonisation	Perte de masse (% massique)
250°C	71,5
500°C	76,5
800°C	74,3

Le protocole de carbonisation avec une température finale de 250°C entraîne une perte de masse de 64%, proche du taux de carbone de l'Electrodag. Afin d'affiner encore la carbonisation de l'Electrodag, des paliers en température ont été introduits d'après le protocole suivant :

- de la température ambiante à 60°C avec une rampe de 10°C/min, palier d'1h ;
- de 60°C à 90°C à 10°C/min, palier de 3h ;
- de 90°C à 250°C à 10°C/min, palier d'1h.

Ces paliers doivent permettre de laisser s'évaporer les autres composants et de garder une phase carbonée la plus propre possible. Le carbonisat obtenu représente 32% de la masse initiale. Cette valeur est assez proche des 36% attendus et on peut alors supposer que seule la phase carbonée est conservée après carbonisation.

Des mesures de la surface spécifique BET (par adsorption d'azote à 77 K) ont été réalisées pour les carbonisats obtenus par les 4 protocoles de carbonisation. Les résultats sont présentés dans le Tableau 18 :

Tableau 18 : Surface spécifique BET en fonction des températures de carbonisation

Température de carbonisation	Surface spécifique BET (m ² /g)
250°C	22
500°C	34
800°C	22
250°C avec paliers	120

Seule la carbonisation à 250°C avec palier permet d'atteindre une surface attendue pour un mélange graphite et noir de carbone, de 120 m²/g.

La Figure 25 montre une image MET du carbonisat obtenu pour la carbonisation à 250°C avec paliers. Elle présente en arrière-plan un feuillet caractéristique du graphite et sur lequel apparaissent des agrégats caractéristiques des noirs de carbone. La nature de la phase carbonée annoncée par la fiche fournisseur, c'est-à-dire un mélange de graphite et de noir de carbone, est donc vérifiée.

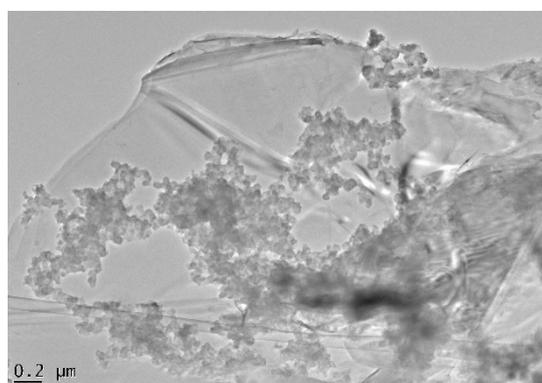


Figure 25 : Image MET du résidu obtenu après carbonisation de l'encre Electrodag

2.2. Caractérisation des SPE Electrodag

Ce paragraphe rassemble les caractérisations qui ont été réalisées sur les électrodes sérigraphiées avec l'encre commerciale Electrodag nommées par la suite « SPE Electrodag ».

Les conditions initiales de mise en œuvre des électrodes sérigraphiées sont celles utilisées dans les travaux de Sarra Bouden *et al.* en 2013 et 2014 [4–6] et sont décrites dans l'annexe 1.4.

2.2.1. Homogénéité et épaisseur de l'encre imprimée

La sérigraphie des électrodes étant manuelle, il peut y avoir des problèmes de reproductibilité des électrodes imprimées. L'homogénéité du dépôt d'encre est un facteur important pour assurer des propriétés identiques sur toute la surface de travail de l'électrode comme par exemple la conductivité. Afin d'augmenter la reproductibilité des propriétés, les électrodes présentant des hétérogénéités au microscope optique sont systématiquement écartées. La Figure 26 présente les images de microscopie optique deux SPE sérigraphiées à partir de l'encre commerciale.

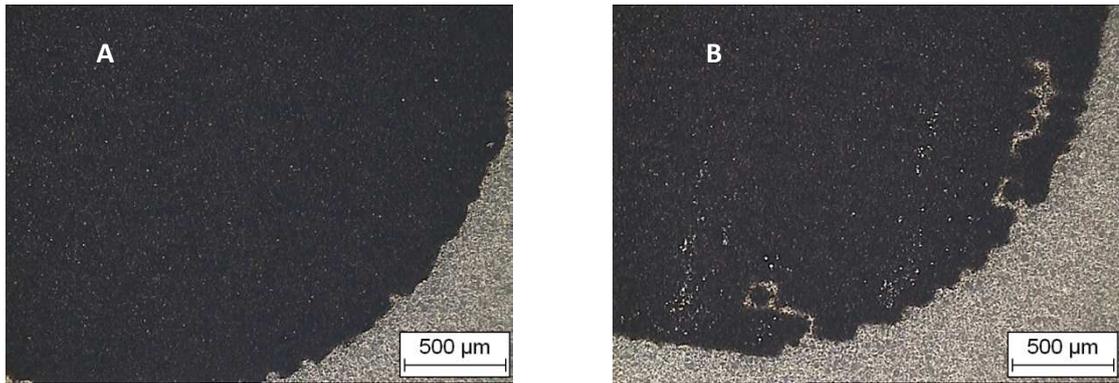


Figure 26 : Images de microscopie optique de la surface de travail de SPE sérigraphées à partir de l'encre commerciale (image A : électrode valide, image B : électrode non valide)

La Figure 26A montre la surface de travail d'une SPE Electrodag présentant un dépôt homogène et uniforme, avec des contours bien définis et sans craquelures ou trous. La Figure 26B illustre l'exemple d'une électrode ayant été écartée après observation au microscope pour ses limites mal définies et l'hétérogénéité du film imprimé. Dans le premier cas, l'électrode est validée, dans le second cas, elle est non validée.

La Figure 27 montre la topographie obtenue par profilométrie laser (annexe 5.2) du film imprimé concernant la SPE Electrodag présentant une homogénéité de surface par microscopie optique.

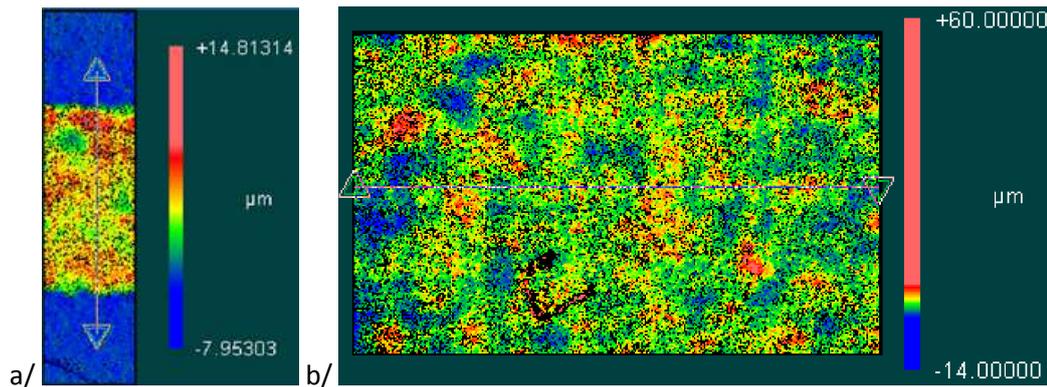


Figure 27 : Images de profilométrie laser a/ de la piste d'une SPE Electrodag et b/ de la surface de travail

Par cette analyse, une épaisseur de dépôt de 10 µm a été mesurée, avec une rugosité moyenne (RMS) de 1,15 µm. Comme pour la microscopie optique, le dépôt semble uniforme et homogène. Afin d'évaluer la reproductibilité des électrodes, la mesure d'épaisseur a été effectuée sur 4 électrodes différentes et conduit à une valeur moyenne de $7,521 \pm 0,178$ µm.

Les observations faites pour la microscopie optique et la profilométrie laser montrent donc que la sérigraphie de l'Electrodag permet, dans les conditions de la littérature, d'obtenir des dépôts homogènes d'épaisseurs assez faibles entre 7 et 10 µm.

2.2.2. Conductivité électrique des électrodes

La conductivité électrique est la caractéristique indispensable à l'utilisation des SPE Electrodag comme matériau d'électrode. Comme présentée dans le chapitre 1, la conductivité est directement liée au phénomène de percolation caractérisé par la formation d'un réseau entre les charges conductrices qui assurent la circulation des électrons dans tout le film imprimé. Le seuil de percolation est lié à plusieurs paramètres : la conductivité intrinsèque des charges, le bon contact entre elles et leur répartition dans l'encre, c'est-à-dire l'homogénéité du dépôt.

Afin de déterminer la conductivité des SPE Electrodag, des mesures de conductivité 4 pointes ont été réalisées sur un appareillage Keithley et LucasLab présenté en annexe 5.6. Les mesures de conductivité rassemblées dans le Tableau 19 ont été déterminées sur une même électrode sur 6 points différents et sur 4 électrodes différentes afin de rendre compte à la fois de la répétabilité des mesures sur une même électrode et de la reproductibilité de la mise en œuvre.

Tableau 19 : Résistivité ρ et conductivité σ des dépôts d'encre Electrodag

	ρ ($\Omega.cm$)	σ ($S.cm^{-1}$)
Mesures sur une même électrode	$0,018 \pm 0,002$ (RSD 10 %)	$56,03 \pm 7,37$ (RSD 13 %)
Mesures sur les 4 électrodes	$0,020 \pm 0,003$ (RSD 15 %)	$52,72 \pm 9,54$ (RSD 18 %)

Les faibles déviations standards relatives (RSD), ainsi que les faibles écarts types obtenus que ce soit pour l'électrode seule ou pour les 4 électrodes, démontrent que la répétabilité et la reproductibilité des dépôts sont élevées.

La Figure 28 présente une échelle de conductivité de plusieurs matériaux carbonés [15].

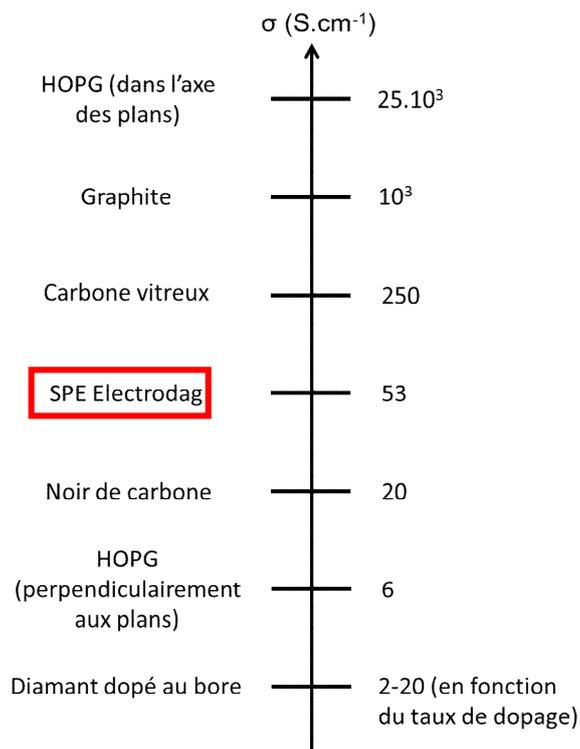


Figure 28 : Echelle de conductivité (d'après [56])

La conductivité moyenne des SPE Electrodag a une valeur assez élevée et largement suffisante pour une application en électroanalyse de ces films imprimés si on la compare à d'autres matériaux carbonés.

La valeur annoncée par la fiche technique fournie par Henkel pour la résistance d'un dépôt d'Electrodag est de 20Ω . La résistance obtenue de $90,1 \pm 13,7 \Omega$ pour un dépôt d'épaisseur de $10 \mu m$ est légèrement plus importante. Notons cependant que la valeur annoncée par Henkel est indiquée pour une épaisseur d'encre de $25 \mu m$, donc clairement dans des conditions de sérigraphie qui ne sont pas les mêmes que celles de cette étude (matériel de sérigraphie différent), nos dépôts ayant plutôt une épaisseur de $10 \mu m$ en moyenne.

2.2.3. Domaines d'électroactivité

Le domaine d'électroactivité est une caractéristique importante des électrodes car cela permet de connaître la fenêtre de potentiel dans laquelle les mesures pourront être réalisées. Ce domaine d'électroactivité est délimité par les murs de réduction et d'oxydation dus à la réactivité du matériau d'électrode ou de l'électrolyte, dans le cas de matériaux carbonés en milieu aqueux. Ces murs correspondent à l'oxydation et la réduction de l'électrolyte. Afin de mettre en évidence les murs d'oxydation et de réduction, des voltampérométries ont été réalisées dans H_2SO_4 0,1M, KCl 0,1M et $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M qui sont les différents électrolytes dans lesquels les électrodes seront utilisées dans ce chapitre. La Figure 29 présente les domaines d'électroactivité d'électrodes sérigraphiées avec l'encre commerciale.

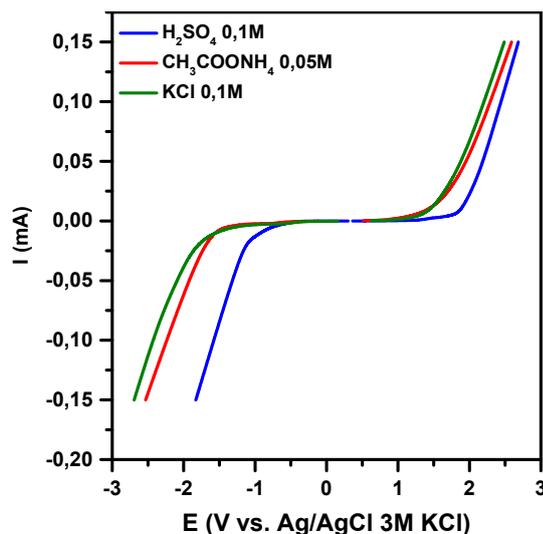


Figure 29 : Domaines d'électroactivité des SPE Electrodag en milieu H_2SO_4 0,1M, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M et KCl 0,1M dégazé par bullage d'argon – vitesse de balayage : 100 mV/s

Ces résultats montrent que dans les trois milieux étudiés, la fenêtre de potentiel est de 2,7 V avec une fenêtre de potentiel déplacée vers les potentiels anodiques en milieu acide par rapport aux deux milieux neutres. Le domaine observé pour H_2SO_4 0,1M est compris entre -0,9 et 1,8 V/réf et les domaines d'électroactivité pour les milieux $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M et KCl 0,1M sont compris entre -1,5 à 1,2 V/réf. Ces domaines sont comparables à ceux pouvant être observés pour des électrodes de carbone vitreux, compris entre -1 V/réf et 1,5 V/réf en milieu HClO_4 0,1M [56]. Systématiquement lors de cette étude, les milieux électrolytiques ont été dégazés par un bullage d'argon pendant 20 min avant chaque expérience d'électrochimie.

2.2.4. Comportement électrochimique des électrodes sérigraphiées

Les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrodes sont liées selon McCreery à leurs propriétés électrocatalytiques et peuvent être appréhendées en étudiant la cinétique de transfert de charge de sondes redox [56]. Elle caractérise en effet la vitesse du transfert électronique au sein de la double couche électrochimique à l'interface électrolyte/électrode. Si cette cinétique est trop lente, alors les courants faradiques sont faibles et les pics plus larges, ce qui limite à la fois la sensibilité et la sélectivité de la méthode de mesure [242]. En électroanalyse, il est donc important d'avoir une cinétique de transfert de charge la plus rapide possible.

Dans le cadre de ce travail la sonde ferri/ferrocyanure a été choisie, et plus précisément le sel de ferricyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, qui peut se réduire réversiblement en ferrocyanure :



La cinétique de transfert de charge est à relier à la réversibilité du couple redox de la sonde. La réversibilité d'une réaction d'oxydation ou de réduction tient plus particulièrement à la compétition entre la cinétique de transfert de charge, caractérisée par la constante de vitesse k et la diffusion de la matière, caractérisée par la constante de vitesse de transfert de masse m [46]. Lorsque k est très grand devant m , la réaction est considérée comme réversible ce qui correspond à une cinétique de transfert de charge rapide. A l'inverse, lorsque m est très grand devant k , la réaction est considérée comme irréversible pour une cinétique de transfert de charge lente. On peut également considérer un état transitoire, lorsque k et m sont proches l'un de l'autre, pour lequel la réaction est quasi-réversible pour une cinétique de transfert de charge mixte.

La réversibilité d'une réaction électrochimique peut être mise en évidence par voltampérométrie cyclique. Le paramètre observé est alors la différence de potentiel, noté ΔE (mV), entre les pics anodique et cathodique, suivant l'équation suivante :

$$\Delta E = E_{p \text{ oxydation}} - E_{p \text{ réduction}} \quad (2)$$

Une cinétique de transfert de charge rapide idéale, correspond à un ΔE de 57 mV. Les conditions de quasi-réversibilité sont définies par Nicholson *et al* en 1965. Ils considèrent alors qu'une réaction est quasi-réversible lorsque le ΔE est inférieur à 240 mV [46].

Sur les voltampérogrammes, les intensités des pics d'oxydation et de réduction sont également un paramètre à prendre en compte. Ces intensités sont à relier à la surface spécifique des électrodes et aux concentrations des espèces réactives.

La Figure 30 présente des voltampérogrammes obtenus pour une électrode de carbone vitreux, matériau couramment utilisé en électrochimie et dont la cinétique de transfert de charge est assez rapide, et une électrode sérigraphiée avec l'encre Electrodag PF-407A.

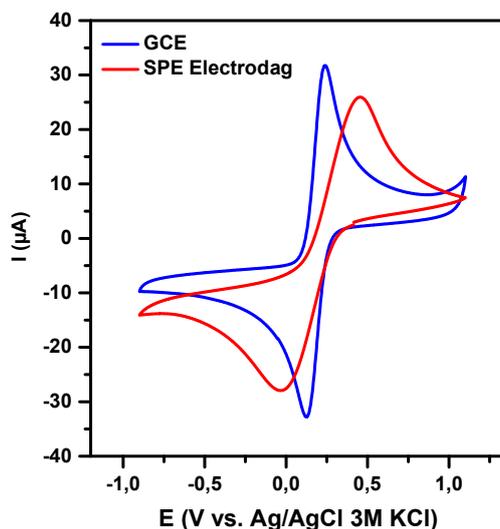


Figure 30 : Voltampérogrammes obtenus en milieu KCl 0,1M en présence de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2,5mM pour une électrode de carbone vitreux (en bleu) et une SPE Electrodag (en rouge) ; vitesse de balayage : 100mV/s

La différence de potentiel moyenne pour les électrodes de carbone vitreux est de 184 ± 7 mV et de 525 ± 35 mV pour la SPE. La valeur de ΔE obtenue pour l'électrode de carbone vitreux rentre dans les critères des réactions quasi-réversibles. Dans le cas des SPE Electrodag, on s'éloigne de la réversibilité. Il faut noter que d'autres critères peuvent jouer sur la cinétique de transfert de charge notamment pour la sonde ferri/ferrocyanure comme l'état de surface et la présence d'oxyde par exemple. La nature composite du film

imprimé dans le cas des SPE complique les interprétations. Toutefois, les SPE Electrodag greffées présentent une bonne sensibilité pour la détection de cations métalliques en utilisant des méthodes basées sur l'adsorption du polluant à l'électrode via une couche greffée [4,5], et dans ce cas le polluant est retenu à l'électrode grâce à la couche. Pour la suite de ces travaux, la valeur de ΔE de 500 mV sera considérée comme étant la limite haute à atteindre afin que l'électrode soit validée.

2.2.5. Détection du cation métallique Pb(II)

La détection électrochimique du plomb a fait l'objet d'études antérieures, avec des limites de détection de l'ordre de 0,02 $\mu\text{g/L}$. La méthode choisie ici est celle développée par Bouden *et al.* en 2013 [4,5] et pour laquelle la sensibilité a été optimisée. Les SPE doivent être fonctionnalisées par réduction électrochimique du sel de 3,5-dicarboxyphenyl diazonium (3,5-DCPD). Le greffage est réalisé par chronoampérométrie (CA) ou par voltampérométrie cyclique (VC) dans les conditions suivantes :

- Greffage par CA : -700 mV imposé pendant 5 min en milieu H_2SO_4 0,1M en présence d'acide 5-aminoisophtalique (5 mM) et de NaNO_2 (10 mM)
- Greffage par VC : 10 cycles à 100 mV/s en milieu H_2SO_4 0,1M en présence d'acide 5-aminoisophtalique (5 mM) et de NaNO_2 (10 mM)

La détection se déroule en quatre étapes décrites sur le schéma présenté dans la Figure 31 : i) une étape de pré-concentration de Pb(II) par la couche greffée pendant laquelle l'électrode greffée est immergée 5 min dans une solution contenant le polluant Pb(II) en milieu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 50mM (pH 7) ; ii) une étape d'électrodéposition par réduction électrochimique de Pb(II) en Pb(0) par imposition d'un potentiel de -1,4 V/réf pendant 5s dans la cellule d'électroanalyse en milieu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 50mM ; iii) une étape d'analyse par re-dissolution anodique par square wave voltammetry (SWV) à une vitesse de 100 mV/s (avec un pas de potentiel de 4mV, une amplitude de 20mV et une fréquence de 25Hz); iv) et une dernière étape de régénération de l'électrode par immersion pendant 1min aux ultrasons en milieu H_2SO_4 0,1M (pH 1).

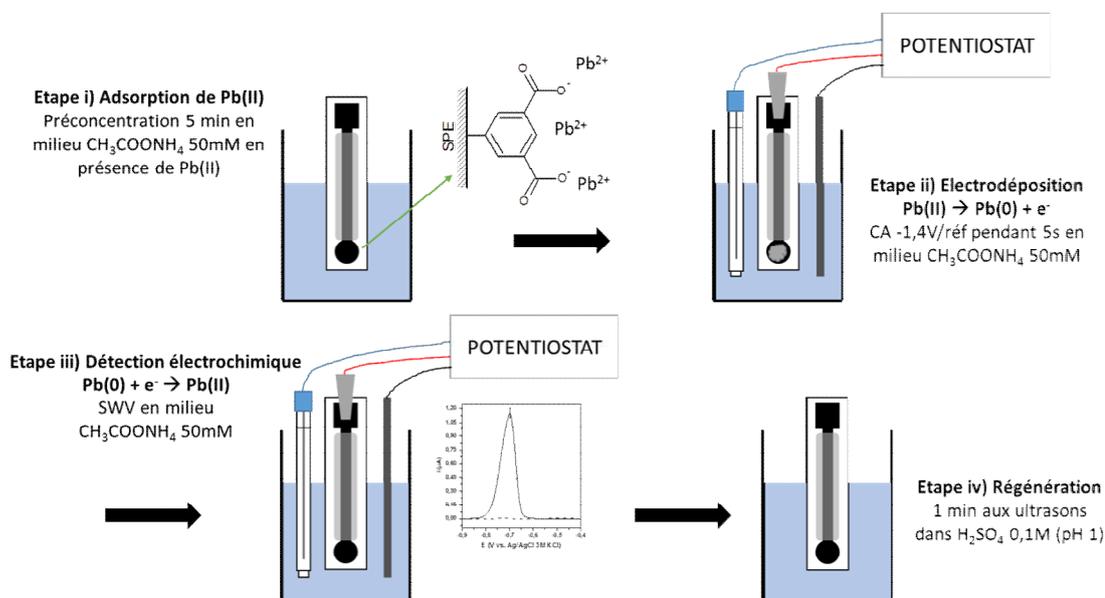


Figure 31 : Schéma de détection du plomb sur les SPE greffées

Compte-tenu de la limite de détection et des intensités présentées dans les travaux antérieurs, la concentration de la solution de plomb détecté a été fixée à $5 \cdot 10^{-8}$ M [4,5].

La Figure 32 présente le pic de détection obtenu pour la concentration référence de $5.10^{-8}M$ en Pb(II) sur des électrodes qui ont été greffées par chronoampérométrie (CA) ou par voltampérométrie cyclique (VC).

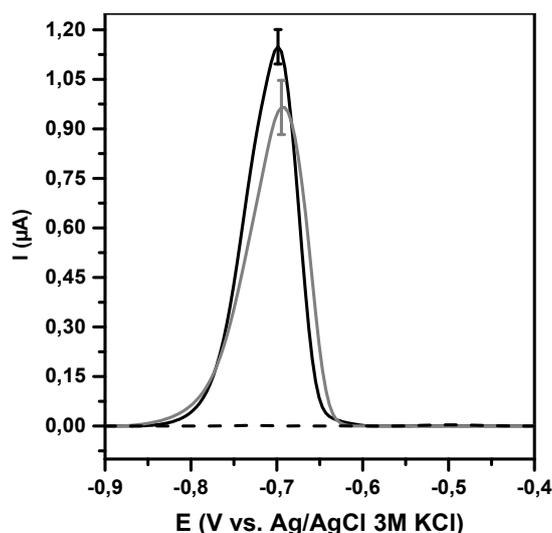


Figure 32 : Détection de Pb(II) à $5.10^{-8}M$ en milieu CH_3COONH_4 0,05M sur SPE Electrodag greffée avec 3,5-DCPD par CA (en gris) ou VC (en noir) – Vitesse de balayage 100mV/s

Les résultats montrent un pic situé à 699 ± 3 mV/réf avec une intensité de $1,140 \pm 0,052$ μA dans le cas du greffage par VC et de $0,970 \pm 0,082$ μA dans le cas du greffage par CA. Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature [4,5], même si les intensités observées sont toutefois légèrement inférieures.

Ces expériences ont été reconduites quatre fois sur chaque électrode et reproduites sur dix électrodes différentes. Pour le greffage par CA ou par VC, il apparaît systématiquement un pic plus intense et une meilleure reproductibilité pour les SPE Electrodag greffées par VC. D'après ces résultats, la méthode de greffage des électrodes par voltampérométrie cyclique a été choisie.

Le signal de détection obtenu sur des électrodes sérigraphiées avec l'encre commerciale est considéré comme référence pour l'évaluation des SPE sérigraphiées lors de l'optimisation de la mise en œuvre et lors de l'étude de la formulation d'encre dans la seconde partie de ce chapitre.

2.2.6. Robustesse des électrodes sérigraphiées

Les électrodes sérigraphiées, intégrées dans le capteur *in situ*, sont susceptibles de rester pendant un laps de temps important dans le milieu naturel. Il convient donc d'étudier leur robustesse en mettant en évidence leur durabilité dans un milieu donné, c'est-à-dire étudier la stabilité de leurs propriétés électrochimiques au cours du temps. Pour ce faire, nous avons choisi d'observer l'évolution de la cinétique de transfert de charge de la réaction mettant en jeu la sonde électrochimique $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ via la mesure du ΔE , au cours du temps; les électrodes étant soumises à des conditions particulières en termes de températures et de milieu d'immersion. Cette étude s'est déroulée sur un mois ce qui correspond à l'intervalle minimum visé par l'industriel entre deux maintenances sur site. Pour chaque série de SPE étudiée, 5 mesures en voltampérométrie cyclique (3 cycles à 100 mV/s entre -0,9 V/réf et 1,1 V/réf) en présence de la sonde ferri/ferrocyanure en milieu KCl 0,1M sont réalisées chaque semaine sur 4 électrodes. Les électrodes sont stockées entre chaque mesure dans de l'eau ultra pure, à 20 °C et à l'abri de la lumière. Elles sont passées aux ultrasons 5 min dans l'eau ultra pure entre chaque mesure. Il faut préciser qu'après un mois de suivi, les électrodes ne présentent aucune modification décelable au microscope.

La Figure 33 représente l'évolution du ΔE au cours du temps.

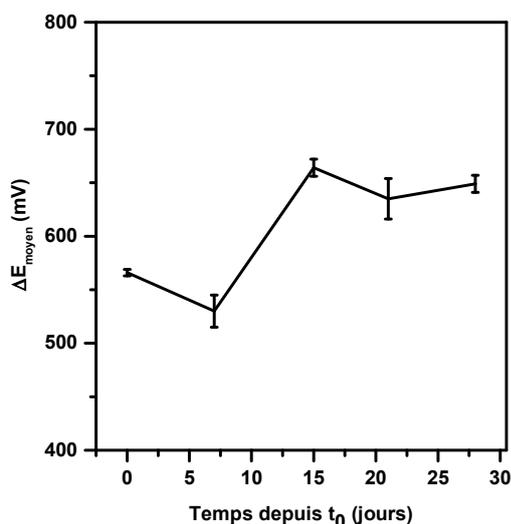


Figure 33 : Evolution au cours du temps du ΔE , chaque point correspondant à la moyenne sur 15 mesures et sur quatre électrodes différentes.

A partir de la deuxième semaine, la courbe illustre une augmentation significative du ΔE de 15 %. Ces mesures ont été réalisées sur SPE non greffée.

Afin de compléter l'étude précédente, il est important d'évaluer aussi la robustesse du greffage. La durabilité des électrodes greffées a donc été étudiée en suivant la détection de Pb(II) sur la même durée et selon le même protocole que celui appliqué ci-dessus.

La Figure 34 présente l'intensité du pic de détection du plomb au cours du temps sur des électrodes greffées.

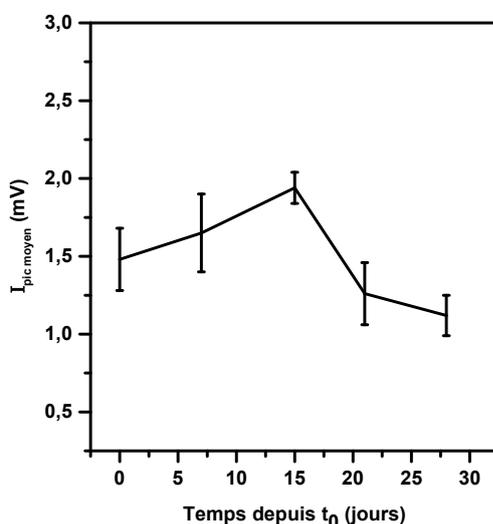


Figure 34 : Evolution au cours du temps de l'intensité moyenne du pic de détection de Pb(II) à $5.10^{-8}M$, chaque point correspondant à la moyenne sur 5 mesures sur quatre électrodes greffées.

La Figure 34 montre que les intensités moyennes des pics de détection commencent à diminuer au bout de deux semaines avec une perte d'intensité de l'ordre de 24 %. Cette perte de signal est sensiblement plus importante que celle mesurée pour la réaction de la sonde redox sur électrode non-greffée. On peut émettre l'hypothèse que le greffage semble se dégrader mais reste cependant suffisant pour assurer la détection du Pb(II). Il faut préciser que le greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium est connu pour résister à une élévation de température jusqu'à 200°C, à de nombreux milieux (comme HF ou NH_4F) ainsi qu'à

des mesures électrochimiques répétées [124]. Cette stabilité est notamment liée à une liaison forte entre la couche greffée et le substrat, et plus particulièrement une liaison covalente C-C dans le cas des SPE greffées avec le sel de diazonium.

La robustesse des électrodes sérigraphiées est un paramètre très peu pris en compte dans la littérature. Il n'y a, à notre connaissance, aucun travail portant sur le suivi en fonction du temps des performances des électrodes. Toutefois, David Pally avait constaté la dégradation d'électrodes sérigraphiées commerciales après quelques mesures électrochimiques, avec une diminution très importante du signal voire un décollement du film imprimé [7]. La comparaison avec des SPE commerciales est donc tout à fait à l'avantage des SPE Electrodag. Les résultats obtenus sont plutôt encourageants même si nous devons souligner que les conditions dans lesquelles l'étude a été réalisée sont éloignées de celles d'un milieu naturel.

2.3. Etude des paramètres de la mise en œuvre

Dans le cas d'applications en microélectronique, les paramètres de mise en œuvre de la sérigraphie peuvent être très importants sur les propriétés des couches imprimées et doivent être optimisés en fonction de l'encre et du substrat choisis. C'est pourquoi nous avons tenu à étudier l'influence des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés électrochimiques des électrodes. Les principaux paramètres sont en général: le masque de sérigraphie notamment le nombre de fils du treillis et les conditions de séchage/cuisson des électrodes. Les paramètres étudiés dans cette partie sont le nombre de fils du treillis et la pression de cuisson des électrodes.

Dans notre cas, la température de cuisson des électrodes n'a pas été étudiée car elle est clairement donnée par les fiches du fournisseur et elle doit être compatible avec le substrat choisi en ce qui nous concerne le polystyrène choc. Cette température doit donc être inférieure à la température de transition vitreuse soit 90°C pour ce polymère. La température préconisée par le fournisseur 80°C a donc été retenue pour toute l'étude.

2.3.1. Nombre de fils du treillis de sérigraphie

Dans un premier temps, l'influence du nombre de fils du treillis servant à la sérigraphie a été étudiée. Ce paramètre a des conséquences directes sur la quantité de matière déposée lors de l'impression, mais aussi sur la définition des contours de l'électrode. La Figure 35 représente les voltampérogrammes obtenus pour des électrodes sérigraphiées avec des treillis de 77, 90 et 180 fils/cm.

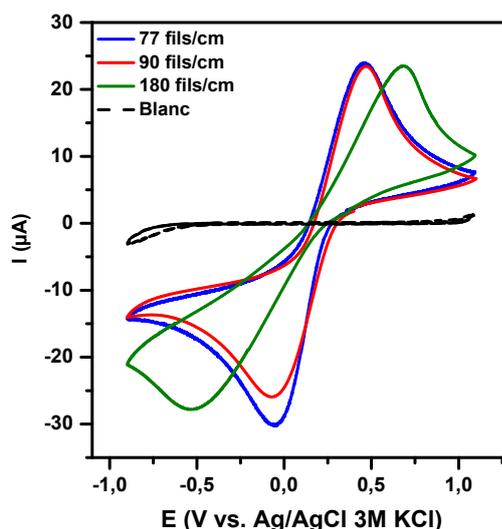


Figure 35 : Voltampérogrammes en milieu KCl 0,1M en présence de $K_3Fe(CN)_6$ 2,5mM pour des électrodes sérigraphiées avec des masques à 77 fils/cm (en bleu), 90 fils/cm (en rouge) et 180 fils/cm (en bleu) – vitesse de balayage : 100 mV/s

Les SPE sérigraphiées avec un masque à 180 fils/cm présentent un ΔE de 1211 ± 200 mV bien supérieur à 1V ce qui correspond à une cinétique de transfert de charge très lente et à une perte de sensibilité des électrodes. C'est pourquoi ce type de masque est écarté pour la suite de l'étude. Pour les électrodes sérigraphiées avec les masques à 90 et 77 fils/cm, dont les ΔE sont respectivement de 481 ± 54 et 525 ± 35 mV, les valeurs sont très proches l'une de l'autre et d'environ 500 mV. Toutefois, la reproductibilité caractérisée par l'écart type sur les mesures est meilleure sur les électrodes sérigraphiées avec le masque à 90 fils/cm.

Il est à noter que le nombre d'électrodes écartées lors de l'observation par microscopie optique est plus faible pour le masque à 90 fils/cm que pour le masque à 77 fils/cm, indiquant une sérigraphie plus efficace et reproductible.

2.3.2. Influence de la pression lors de la cuisson

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de la pression exercée lors de la cuisson des électrodes. Pour ce faire, trois pressions différentes ont été utilisées : 0,1, 0,5 et 1 bar. Les électrodes ont ensuite été testées avec la sonde ferricyanure. La Figure 36 présente les courbes obtenues pour les trois séries d'électrode.

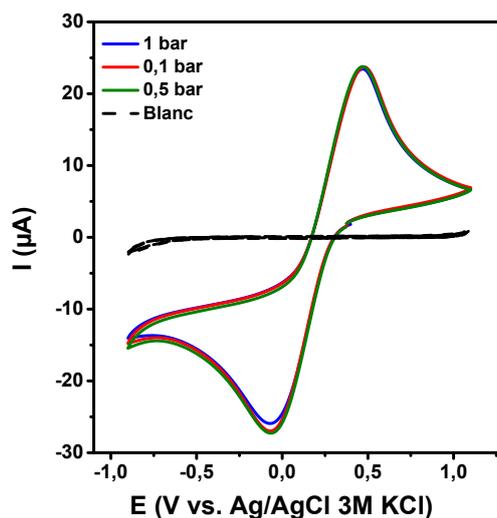


Figure 36 : Voltampérogrammes en milieu KCl 0,1M en présence de $K_3Fe(CN)_6$ 2,5mM pour des électrodes cuites sous des pressions de 1 bar (en bleu), 0,5 bar (en rouge) et 0,1 bar (en vert) – vitesse de balayage : 100 mV/s

Les valeurs des ΔE sont de 525 ± 35 mV, 491 ± 45 mV et 575 ± 41 mV respectivement pour les pressions 1 bar, 0,5 bar et 0,1 bar. Les différences de potentiels étant très proches pour les trois séries, on peut en conclure que la pression n'a pas d'influence significative sur la réversibilité de la sonde et donc sur la cinétique de transfert de charge des électrodes. Afin de faciliter la mise en œuvre, on choisit alors de cuire les électrodes sous une pression de 1 bar, soit la pression atmosphérique; dans la suite de ce travail, les conditions de mise en œuvre des SPE resteront donc celles de la littérature.

3. Formulation des encres de carbone

La formulation des encres de carbone conductrices a pour objectif de maîtriser la composition de l'encre, et plus particulièrement la phase carbonée qui constitue la phase active électrochimiquement et de comprendre l'influence des différents paramètres de la formulation notamment le procédé et les matières premières sur les propriétés des électrodes imprimées. De très nombreux tests ont été réalisés, mais seules les formules les plus pertinentes pour les résultats finaux sont présentées dans ce chapitre.

3.1. Démarche de validation des encres formulées

La formulation demande, quel que soit le domaine, de très nombreux essais pour arriver à une formule optimisée répondant à des objectifs en termes de propriétés et caractéristiques. Dans la partie « Caractérisation de SPE Electrodag précédente », les propriétés des électrodes sérigraphiées à partir de l'encre commerciale Electrodag PF-407A ont été mises en évidence. Cette étude préliminaire a permis d'établir le cahier des charges des encres à formuler. Celles-ci doivent permettre la sérigraphie d'électrodes possédant des propriétés au moins équivalentes à celle des SPE Electrodag. En s'appuyant sur les caractérisations de l'encre Electrodag et des SPE sérigraphiées à partir de celle-ci, le schéma synoptique de la démarche de validation (Figure 37) a été proposé dans un but d'optimisation des mesures.

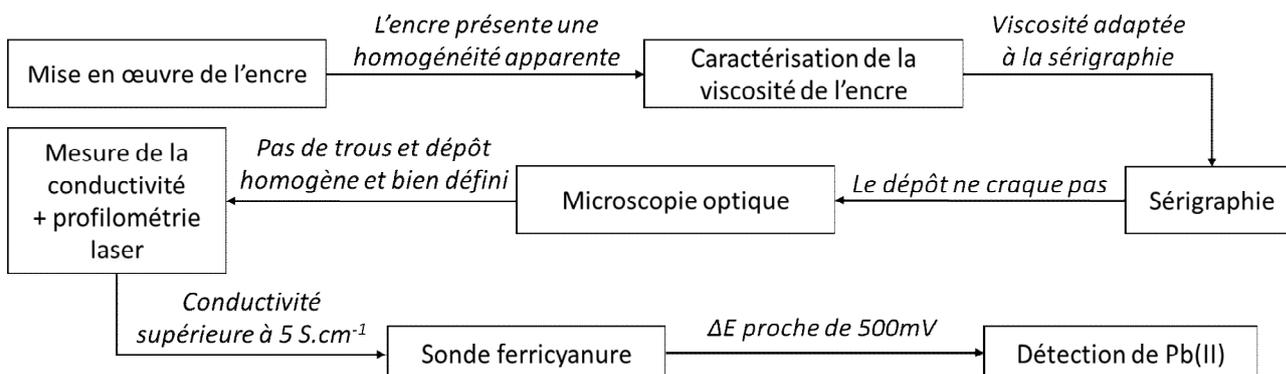


Figure 37 : Schéma synoptique de validation des encres

Cette démarche permet, à chaque caractérisation de la chaîne, de valider ou d'écarter les formules des encres élaborées. En premier lieu, l'encre formulée doit être homogène et son comportement rhéologique doit être rhéofluidifiant avec une viscosité à mesurée à 20 rpm à 20°C comprise entre 20 000 et 100 000 mPa.s. Si ces deux conditions sont remplies, l'encre permet ensuite la sérigraphie d'électrodes sur un treillis de 90 fils/cm avec un séchage à pression atmosphérique et à une température de 80°C. Si les électrodes sont validées au microscope optique, leur épaisseur et leur conductivité sont mesurées. Si leur conductivité est supérieure à 5 S.cm⁻¹ alors leurs propriétés électrochimiques sont appréhendées par voltampérométrie cyclique avec la sonde ferricyanure. Enfin, seules les électrodes dont le voltampérogramme obtenu pour la sonde ferri/ferrocyanure présentent une différence de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique approchant 500 mV servent à la détection du plomb. Le cahier des charges qui servira pour le paragraphe concernant la formulation consiste à obtenir une encre qui permettra de sérigraphier les électrodes qui valident chaque étape du schéma synoptique.

3.2. Choix des matières premières

Les matières premières utilisées pour les différentes formules sont présentées dans cette partie qui expose également les choix qui ont été faits en les justifiant.

3.2.1. Les charges

Les charges, c'est-à-dire la phase carbonée, assurent dans le dépôt d'encre la conductivité électrique. Pour obtenir des SPE conductrices, il convient de se placer au-delà du seuil de percolation. Dans cette configuration, les particules constituant les charges forment un réseau continu. Le choix s'est porté sur le mélange systématique de deux charges différentes : le graphite et le noir de carbone. Le graphite a été retenu pour ses propriétés électrochimiques intéressantes qui ont été présentées dans le chapitre 1. Plusieurs graphites, possédant des tailles de particules différentes, ont été choisis afin d'étudier l'influence de la granulométrie sur les propriétés des SPE. Le noir de carbone est introduit pour améliorer la conductivité des SPE. En effet, il possède une conductivité élevée et est souvent utilisé pour la préparation d'électrodes carbonées pour des applications relevant du domaine de l'énergie afin d'assurer la conductivité.

Toutes les charges ont été caractérisées avant la formulation. Leur texture a été observée par microscopie à transmission, leur surface spécifique a été déduite des mesures d'adsorption gazeuse d'azote à 77K, la distribution de taille des particules et leur taille moyenne ont été caractérisées par granulométrie laser, enfin la composition chimique a été déterminée par analyse élémentaire. Les caractéristiques des appareillages utilisés sont présentées en annexe 5. Le Tableau 20 rassemble les caractéristiques des différentes charges carbonées testées et introduites dans les formulations des encres.

Tableau 20 : Caractéristiques des charges déduites des analyses par granulométrie laser, par adsorption gazeuse d'azote et CHONS

Type de charge	Taille moyenne des particules	Surface spécifique	Analyse élémentaire
Noir de carbone PrintexL6	Agrégats de 9 μm	269 m^2/g	C : 97,0 % H : 0,2% O : 3,0 % N : 0 % S : 0 %
Graphite Alfa Aesar (1)	45 μm	4 m^2/g	C : 98,5 % H : 0 % O : 1,5 N : 0 % S : 0 %
Graphite Alfa Aesar (2)	14 μm	3 m^2/g	C : 99,7 % H : 0 % O : 0,3% N : 0 % S : 0 %
Graphite Asbury Nano24	1 μm	376 m^2/g	C : 91,6 % H : 0,1 % O : 7,5 % N : 0,8% S : 0 %

Le noir de carbone

Un seul noir de carbone (CB pour Carbon Black), le Printex L6 de la société Orion, a été retenu pour la formulation. C'est un noir de carbone déjà utilisé antérieurement au laboratoire pour des applications électrochimiques dans le cadre de recherches sur les supercondensateurs. La Figure 38 présente l'image obtenue par microscopie électronique à transmission du noir de carbone Printex L6. Cette image met en évidence une structure classique des noirs de carbone composés de nodules nanométriques élémentaires de type oignon de carbone qui ont un diamètre inférieur à 50 nm. La distribution de taille de particules du CB Printex L6, présentée Figure 39, fait apparaître une population d'agrégats assez étroite centrée sur une taille de 7 μm et une population très minoritaire centrée sur des agrégats de 25 μm . La structure du CB en agrégats de particules fines lui permet de s'adapter aux différentes tailles de graphite et d'améliorer la percolation.

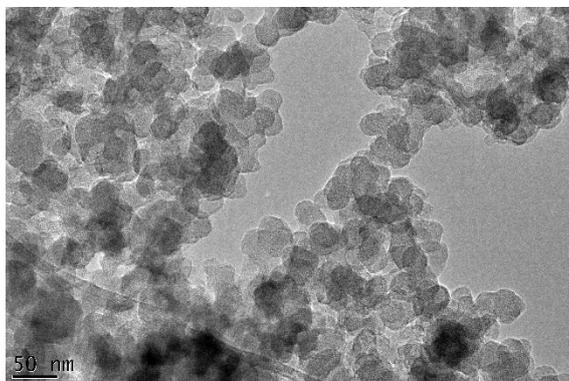


Figure 38 : Image de microscopie électronique à transmission du noir de carbone Printex L6

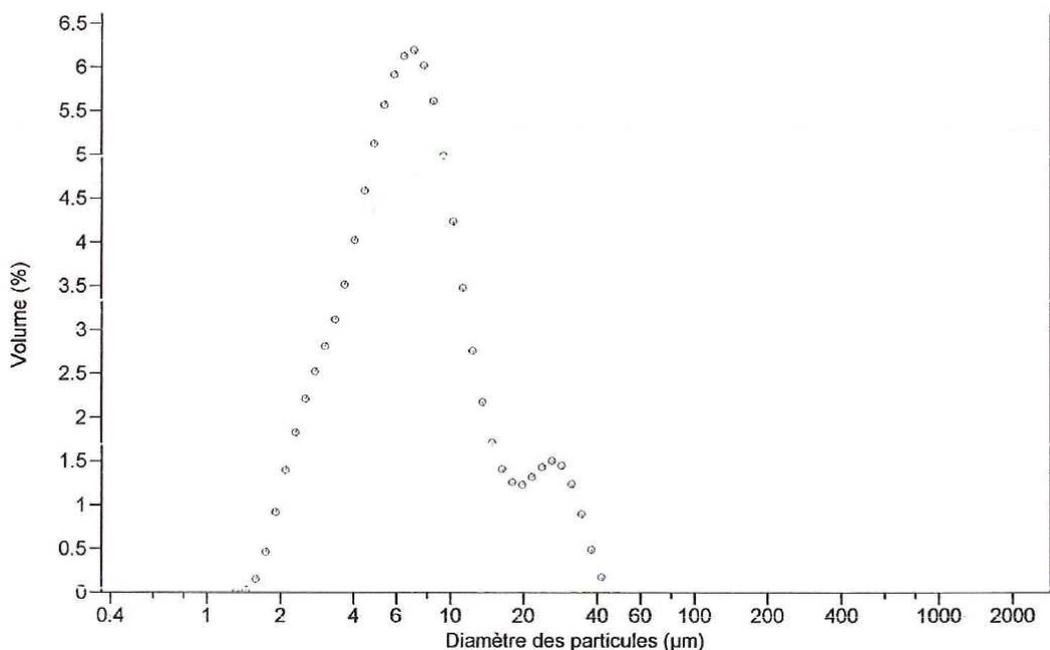


Figure 39 : Distribution de taille du noir de carbone Printex L6 obtenue par granulométrie laser

La surface BET du Printex L6 est de 269 m²/g, et correspond aux surfaces généralement mesurées pour les noirs de carbone. Les résultats des analyses élémentaires (Tableau 20) montrent que le noir de carbone est composé principalement de carbone (97% en masse) ce qui indique qu'il y a très peu d'hétéroatomes et donc peu de groupements de surface (correspondant à une surface hydrophobe). La surface spécifique et les groupements de surface sont des caractéristiques importantes car elles influent sur le mouillage et la dispersion des charges au sein de l'encre.

Les graphites

Le graphite est connu pour posséder de bonnes propriétés en tant que matériau d'électrode. Son origine, ses caractéristiques, notamment sa qualité cristallographique ou encore la taille des cristallites, engendrent une grande disparité de ses propriétés électrochimiques. C'est pourquoi plusieurs graphites ont été retenus pour la formulation des encres avec des granulométries différentes. Les analyses par granulométrie laser ont mis en évidence des écarts importants entre les données fournisseurs et la distribution des tailles de particules mesurée. Trois graphites ont été retenus pour la formulation des encres pour la taille moyenne de leurs particules. En outre, ces matériaux présentent également des distributions de tailles de particules étroites : deux graphites Alfa Aesar avec des tailles moyennes de grains de 45 et 14 µm et un graphite provenant d'Asbury, le Nano24, dont la taille moyenne des cristallites est voisine de 1 µm. Les distributions de taille des cristallites de ces trois graphites sont rassemblées en annexe 5.3.

Les graphites « Alpha Aesar » de 45 et 14 µm ont respectivement des surfaces BET de 4 et 3 m²/g. Ces valeurs faibles sont classiques pour des graphites qui ne comportent généralement pas ou peu de porosité. Le graphite Asbury Nano24, quant à lui, présente une surface BET de 376 m²/g. De plus il a été déterminé un volume microporeux 0,16 cm³/g et une largeur moyenne de micropores de 21,1 Å. La surface BET est très importante en comparaison de celles trouvées pour les deux autres graphites. Il semble donc que ce graphite ait une plus grande porosité.

La Figure 40 présente les images par microscopie électronique des trois graphites.

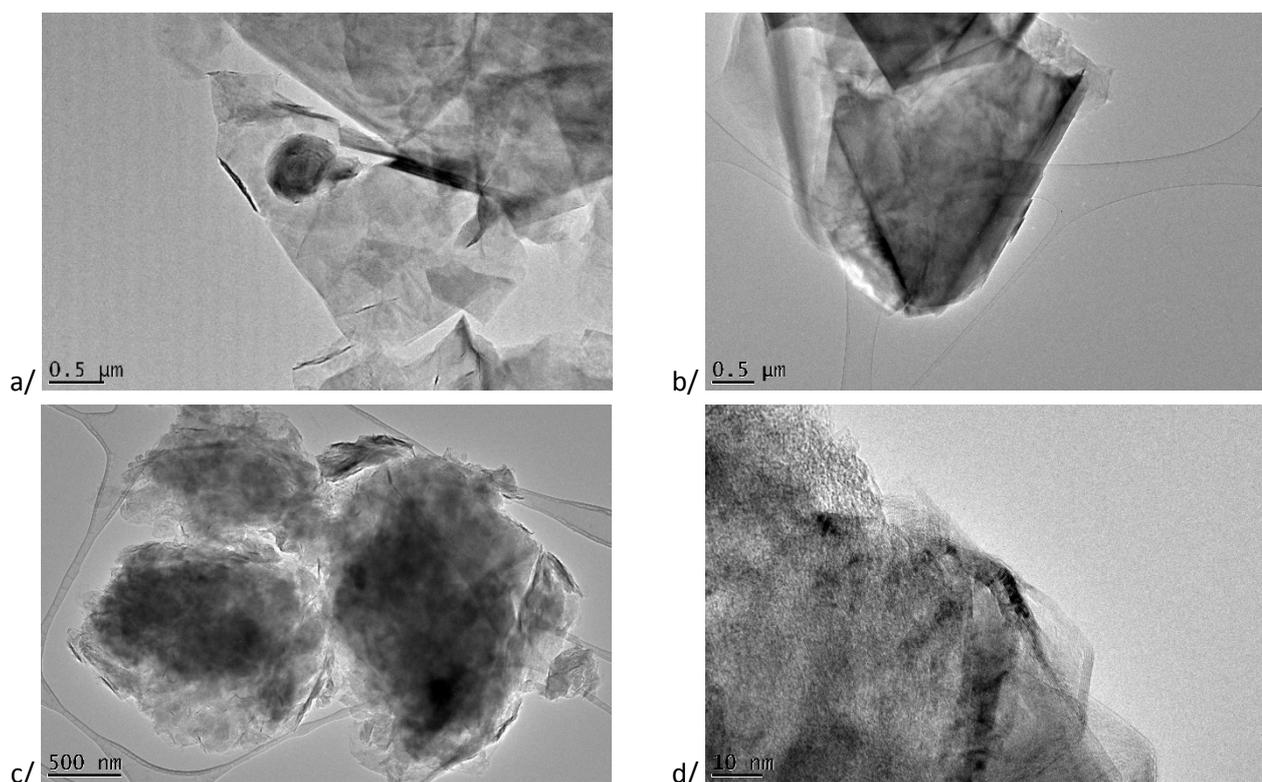


Figure 40 : Images de microscopie électronique à transmission des graphites Alpha Aesar à 45 μm (a) et 14 μm (b) et du Asbury Nano24 (c et d)

Les deux graphites Alpha Aesar montrent des structures en feuillets très caractéristiques, avec une distance inter-planaire d'environ 3,35 Å. Le graphite Asbury ne montre pas de structure en feuillets. En outre, les images montrent qu'il est peu organisé. La Figure 40d indique la présence de zones ordonnées pour lesquelles on distingue les plans, mais également des zones non ordonnées, se rapprochant de la structure du noir de carbone ce qui peut expliquer sa surface spécifique élevée.

Les analyses élémentaires CHONS des deux graphites Alpha Aesar, indiquent qu'il n'y a pas de groupements de surface, leur teneur en carbone est supérieure à 98,5% en masse. En revanche, le graphite Asbury présente une teneur en oxygène de 8 % en masse ce qui n'est pas négligeable montrant ainsi une plus grande concentration en groupements de surface.

Electroactivité intrinsèque des charges

Dans le cas d'électrodes imprimées, la nature composite de l'électrode complique les corrélations qui peuvent être faites entre les différentes propriétés des phases carbonées et les propriétés des encres et des électrodes. Afin de mettre en évidence les propriétés électrochimiques intrinsèques de chaque charge, des électrodes composées uniquement d'une phase carbonée sans liant, ont été mises en œuvre avec la même méthode expérimentale utilisée précédemment, identique à celle développée au laboratoire pour des études concernant le graphène [243]. Des mesures en présence de la sonde ferricyanure ont ensuite été réalisées. La Figure 41 présente les voltampérogrammes obtenus.

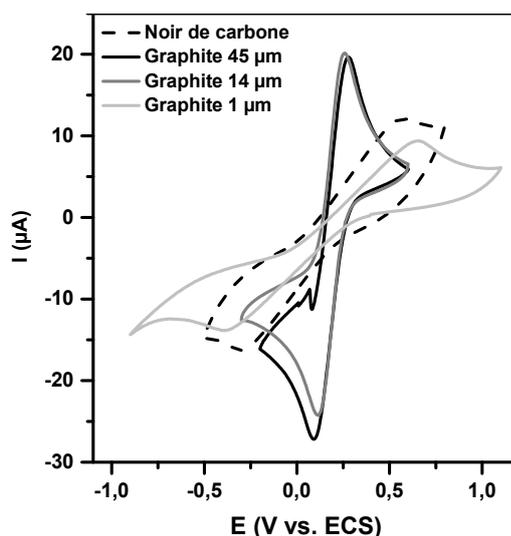


Figure 41 : Voltampérogrammes en milieu KCl 0,1M en présence de $K_3Fe(CN)_6$ 2,5mM pour des électrodes préparées avec 100% noir de carbone, 100 % graphite 45 μm ou 100% graphite 14 μm – vitesse de balayage : 25 mV/s

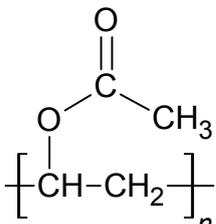
Les voltampérogrammes obtenus pour les trois graphites et le CB mettent en évidence des ΔE de 187, 147, 1045 et 866 mV respectivement pour les électrodes préparées avec le graphite 45 μm , le graphite 14 μm , le graphite 5 μm et le noir de carbone. La cinétique plus lente de la réaction de la sonde sur les électrodes en noir de carbone correspond aux faibles propriétés électrocatalytiques généralement attribuées au noir de carbone. En ce qui concerne les deux graphites 45 μm et 14 μm , les voltampérogrammes sont caractéristiques d'un système quasi-réversible avec un système plus rapide sur le graphite de 14 μm . Enfin, le voltampérogramme obtenu sur le graphite 1 μm correspond clairement à un système irréversible sans doute attribuable à la pureté insuffisante de ce graphite qui était apparu sur les images MET Figure 40. Ce graphite a donc été écarté pour la suite de l'étude.

3.2.2. Les liants

Le liant présent dans une encre peut généralement être un polymère thermoplastique ou thermodurcissable. Les polymères thermodurcissables possèdent de meilleures résistances chimiques et mécaniques que les thermoplastiques, leur inconvénient en sérigraphie est le risque important de colmatage des mailles du treillis du masque de sérigraphie. Par ailleurs, il est spécifié par le fournisseur que dans le cas de l'encre Electrodag, le liant est un polymère thermoplastique, c'est pourquoi le choix du liant s'est porté sur un thermoplastique. Plusieurs critères ont été ensuite pris en compte pour les différents liants testés en formulation : leur utilisation dans la littérature comme liant dans des encres ou dans des matériaux composites à charges carbonées, leur température de transition vitreuse suffisamment élevée pour leur conférer des propriétés mécaniques suffisantes afin d'assurer leur robustesse, leur insolubilité dans l'eau, ou bien encore leur solubilité dans des solvants peu toxiques.

Dans cette étude, plusieurs polymères, parmi lesquels le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(acétate de vinyle) (PVAC), ont fait l'objet de nombreux essais de formulation. Seuls les essais avec le PVAC ont permis de remplir les critères attendus et de sérigraphier des électrodes permettant d'avancer dans le processus de validation des électrodes imprimées. Le Tableau 21 présente les caractéristiques du PVAC permettant d'obtenir les meilleurs résultats.

Tableau 21 : Caractéristique du liant

Nom	Structure	Masse molaire moyenne (g/mol)	Température de transition vitreuse Tg (K)	Paramètres de solubilité (MPa) ^{1/2}
Poly(acétate de vinyle) (PVAC)		50 000	301-304	21,07 (à 25°C)

Le PVAC est couramment utilisé dans les peintures, les colles ou bien encore les vernis pour ses propriétés d'adhésion, intéressantes pour la robustesse des électrodes, et ses propriétés filmogènes [244]. Il peut être trouvé à différentes masses moléculaires et est soluble dans l'acétone, ce qui facilite le lavage des masques. Le PVAC utilisé dans ce travail provient de la société Alfa Aesar et a un poids moléculaire de 50 000 g.mol⁻¹. Il se présente sous la forme de granulés.

3.2.3. Les solvants

En ce qui concerne les essais de formulation réalisés avec le PVAC en tant que liant, deux solvants ont été étudiés seuls ou en mélange : l'acétate d'éthyle (AcEt) et l'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle (PGMEA). Le premier est un solvant très souvent utilisé et permet de solubiliser le PVAC [244]. Le PGMEA, quant à lui, fait partie des solvants présents dans l'encre commerciale Electrodag PF-407A d'après les fiches fournisseurs. Sa formule est la suivante (Figure 42):

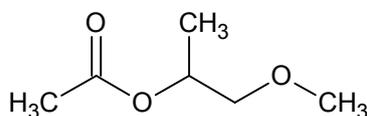


Figure 42 : Formule du PGMEA

Afin de faciliter l'impression des électrodes par sérigraphie, le solvant, bien que volatil, doit présenter une température d'ébullition et une pression de vapeur adaptées au procédé de mise en œuvre des électrodes. L'acétate d'éthyle et l'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle ont respectivement des températures d'ébullition de 77 et 145°C et leur pression de vapeur saturante est de respectivement 97 et 3,59 hPa à 20°C. Les fiches toxicologiques des solvants ont été rassemblées en annexe 5, et font apparaître qu'ils sont tous deux facilement inflammables et que l'acétate d'éthyle est irritant pour les yeux.

Les électrodes sérigraphiées pour différents mélanges d'acétate d'éthyle et d'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle ont suivi ensuite la démarche de validation des électrodes (Figure 37). Les images présentées sur la Figure 43 représentent des images caractéristiques des électrodes imprimées ainsi que celle de l'encre Electrodag.

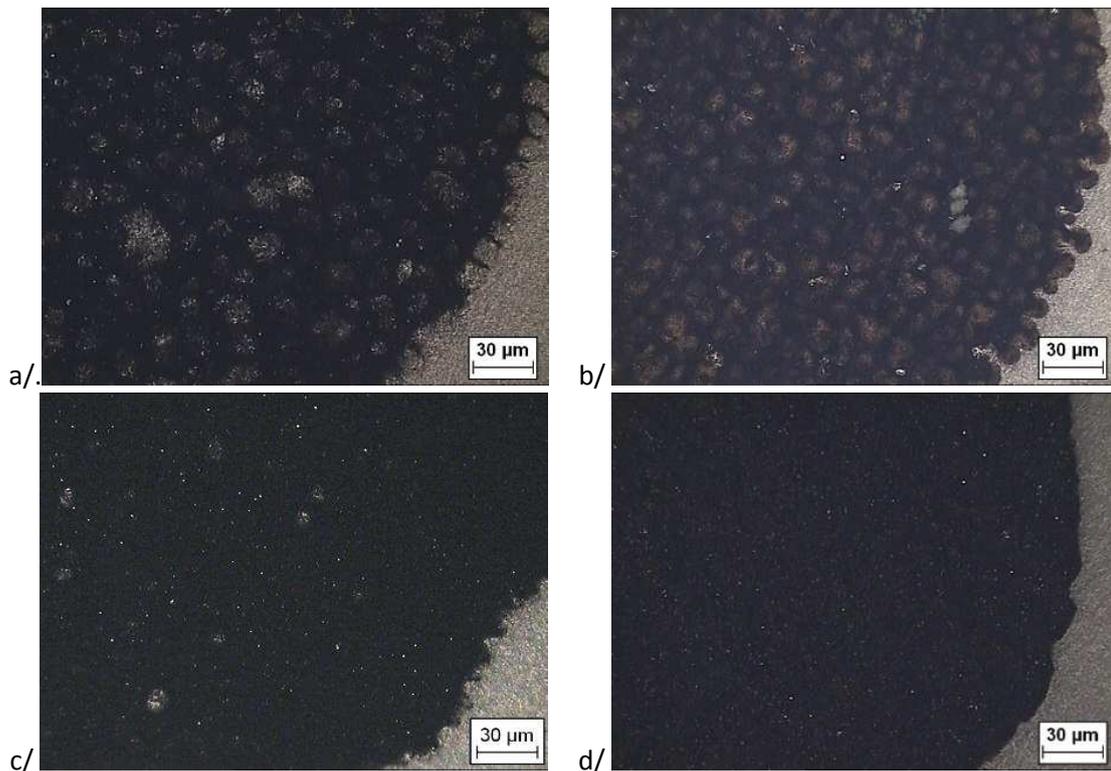


Figure 43 : Microscopies optiques des SPE sérigraphiées avec des encres formulées avec :
a/ 100% AcEt ; b/ 50% AcEt/50% PGMEA ; c/ 100% PGMEA ; d/ Electrodag

Lors de l'étape de sérigraphie, les encres formulées avec l'AcEt, qu'il soit utilisé seul ou en mélange (Figure 43 a et b), sèchent très rapidement sur le masque et il est difficile de réaliser plusieurs plaques. Sur les images de microscopie optique, il apparaît sur la surface imprimée des irrégularités importantes qui correspondent sur les images de profilométrie laser (Figure 44) à des variations importantes d'épaisseurs du dépôt. Ces électrodes présentent une conductivité beaucoup trop faible de l'ordre de 4 S.cm^{-1} . L'acétate d'éthyle a donc été écarté en tant que solvant ou co-solvant.

La Figure 44 présente les images de profilométrie des encres formulées avec 100% AcEt ou 50% AcEt/50% PGMEA.

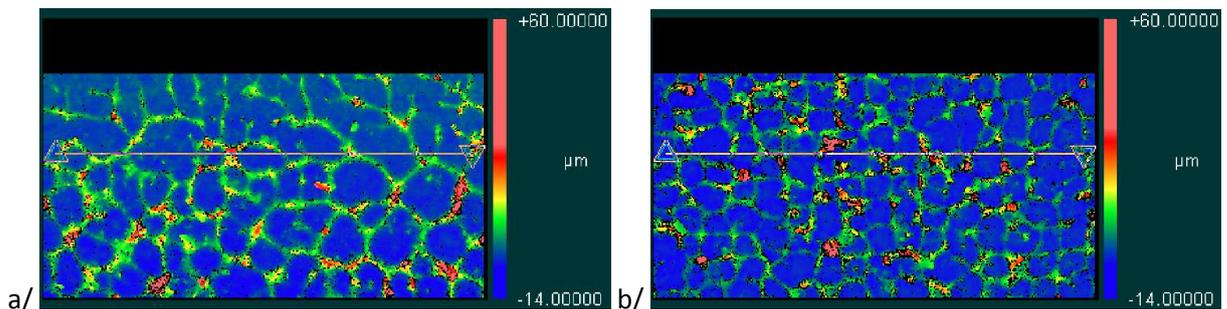


Figure 44 : Images de profilométrie de SPE sérigraphiées avec : a/ encres 100% AcEt b/ encres 50% AcEt/50% PGMEA

Les encres formulées avec le PGMEA permettent de sérigraphier plusieurs plaques sans que l'encre ne sèche dans le masque et le colmate. L'impression des électrodes dans des conditions optimisées, conduit à un dépôt homogène et à des conductivités qui atteignent $22,09 \pm 8,09 \text{ S.cm}^{-1}$. Par la suite, ce solvant a donc été choisi pour la formulation des encres.

3.2.4. Les additifs

Afin de favoriser la dispersion des charges dans la formule, plusieurs tensioactifs connus pour leur propriété d'agent dispersant ont été testés mais les résultats obtenus n'ont pas été concluants. Les formulations présentées dans la suite de ce mémoire seront donc constituées des charges CB et des deux graphites retenus, le poly(acétate de vinyle) est utilisé en tant que liant et le PGMEA comme solvant.

3.3. Méthode d'élaboration des encres

Le choix des matières premières est certes primordial pour la formulation mais la méthode d'élaboration de la formule est elle aussi particulièrement importante pour l'obtention d'une suspension stable et homogène. Parmi les paramètres qui peuvent influencer sur les caractéristiques de la suspension, on peut citer : les proportions des différentes matières premières, leur ordre d'introduction, le type de mélangeur utilisé. En s'appuyant sur l'état de l'art, il apparaît qu'il faut généralement préparer d'un côté, un mélange homogène des charges, et de l'autre une solution de polymère dissous dans le solvant avant d'effectuer le mélange final [95,116,117]. C'est le choix qui a été suivi dans cette étude pour l'introduction des matières premières. L'influence des proportions des différentes matières premières est présentée dans le paragraphe suivant.

En ce qui concerne le procédé de formulation, plusieurs types de mélangeurs ont été testés : un mélangeur mécanique (HT-50DX) avec une vitesse optimale de 700 rpm, un disperseur de type Ultra-turrax qui permet un mélange plus vigoureux avec une vitesse optimale de 1000 rpm. Puis, afin d'améliorer encore la dispersion des charges et, l'encre a été broyée grâce à un broyeur à bille, notamment pour les derniers essais. Une étape de passage du mélange aux ultra-sons a dans certains cas été ajoutée dans la procédure. La reproductibilité des propriétés des électrodes sérigraphiées à partir de lots différents correspondant à une formulation identique de l'encre a guidé les orientations prises en termes de procédé de formulation dans ce travail. La formule optimisée à laquelle a conduit cette étude correspond à la méthode d'élaboration suivante :

1. Le liant (PVAC) est dissous dans le solvant (PGMEA), sous agitation mécanique à 500 rpm, pendant 1h.
2. Le graphite et le noir de carbone sont mélangés au mortier pendant 5 min afin d'homogénéiser le « mélange sec ».
3. Le mélange sec est introduit petit à petit dans le mélange polymère/solvant sous agitation mécanique qui est poursuivie pendant 20 min à 700 rpm.
4. La dernière étape consiste à broyer l'encre, pendant 1h dans un broyeur à billes.

Les encres ainsi élaborées se présentent sous forme d'une suspension stable et homogène qui peut être caractérisée par viscosimétrie dont la description des mesures est présentée en annexe 5.1. Cette encre peut ensuite être sérigraphiée.

3.4. Résultats de la formulation - Influence des proportions des matières premières

Parmi les nombreuses formules réalisées, une centaine pendant ces travaux de thèse, le choix a été fait de présenter dans le Tableau 22 les formules permettant de mettre en évidence l'influence des proportions des différentes matières premières et de la taille des particules des graphites sur les propriétés des électrodes sérigraphiées.

Tableau 22 : Compositions des encres élaborées et caractérisations

N°	Composition			Rapport G/CB (% m)	Rapport C/liant (% m)	Rapport PVAC/ PGMEA (% m)	$\Delta E_{\text{moyen}} +$ écart type (mV)	Conductivité \pm écart type (S.cm ⁻¹)	Différence de viscosité par rapport à l'Electrodag
	Composé	Type	Proportion (% massique)						
44	Graphite	Alpha Aesar 45 μm	14	57/43	59,5/40,5	23/77	1284 \pm 150	—	- 73 %
	Noir de carbone	Printex L6	11						
	Liant	PVAC	17						
	Solvant	PGMEA	58						
49	Graphite	Alpha Aesar 14 μm	14	57/43	59,5/40,5	23/77	613 \pm 20	22,09 \pm 7,05	- 10 %
	Noir de carbone	Printex L6	11						
	Liant	PVAC	17						
	Solvant	PGMEA	58						
52	Graphite	Alpha Aesar 14 μm	13	52/48	59,5/40,5	23/77	1285 \pm 95	12,14 \pm 1,03	+ 51 %
	Noir de carbone	Printex L6	12						
	Liant	PVAC	17						
	Solvant	PGMEA	58						
55	Graphite	Alpha Aesar 14 μm	13,8	57/43	55/45	28/72	1066 \pm 100	8,15 \pm 2,43	—
	Noir de carbone	Printex L6	10,4						
	Liant	PVAC	19,8						
	Solvant	PGMEA	51,6						

N°	Composition			Rapport G/CB (% m)	Rapport C/liant (% m)	Rapport PVAC/PGMEA (% m)	$\Delta E_{\text{moyen}} + \text{écart type (mV)}$	Conductivité \pm écart type ($S.cm^{-1}$)	Différence de viscosité par rapport à l'Electrodag
	Composé	Type	Proportion (% massique)						
56	Graphite	Alpha Aesar 14 μm	14,8	57/43	65/35	19/81	Le film imprimé craque		
	Noir de carbone	Printex L6	11,1						
	Liant	PVAC	14						
	Solvant	PGMEA	60,1						
49 broyée	Graphite	Alpha Aesar 14 μm	14	57/43	59,5/40,5	23/77	552 \pm 26	48,12 \pm 16,80	- 56 %
	Noir de carbone	Printex L6	11						
	Liant	PVAC	17						
	Solvant	PGMEA	58						
111	Graphite	Alpha Aesar 14 μm	15	60/40	59,5/40,5	23/77	858 \pm 22	14,62 \pm 4,53	- 59 %
	Noir de carbone	Printex L6	10						
	Liant	PVAC	17						
	Solvant	PGMEA	58						
112	Graphite	Alpha Aesar 14 μm	16	62/38	59,5/40,5	23/77	1023 \pm 336	11,73 \pm 3,60	- 44 %
	Noir de carbone	Printex L6	9						
	Liant	PVAC	17						
	Solvant	PGMEA	58						

N°	Composition			Rapport G/CB (% m)	Rapport C/liant (% m)	Rapport PVAC/ PGMEA (% m)	$\Delta E_{\text{moyen}} +$ écart type (mV)	Conductivité \pm écart type (S.cm ⁻¹)	Différence de viscosité par rapport à l'Electrodag
	Composé	Type	Proportion (% massique)						
113	Graphite	Alpha Aesar 14 μm	17	70/30	59,5/40,5	23/77	1376 \pm 251	6,88 \pm 1,68	—
	Noir de carbone	Printex L6	8						
	Liant	PVAC	17						
	Solvant	PGMEA	58						

3.4.1. Proportion du liant

Le liant est la phase qui assure la cohésion de l'encre mais aussi son adhésion sur le substrat. C'est donc lui qui est essentiellement responsable de la durabilité des électrodes sérigraphiées. Il doit présenter des interactions fortes avec les charges mais aussi avec le substrat, ici avec le polystyrène. Etant données les structures apolaires et la présence de cycles aromatiques des graphites, du noir de carbone et du substrat, les interactions possibles peuvent être des interactions hydrophobes ou de type π - π stacking [245]. C'est pourquoi le choix des matières premières s'est orienté vers un liant hydrophobe comme le poly(acétate de vinyle) ou à caractère hydrophile faible comme un polyacétate.

Au-delà du choix du liant, le rapport charges/liant dans la formulation d'encre ou de peinture est aussi particulièrement important pour les propriétés du film déposé. Il existe notamment une concentration critique des charges au-dessus de laquelle le manque de liant entraîne une porosité qui fragilise le film sec et peut notamment être à l'origine de craquelures. En dessous de cette concentration critique la concentration en charge reste insuffisante pour assurer la percolation et donc le film sec ne sera plus conducteur [245]. Il convient donc d'ajuster la proportion de liant. Nous prendrons en compte le rapport massique $C_{tot}/PVAC$ qui exprime le rapport entre la quantité totale de carbone par rapport à la quantité de PVAC, qui constitue le liant.

La Figure 45 présente les images de microscopies optiques obtenues pour des encres formulées avec des rapports massiques $C_{tot}/PVAC$ de 65/35, 59,5/40,5 et 55/45.

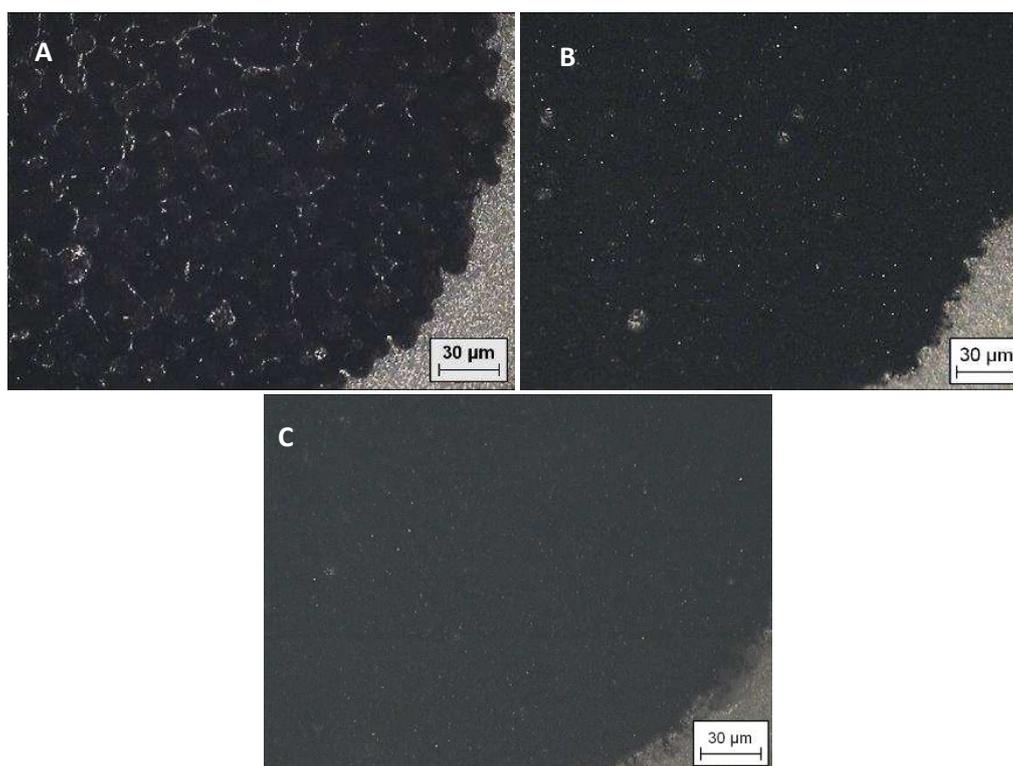


Figure 45 : Microscopies optiques des SPE sérigraphiées avec des encres dont les rapports $C_{tot}/PVAC$ sont de A) 65/35, B) 59,5/40,5 et C) 55/45

En observant l'image A de la Figure 45, correspondant à la sérigraphie d'une encre dont le rapport $C_{tot}/PVAC$ est de 65/35, on remarque des craquelures qui sont le signe d'une trop faible proportion de liant, et donc d'un manque de cohésion de l'encre.

Il n'y a pas de craquelures observées sur les images B et C de la Figure 45 et cela ne laisse pas apparaître de porosité. On en déduit donc que la quantité de liant semble suffisante pour assurer la cohésion des films.

Les mesures de conductivités ont été réalisées sur une série d'électrodes imprimées à partir de formules de rapport $C_{tot}/PVAC$ différents. Les résultats sont présentés dans le Tableau 23 :

Tableau 23 : Conductivités moyennes obtenus pour différents rapport $C_{tot}/PVAC$

Rapport $C_{tot}/PVAC$	Conductivité \pm écart type ($S.cm^{-1}$)
55/45	$8,15 \pm 2,43$
59,5/40,5	$22,09 \pm 7,05$
65/35	Craquelures observées sur le film imprimé (pas de mesure possible)

En cohérence avec l'observation au microscope, la proportion 65/35 présente une concentration en charge supérieure à la concentration critique et la présence de craquelure conduit à un film non conducteur. Dans le cas des deux autres encres, les films sont conducteurs, toutefois la proportion 59,5/40,5 conduit à un film dont la conductivité est la plus élevée $22,09 \pm 7,05 S.cm^{-1}$ et semble plus proche de la proportion optimale charges/liant s'approchant sans doute de la concentration critique.

La valeur du rapport optimal charges/liant obtenue dans cette étude est très proche du rapport 60/40 pour les proportions graphite/PS des encres des travaux de Bagel *et al.* en 1997 [95] servant à la sérigraphie d'électrodes qui présentaient un courant capacitif de 7 nA, qui sont modifiées par un ionomère perfluorosulfoné pour la détection de la phosphatase alcaline.

3.4.2. Taille du graphite

Dans le paragraphe 3.2.1, deux graphites présentant des tailles de cristallites différentes avaient été retenus pour leurs propriétés électrochimiques. Il s'agit des graphites de taille de particules de 45 μm et de 14 μm . La Figure 46 montre la superposition des voltampérogrammes obtenus pour des SPE imprimées à partir d'encres formulées avec ces deux graphites en présence de la sonde ferricyanure.

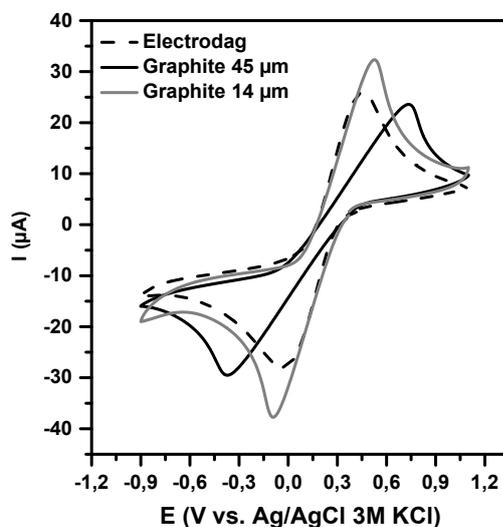


Figure 46 : Voltampérogrammes en milieu KCl 0,1M en présence de $K_3Fe(CN)_6$ 2,5mM pour des électrodes sérigraphiées avec l'Electrodag (pointillés) ou des encres contenant des graphites de 45 ou 14 μm – vitesse de balayage : 100 mV/s

Les ΔE mesurées sont de 1109 et 620 mV respectivement pour les SPE contenant les graphites à 45 et 14 μm . Les propriétés électrochimiques semblent être améliorées lorsque les graphites de l'encre possèdent une granulométrie plus fine. Ce constat corrobore les résultats obtenus sur des électrodes 100% graphite présentés dans le paragraphe 3.2.1. Les épaisseurs des électrodes issues de ces deux graphites sont de l'ordre de 17 μm pour le graphite à 14 μm et 49 μm pour le graphite à 45 μm , ce qui montre clairement la corrélation entre la taille des grains de graphite et l'épaisseur des films imprimés.

Le graphite Asbury Nano24, dont la granulométrie est de 1 μm , a été envisagé afin de continuer à diminuer la taille des graphites malgré une nanotexture mal définie comme nous l'avons vu dans le premier paragraphe de ce chapitre. Quelques essais de formulation ont été réalisés mais les résistances des électrodes sérigraphiées présentaient des conductivités extrêmement faibles qui n'excédaient pas $2,19 \pm 0,22 \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui est au-dessous de la limite fixée à 5 S.cm^{-1} . C'est pourquoi ce graphite a été définitivement écarté pour la suite.

3.4.3. Influence du ratio G/CB

Par la suite, l'étude de l'influence de la proportion de graphite G de 14 μm par rapport au noir de carbone CB a été abordée, caractérisé par le ratio G/CB. Le Tableau 24 et la Figure 47 présentent les conductivités et les ΔE moyennes obtenues, déterminées par voltampérométrie cyclique effectuée en présence de la sonde ferricyanure, pour des électrodes sérigraphiées avec des encres élaborées à partir de différents ratio G/CB.

Tableau 24 : Conductivités moyennes et ΔE moyennes (ΔE_{moyen}) en fonction des rapports G/CB

Ratio G/CB	$\Delta E_{\text{moyen}} \pm \text{écart type}$ (mV)	Conductivité \pm écart type (S.cm^{-1})
52/48	1285 ± 95	$12,14 \pm 1,03$
57/43	552 ± 26	$22,09 \pm 7,05$
60/40	858 ± 16	$14,62 \pm 4,53$
62/38	1189 ± 40	$11,73 \pm 3,60$
70/30	1491 ± 90	$6,88 \pm 1,68$

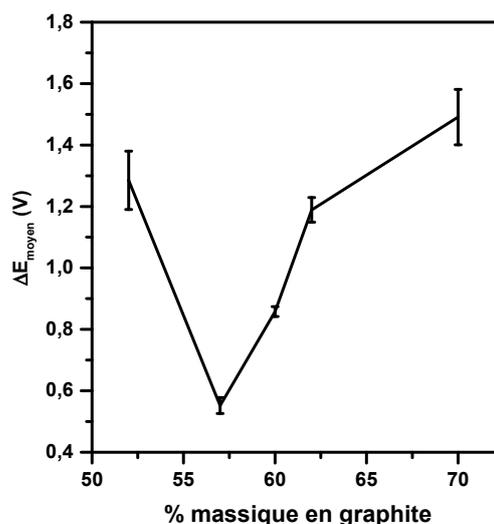


Figure 47 : Evolution du ΔE_{moyen} en fonction du % massique de graphite dans le mélange de carbone

Le ratio G/CB a peu d'influence sur la conductivité des électrodes tant que le taux de noir de carbone reste supérieur à 30%. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les deux charges possèdent une conductivité intrinsèque élevée. Toutefois, lorsque le noir de carbone est présent en quantité trop faible, l'empilement des charges ne peut plus être optimal d'où une conductivité qui diminue. En ce qui concerne les propriétés électrochimiques des électrodes SPE, il apparaît clairement un optimum pour un ratio de 57/43 valeur pour laquelle le ΔE obtenu pour la sonde redox est le plus faible, de $552 \pm 26 \text{ mV}$. Ce résultat montre toute la complexité de l'électroactivité d'électrodes composites puisque logiquement un ratio élevé en graphite nous semblait plus favorable à l'activité électrocatalytique.

3.4.4. Formules et caractérisations des meilleures encres

L'ensemble des essais réalisés en formulation ont conduit à la formulation d'une encre qui permet d'imprimer des électrodes permettant de tenir les objectifs initiaux de la démarche de validation en termes de conductivité et d'activité électrocatalytique vis-à-vis de la sonde ferri/ferrocyanure. La formule optimisée obtenue est présentée dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Composition de l'encre retenue

Composé	Type	Proportion	G/CB	C _{tot} /Liant
Graphite	Alpha Aesar 14 µm	14,3	57/43	59,5/40,5
Noir de carbone	Printex L6	10,7		
Liant	PVAC	17		
Solvant	PGMEA	58		

L'encre ainsi formulée a été utilisée ensuite pour la sérigraphie, soit directement après formulation, soit après avoir été broyée à l'aide d'un broyeur à bille afin d'améliorer son homogénéité. Ces deux encres, nommées 49 et 49 broyée, ont permis d'imprimer les électrodes sérigraphiées (nommées SPE 49 et SPE 49 broyée) possédant les meilleures propriétés de cette étude, et dont les caractéristiques correspondant au processus de validation sont rassemblées dans ce paragraphe.

3.4.4.1. Comportement rhéologique des encres 49 et 49 broyée

La viscosité de ces deux types d'encre a été mesurée à l'aide de la cellule cône plan pour les deux encres formulées 49 et 49 broyée, les résultats sont présentés dans la Figure 48 avec pour comparaison ceux de l'Electrodag obtenus dans des conditions identiques.

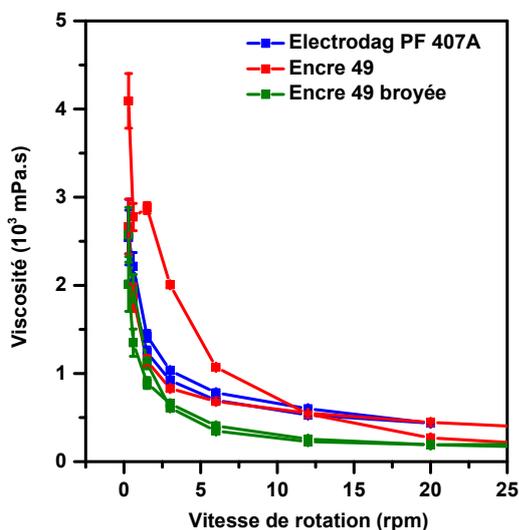


Figure 48 : Courbes de viscosité mesurées au viscosimètre Brookfield avec la cellule cône/plan

Les trois courbes présentent des caractéristiques voisines. Toutefois on remarque que les encres 49 et 49 broyée présentent une viscosité plus élevée à bas taux de cisaillement et une viscosité plus faible à haut taux de cisaillement. Le caractère rhéofluidifiant est donc plus marqué pour les deux encres 49 que pour l'encre commerciale et par conséquent leur mise en œuvre devrait être favorisée. L'encre 49 est la seule à présenter un caractère thixotrope marqué. Enfin il apparaît que l'étape supplémentaire de broyage conduite à une encre un peu plus fluide.

Il faut préciser que l'étape de broyage a été introduite dû à un manque de répétabilité et de reproductibilité des électrodes sérigraphiées respectivement à partir d'une seule encre ou à partir de plusieurs formulations d'encres strictement élaborées dans des conditions identiques. Le broyage après formulation a permis clairement d'améliorer la répétabilité et la reproductibilité de 10 % sur les mesures de conductivité. Il a aussi été constaté que l'encre 49 broyée présentait une stabilité plus élevée permettant de sérigraphier des électrodes présentant des propriétés identiques plus d'un mois après la formulation de l'encre.

3.4.4.2. Propriétés des électrodes sérigraphiées à partir des encres 49 et 49 broyée

Etat de la surface des électrodes

La Figure 49 présente les images de profilométrie laser d'électrodes sérigraphiées à partir de l'encre 49, de l'encre 49 broyée et de l'encre commerciale Electrodag.

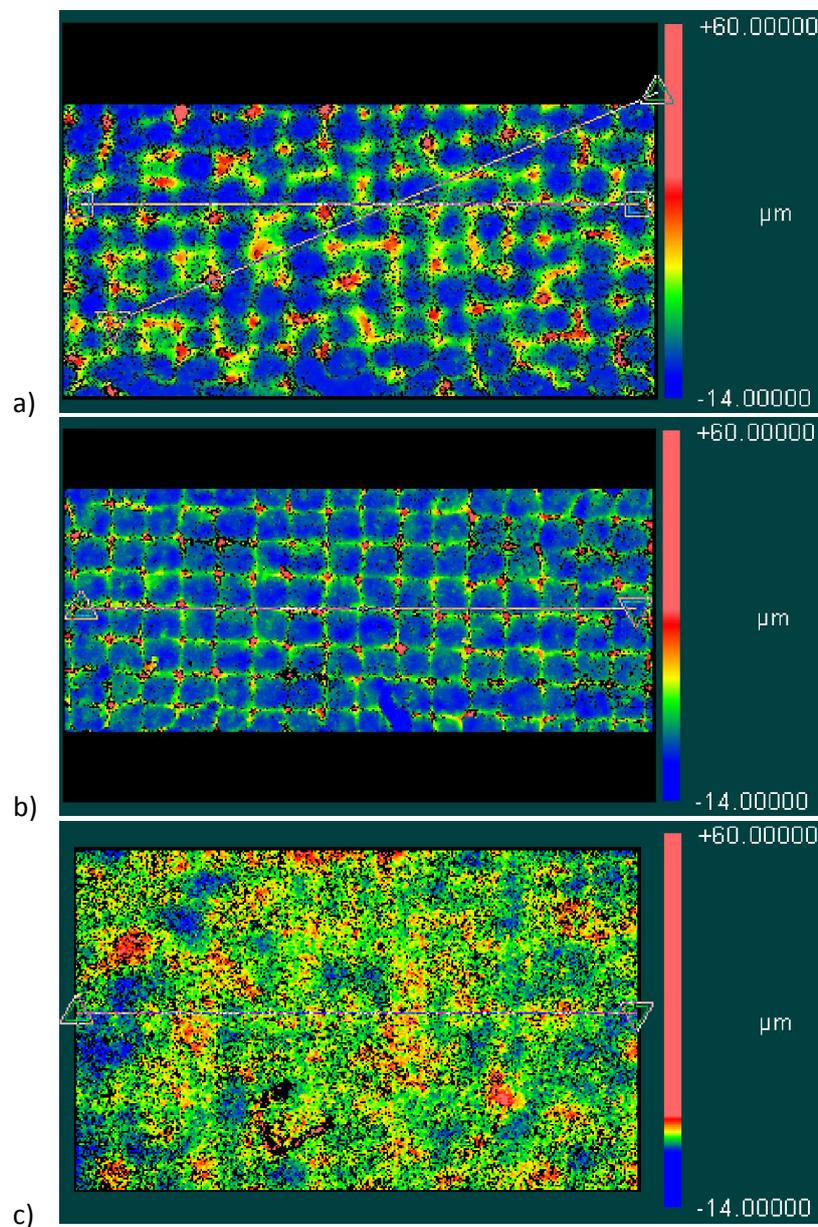


Figure 49 : Profilométrie laser d'électrodes sérigraphiées à partir de a) l'encre 49, b) l'encre 49 broyée et c) l'encre Electrodag

Sur l'image de profilométrie, présentée Figure 49, on observe que les films obtenus par impression des encres 49 et 49 broyée sont plus rugueux que le dépôt obtenu avec l'encre commerciale. La rugosité

moyenne RMS mesurée, et moyennée sur l'image, est en effet de 8,37 μm pour les SPE 49, de 5,12 μm pour les SPE 49 broyée contre 1,15 μm pour les SPE Electrodag. Le broyage de l'encre 49 semble conduire à une formule plus homogène et donc à des films imprimés moins rugueux. Enfin, on observe un motif en quadrillage dont les dimensions correspondent à celles du treillis de sérigraphie utilisé pour les impressions issues des encres 49 mais le broyage semble atténuer cet effet.

Conductivité et propriétés électrochimiques des électrodes

Le Tableau 26 rassemble les résultats concernant la reproductibilité et la répétabilité des mesures de conductivité pour des films imprimés avec les encres 49, 49 broyée et Electrodag.

Tableau 26 : Reproductibilité et répétabilité des mesures de conductivité pour des films imprimés avec les encres Electrodag, 49 et 49 broyée (8 mesures par électrode)

Encre		Conductivité \pm écart type (S.cm^{-1})	RSD
Electrodag	Sur 1 électrode	56,03 \pm 7,37	13 %
	Sur 4 électrodes	52,72 \pm 9,59	18 %
Encre 49	Sur 1 électrode	18,52 \pm 6,41	35 %
	Sur 4 électrodes	22,09 \pm 7,05	32 %
	Sur 2 lots (2x4 électrodes)	20,77 \pm 7,22	35 %
Encre 49 broyée	Sur 1 électrode	42,50 \pm 10,25	24 %
	Sur 4 électrodes	48,12 \pm 16,80	35 %
	Sur 2 lots (2x4 électrodes)	46,72 \pm 13,88	30 %

Des mesures de conductivité 4 pointes ont été faites sur des électrodes sérigraphiées à partir des encres 49 et 49 broyée et les résultats sont présentés dans le Tableau 26. Les films imprimés avec ces encres présentent des conductivités légèrement plus faibles que celles des SPE Electrodag. Le broyage de l'encre 49 permet d'augmenter la conductivité des électrodes qui devient alors très proche de celle des SPE Electrodag. On peut penser que le broyage améliore l'homogénéité des suspensions et que les charges sont ainsi mieux réparties, ce qui favorise la percolation dans les électrodes imprimées.

Il est important de connaître les domaines d'électroactivité des électrodes imprimées afin de valider l'étendue des plages de potentiel sur lesquelles il est possible de travailler. La Figure 50 montre les domaines d'électroactivité des différentes électrodes sérigraphiées dans les milieux de greffage (H_2SO_4 à 0,1M), d'analyse de la sonde ferri/ferrocyanure (KCl 0,1M) et d'analyse de Pb(II) ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05 M). Quel que soit le milieu, on constate que les domaines d'électroactivité sont d'environ 3V, et ce quel que soit le type d'encre considéré. On constate cependant que les encres 49, broyée ou non, présentent des murs de réduction et d'oxydation moins marqués que pour l'encre commerciale, ce qui peut correspondre à une cinétique de transfert de charge plus lente des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau sur ces électrodes par rapport aux SPE Electrodag.

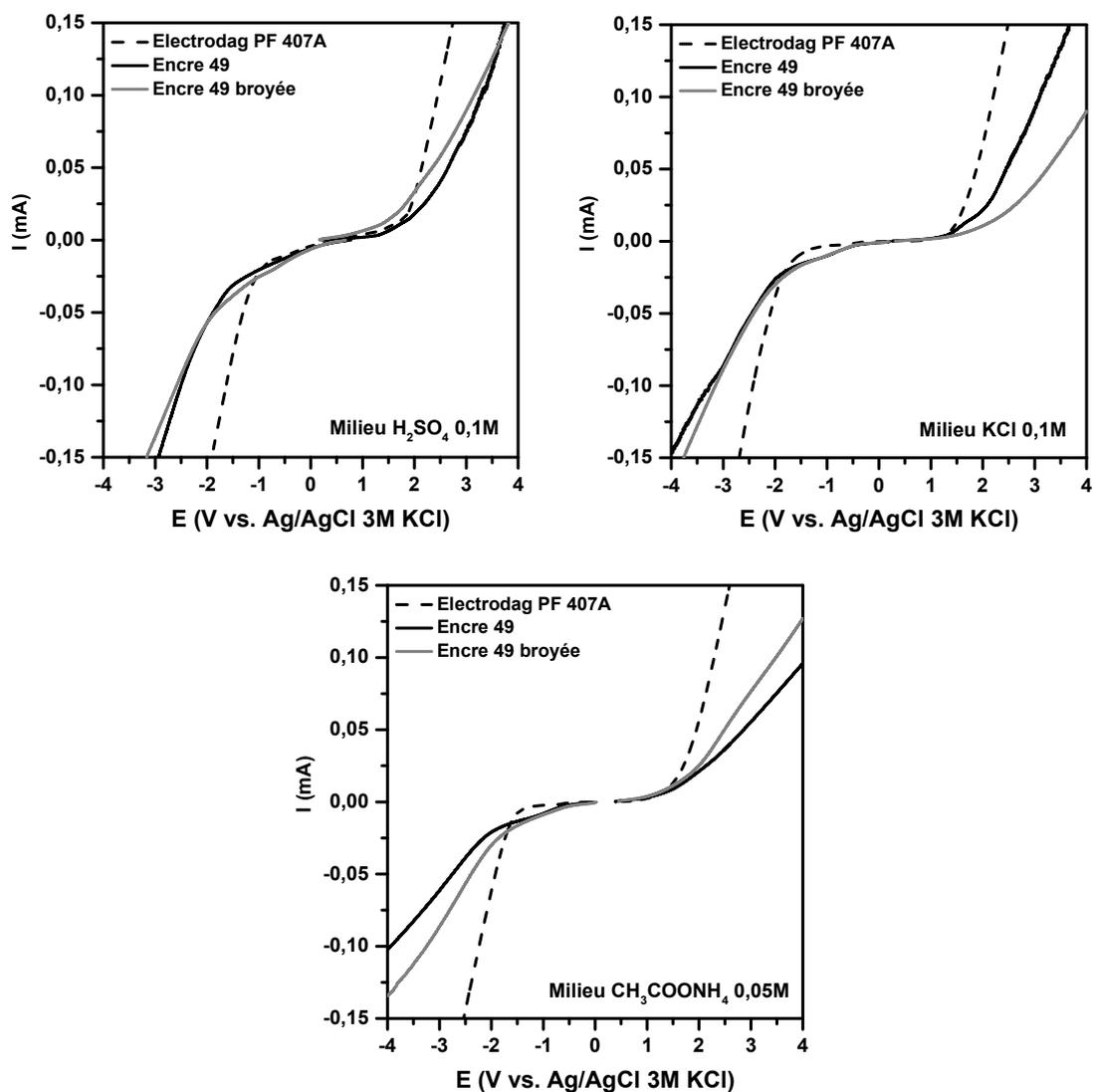


Figure 50 : Domaines d'électroactivité des électrodes sérigraphiées avec les encres commerciales, 49 et 49 broyée dans des milieux H_2SO_4 0,1M, KCl 0,1M et CH_3COONH_4 0,05M désoxygéné – vitesse de balayage : 100 mV/s

Afin de mettre en évidence l'activité électrocatalytique des électrodes sérigraphiées 49 et 49 broyée, des voltampérogrammes ont été réalisés dans une solution de ferricyanure et sont présentés Figure 51. Leurs allures sont très comparables à celle des voltampérogrammes utilisant les SPE Electrodag.

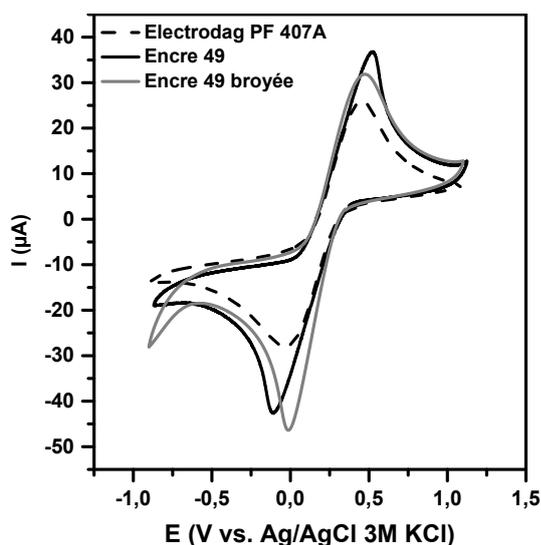


Figure 51 : Voltampérogrammes obtenus en milieu KCl 0,1M en présence de $K_3Fe(CN)_6$ 2,5mM pour des électrodes sérigraphiées avec l'encre commerciale, l'encre 49 et l'encre 49 broyée – vitesse de balayage : 100 mV/s

Le Tableau 27 reprend les données moyennes correspondantes aux voltampérogrammes de la Figure 51.

Tableau 27 : Récapitulatif des données obtenues pour des électrodes sérigraphiées avec les encres commerciales, 49 et 49 broyée

<i>Encre</i>	ΔE_{moyen} $\pm \text{écart type (mV)}$	$I_{pic\ moy}$ (anodique) $\pm \text{écart type } (\mu A)$	$I_{pic\ moy}$ (cathodique) $\pm \text{écart type } (\mu A)$
Electrodag PF 407A	525 ± 35	$24,6 \pm 1,0$	$-26,8 \pm 1,1$
Encre 49	613 ± 20	$31,8 \pm 0,6$	$-37,7 \pm 0,8$
Encre 49 broyée	552 ± 26	$28,9 \pm 3,2$	$-44,5 \pm 3,2$

Les ΔE obtenus pour les trois encres Electrodag, 49 et 49 broyée, sont respectivement de 525 ± 35 mV, 613 ± 20 mV et 552 ± 26 mV. Les cinétiques des réactions mettant en jeu la réduction et l'oxydation de la sonde ferri/ferrocyanure sont quasiment aussi rapides sur les SPE 49 et 49 broyée que sur SPE Electrodag. Le broyage de l'encre semble améliorer légèrement les propriétés électrocatalytiques des SPE 49.

Les intensités les plus élevées ont été obtenues pour les SPE imprimées à partir des encres 49 et 49 broyée. Ces encres élaborées au laboratoire ont abouti à des films plus rugueux que ceux imprimés avec l'encre commerciale. Cela correspond à une surface spécifique plus grande des électrodes 49 et 49 broyée ce qui conduit logiquement à des intensités de pics plus élevées.

En conclusion, le processus de validation des électrodes mis en place dans le paragraphe 3.1 est concluant pour les deux encres 49 et 49 broyées à la fois sur le comportement rhéologique des encres, leur conductivité et leurs propriétés électrochimiques. Le broyage de l'encre permet d'améliorer les propriétés des électrodes sérigraphiées et conduit à une encre plus homogène et plus stable qui permet d'obtenir des résultats plus reproductibles sur les électrodes imprimées. Pour une validation complète, la dernière étape consiste à détecter le Pb sur ces électrodes.

3.4.5. Détection du plomb sur les électrodes sérigraphiées à partir des encres 49 et 49 broyée

Le sel de diazonium utilisé pour la fonctionnalisation des électrodes destinées à la détection du plomb est le 3,5-dicarboxyphenyl diazonium (3,5-DCPD), obtenu à partir de l'acide 5-aminoisophtalique (5-AIPA) dans les conditions décrites dans le paragraphe 2.2.5. Des SPE, sérigraphiées avec les encres 49 broyée et non broyée, ont été greffées par voltammétrie cyclique. La Figure 52 présente les voltampérogrammes de greffage obtenus.

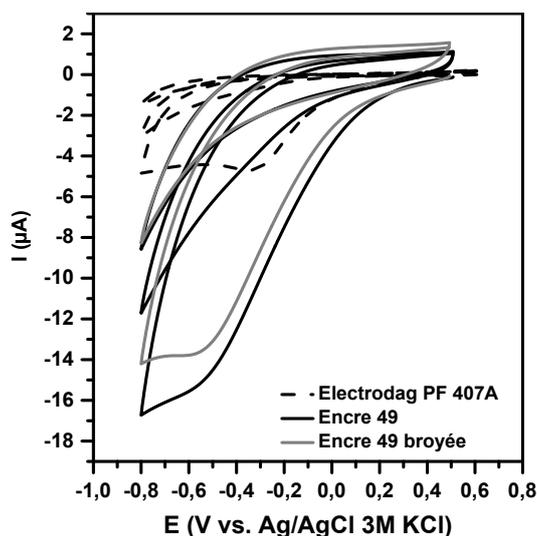


Figure 52 : Greffage de SPE sérigraphiées avec l'encre commerciale, l'encre 49 et l'encre 49 broyée en milieu H_2SO_4 0,1M par voltammétrie cyclique (cycles 1, 2 et 10 représentés) en présence de 5-AIPA (5 mM) et NaNO_2 (10 mM) – vitesse de balayage : 100mV/s

Sur toutes les électrodes, les voltampérogrammes présentent un pic irréversible en réduction sur le premier cycle, qui disparaît ensuite dès le second cycle. Le potentiel de réduction du sel de diazonium, placé à -340 mV/réf pour les SPE Electrodag, se déplace vers les potentiels plus cathodiques pour les SPE imprimées à partir des deux encres 49 soit vers -570 mV/réf. Ce déplacement montre qu'il est plus difficile d'effectuer le greffage sur ces électrodes. Toutefois la disparition du courant de réduction lors du deuxième cycle est caractéristique du blocage de l'électrode mettant ainsi en évidence la modification de la surface de l'électrode [122]. L'intensité des pics de réduction du diazonium est plus élevée dans le cas des SPE 49 broyée ou non. Cette différence d'intensité peut être expliquée par la surface spécifique plus importante dans le cas des électrodes sérigraphiées 49 qui avait déjà été discutée lors de l'étude électrochimique de la sonde ferri/ferrocyanure réalisée sur ces électrodes. L'observation du dixième cycle pour les électrodes 49 met en évidence l'existence d'un courant résiduel plus important que sur les SPE Electrodag. Pour éclaircir ce point, une comparaison des blancs obtenus en voltammétrie cyclique sur SPE et sur SPE 49 broyée ou non avec celui des SPE Electrodag est présentée dans la Figure 53.

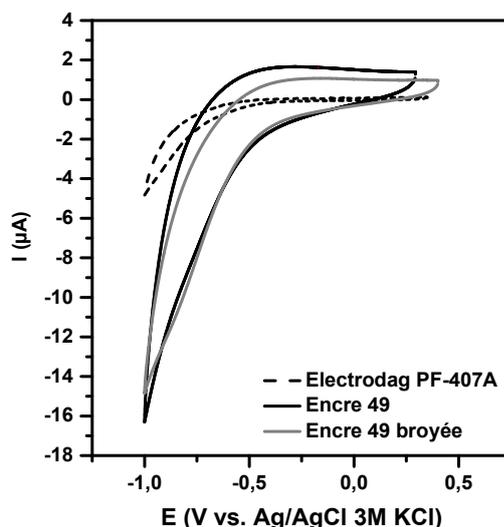


Figure 53 : Voltampérogrammes obtenus en milieu H_2SO_4 0,1M pour des électrodes sérigraphiées avec l'encre commerciale, l'encre 49 et l'encre 49 broyée – vitesse de balayage : 100 mV/s

Un courant capacitif non négligeable est mis en évidence sur les blancs des SPE 49, il est estimé à $2,03 \pm 0,42 \mu A$ pour l'encre 49 et $1,32 \pm 0,24 \mu A$ pour l'encre 49 broyée. Il est clair que l'augmentation de la surface spécifique des électrodes est un facteur d'augmentation du courant capacitif. En électroanalyse, l'existence d'un courant capacitif trop important peut être pénalisante pour les limites de détection car ce courant pourrait masquer le courant faradique.

3.4.5.1. Détection de Pb(II)

Afin de comparer les signaux de détection du Pb obtenus sur SPE 49 broyée ou non et sur SPE Electrodag, les conditions de détection ont été fixées de façon identique à celles des expériences présentées dans le paragraphe 2.2.5. Pour rappel, les pics de détection d'une solution de Pb(II) à $5.10^{-8}M$ sur SPE Electrodag avaient une intensité moyenne de $1,140 \mu A$. Cependant les mesures réalisées avec les SPE 49 pour cette concentration n'ont pas permis d'obtenir de signal. Le choix s'est alors porté sur la réalisation des détections avec une concentration plus élevée de $5.10^{-7} M$ en Pb(II) avec les SPE 49. La Figure 54 présente les voltampérogrammes obtenus en SWV pour les SPE Electrodag et les SPE 49 broyée ou non.

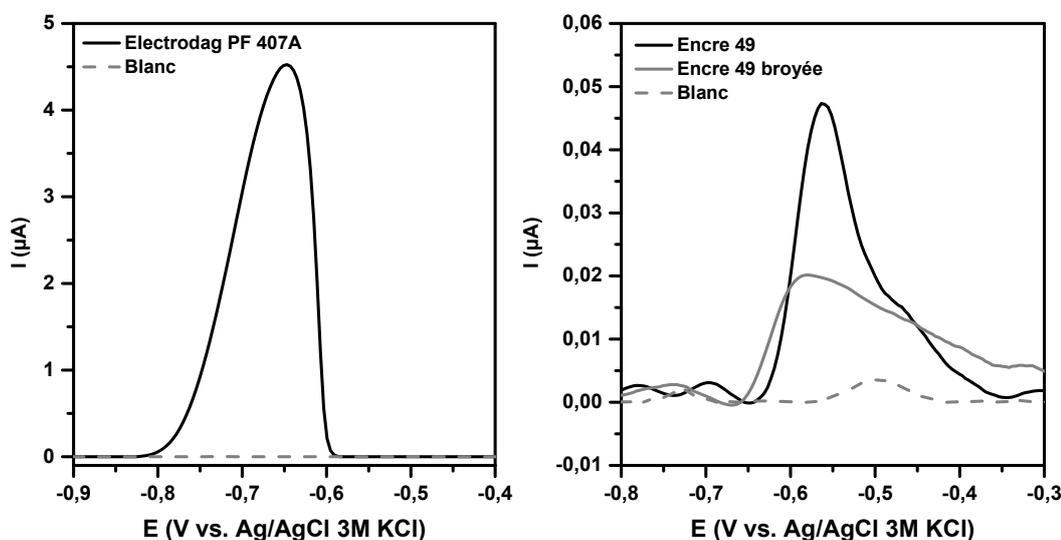


Figure 54 : Détection de Pb(II) à $5.10^{-7} M$ en milieu CH_3COONH_4 0,05M sur SPE Electrodag, encre 49 ou encre 49 broyée greffée avec 3,5-DCPD par VC – Paramètres de SWV : Pas de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz

Les voltampérogrammes obtenus pour les SPE 49 présentent des pics caractéristiques de la réoxydation du plomb plus anodiques que ceux des SWV obtenues sur SPE Electrodag soit respectivement - 560 mV/réf et - 650 mV/réf. Le décalage de potentiel observé entre les différentes encres peut être attribué à des propriétés électrocatalytiques plus faibles des SPE 49. La sensibilité bien plus faible des SPE 49 peut être en partie due au courant capacitif plus important de ces électrodes. En effet, la présence d'un courant résiduel important a pour conséquence une diminution du rapport courant faradique/courant résiduel qui devient trop faible pour pouvoir détecter les concentrations les plus basses. La reproductibilité et la répétabilité à ce niveau de concentration restent bien plus faibles que dans le cas de l'Electrodag. Les valeurs moyennes des intensités obtenues sur les électrodes 49 et 49 broyée sont respectivement de $26,09 \pm 17,12$ nA et de $12,45 \pm 2,20$ nA. Etant donné la dispersion des résultats, il est difficile de comparer, à ce stade, les sensibilités pour la détection du plomb des électrodes imprimées à partir de ces deux encres 49 et 49 broyée.

Il faut noter que les pics caractéristiques de Pb(II) obtenus sur les SPE 49 présentent un épaulement important qui est attribué en partie à la correction de la ligne de base car les voltampérogrammes bruts sont très bruités pour les électrodes imprimées à partir des encres 49 et 49 broyée compte tenu des intensités très faibles mesurées, de l'ordre de la dizaine de nA.

Les électrodes sérigraphiées à partir des encres 49 présentent des performances analytiques moins intéressantes actuellement que les électrodes imprimées à partir de l'encre commerciale Electrodag et il apparaît nécessaire de retravailler la formule pour une application capteur.

4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de formuler une encre conductrice de carbone pour la sérigraphie de l'électrode réceptrice afin de pouvoir contrôler totalement la composition de cette dernière.

Dans la première partie, la sérigraphie a été réalisée en utilisant une encre de carbone commerciale, l'encre Electrodag PF-407A. Les SPE ont alors été caractérisées et l'influence des paramètres de la mise en œuvre de la sérigraphie a été étudiée. Les meilleures électrodes ont été obtenues pour une sérigraphie avec un masque à 90 fils/cm et une cuisson sous pression ambiante. Toutefois, on a pu montrer que seul le nombre de fils du treillis avait une influence significative sur les propriétés des électrodes. Une caractérisation approfondie des électrodes sérigraphiées à partir de l'encre commerciale a également permis d'établir une démarche de validation devant servir de cahier des charges dans l'étude de la formulation des encres, les propriétés optimisées des SPE Electrodag servant de référence.

Dans une seconde partie, consacrée à la formulation des encres carbonées, les choix de matières premières ont été explicités, et l'influence des paramètres clés de la formulation a été étudiée. Ces paramètres sont : la proportion du liant, la granulométrie du graphite et le ratio entre le graphite et le noir de carbone. La formule optimisée présentant les meilleures propriétés en tant que matériau d'électrodes correspond à 14,3 %m de graphite 14 μ m, 10,7 %m de noir de carbone, 17 %m de PVAC et 58 %m de PGMEA. Les électrodes sérigraphiées avec cette encre ont suivi avec succès le processus de validation jusqu'à l'avant dernière étape correspondant à la détection du plomb. Une étape supplémentaire de broyage de cette encre a permis d'améliorer la reproductibilité et la répétabilité des résultats obtenus sur les SPE correspondantes.

Les électrodes imprimées à partir de la formule optimisée ont ensuite été greffées avec succès afin de pouvoir valider l'ultime étape à savoir la détection du plomb. La concentration en plomb qui a été détectée sur ces électrodes greffées, est de $5 \cdot 10^{-7}$ M. La sensibilité et la reproductibilité plus faibles pour ces électrodes

que pour les SPE Electrodag est attribuée à un courant capacitif plus élevé de l'ordre du microampère sur ces électrodes alors qu'il est de l'ordre de quelques dizaines de nanoampères sur les SPE Electrodag.

En conclusion ces travaux ont permis d'obtenir une formulation d'encre carbonée qui conduit à des électrodes possédant des propriétés électrochimiques intéressantes pour étudier par exemple l'influence de la nature des carbones sur les propriétés électrocatalytiques d'électrodes imprimées. Toutefois pour une application capteur, il est nécessaire d'améliorer et d'optimiser encore la formulation de l'encre en mettant en place un plan d'expériences à partir des résultats obtenus dans cette étude.

*Chapitre 3 :
Greffage de sels de diazonium
en milieu liquide ionique*

1. Introduction

La méthode électroanalytique utilisée dans cette étude pour la détection du plomb est basée sur une étape de complexation de Pb(II) par une couche de 3,5-dicarboxyphényle greffée sur l'électrode carbonée. Cette couche complexante est greffée par réduction électrochimique du 3,5-dicarboxybenzènediazonium en milieu aqueux. Il est clairement établi dans la littérature que le greffage effectué dans ces conditions conduit à des multicouches denses de plusieurs nanomètres d'épaisseurs dont le contrôle est difficile [150]. Malgré la présence de multicouches à l'électrode, le nombre de fonctions carboxy impliquées dans la complexation est bien inférieur au nombre de groupements à la surface de l'électrode. En effet, il a été montré par S. Bouden *et al.* en 2014 [6] que le rapport entre Cu(II) complexés/fonctions carboxy greffées est compris entre 1/33 et 1/143 dans le cas d'électrodes greffées par des groupements 4-carboxyphényles. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de limiter la croissance de la couche greffée afin d'améliorer le contrôle du greffage et ainsi d'améliorer la reproductibilité des mesures de détection. Parmi les méthodes présentées dans le chapitre 1 pour contrôler le greffage, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'électrolytes visqueux de type liquide ionique. Les synthèses ont été réalisées au laboratoire PCM2E (Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie) de Tours qui possède une expertise sur la synthèse et les applications électrochimiques des liquides ioniques.

Après avoir décrit les synthèses et les caractérisations des liquides ioniques seuls ou en présence d'eau, l'étude du greffage du 4-nitrobenzène diazonium et du 3,5-dicarboxybenzène diazonium en milieu liquide ionique protique sera présentée. L'ensemble des résultats est comparé à ceux obtenus dans des conditions identiques en milieu aqueux.

2. Synthèse et caractérisation du liquide ionique

Le liquide ionique (LI) choisi est l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium [Pyrr][HSO₄]. C'est un liquide ionique protique. Ce type de LI se différencie des autres liquides ioniques, appelés par convention liquides ioniques aprotiques, par la présence d'un proton acide sur leur cation [158–160]. Leur synthèse est facile à mettre en œuvre via la réaction entre un acide et une base de Brønsted. L'hydrogénosulfate de pyrrolidinium a l'avantage d'être peu onéreux. En outre, la viscosité de ce liquide ionique peut être facilement modulée en ajoutant l'eau comme co-solvant. En effet, le [Pyrr][HSO₄] est fortement miscible avec l'eau, il a donc l'avantage de ne présenter aucune toxicité.

2.1. Synthèse de l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium

La synthèse de l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium [Pyrr][HSO₄], réalisée d'après Anouti *et al.* en 2008 [158,163,246], est obtenue par la réaction entre une base et un acide de Brønsted : la pyrrolidine et l'acide sulfurique, selon la réaction ci-dessous (Figure 55):

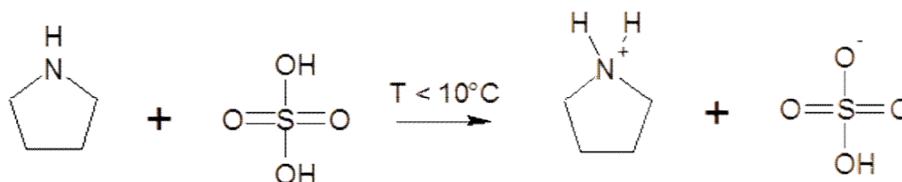


Figure 55 : Réaction acido-basique de synthèse du [Pyrr][HSO₄]

La synthèse est réalisée dans un ballon tricol sur lequel sont adaptés un thermomètre, une ampoule à addition et un réfrigérant. La température du ballon est maintenue inférieure à 10°C. L'ampoule à addition permet d'ajouter un volume de 108 mL d'H₂SO₄ concentré (pureté entre 95 et 98%, Sigma Aldrich) dans 160 mL de pyrrolidine (pureté supérieure à 99%, Sigma Aldrich), sous agitation maintenue toute une nuit. L'ajout dans le ballon d'un volume de 95 mL de dichloroéthane anhydre (DCE) (pureté 99,8%, Sigma Aldrich) permet de former un hétéro-azéotrope avec l'eau et d'ainsi sécher le LI, en utilisant un évaporateur rotatif (une demi-journée) dans un premier temps puis grâce à une rampe à vide pendant une nuit dans un second temps, les deux étapes étant réalisées à 70°C.

Le [Pyrr][HSO₄] étant un milieu hygroscopique, il est stocké sous atmosphère d'argon dans un flacon hermétique en verre à température ambiante.

Des mélanges présentant des viscosités différentes a été obtenus par dilution du liquide ionique avec de l'eau ultra-pure.

2.2. Caractérisation du [Pyrr][HSO₄]

2.2.1. Caractérisations physico-chimiques

2.2.1.1. Teneur en eau

La teneur en eau des différents lots de [Pyrr][HSO₄] a été mesurée grâce à un dosage Karl Fisher. Les différentes synthèses de l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium ont mené à des lots présentant des teneurs résiduelles en eau qui pouvaient s'avérer différentes, entre 0,34 et 2,50 %. Les LIP sont des milieux hygroscopiques, dont le séchage total est très complexe à obtenir.

2.2.1.2. Viscosité

Il a été montré que la viscosité de l'électrolyte appartenant à la famille des liquides ioniques aprotiques (LIA) avait une influence sur le greffage par réduction des sels de diazonium et notamment sur l'épaisseur de la couche greffée [168]. La viscosité est donc une caractéristique importante pour le greffage qui a été systématiquement mesurée pour chaque lot de LIP synthétisé à l'aide d'un viscosimètre Anton-Paar Lovis 2000 M/ME présenté annexe 5.1. La Figure 56 présente les mesures de viscosités de différents lots de LI en fonction de la température et de la teneur en eau.

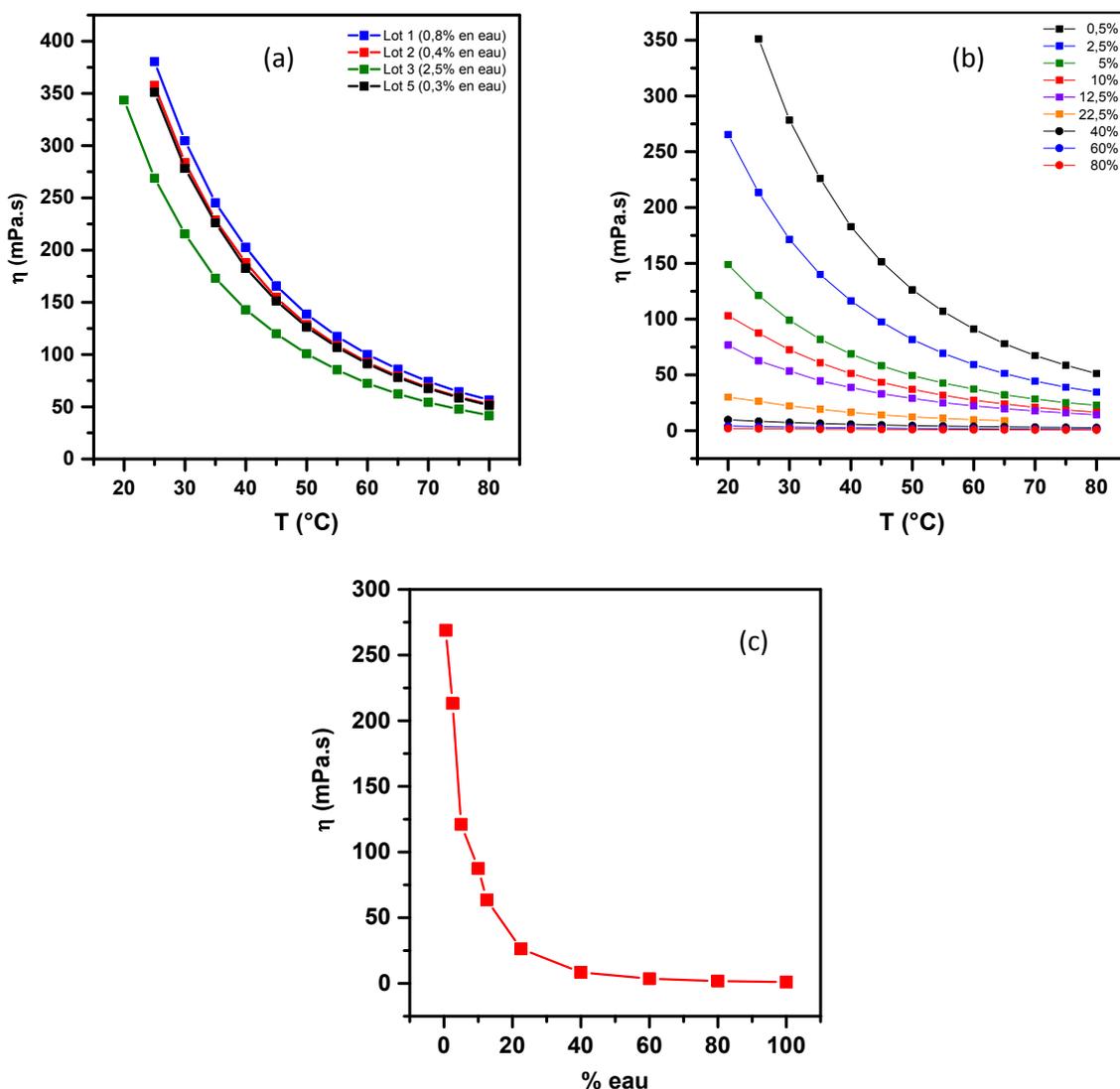


Figure 56 : Viscosité du [Pyrr][HSO₄] en fonction de la température (a) Comparaison entre les différents lots obtenus par la même voie de synthèse (b) Evolution de la viscosité avec la température pour différents mélanges LIP/eau (c) évolution de la viscosité des mélanges LIP/eau en fonction de la teneur en eau

Il apparaît que le [Pyrr][HSO₄] présente une viscosité comprise entre 269 et 380 mPa.s à 25°C. La différence des viscosités observée est clairement corrélée à la différence de teneur en eau des différents lots. Le lot 3 présente la viscosité la plus faible et a une teneur en eau de 2,5% alors que les autres lots ont une teneur voisine de 0,5%. Les valeurs des viscosités des différents lots sont bien plus élevées que celle des électrolytes aqueux généralement pour les greffages électrochimiques, comme par exemple une solution d'acide sulfurique 0,1M dont la viscosité est de l'ordre de 1 mPa.s à 25°C. La variation importante de la viscosité avec la température montre qu'il est important de maîtriser la température lors des greffages électrochimiques pour travailler à une viscosité maîtrisée.

La Figure 56b représente les viscosités pour des mélanges LIP/eau pour des teneurs en eau comprises entre 0,5 et 80%. L'influence de la température est d'autant plus marquée que la teneur en eau est faible. La Figure 56c illustre les viscosités des mélanges à 25°C en fonction de la teneur en eau. Une diminution très importante de la viscosité, de près de deux ordres de grandeurs, est constatée pour une augmentation de la teneur en eau de 0,5 à 20 %. Dans la deuxième partie de la courbe, la viscosité diminue pour tendre vers la viscosité de l'eau. Cette courbe a servi à établir la gamme d'électrolytes de viscosités différentes qui permettra d'étudier l'influence de la variation de la viscosité sur le greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium.

2.2.1.3. Conductivité

L'une des principales propriétés des liquides ioniques est leur conductivité ionique assez élevée [163]. Celle-ci a été mesurée pour les différents lots de LIP « purs » et pour les mélanges. La Figure 57 présente les conductivités des mélanges LIP/eau en fonction du pourcentage en liquide ionique.

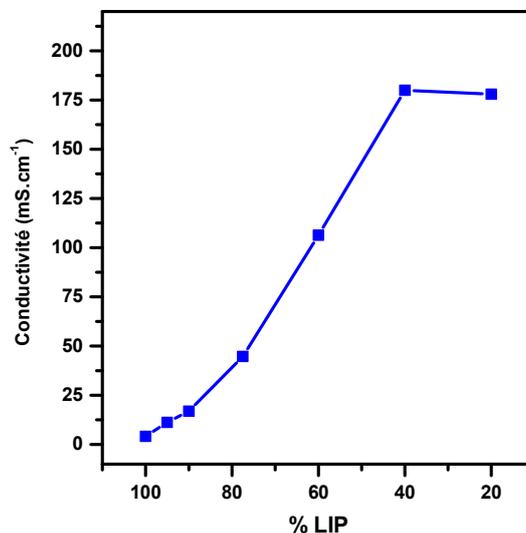


Figure 57 : Conductivité ionique en fonction du pourcentage en LIP

On constate une augmentation de la conductivité jusqu'à 40% en LIP, valeur à laquelle un maximum est obtenu. La conductivité ionique moyenne mesurée pour le [Pyrr][HSO₄] pur est de $3,8 \pm 0,5$ mS/cm à 23 °C, ce qui est cohérent avec ce qui est rapporté dans la littérature pour ce type de liquide ionique [163]. La conductivité du LIP pur est certes inférieure à celle des électrolytes aqueux mais est bien supérieure à celle de l'eau ultra-pure ($55 \cdot 10^{-6}$ mS/cm). Cette conductivité est suffisante pour assurer la mobilité ionique dans le cas d'applications électrochimiques [247], ce qui permet d'utiliser les liquides ioniques en tant qu'électrolyte sans avoir recours à des sels supports comme KCl ou NBu₄BF₄ couramment utilisés pour les électrolytes aqueux ou organiques. Le [Pyrr][HSO₄] ou les mélanges aqueux seront donc utilisés purs, sans ajout de sel, pour les mesures électrochimiques réalisées par la suite.

2.2.2. Caractérisation électrochimique

Afin de mettre en évidence la fenêtre de potentiel dans laquelle il est possible de travailler avec le LI [Pyrr][HSO₄], son domaine d'électroactivité a été mesuré sur une électrode de carbone vitreux présenté sur la Figure 58.

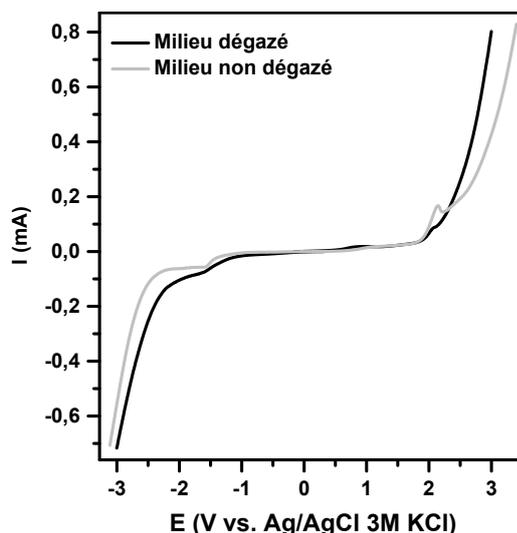
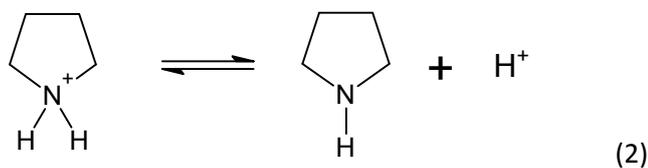
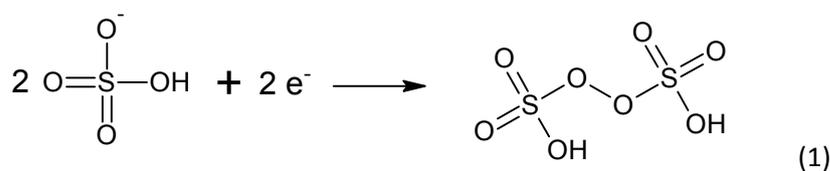


Figure 58 : Domaines d'électroactivité mesurés sur électrode de carbone vitreux en milieu LIP dégazé ou non
- vitesse de balayage : 100mV/s

La Figure 58 montre que la fenêtre de potentiel est très étendue comprise entre -2 et 2 V/réf, soit un domaine de près de 4V. A noter pour comparaison que M. Anouti *et al.* en 2008 [158] trouvent pour le même LIP une fenêtre de potentiel plus restreinte de 1 Volt, une viscosité plus faible de 190 mPa.s à 25°C et une conductivité de 6,8 mS.cm⁻¹ plus élevée que celle trouvée dans notre étude. L'ensemble de ces décalages peut être attribué à une teneur en eau plus élevée dans le [Pyr][HSO₄] que celle des LIP issus de nos synthèses.

Le pic anodique visible avant le mur est attribué à l'oxydation de l'eau. Les murs anodique et cathodique sont attribués respectivement à l'oxydation des anions hydrogénosulfates en anions persulfates (réaction 1) et à la réduction du proton par un mécanisme concerté CE passant préalablement par la déprotonation du cation pyrrolidinium (réactions 2 et 3)



3. Greffage du 4-nitrobenzene diazonium

Les études sur le greffage électrochimique des sels de diazonium prennent souvent comme référence le greffage du 4-nitrobenzène diazonium (4-NBD), représenté sur la Figure 59. Ce dernier est particulièrement réactif et présente l'avantage de porter un groupement nitro électroactif ce qui permet de caractériser les électrodes greffées par électrochimie mais aussi en infrarouge du fait de ses deux bandes de vibration caractéristiques très fortes [126,168]. Il existe un grand nombre de données dans la littérature sur la

réduction électrochimique de ce sel [122,124,125]. Dans ce paragraphe, le greffage électrochimique de ce sel 4-NBD en milieu LIP est étudié et comparé aux résultats obtenus en milieu aqueux.

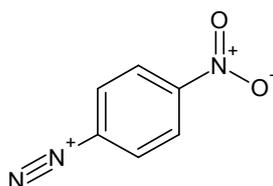


Figure 59 : Formule du sel de 4-nitrobenzene diazonium 4-NBD

3.1. Caractérisation électrochimique des groupements nitro

Il est possible de caractériser la couche greffée par le 4-NBD par des méthodes électrochimiques, ce qui permet d'obtenir une caractérisation systématique et rapide de la surface après greffage.

Dans un premier temps, le greffage des groupements 4-NB a été réalisé en milieu H₂SO₄ dans des conditions classiques afin de bien mettre en évidence les pics caractéristiques des fonctions nitro sur des électrodes de GC greffées par des multicouches. La Figure 60 présente deux des cycles des voltampérogrammes correspondant à la caractérisation des groupements 4-NB obtenus en milieu H₂SO₄ 0,1M.

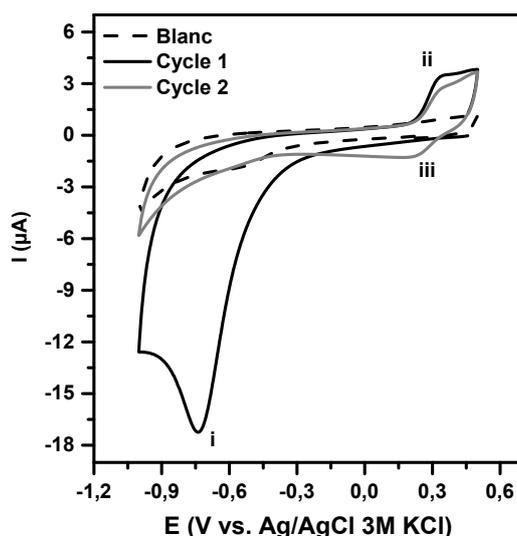
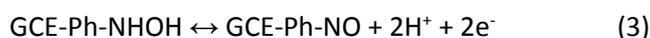
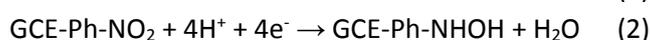
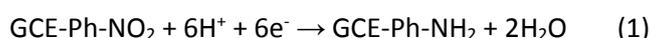


Figure 60 : Caractérisation de la couche greffée en milieu H₂SO₄ 0,1M: voltampérogrammes obtenus sur 4-NB-GCE - vitesse de balayage 100mV/s - Conditions du greffage des 4-NB-GCE : 5 cycles à 100 mV/s en milieu H₂SO₄ 0,1M en présence de 4-NA (1 mM) et de NaNO₂ (2 mM)

On observe sur le cycle 1 un pic de réduction (i) à -693 mV/réf suivi d'un pic d'oxydation (ii) à 364 mV/réf. Sur le cycle 2, le pic (i) n'est plus visible et on observe un pic de réduction (iii) à 227 mV/réf qui, associé au pic d'oxydation (ii), forme un couple redox réversible. D'après la littérature [248], le mécanisme réactionnel en milieu acide lié à la présence de groupements NO₂ à l'électrode est le suivant :



On associe le pic de réduction (i) aux deux réactions de réduction du groupement -NO₂ (1) et (2). Les groupements -NHOH formés lors de la réaction (2) s'oxydent en -NO et sont à l'origine du système réversible formé par les pics (ii) et (iii) attribués au couple NO/NHOH (équation (3)). Cette caractérisation peut être

utilisée pour mettre en évidence la présence des fonctions nitrophenyles à la surface des électrodes greffées. Il est alors possible de remonter à la concentration surfacique en groupements $-NO_2$ en utilisant les charges mises en jeu dans les processus responsables des pics (i) et (ii). En s'appuyant sur la loi de Faraday, la concentration surfacique en groupements NO_2 est obtenue par la formule suivante dont le calcul est détaillé en annexe 6 :

$$\Gamma(NO_2) = \frac{1}{65F} (Q^{(i)} + Q^{(ii)}) \quad (1)$$

avec S la surface géométrique de l'électrode de travail (en cm^2) et $Q^{(i)}$ et $Q^{(ii)}$ les quantités de charge en jeu dans le pic de réduction (i) et le pic d'oxydation (ii). Cette formule permet de déterminer la concentration surfacique en fonctions NO_2 à partir des voltampérogrammes des électrodes greffées par 4-NBD dans la suite de ce chapitre.

3.2. Choix de la voie de greffage

Le greffage de sels de diazonium peut être réalisé à partir du sel synthétisé puis isolé avant son utilisation pour le greffage (sel isolé), mais aussi en réalisant la synthèse du sel directement dans le milieu de greffage (greffage « *in situ* »). Dans les deux cas, le sel de diazonium est obtenu par la réaction d'une amine aromatique soit avec le nitrite de sodium, dans le cas de la synthèse en milieu acide, soit avec du nitrite de *tert*-butyle dans le cas de la synthèse en milieu ACN [125]. Il est reconnu dans la littérature que ces deux voies de synthèse n'ont pas d'influence sur les propriétés des couches greffées lorsque le greffage des sels de diazonium est réalisé en milieu aqueux ou dans un solvant organique [125,249]. La voie *in situ* est de plus en plus suivie car elle présente l'avantage d'éviter l'étape d'isolation et de purification du sel. Elle permet également d'économiser des réactifs dans la mesure où les sels de diazonium n'étant que peu stables, il est préférable de les conserver sur des temps limités, généralement, quelques mois à $-30^\circ C$ [124,125].

Dans la littérature, le greffage en milieu LI est réalisé généralement à partir du sel isolé [168,171,172]. Toutefois, il a été montré qu'il était aussi possible d'effectuer le greffage par réduction du sel synthétisé *in situ* [174]. Seule une étude a été réalisée sur la comparaison de greffages en milieu LIP par réduction électrochimique du sel de diazonium isolé ou préparé *in situ* [171]. Les propriétés des électrodes ainsi greffées sont très similaires. Malgré ce résultat, les liquides ioniques étant des milieux singuliers, par leur viscosité et par leur nature ionique, le choix a été fait de mener une étude comparative entre les deux voies de greffage dans le cas du $[Pyrr][HSO_4]$. Par ailleurs, les surfaces greffées seront caractérisées sur une surface de carbone vitreux ou d'or ces dernières étant choisies pour faire les analyses par spectroscopie infra-rouge de réflexion-adsorption IRRAS.

3.2.1. Etude des voltampérogrammes de réduction du sel de diazonium

Les greffages électrochimiques du 4-NBD ont été réalisés par voltammétrie cyclique en milieu $[Pyrr][HSO_4]$ et, pour comparaison, en milieu H_2SO_4 0,1M. Avant chaque greffage, les électrodes sont polies puis rincées avec de l'acétone et soumises aux ultrasons pendant 5min dans une solution de H_2SO_4 0,1M. Elles sont ensuite conditionnées en imposant 5 cycles à 100mV/s entre le potentiel de circuit ouvert (OCP) et $-1V/réf$ pour les GCE et $-0,6V/réf$ pour les électrodes d'or en milieu H_2SO_4 0,1M. Elles sont à nouveau soumises aux ultrasons pendant 5 min dans l'électrolyte de greffage.

Pour la synthèse du sel *in situ*, la 4-nitroaniline (4-NA) (10 mM pour le milieu LIP et 1 mM pour le milieu H_2SO_4) est ajoutée puis le nitrite de sodium (20mM pour le milieu LIP et 2mM pour le milieu H_2SO_4). Lorsque le sel est utilisé sous sa forme isolée, ce dernier est dissous directement dans le milieu de greffage (10 mM pour le milieu LIP et 1 mM pour le milieu H_2SO_4). Le temps t_0 correspond soit à l'ajout du nitrite dans

l'électrolyte contenant la 4-NA, soit à l'ajout du 4-nitrobenzene diazonium. La Figure 61 présente les voltampérogrammes correspondant à la réduction du sel de 4-nitrobenzene diazonium en milieu LIP, pour des électrodes de carbone vitreux ou des électrodes d'or, et ce pour le sel *in situ* ou isolé.

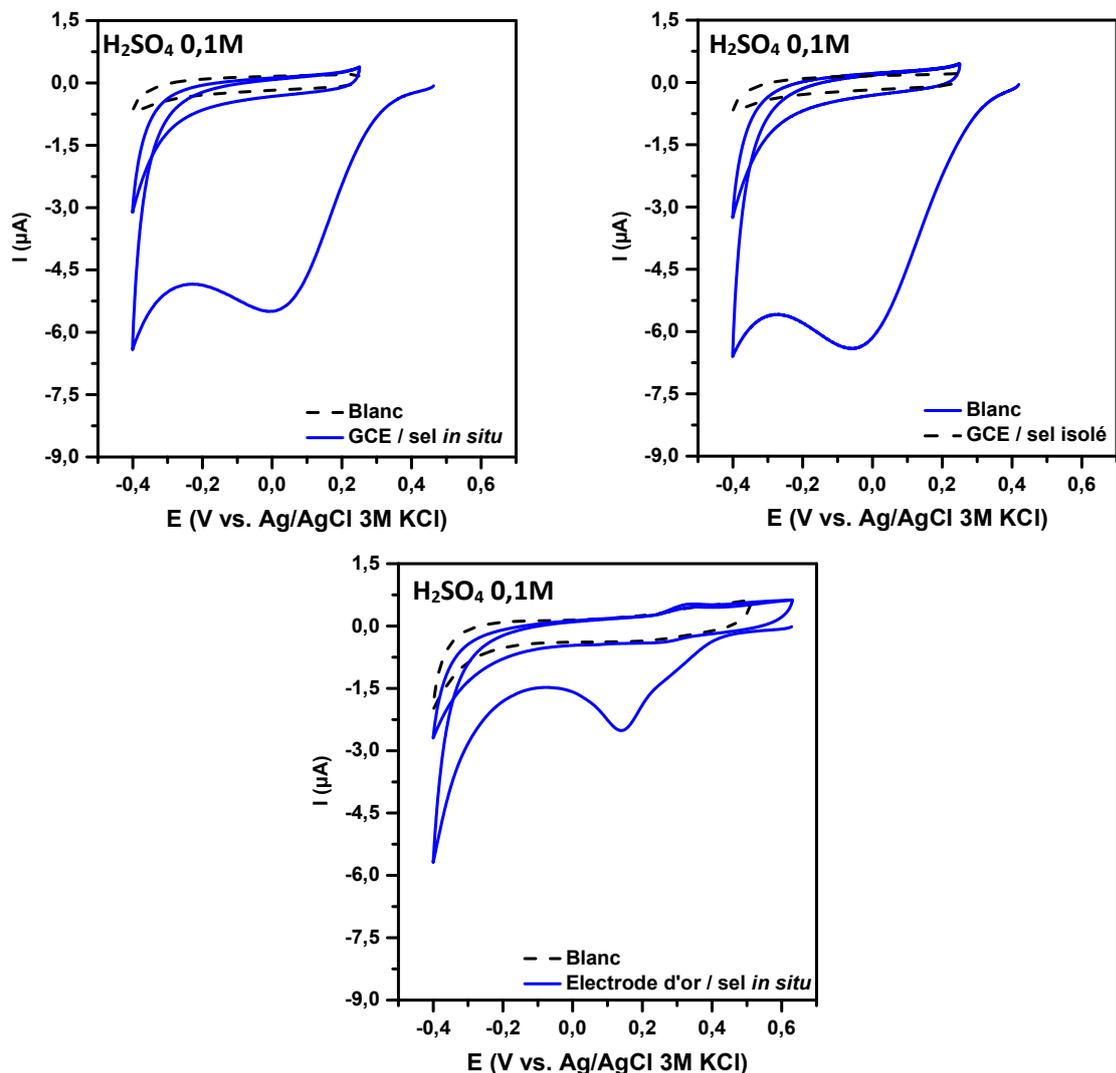


Figure 61 : Courbes de greffage du 4-NBD (10mM) (*sel in situ* ou isolé) en milieu LIP ou H₂SO₄ 0,1M, sur GCE ou électrode d'or - vitesse de balayage : 100mV/s (suite de la figure sur la page suivante)

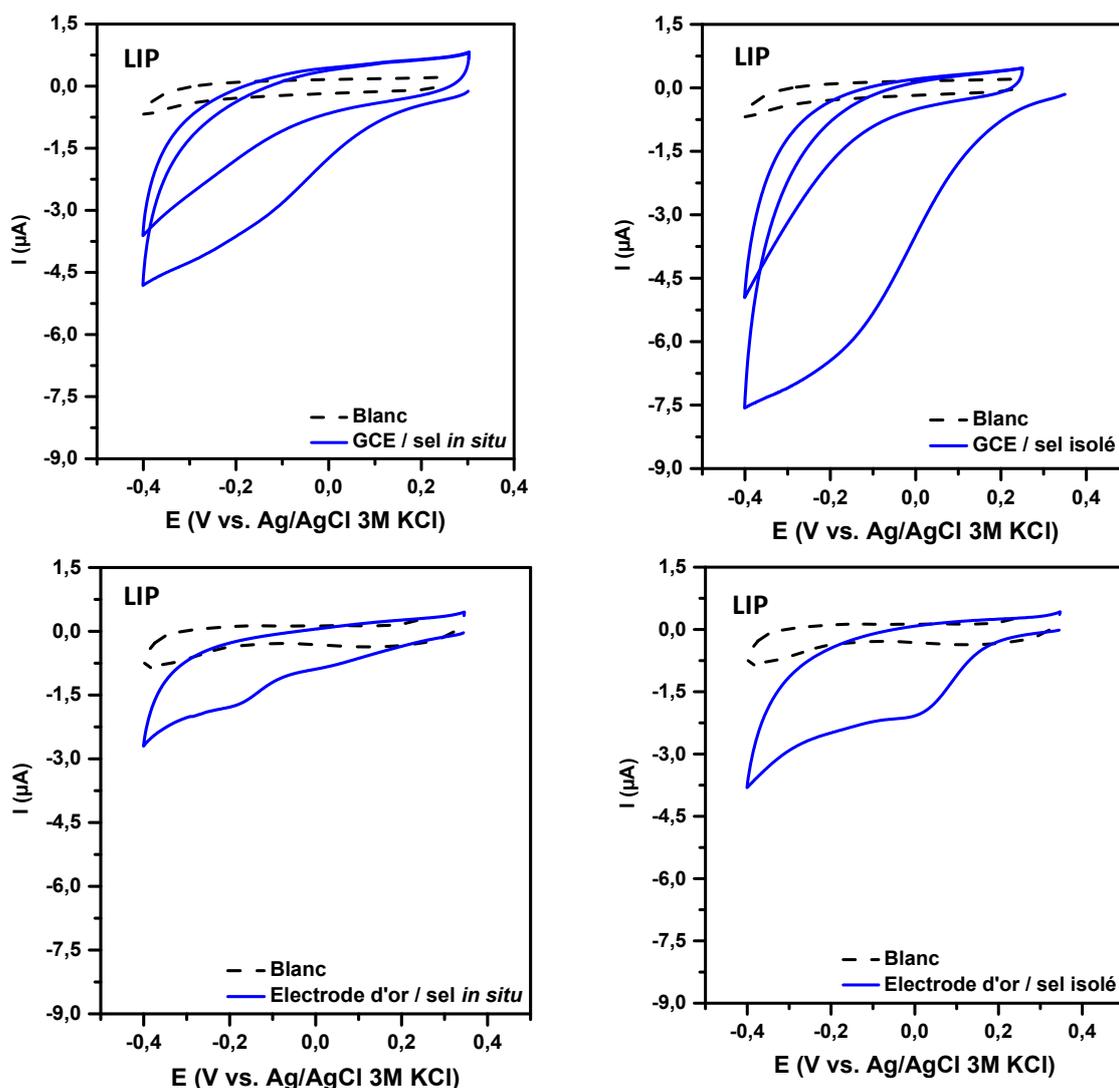


Figure 61 (suite) : Courbes de greffage du 4-NBD (10mM) (sel *in situ* ou isolé) en milieu LIP ou H_2SO_4 0,1M, sur GCE ou électrode d'or - vitesse de balayage : 100mV/s

Sur les voltampérogrammes, le premier cycle présente un pic de réduction qui s'amortit dès le deuxième cycle dans tous les cas présentés ici. Pour les GCE, ce pic se situe en milieu LIP vers -200 mV/réf que ce soit pour le sel *in situ* ou pour le sel isolé. Il est donc plus cathodique qu'en milieu aqueux; il faut constater qu'en milieu LI, il est moins intense pour les greffages à partir du sel généré *in situ*, alors que les intensités semblent identiques et plus élevées en milieu aqueux et pour le sel isolé en milieu LIP. Pour les électrodes d'or, le premier cycle observé lors de la réduction du sel généré *in situ* en milieu LIP présente deux pics plus ou moins bien définis. Il a déjà été observé un dédoublement du pic de réduction du nitrobenzène diazonium sur or particulièrement pour des faibles concentrations en sel ou pour des faibles vitesses de balayage. D'après Benedetto *et al.* en 2008 [250], ce dédoublement du pic de réduction du sel de diazonium peut être attribué à une différence d'état de surface sur l'électrode, c'est-à-dire aux différents plans cristallographiques exposés au greffage.

Sur électrode d'or ou de GC, que le sel soit généré *in situ* ou ajouté au milieu, le pic de réduction du diazonium disparaît dès le second cycle, ce qui est caractéristique du blocage de la surface de l'électrode et donc de la mise en évidence du greffage.

Le milieu LIP étant très visqueux, il est possible que la cinétique de synthèse du diazonium pour le greffage *in situ* soit plus lente qu'en milieu aqueux, c'est pourquoi un suivi cinétique des voltampérogrammes

de réduction du sel a été effectué. L'intensité des pics de réduction du diazonium a été reportée en fonction du temps t sur la Figure 62.

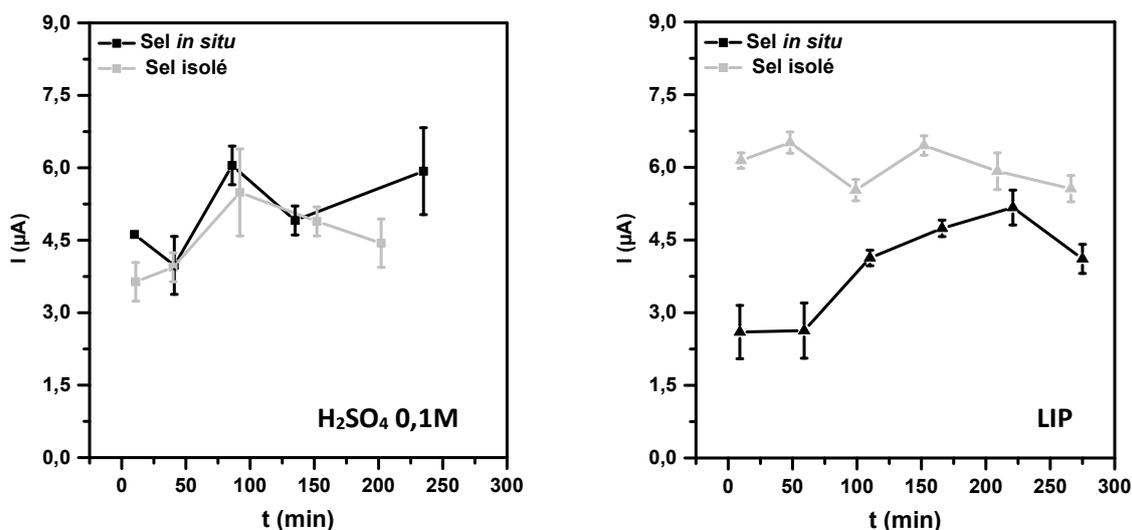


Figure 62 : Intensités moyennes des pics de réduction du 4-NBD en fonction du temps et sur GCE
 – [4-NBD] = 1mM pour le milieu H₂SO₄ et 10mM pour le milieu LIP
 (chaque point correspond à une valeur moyenne calculée pour 4 GCE)

Il apparaît que les réductions en milieu aqueux conduisent à des variations d'intensité sans réelles tendances que le sel soit généré *in situ* ou introduit directement dans le milieu. Ceci met essentiellement en évidence les problèmes de reproductibilité de cette réaction de surface. Cela semble un peu plus important lorsque le sel est généré *in situ*.

Pour les réductions en milieu liquide ionique, les intensités des pics sont plus importantes pour le sel isolé que pour le sel *in situ* et restent stables avec le temps même après cinq heures. Il a été montré par Carvalho Padilha *et al.* en 2016 [174] que les sels de diazonium sont plus stables en milieu LI que dans les autres milieux, la solution pouvant être utilisée pendant une semaine. En ce qui concerne le greffage avec le sel généré *in situ*, le courant observé au début de la réaction de synthèse du diazonium est plus faible correspondant à une cinétique de cette réaction qui serait plus lente. D'après les observations faites sur les voltampérogrammes de greffage du 4-NBD, l'utilisation du sel isolé permet d'obtenir un milieu de greffage qui évolue peu au cours du temps, ce qui est plus favorable au greffage et semble être en faveur d'une reproductibilité plus élevée des voltampérogrammes obtenus. Les caractérisations des couches greffées ont ensuite été réalisées afin de confirmer cette observation.

3.2.2. Caractérisation par électrochimie des groupements NO₂ greffés

Afin de suivre l'évolution du greffage au cours du temps, les couches greffées ont été caractérisées par voie électrochimique en observant la réduction du groupement NO₂ du nitrobenzène.

La Figure 63 représente les voltampérogrammes obtenus pour des électrodes de carbone vitreux greffées en milieu liquide ionique avec le 4-NBD introduit ou synthétisé *in situ* (10 mM dans les deux cas).

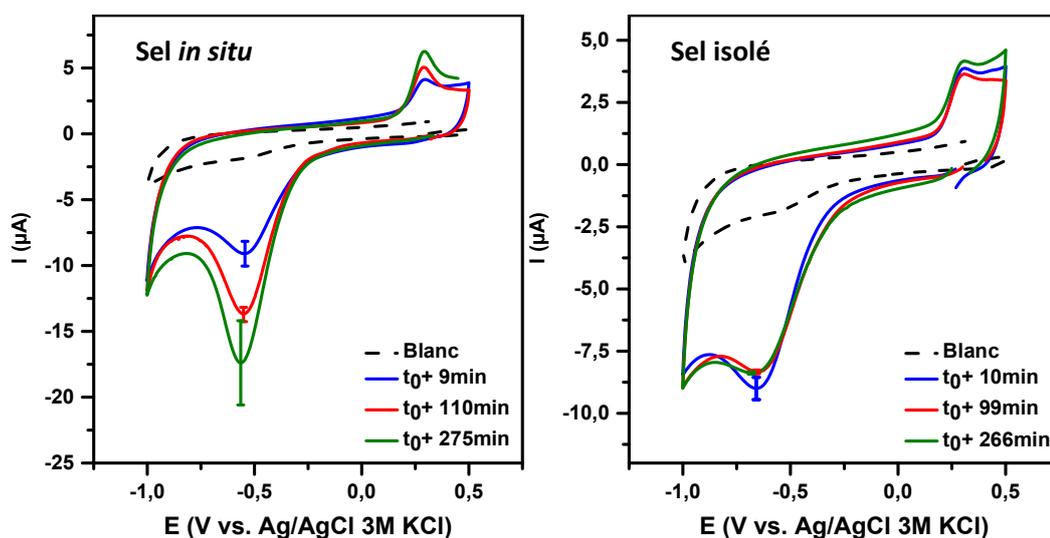


Figure 63 : Caractérisation par voltammétrie cyclique de GCE greffées avec 4-NA (10mM) et NaNO₂ (20mM) ou 4-NBD (10mM) en milieu LIP, cycle 1 représenté - vitesse de balayage : 100mV/s – milieu H₂SO₄ 0,1M

Toutes les courbes présentent un pic de réduction vers -550 mV/réf attribué à la réduction des NO₂ présents à la surface de l'électrode. Les intensités de ce pic sont reportées en fonction du temps dans le cas des deux méthodes de greffage sur la Figure 64.

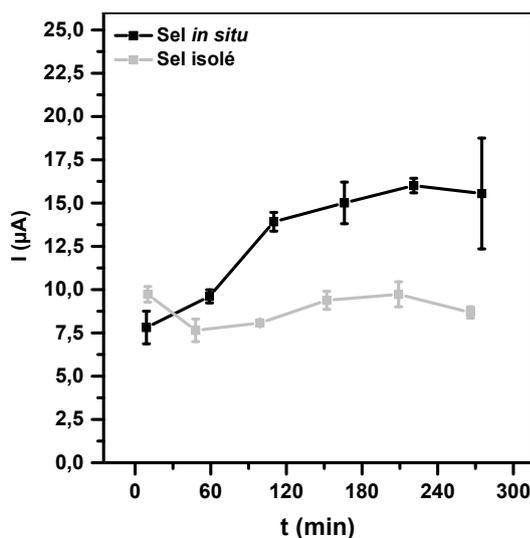


Figure 64 : Intensités moyennes des pics de réduction du NO₂ en fonction du temps, sur GCE greffées par 4-NBD en milieu LIP (chaque point correspond à une valeur moyenne calculée pour 4 GCE)

Pour le greffage avec le sel synthétisé *in situ*, on remarque qu'au cours du temps, l'intensité du pic augmente alors qu'elle reste constante dans le cas du greffage avec le sel isolé. Ces observations sont en adéquation avec celles faites dans le paragraphe précédent, à savoir que la synthèse du sel *in situ* semble ralentie en milieu liquide ionique et ne semble être totale qu'après un temps d'au moins 300 min. L'intensité du pic de réduction des groupements NO₂ est aussi plus faible dans le cas du greffage avec le sel isolé. Le mécanisme de la réaction de Sandmeyer [251], présenté sur la Figure 65, qui conduit à la synthèse du sel en milieu aqueux acide, est sans doute identique dans un LIP acide comme le [Pyr][HSO₄] et conduit clairement à la production d'eau *in situ*. Cette production d'eau, qui n'a lieu que dans le cas du greffage *in situ*, engendre donc une diminution de la viscosité du milieu qui évolue tant que la réaction de synthèse du sel a lieu, ce qui entraîne à la fois un greffage plus important et un moins bon contrôle de la croissance de la couche.

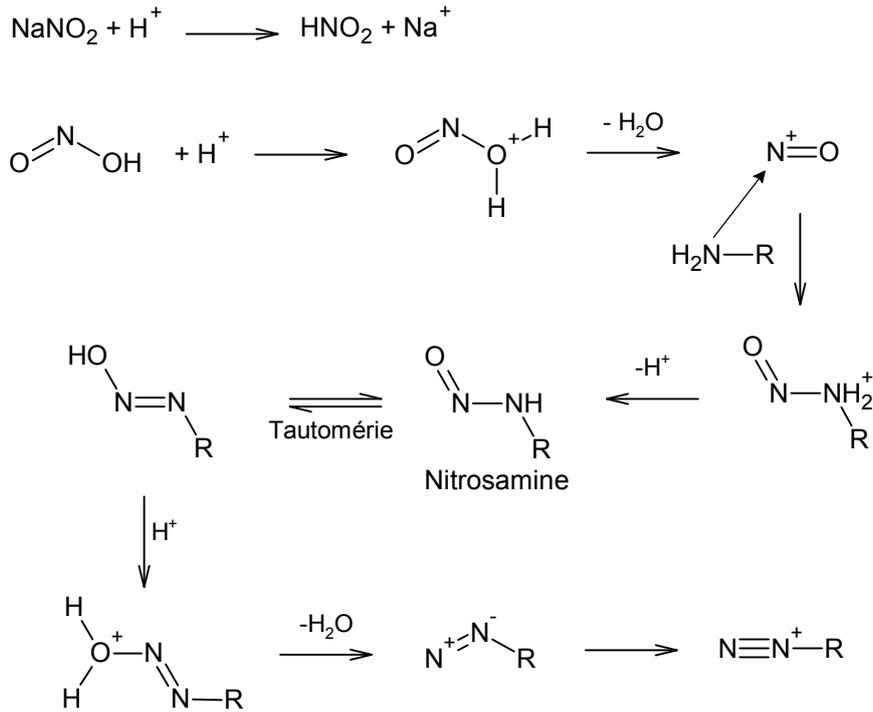


Figure 65 : Mécanisme de synthèse du sel de diazonium en milieu aqueux acide

En conclusion, contrairement aux observations de Shul *et al.* datant de 2013 [171], il semblerait que les greffages par réduction de sels de diazonium générés *in situ* ou *ex situ* conduisent à des couches de concentrations surfaciques différentes, et que l'utilisation du sel isolé permette un meilleur contrôle. Dans l'objectif d'obtenir des greffages reproductibles, il est donc plus favorable d'utiliser le sel isolé.

3.3. Influence des paramètres de greffage

Dans cette partie, le greffage sera réalisé en introduisant le sel préalablement isolé. Les concentrations surfaciques des électrodes de GC greffées ont toutes été calculées à partir des caractérisations électrochimiques des groupements NO_2 .

3.3.1. Influence de la concentration en sel de diazonium

L'objectif ici est d'étudier l'influence de la concentration en sel de diazonium sur la concentration surfacique de molécules greffées. On observe dans un premier temps les voltampérogrammes au cours du greffage.

La Figure 66 présente les voltampérogrammes obtenus pour le greffage du sel isolé pour quatre concentrations différentes : 1, 5, 10 et 50 mM.

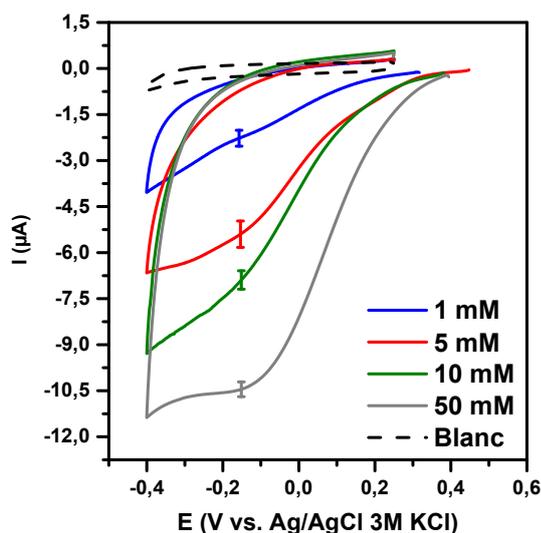


Figure 66 : Greffage de GCE en milieu LIP à différentes concentrations en sel de 4-NBD isolé - vitesse de balayage : 100mV/s

L'intensité du pic de greffage augmente logiquement avec la concentration en sel, les intensités les plus importantes étant obtenues pour une concentration de 50 mM. On peut noter la grande reproductibilité des intensités des pics de réduction du sel.

Le Tableau 28 rassemble les valeurs de concentration surfacique Γ_{moy} (NO_2) obtenues pour des électrodes greffées avec le sel 4-NBD et pour les concentrations considérées ci-dessus.

Tableau 28 : Concentrations surfaciques en groupements NO_2 pour des électrodes de carbone vitreux greffées avec le sel isolé de 4-NBD par voltammétrie cyclique (5 cycles à 100mV/s) (moyennes pour 4 GCE)

Concentration en sel	$\Gamma_{\text{moy}} (\text{NO}_2) \pm \text{écart type}$ (10^{-9} mol/cm^2)
1 mM	$0,32 \pm 0,06$
5 mM	$0,49 \pm 0,01$
10 mM	$1,13 \pm 0,12$
50 mM	$1,44 \pm 0,16$

On constate que la concentration surfacique augmente avec la concentration jusqu'à une valeur de $1,44 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$. Au-delà de 50 mM, le sel est difficilement soluble dans le liquide ionique. On peut rappeler qu'une monocouche compacte de groupements nitrophenyles greffés correspond à une concentration surfacique de $1,35 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ [122]. Dans cette étude, la monocouche semble atteinte pour une concentration de 10 mM en sel de diazonium dans la solution. Un autre fait important est la variation significative de la concentration surfacique avec la concentration en sel de diazonium dans le milieu alors qu'en milieu acétonitrile ou aqueux de telles concentrations n'ont que très peu d'influence sur le greffage [125].

3.3.2. Influence de la technique électrochimique de greffage

Le greffage électrochimique des sels de diazonium peut-être réalisé soit par voltammétrie cyclique (VC), soit par chronoampérométrie (CA). En milieu aqueux ou acétonitrile, la chronoampérométrie est souvent privilégiée pour élaborer des surfaces greffées, et est le plus souvent réalisée à 300 mV sous le potentiel du pic de réduction du sel. En outre, la voltammétrie cyclique est souvent utilisée pour mettre en évidence le greffage et pour déterminer le potentiel de réduction du sel de diazonium. Toutefois, quand la concentration

en sel est de l'ordre de 1 mM, le choix de la méthode de greffage a peu d'influence sur les propriétés de la couche greffée [125]. Il a été mis en évidence dans le chapitre précédent au paragraphe 2.2.5, une amélioration de la reproductibilité de la détection du plomb lorsque le greffage est réalisé par VC sur électrode SPE. Les liquides ioniques étant des milieux particuliers, il peut être intéressant d'étudier l'influence de la technique électrochimique sur la couche greffée. Pour cela, le sel de 4-nitrobenzene diazonium a été greffé d'une part par VC pour des nombres de cycles de 1, 5 ou 10 entre le potentiel libre et 300 mV sous le pic de réduction du sel, et d'autre part par CA suivie au potentiel du pic de réduction du diazonium voire même plus cathodique. Le temps d'imposition du potentiel pour les CA est de 5 minutes pour les deux potentiels.

Le Tableau 29 présente les valeurs moyennes des concentrations surfaciques obtenues pour des couches greffées suivant les différentes méthodes électrochimiques énoncées plus haut.

Tableau 29: Concentrations surfaciques moyennes en fonction du choix de la technique électrochimique (moyennes obtenues pour 4 GCE, greffées par le 4-NBD isolé à 10mM en milieu LIP)

Méthode électrochimique	$\Gamma_{moy} (NO_2) \pm \text{écart type}$ (10^{-9} mol/cm^2)
VC 1 cycle	1,00 \pm 0,14
VC 5 cycles	1,13 \pm 0,12
VC 10 cycles	1,36 \pm 0,18
CA à -200 mV/réf	1,13 \pm 0,21
CA à -520 mV/réf	0,68 \pm 0,09

Les valeurs varient globalement assez peu. La reproductibilité des électrodes fonctionnalisées est plus importante pour les greffages par voltammétrie cyclique que par chronoampérométrie à -200 mV/réf. Lorsque le greffage est réalisé par VC, le $\Gamma(NO_2)$ atteint $1,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ dès la fin du premier cycle puis augmente jusqu'à atteindre approximativement la concentration d'une monocouche compacte pour 10 cycles. Cette condition semble donc être la plus favorable pour obtenir la couche la plus dense. La faible concentration surfacique obtenue par CA lorsqu'on se place à 300 mV sous le pic, peut éventuellement s'expliquer par un transfert de charges très important à l'instant initial qui étant très vite limité par la diffusion des espèces générerait une croissance différente de celle observée dans les autres cas.

3.3.3. Influence de la vitesse de balayage

La viscosité étant importante, on peut penser que les greffages pourraient être sensibles à la vitesse de balayage. La Figure 67 représente l'évolution de la concentration surfacique en NO_2 en fonction de la vitesse de balayage lors du greffage par voltammétrie cyclique pendant 5 cycles.

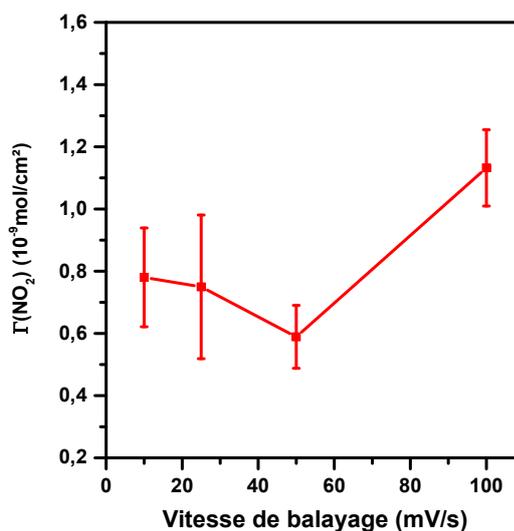


Figure 67 : Concentration surfacique en fonctions NO₂ sur des GCE greffées en milieu LIP avec 4-NBD ex situ (10Mm) déduites des courbes de caractérisation en milieu H₂SO₄

La concentration surfacique évolue peu pour les faibles vitesses de balayage, et semble augmenter après 50mV/s. On observe aussi une meilleure reproductibilité des mesures à la vitesse de balayage la plus élevée.

3.3.4. Influence de la viscosité du milieu de greffage

Le greffage en milieu liquide ionique a pour objectif un meilleur contrôle de la couche greffée afin d'obtenir des couches plus reproductibles et de qualité optimale. Pour ce faire, l'une des pistes envisagées dans ces travaux est le contrôle de la concentration surfacique en fonction de la viscosité du milieu. Afin d'étudier ce paramètre, nous avons réalisé des greffages du sel isolé de 4-NBD dans les conditions optimisées : 10 mM, voltammétrie cyclique à 100 mV/s, dans différents mélanges LIP/eau présentant tous une gamme de viscosité différente. Ces greffages sont ensuite caractérisés par méthode électrochimique.

La Figure 68 montre l'évolution de la concentration surfacique en groupements NO₂ en fonction de la viscosité du milieu. Le point bleu correspond à la concentration surfacique obtenue pour un greffage réalisé en milieu H₂SO₄ 0,1M.

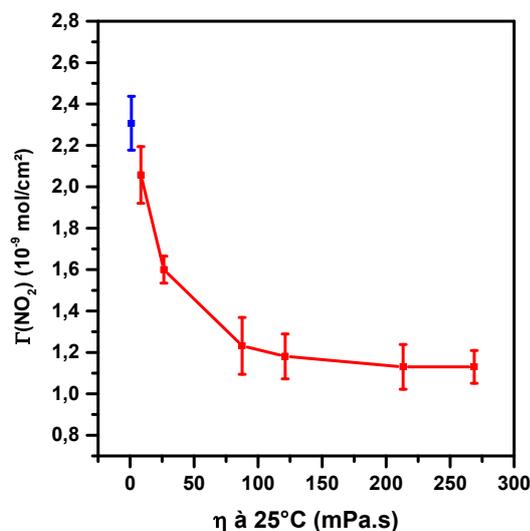


Figure 68: Concentration surfacique en groupements nitro en fonction de la viscosité du milieu de greffage (en rouge milieu LIP/eau, en bleu milieu H₂SO₄ 0,1M) - Greffages de GCE par VC (5 cycles à 100mV/s avec le 4-NBD isolé 10mM)

On constate, comme cela avait été observé dans les travaux de Fontaine *et al.* en 2010 [168] sur des LIA, que plus le milieu est visqueux, plus la concentration surfacique est faible. De plus, pour les viscosités supérieures à 100 mPa.s, la concentration surfacique reste stable, voisine de $1,15 \cdot 10^{-9}$ mol/cm² ce qui correspond à la concentration surfacique d'une monocouche compacte. Ce comportement est similaire à ce qu'avait observé Fontaine *et al.* [168] en modulant la viscosité de LIA. Il semble donc que la concentration surfacique en groupements greffés puisse être contrôlée par la viscosité du milieu de greffage, la croissance de multicouches semble inhibée par la limitation de la diffusion des espèces.

3.4. Caractérisation des couches greffées

Afin de confirmer les résultats obtenus par voie électrochimique, des caractérisations complémentaires de surface ont été effectuées : par microscopie à force atomique (AFM), par ellipsométrie et par spectroscopie infrarouge IRRAS de réflexion-absorption appelée aussi réflexion à angle rasant. Ces caractérisations ont été réalisées sur des plaques d'or ou de carbone vitreux nues ou greffées selon le même protocole que les électrodes greffées dans le paragraphe précédent.

3.4.1. AFM et ellipsométrie

La Figure 69 montre les images AFM obtenues pour des films d'or déposés sur des surfaces de silicium greffées en milieu H₂SO₄ (10 mM en 4-NBD) ou LIP (10 ou 50 mM en sel de 4-NBD).

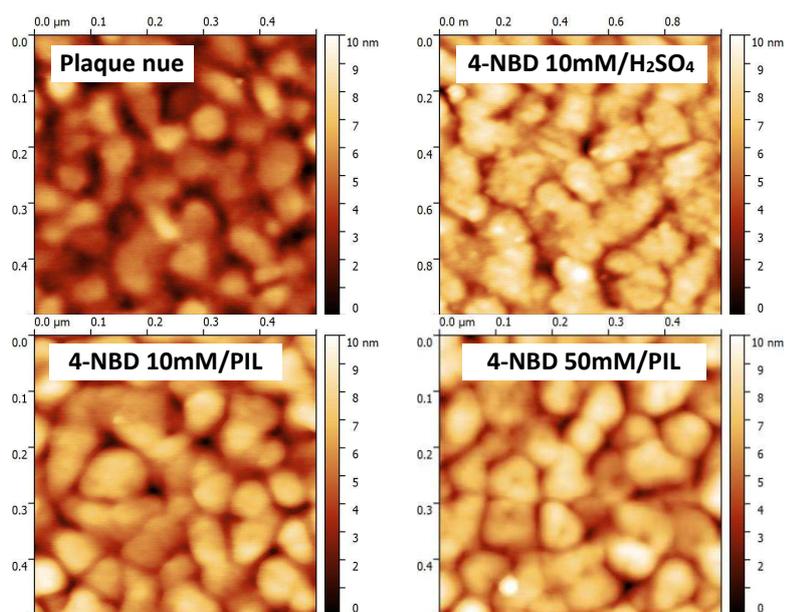


Figure 69 : Images AFM de plaques d'or nue (blanc) ou greffées avec 4-NBD en milieu aqueux H₂SO₄ 0,1M ou LIP et à 10 ou 50 mM

Ces images révèlent la forme des particules d'or à la surface des plaques. Les échantillons proviennent tous du même échantillon recouvert d'or. Pour les couches greffées dans un milieu H₂SO₄ 0,1 M, celles-ci ne sont pas lisses et présentent de petits agrégats en surface. Ils ne sont pas observés pour les couches greffées en milieu LIP. Ces agrégats sont caractéristiques de la présence d'une couche greffée de sel de diazonium sur le substrat [126]. Pour les couches obtenues dans le liquide ionique, les agrégats ne sont pas présents mais les particules d'or sont de taille plus importante que celles observées pour la plaque non greffée. En effet, les tailles moyennes des particules d'or (obtenues en mesurant 10 particules sur les images AFM) sont de $52,7 \pm 9,6$ nm pour l'échantillon nu et de $65,9 \pm 9,0$ nm pour la couche de 4-NBD obtenue en milieu LIP avec une concentration en sel de 10 mM et de $73,6 \pm 7,9$ nm pour la couche obtenue avec une concentration en sel de 50 mM. Certes, la marge d'erreur est importante car il y a une dispersion de la taille. Néanmoins,

l'augmentation de la taille des particules d'or peut s'expliquer par la présence d'une couche en surface. Celle-ci semble être plus mince mais plus homogène que celles obtenues dans les milieux aqueux.

Des images AFM ont également été réalisées sur des plaques de carbone vitreux greffées dans des conditions similaires aux plaques d'or. La rugosité moyenne quadratique, notée RMS, a été mesurée sur ces images et reportée dans le Tableau 30. Il présente également les épaisseurs obtenues par ellipsométrie.

Tableau 30 : Rugosité moyenne quadratique (RMS) mesurée par AFM (images 2x2 μm) pour des plaques de carbone vitreux greffées avec le sel de 4-NBD en milieu H_2SO_4 ou LIP

	<i>Milieu de greffage</i>	<i>Concentration en sel de diazonium</i>	<i>RMS (nm)</i>	<i>Épaisseurs obtenues par ellipsométrie (nm)</i>
<i>Plaque nue</i>	—	—	2,0	—
<i>Plaques de GC greffée avec le 4-NBD</i>	H_2SO_4 0,1M	10 mM	4,3	$5,3 \pm 0,6$
	LIP	10 mM	2,9	$0,6 \pm 0,4$
		50 mM	4,5	$1,5 \pm 0,9$

On constate qu'après greffage, la rugosité augmente. Cela peut être expliqué par la formation d'une couche greffée sur ces plaques. Cependant, lorsque le greffage est réalisé en milieu LIP avec une concentration de 10 mM en sel de diazonium, la rugosité augmente moins que pour les autres conditions opératoires. Il semble donc que les couches obtenues dans ces conditions soient plus homogènes et plus fines. Ces observations sont en accord avec ce qui a été observé pour les plaques d'or.

Le greffage en milieu H_2SO_4 permet d'obtenir des couches plus épaisses que celles greffées en milieu LIP avec une épaisseur de 0,6 nm proche de celle d'une monocouche dense de nitrobenzène, d'après les valeurs données par la littérature [252]. La concentration en sel de diazonium semble avoir une influence sur la couche greffée en milieu LIP ce qui confirme les observations issues des caractérisations du groupement NO_2 par voie électrochimique.

3.4.2. IRRAS

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations structurales sur les couches greffées et a été utilisée afin de caractériser les couches organiques de 4-nitrobenzène. La Figure 70 présente les spectres obtenus pour des plaques d'or greffées avec le sel de 4-NBD à différentes concentrations en milieu H_2SO_4 ou LIP.

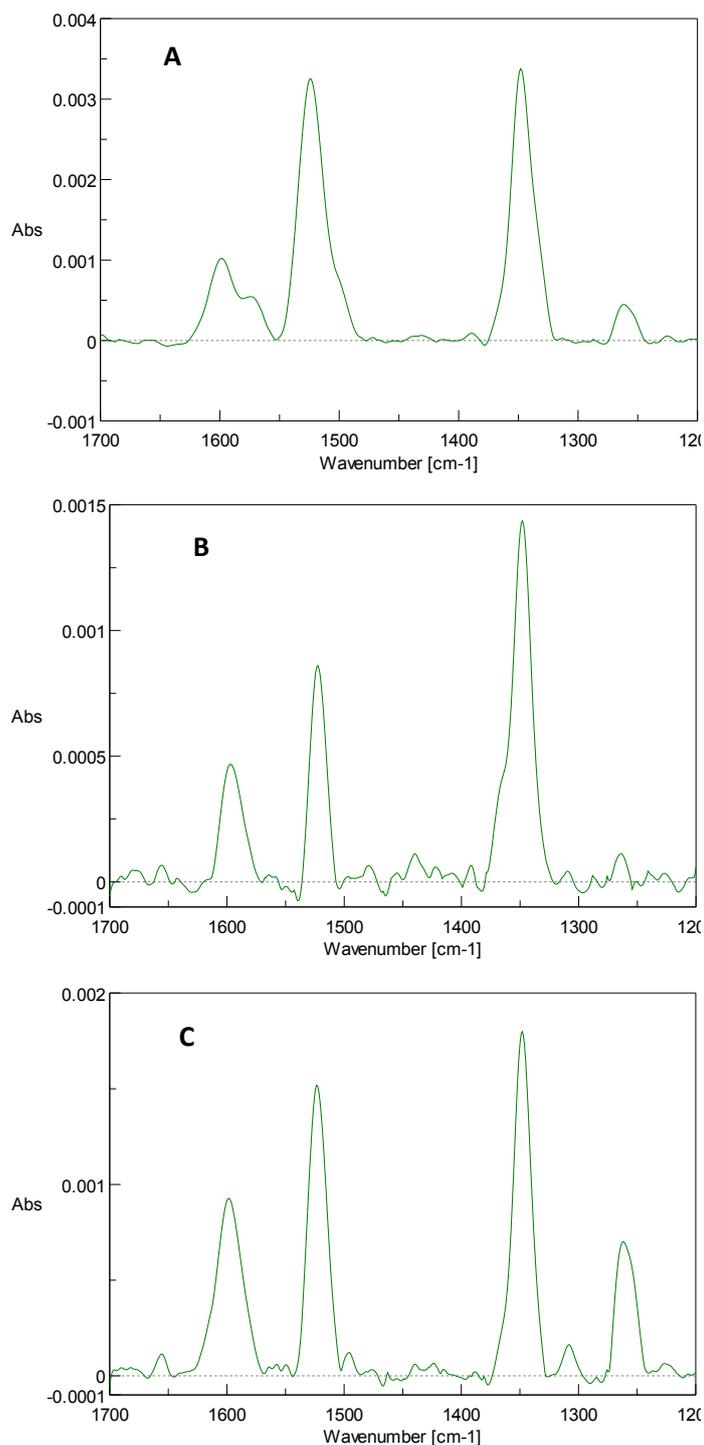


Figure 70 : Spectres IRRAS obtenus pour des plaques d'or greffées par voltammétrie cyclique (5 cycles à 100mV/s) avec le 4-NBD à 10 mM en milieu H₂SO₄ 0,1M (A), à 10 mM en milieu LIP (B) et à 50 mM en milieu LIP (C)

Les spectres présentent trois bandes caractéristiques. La bande à 1600 cm⁻¹ correspond aux liaisons >C=C< des cycles aromatiques et les bandes à 1350 et 1525 cm⁻¹ correspondent respectivement à l'élongation asymétrique (ν_{a,NO_2}) et symétrique du groupement NO₂ (ν_{s,NO_2}) [126,252]. Ces trois bandes démontrent clairement la présence de groupements nitrobenzènes à la surface des plaques d'or, et ce quel que soit le milieu de greffage ou la concentration en sel.

Le rapport des absorbances entre les bandes d'élongation asymétrique et symétrique du NO₂, noté $\nu_{s,NO_2}/\nu_{a,NO_2}$, caractérise la présence d'une mono ou d'une multicouche. En effet, pour une multicouche, ce rapport est proche de 1 et le spectre est proche de celui qui peut être obtenu pour le sel isolé de

nitrobenzène diazonium [252]. Lorsque l'on se rapproche de la monocouche, ce rapport s'éloigne de la valeur 1. Il est de 0,8 pour le greffage à 10 mM en milieu H₂SO₄ 0,1M et de 1,7 et 1,2 pour les greffages en milieux LIP respectivement à 10 et 50 mM, ce qui confirme que les couches obtenues en milieu aqueux sont plus épaisses que celles obtenus en milieu LIP. Cela est aussi confirmé par les absorbances des bandes à 1350 et 1525 cm⁻¹ qui sont plus importantes pour le greffage en milieu H₂SO₄ 0,1M que pour les greffages en milieu LIP.

La structure des couches greffées étant pour un même sel sensiblement identique, la concentration volumique en groupements greffés est sensiblement la même quelles que soient les conditions de greffage par conséquent la loi de Beer Lambert conduit dans ce cas a une relation linéaire directe entre l'absorbance et l'épaisseur de la couche greffée. C'est ce que Hetemi *et al.* [253] ont mis en évidence expérimentalement pour différentes couches greffées, notamment dans le cas de couches de nitrobenzène, en représentant les absorbances, notées A, de la bande à 1350 cm⁻¹ en fonction de l'épaisseur e (en nm) des couches déterminées par ellipsométrie. La relation de linéarité qui a été proposée [253] est la suivante :

$$A = 0,0024 \cdot e \quad (2)$$

La loi de Beer Lambert étant la suivante :

$$A = \epsilon^{1350} \cdot C_{NO_2} \cdot e \quad (3)$$

Or $C_{NO_2} = \Gamma(NO_2) \cdot e$, on en déduit donc la relation directe entre l'absorbance et la concentration surfacique :

$$A^{1350} = \epsilon^{1350} \cdot \Gamma(NO_2) \quad (4)$$

Avec ϵ le coefficient d'absorption molaire égal à $2,5 \cdot 10^6$ cm²·mol⁻¹ dans le cas du nitrobenzène [253]. Les valeurs obtenues sont reprises dans le tableau ci-dessous.

Tableau 31 : Epaisseurs et concentrations surfacique calculées à partir des spectres IRRAS

Milieu de greffage	Concentration en sel de diazonium	Epaisseurs calculées (nm)	$\Gamma(NO_2)$ (10^{-9} mol.cm⁻²)
H ₂ SO ₄ 0,1M	10 mM	1,44	1,38
LIP	10 mM	0,60	0,58
	50 mM	0,74	0,71

Les épaisseurs obtenues pour les couches greffées en milieu H₂SO₄ 0,1M sont deux fois plus importantes que celles calculées pour les couches greffées en milieu LIP. La même observation peut être faite pour les concentrations surfaciques. En outre, pour les couches greffées en milieu LIP, on remarque que l'épaisseur et la concentration surfacique sont plus élevées pour le greffage réalisé avec une concentration en sel de 50 mM qu'à 10 mM. Ce qui confirme que les greffages en milieu LIP aboutissent à des couches plus fines qu'en milieu aqueux, et que la concentration en sel de diazonium a une influence sur l'épaisseur des couches plus prononcée que ce qui peut être observé généralement pour les milieux aqueux ou organiques [125]. Bien que les concentrations ainsi calculées soient inférieures à la monocouche pour les greffages en LIP, les épaisseurs sont quant à elles légèrement supérieures à l'épaisseur d'une couche de nitrobenzène estimée entre 0,6 et 0,9 nm [252].

4. Greffage du sel de 3,5-dicarboxyphényl diazonium

La méthode de détection du plomb étant basée sur des électrodes fonctionnalisées à partir du sel 3,5-dicarboxyphényl diazonium, cette partie est consacrée à son greffage en milieu LIP, le signal du plomb permettant de caractériser la couche carboxy greffée. La méthode de détection utilisée est celle présentée dans le chapitre 2. Le sel 3,5-dicarboxyphényl diazonium (3,5-DCPD) est présenté sur la Figure 71 ci-dessous. Ce sel porteur de deux groupements acides carboxyliques dans les conditions de greffage est plus encombré que le NBD. Les deux fonctions acides sont moins électro-attracteurs que les groupements NO_2 d'où un potentiel de réduction du diazonium plus cathodique que celui du NBD.

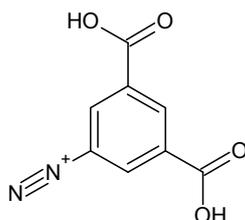


Figure 71 : Sel de 3,5-dicarboxyphényl diazonium

4.1. Comparaison des greffages en milieu LIP et H_2SO_4 0,1M

Des électrodes de carbone vitreux ont été greffées en milieu LIP et en milieu H_2SO_4 0,1M pour une concentration en diazonium de 10mM. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 72.

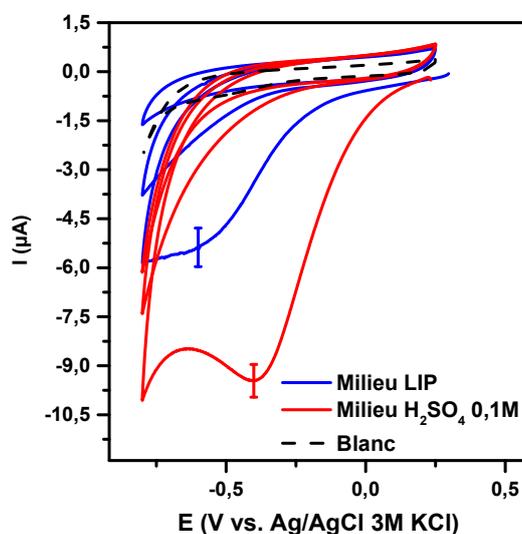


Figure 72 : Greffage d'électrodes de carbone vitreux en milieu LIP (en bleu) ou H_2SO_4 0,1M par voltammétrie cyclique (cycles 1, 2 et 10 représentés) avec le sel de 3,5-DCPD isolé (10mM) – vitesse de balayage : 100mV/s

Le premier cycle montre un pic de réduction du sel de diazonium à -400 mV/réf et -590 mV/réf respectivement pour le milieu aqueux et le milieu LIP. Comme pour le greffage du nitrobenzène diazonium, la réduction semble un peu plus difficile en milieu liquide ionique. L'intensité du pic sur le premier cycle est deux fois plus faible en milieu LIP pour des concentrations égales en sel. Quel que soit le milieu de greffage, on remarque que le pic de réduction disparaît dès le second cycle. Ce phénomène est caractéristique de la formation d'une couche bloquante à la surface de l'électrode et confirme ainsi le greffage dans les deux milieux.

La détection du cation Pb(II) est ensuite réalisée sur les électrodes de GC greffées précédemment.

La Figure 73 présente les voltampérogrammes de réoxydation du plomb obtenus par SWV après immersion des électrodes greffées dans une solution à $5.10^{-8}M$ (Figure 73a) et à $10^{-5}M$ (Figure 73b).

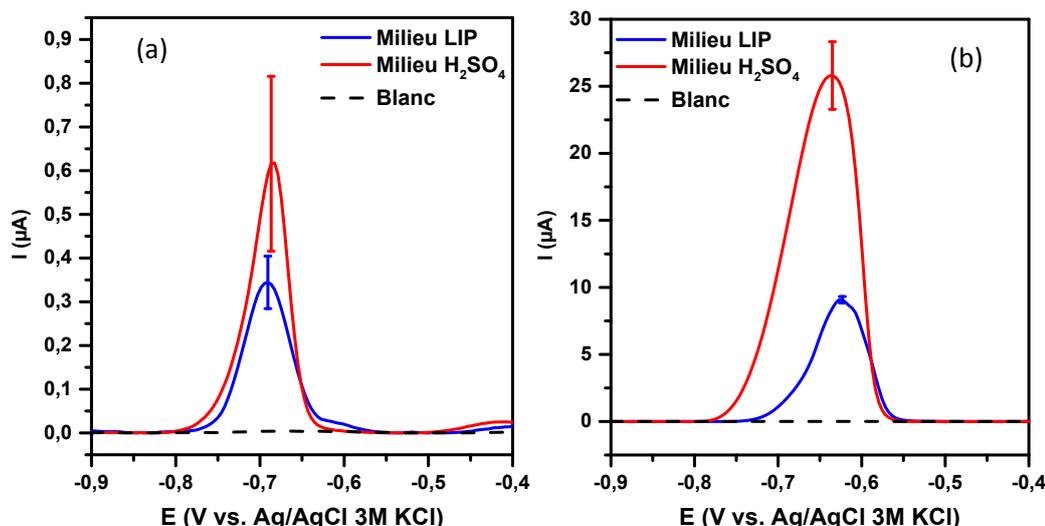


Figure 73 : Détection par SWV de Pb(II) à $5.10^{-8}M$ (a) et $10^{-5}M$ (b) en milieu CH_3COONH_4 0,05M sur des GCE greffées avec 3,5-DCPD à en milieu LIP (en bleu) ou H_2SO_4 0,1M (en rouge) – Paramètres de SWV : step de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz

Les pics correspondent au signal de ré-oxydation de Pb(0) en Pb(II). Quelle que soit la concentration en cations métalliques, les intensités sont nettement plus importantes pour les GCE greffées en milieu H_2SO_4 que pour celles greffées en milieu LIP. Les intensités des pics de ré-oxydation étant proportionnelles à la quantité de Pb(II) adsorbé sur la couche greffée, les concentrations surfaciques en plomb à l'électrode ont été calculées et reportées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Concentrations surfaciques en plomb adsorbé en fonction du milieu de greffage et de la concentration en Pb(II) analysée

Milieu de greffage	Concentration en Pb(II) analysée	Concentration surfacique en Pb(II) adsorbé ($10^{-10} mol.cm^{-2}$)
H_2SO_4 0,1M	$5.10^{-8} M$	$0,42 \pm 0,049$
	$10^{-5} M$	$22,92 \pm 2,67$
LIP	$5.10^{-8} M$	$0,19 \pm 0,014$
	$10^{-5} M$	$5,29 \pm 0,48$

La concentration surfacique en plomb $\Gamma(Pb)$ est plus élevée sur les électrodes greffées en milieu aqueux mais une différence d'un facteur deux seulement est observée pour la concentration la plus faible en plomb. Les écarts types sur les mesures de $\Gamma(Pb)$ et les barres d'erreur sur les voltampérogrammes obtenus sur 9 mesures (3 mesures pour 3 électrodes différentes) montrent sans conteste que la dispersion des mesures est plus faible pour les électrodes greffées en milieu LIP. Le greffage en milieu LIP permet donc une meilleure reproductibilité et une meilleure répétabilité des analyses du plomb.

4.2. Influence de la concentration en sel

De la même manière que pour le sel de 4-NBD, l'influence de la concentration en sel de 3,5-DCPD sur la couche greffée, pour un greffage réalisé en milieu LIP, a été étudiée. Pour ce faire, on utilise le sel isolé à

différentes concentrations comprises entre 1 mM et 50 mM. La Figure 74 présente les voltampérogrammes des premiers cycles obtenus pour chacune des concentrations.

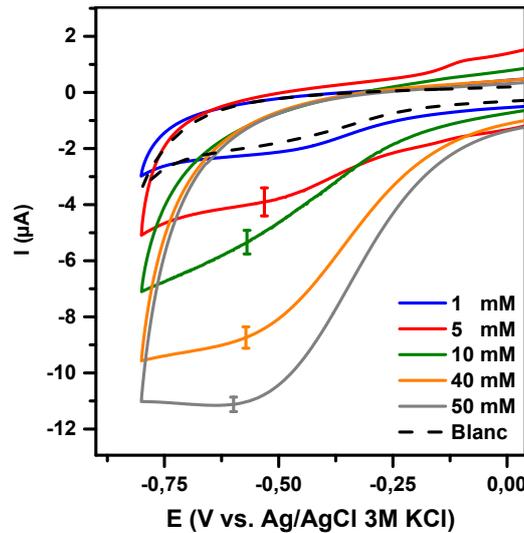


Figure 74 : Greffage de GCE en milieu LIP à différentes concentrations en sel de 3,5-DCPD isolé (cycles 1 représentés) - vitesse de balayage : 100mV/s

Les greffages réalisés avec des concentrations supérieures à 1 mM présentent un pic de réduction vers -540 mV/réf correspondant à la réduction du sel de diazonium comme indiqué dans le paragraphe précédent. Sur le voltampérogramme obtenu pour une concentration de 1 mM, ce pic n'est pas visible. Les intensités obtenues varient logiquement avec la concentration en sel.

La Figure 75 présente les voltampérogrammes obtenus pour la détection du cation Pb(II) sur des électrodes de carbone vitreux greffées en milieu LIP avec le sel de 3,5-DCPD à différentes concentrations.

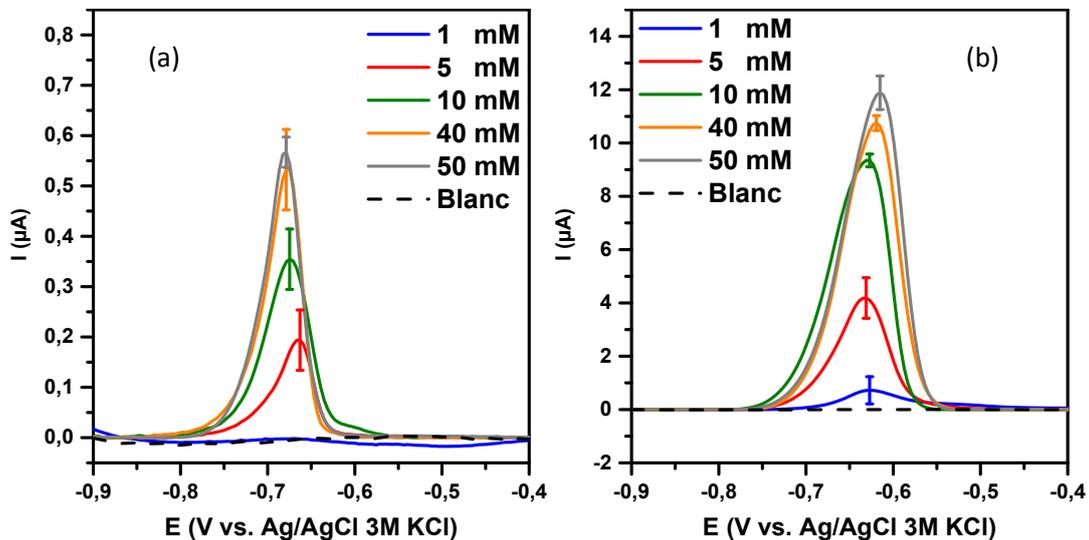


Figure 75 : Détection de Pb(II) à $5 \cdot 10^{-8}M$ (a) et $10^{-5}M$ (b) en milieu CH_3COONH_4 0,05M sur des GCE greffées avec 3,5-DCPD à différentes concentrations en milieu LIP – Paramètres de SWV : step de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz

Sur la Figure 75a, on remarque un pic d'oxydation vers -700 mV/réf pour les électrodes greffées à des concentrations de 5, 10, 40 ou 50 mM. Ce pic n'est pas observé pour les électrodes greffées à 1 mM. Sur la Figure 75b, on observe pour toutes les concentrations un pic d'oxydation vers -650 mV/réf. Quelle que soit la concentration en Pb(II), on constate que l'intensité du pic de détection augmente avec la concentration en sel. L'intensité du pic de détection étant proportionnelle à la quantité d'ions Pb(II) adsorbée sur la couche

greffée, il semble donc qu'à une concentration en 3,5-DCPD de 50 mM, la concentration surfacique en groupements carboxy est la plus importante. Ces résultats confirment qu'en milieu liquide ionique, la concentration en sel de diazonium a une influence significative sur la concentration surfacique des groupements greffés comme il avait été observé pour le greffage du NBD.

4.3. Influence de la méthode électrochimique de greffage

Dans les travaux de S. Bouden *et al.* [4,5] sur la détection du plomb, le greffage était mené par chronoampérométrie. Il nous a semblé important, étant donné les résultats obtenus dans le chapitre 2 ainsi que l'influence de la technique électrochimique de greffage du NBD en milieu LIP, de réaliser la même étude sur le greffage du 3,5-DCPD. Pour cela, les greffages ont été réalisés d'une part par voltampérométrie cyclique (VC) avec différents nombres de cycles, et d'autre part par chronoampérométrie (CA) en se plaçant sur le potentiel du pic de réduction et 300mV sous le pic de réduction du diazonium. Les voltampérogrammes de redissolution anodique du Pb par SWV ont ensuite été réalisés sur les différentes électrodes greffées après immersion dans des solutions de concentrations en Pb(II) de $5 \cdot 10^{-8}$ M (a) ou 10^{-5} M (b) et sont présentés Figure 76.

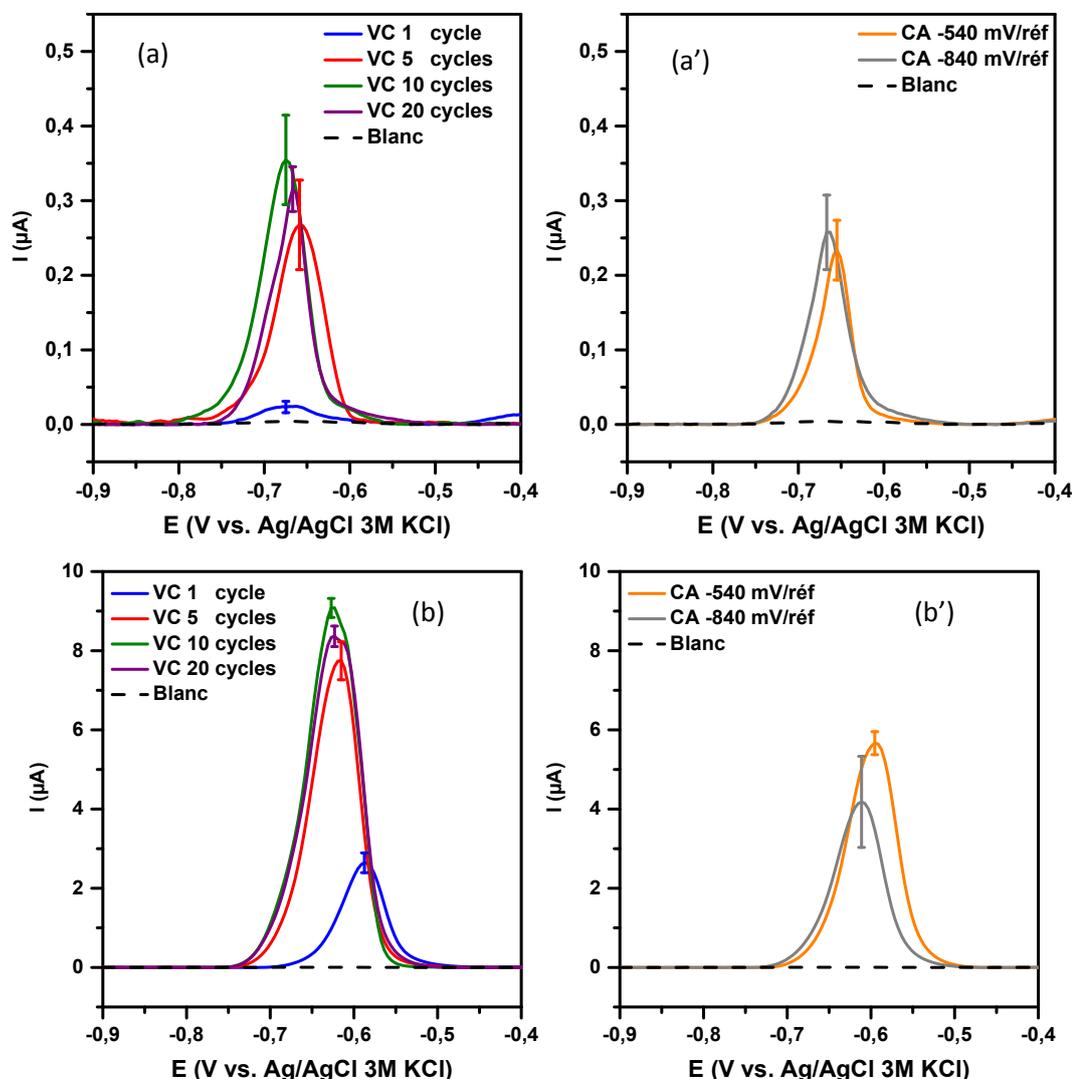


Figure 76 : Détection de Pb(II) à $5 \cdot 10^{-8}$ M (a et a') et 10^{-5} M (b et b') en milieu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M sur des GCE greffées avec 3,5-DCPD 10 mM par voltammétrie cyclique (1, 5, 10 ou 20 cycles) ou par chronoampérométrie (5 minutes à -540 ou -840mV/réf) en milieu LIP – Paramètres de SWV : step de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz

Sur la Figure 76a, le pic de détection avec l'électrode greffée à 1 cycle présente l'intensité la plus faible. En revanche, pour les électrodes greffées par voltampérométrie cyclique à 5, 10 ou 20 cycles, les intensités sont très proches, particulièrement pour la détection du plomb dans la solution la plus concentrée. Ce résultat semble indiquer que les concentrations surfaciques en groupements carboxy sont similaires sur les électrodes greffées pour des nombres de cycles allant de 5 à 20. On peut toutefois noter un décalage des potentiels de réoxydation qui pourrait être attribué à une compacité différente des couches greffées impliquant des différences de cinétique de transfert de charge. La comparaison des détections obtenues sur des électrodes greffées par CA et par VC est clairement à l'avantage des seconds, avec des pics de détection plus intenses. Par ailleurs, comme dans le cas du greffage du 4-NBD, le greffage par CA en imposant un potentiel de 300 mV sous le pic de réduction du sel, est non seulement moins intense pour des concentrations en sel de $10^{-5}M$ mais aussi moins reproductible.

4.4. Influence de la vitesse de balayage lors du greffage

Le choix ayant été fait de greffer les électrodes par VC, l'influence de la vitesse de balayage lors de la réduction du sel de 3,5-DCPD a été étudiée. La Figure 77 montre l'influence de la vitesse de balayage imposée lors du greffage, sur l'intensité des pics de détection du cation Pb(II) pour deux concentrations : $5 \cdot 10^{-8}M$ et $10^{-5}M$.

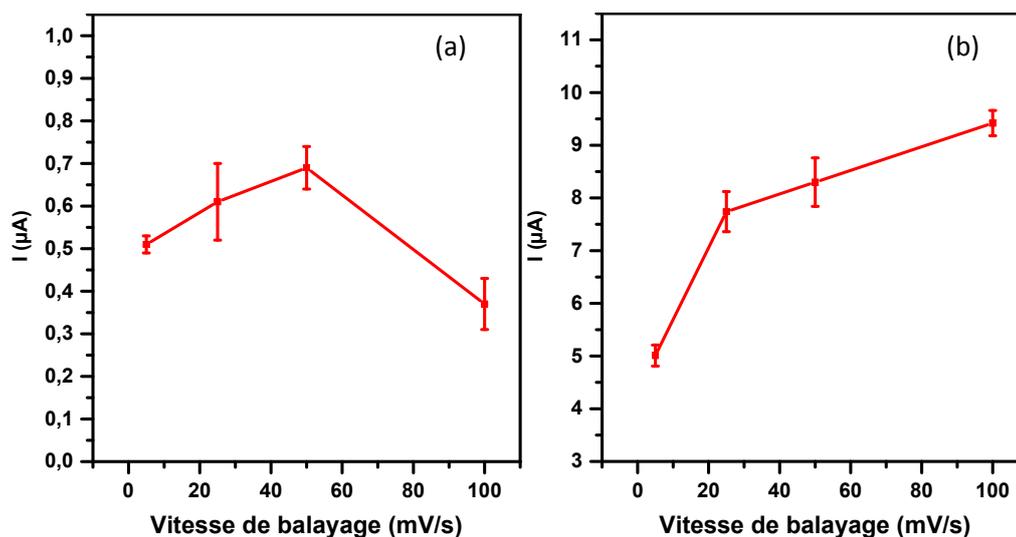


Figure 77 : Intensités des pics de détection de Pb(II) (à $5 \cdot 10^{-8} M$ à gauche et $10^{-5} M$ à droite) sur des GCE greffées en milieu LIP avec 3,5-DCPD ex situ (10mM) – Détection réalisée par SWV en milieu CH_3COONH_4 50mM (Paramètres de SWV : step de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz)

Sur la Figure 77a, on constate un maximum de l'intensité du pic de plomb pour une vitesse de 50 mV/s. En revanche, sur la Figure 77b, on constate une légère augmentation entre 25 et 100 mV/s. Dans le cas de la détection de concentration élevée en Pb(II), la couche est saturée et la détection est ainsi assez peu sensible à la compacité de la couche. Au contraire, à faible concentration en analyte, on a pu voir dans le Tableau 32 que la concentration en Pb(II) à l'électrode est de l'ordre de $10^{-11} mol.cm^{-2}$ alors que la concentration en groupements carboxy est de l'ordre de $10^{-9} mol.cm^{-2}$, soit près de deux ordres de grandeur. Dans ce cas, ce n'est pas la concentration en groupements complexants qui est primordiale mais bien l'accessibilité des fonctions et donc l'organisation de la couche. Il semblerait que pour la détection, une vitesse de balayage plus faible lors du greffage soit plus favorable.

4.5. Influence de la viscosité

La Figure 78 présente l'évolution des intensités des pics de détection en fonction de la viscosité du milieu de greffage.

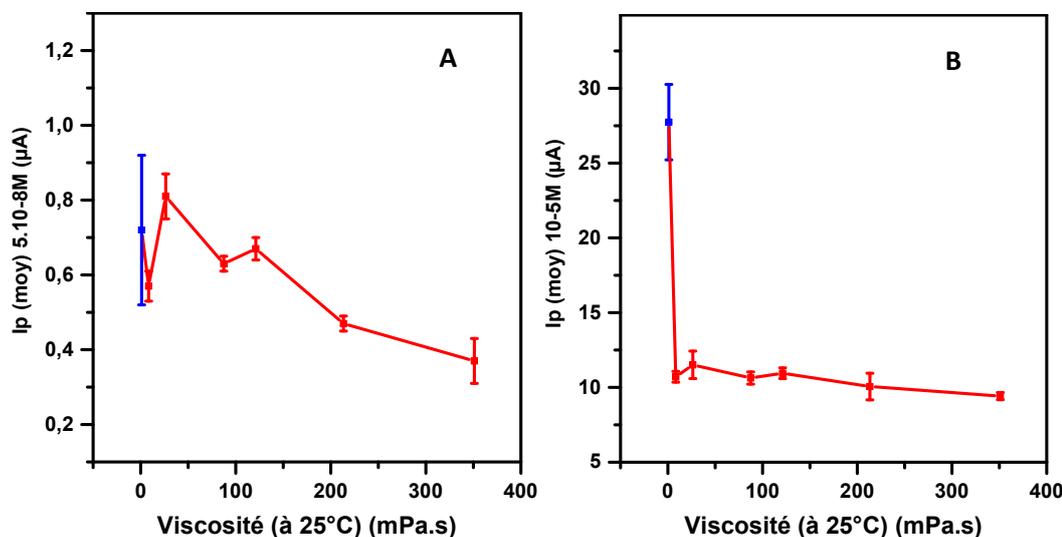


Figure 78 : Intensités des pics de détection du Pb(II) en fonction de la viscosité du milieu de greffage (en rouge milieu LIP/eau, en bleu milieu H₂SO₄ 0,1M) - Greffages de GCE par VC (10 cycles à 100mV/s avec le 3,5-DCPD isolé 10mM)

Pour les détections effectuées en milieu plus concentré en Pb(II), l'intensité du pic de réoxydation de Pb diminue fortement dès que la viscosité du milieu est supérieure à celle de l'eau et reste ensuite quasi-constante. Ceci pourrait correspondre à une concentration surfacique en groupements carboxy qui serait systématiquement plus faible dès que la viscosité augmente. Pour les mesures de détection à faible concentration en Pb, le signal de détection diminue légèrement quand la viscosité du milieu devient supérieure à 100 mPa.s. Mais comme cela a été abordé dans le paragraphe précédent, à cette concentration en plomb ce n'est pas la concentration en groupements carboxy qui compte mais certainement l'organisation de la couche greffée. Il faut remarquer que la reproductibilité est bien plus importante pour toutes les détections effectuées sur des électrodes qui ont été greffées en milieu LIP ou en mélange par rapport aux électrodes greffées en milieu aqueux. Le meilleur compromis en termes d'intensité du pic de plomb et de reproductibilité a été obtenu pour des électrodes greffées en milieu LIP/eau 90/10.

4.6. Caractérisation des couches greffées

Comme pour le greffage du sel de 4-nitrobenzene diazonium, les couches de 3,5-dicarboxyphényl diazonium ont été caractérisées par AFM et ellipsométrie. Les caractérisations ont été réalisées sur des échantillons de silicium recouverts d'un film d'or.

4.6.1. AFM et ellipsométrie

La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée ici afin de caractériser la topographie des plaques greffées et non greffées avec le sel de 3,5-DCPD. La Figure 79 présente les images AFM obtenues pour des plaques d'or greffées avec le sel de 3,5-dicarboxyphényl diazonium.

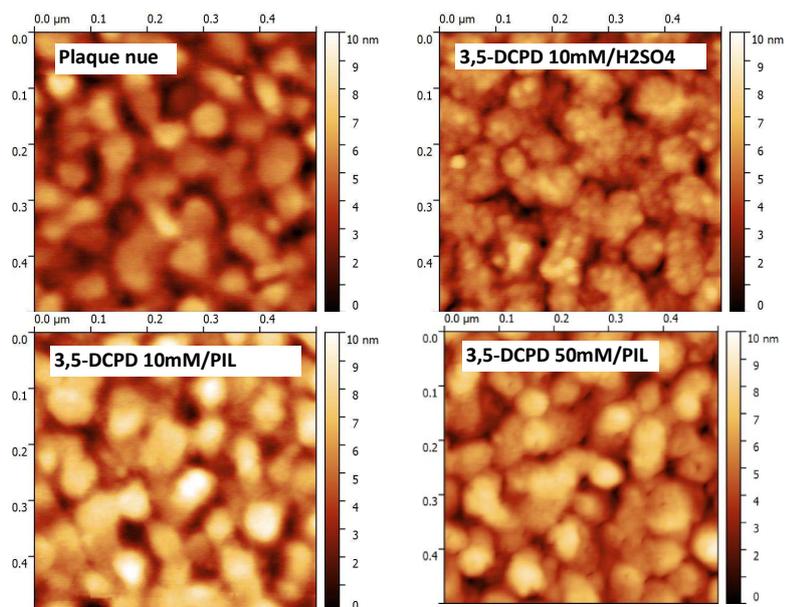


Figure 79 : Images AFM de plaques d'or nue (blanc) ou greffées avec 3,5-DCPD en milieu H_2SO_4 ou LIP et à 10 ou 50 mM

Comme pour le 4-NBD, des agrégats sont présents à la surface des particules d'or lorsque le greffage a été réalisé en milieu H_2SO_4 , ce qui est caractéristique de la présence d'une couche greffée. Ces agrégats ne sont pas observés lorsque le greffage a été réalisé en milieu LIP. Cependant, les particules d'or de la plaque greffée en milieu LIP, avec une concentration en sel de diazonium de 50 mM, semblent être moins homogènes que celles de la plaque nue. On peut alors en déduire que les couches obtenues en milieu LIP sont plus fines que celles obtenues en milieu aqueux, mais qu'elles sont plus homogènes.

Des mesures par ellipsométrie ont également été réalisées sur les plaques d'or greffées avec le 3,5-DCPD. Des épaisseurs de $3,9 \pm 1,0$ nm, $0,8 \pm 0,4$ nm et $2,3 \pm 0,4$ nm ont été obtenues respectivement pour des greffages réalisés en milieu H_2SO_4 0,1M avec une concentration en sel de 10mM, en milieu LIP avec une concentration en sel de 10mM et de 50mM.

Le greffage en milieu LIP est bien mis en évidence par les caractérisations AFM et par ellipsométrie. Les greffages préparés en milieu LIP semblent mener à des couches plus fines que celles obtenues en milieu aqueux. Mais il est plus difficile de conclure sur la monocouche dans le cas du greffage par réduction du 3,5-DCPD que dans le cas du 4-NBD.

4.6.2. Performance pour la détection du Pb(II) des couches greffées en milieu LIP

Afin de mettre en évidence les performances des couches greffées pour la détection du Pb(II), des droites d'étalonnage ont été réalisées avec des électrodes greffées en milieu LIP dans les conditions qui semblaient les plus intéressantes. Afin de choisir les conditions dans lesquelles les électrodes ont été greffées, la reproductibilité des mesures a été évaluée en calculant les déviations standards relatives (RSD) sur les intensités moyennes des pics de détection. Pour chaque condition, 3 mesures ont été réalisées sur 3 électrodes différentes, soit une moyenne sur 9 valeurs. On obtient alors le tableau ci-dessous :

Tableau 33 : Intensités des pics de détection du plomb Pb(II) (moyennées sur 9 mesures) et écart type et RSD correspondant

Condition	% LIP	Concentration en 3,5-DCPD (mM)	Vitesse de balayage lors du greffage (mV/s)	I_p moyen \pm écart type (μA)	RSD (%)
A	90	50	100	0,43 \pm 0,11	26
B	90	50	5	0,21 \pm 0,05	22
C	90	10	100	0,65 \pm 0,08	13
D	90	10	5	0,52 \pm 0,21	40
E	100	50	100	0,57 \pm 0,11	20
F	100	50	5	0,44 \pm 0,15	35
G	100	10	100	0,34 \pm 0,13	38
H	100	10	5	0,51 \pm 0,03	5

Les conditions C, D, E et H permettent d'obtenir les intensités des pics de détection les plus grandes. Cependant que pour les conditions C et H, la RSD est plus faible que pour les conditions C et E. Ces deux conditions sont alors choisies pour la suite de cette étude car elles présentent la meilleure reproductibilité de mesure. Pour comparaison, les courbes d'étalonnage sont également réalisées avec des électrodes greffées en milieu H₂SO₄ 0,1 M et en milieu LIP 100%, à 100 mV/s et avec une concentration en sel de 10 mM.

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) qui sont déduites des droites d'étalonnage sont rassemblées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Limite de détection (LOD) et limite de quantification (LOQ) avec R² correspondant obtenus pour des détections réalisées avec des électrodes greffées suivant différentes conditions

Milieu de greffage	Vitesse de balayage lors du greffage	LOD		LOQ		R ²	Sensibilité (A.M ⁻¹)
		en nM	en $\mu g.L^{-1}$	en nM	en $\mu g.L^{-1}$		
H ₂ SO ₄ 0,1M	100 mV/s	3,39	0,70	11,3	2,34	0,995	10,97
LIP	100 mV/s	3,85	0,80	12,8	2,65	0,995	8,31
	5 mV/s	2,77	0,57	9,23	1,91	0,997	8,21
LIP/eau 90/10	100 mV/s	1,46	0,30	4,89	1,01	0,999	7,49

Les performances obtenues sur les électrodes greffées dans les conditions optimisées sont supérieures à celles issues des électrodes greffées en milieu aqueux. Il apparaît que la limite de détection la plus faible est obtenue avec les électrodes greffées en milieu LIP/eau 90/10 et avec une vitesse de balayage lors du greffage de 100 mV/s.

5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré au greffage électrochimique de deux sels de diazonium, le 4-nitrobenzene diazonium et le 3,5-dicarboxyohényl diazonium, réalisés en milieu liquide ionique protique [Pyr][HSO₄].

Le sel de 4-NBD a été greffé en milieu H₂SO₄ et en milieu LIP. Il apparaît que le greffage en milieu LIP est possible. Cependant, compte tenu que le milieu de greffage évolue au cours du temps lorsque le sel *in situ* est utilisé, il semble que l'utilisation du sel isolé soit plus favorable à la reproductibilité du greffage. L'étude du greffage du 4-NBD a également permis de mettre en évidence que les paramètres de greffage, comme la

méthode électrochimique, le nombre de cycles de la VC ou encore la concentration en sel de diazonium, avaient une influence plus marquée sur la concentration surfacique en fonctions greffées et l'épaisseur de la couche que ce qui est généralement observé pour les greffages en milieu organique ou aqueux.

A ce niveau de concentration surfacique, les caractérisations sont réalisées avec un pourcentage d'erreur important. Toutefois, la fonctionnalisation par des groupements NO_2 a permis la caractérisation du greffage à la fois par voie électrochimique et par IRRAS avec en support des techniques de caractérisation AFM et ellipsométrie. L'ensemble des caractérisations a montré que la viscosité du milieu de réduction du diazonium pouvait permettre le greffage d'une concentration surfacique en groupements nitro mieux contrôlée correspondant à une monocouche.

Le greffage du sel 3,5-DCPD a permis de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur de la couche sur la détection du cation métallique Pb(II) . Bien que le signal obtenu en utilisant des électrodes greffées en milieu LIP soit plus faible, les mesures sont bien plus reproductibles et il en découle des performances analytiques plus intéressantes pour les électrodes greffées en milieu LIP dans des conditions optimisées que pour les électrodes greffées en milieu aqueux.

*Chapitre 4 :
Fonctionnalisation d'électrodes
par des Polymères à Empreintes
Moléculaires pour la détection de
l'anthracène*

1. Introduction

Ce chapitre est consacré au développement d'une méthode électrochimique de détection de l'anthracène à l'état de traces. L'anthracène (ANT) est un hydrocarbure aromatique polycyclique dont la structure est représentée dans la Figure 80 :

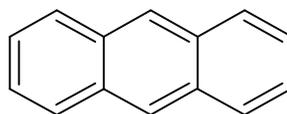


Figure 80 : Structure de la molécule d'anthracène

Cette molécule est composée de trois cycles benzéniques condensés et ne présente aucune fonction chimique. Pour développer une méthode de détection électrochimique sensible et sélective de l'anthracène, il faut pouvoir le préconcentrer sélectivement à l'électrode. Or les seules interactions possibles avec cette molécule sont de type π stacking, c'est-à-dire des interactions avec les liaisons π des cycles benzéniques. La reconnaissance sélective de cette molécule doit donc plutôt passer par une reconnaissance de sa forme. C'est ce que proposent les polymères à empreintes moléculaires (MIP). Nous nous sommes donc orientés vers le développement d'un MIP spécifique de ce polluant.

Dans le chapitre bibliographique, différents monomères utilisés pour l'élaboration des MIP, ont été présentés. Parmi eux, le polypyrrole, polymère conducteur, montre des caractéristiques particulièrement intéressantes pour être utilisé pour l'électropolymérisation des MIP sélectifs de molécules organiques comme le paracétamol ou la dopamine [223,225]. Le polypyrrole possède une conductivité élevée et sa réticulation partielle lui confère une bonne robustesse dans le domaine des électrodes modifiées. En outre, son électropolymérisation est facilement mise en œuvre par voltampérométrie cyclique ou chronoampérométrie nécessitant uniquement des conditions d'aspiration sous hotte. Ce monomère étant soluble dans un grand nombre de milieux, cette électropolymérisation peut être réalisée sur un grand nombre de substrat, dans des milieux aqueux ou organiques. Enfin, l'extraction des molécules template peut aussi être envisagée par électrochimie, ce qui est indispensable pour une application capteur *in situ* impliquant une régénération sans solvant du capteur [222,234,238,254].

2. Electropolymérisation du pyrrole pour la synthèse des MIP

L'électropolymérisation est une voie de synthèse qui permet de déposer un film fin de polymère à empreinte moléculaire à la surface de l'électrode, dont l'épaisseur, généralement de la dizaine à plusieurs centaines de nm [225,230,235] et dont les propriétés dépendent des conditions opératoires. La concentration en monomère, le nombre de cycles, la vitesse de balayage ou le temps d'électropolymérisation permettent de contrôler l'épaisseur du film [219,227,231,232,237] et éventuellement sa compacité. Or, l'épaisseur du film ainsi que sa compacité ont une influence directe sur la sensibilité du capteur. D'après certaines études, le film polymérique doit avoir une épaisseur assez élevée, d'environ 100 nm, afin de permettre d'adsorber une quantité maximale de molécules à détecter [220,236]. Cependant, une épaisseur trop élevée génère des contraintes au sein du film le rendant plus fragile. La compacité peut aussi nuire à l'adsorption des molécules cibles. Cette première partie est donc consacrée à l'étude des paramètres d'électropolymérisation en mettant en évidence leur influence sur les performances de la détection de l'anthracène.

2.1. Préparation des films de polypyrrole

L'électropolymérisation des films de polypyrrole sur des électrodes de carbone vitreux pour les mesures de détection de l'antracène et sur des électrodes d'or a été choisie afin d'élargir le champ des techniques de caractérisation notamment à la microbalance à quartz. Ces deux substrats présentent un domaine d'électroactivité qui semble adapté à l'électropolymérisation du pyrrole et à l'analyse de l'antracène [219,223,225,240].

2.1.1. Choix des paramètres d'électropolymérisation

Le choix de certains paramètres a été fixé à partir des optimisations réalisées dans la littérature concernant les conditions d'électropolymérisation du pyrrole permettant une sélectivité élevée portant sur la détection de différentes molécules organiques.

La méthode électrochimique de voltampérométrie cyclique est très souvent utilisée pour l'électropolymérisation du pyrrole [222,223,225,237,239]. Cette méthode simple permet de mettre en évidence facilement les phénomènes électrochimiques mis en jeu, comme par exemple l'oxydation du pyrrole explicitée par le mécanisme présenté dans le paragraphe 5.2.4 du chapitre 1 de ce manuscrit. La VC a été retenue comme technique de synthèse électrochimique du polypyrrole.

Il semble qu'un rapport élevé entre la concentration en monomère et la concentration en molécule template soit plus favorable pour obtenir une sensibilité élevée des électrodes fonctionnalisées [65,236,239]. Le rapport optimal est très souvent voisin de 10. Les très bons résultats obtenus par Maouche *et al.* en 2012 pour la détection de la dopamine [225] peuvent être cités en exemple, avec des choix de concentrations de 10 mM pour le pyrrole et de 1 mM pour la dopamine. Ces concentrations sont celles qui ont été retenues pour cette étude, c'est-à-dire 1 mM pour l'antracène et 10 mM pour le monomère. Enfin, le nombre de cycles d'électropolymérisation est un paramètre très souvent optimisé [214,219,223,231,232] qui conditionne l'épaisseur du film. Dans la majorité des études, il est démontré que la meilleure sensibilité de détection est obtenue pour un faible nombre de cycles. C'est pourquoi le nombre de cycles a été fixé à 5.

2.1.2. Choix du milieu d'électropolymérisation

D'après la littérature, l'électropolymérisation du polypyrrole peut être réalisée aussi bien en milieu organique qu'en milieu aqueux [223,225,229]. Cependant, dans le cadre de l'élaboration de MIP, il convient que le milieu d'électropolymérisation permette la solubilisation de la molécule empreinte, c'est-à-dire dans notre cas de l'antracène. Le choix du milieu est donc la première étape. Un critère également pris en compte pour le choix du milieu d'électropolymérisation est la toxicité de ce dernier, qui doit être la plus faible possible compte tenu de l'application environnementale visée dans ces travaux. En ce qui concerne le sel support, le perchlorate de lithium (LiClO_4) a été retenu afin d'assurer la conductivité du milieu.

2.1.2.1. Solubilité de l'antracène

Le premier critère pour choisir le milieu d'électropolymérisation est lié à la solubilité de l'antracène. Elle est de $7,24 \cdot 10^{-3}$ mM à 25°C dans l'eau distillée et 8 mM dans l'éthanol [41,255]. L'antracène étant à une concentration de 1 mM pour l'étape d'électropolymérisation, il n'est pas envisageable d'utiliser un milieu uniquement aqueux. On privilégiera donc un mélange de co-solvant avec l'eau ou un solvant organique. Quatre solvants différents ont été envisagés : l'acétate d'éthyle (AcEt), l'éthanol seul (EtOH), un mélange eau/éthanol (70/30, v/v) et l'acétonitrile anhydre (ACN). Après passage aux ultrasons pendant 15 min, il a été montré que l'antracène se solubilise dans les quatre milieux.

2.1.2.2. Comportement électrochimique de l'antracène

Le comportement électrochimique de l'antracène a été observé dans les différents milieux envisagés pour l'électropolymérisation du pyrrole. Pour cela, des VC ont été réalisées en présence ou en l'absence d'antracène. D'après la littérature, l'antracène est un composé qui s'oxyde électrochimiquement selon des mécanismes qui dépendent du milieu [256,257].

La Figure 81 présente les voltampérogrammes obtenus en milieu LiClO_4 0,1 M dans eau/EtOH (70/30 ; v/v), EtOH 100 %, acétate d'éthyle et acétonitrile.

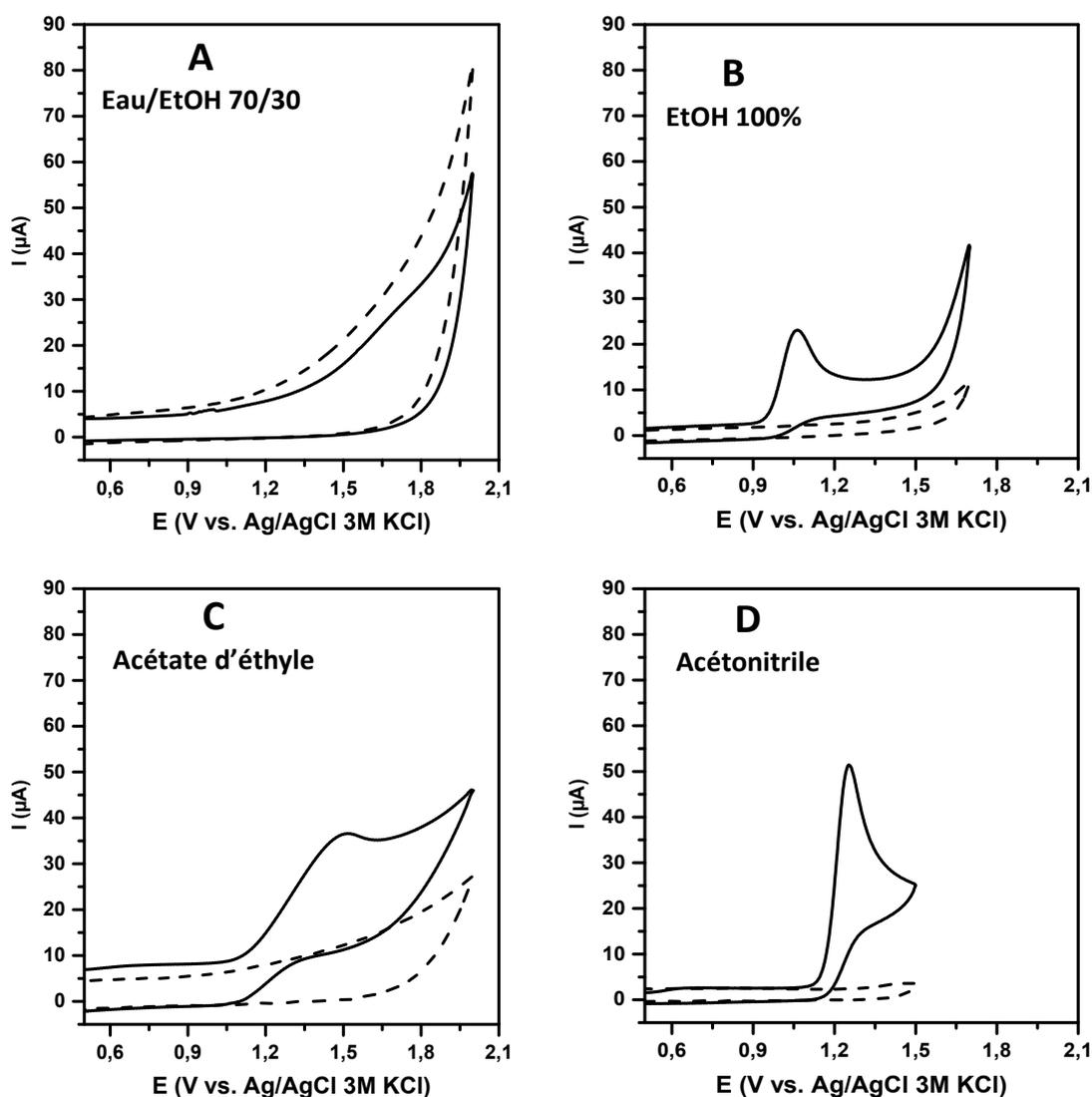
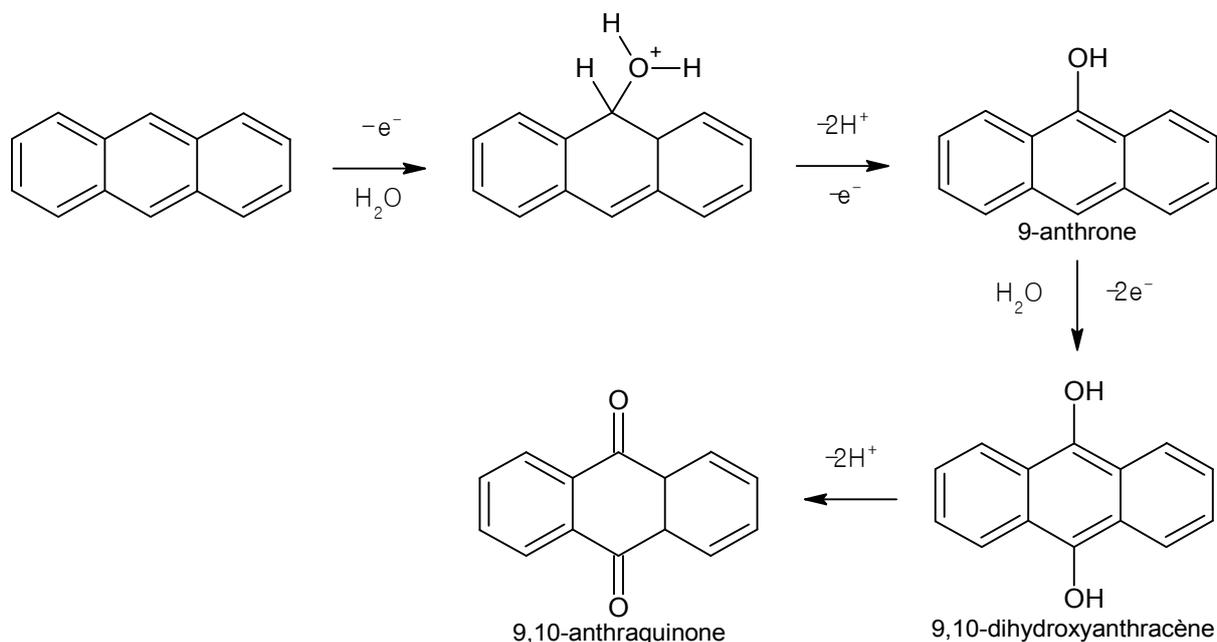


Figure 81 : Voltampérogrammes obtenus sur GCE nues dans des solutions de LiClO_4 0,1 M en l'absence (—) ou en présence (- -) d'ANT 1mM à 100 mV/s en milieu (A) eau/EtOH 70/30, (B) EtOH 100%, (C) Acétate d'éthyle et (D) Acétonitrile

En milieu eau/EtOH (70/30 ; v/v), aucun pic caractéristique n'est observé. Toutefois, il semble que la solution ne soit pas stable lorsqu'elle est réalisée avec un mélange eau/EtOH (70/30 ; v/v). En effet, une réprécipitation de l'antracène a été observée au bout d'une journée dans cette solution. Ce milieu a donc été écarté pour la suite. Les voltampérogrammes obtenus en milieu EtOH, AcEt et ACN présentent des vagues d'oxydation respectivement à 1,07, 1,51 et 1,25 V/réf. Ces pics, absents des courbes enregistrées en l'absence d'antracène, sont à attribuer à l'oxydation de celui-ci et sont en accord avec ceux rencontrés dans la littérature [256,257]. L'oxydation de l'antracène en présence de traces d'eau ou d'hydroxyle conduit à

une hydroxylation. Le mécanisme à quatre électrons proposé, dans la littérature, est présentée sur la Figure 82 [256].



En milieu acétonitrile très sec, un autre mécanisme peut être proposé passant par un intermédiaire de type radical cation [258]. Un processus d'oxydation attribué à l'ANT est observé dans le pied du mur d'oxydation dans le cas de l'électrooxydation en milieu acétate. Le pic le plus intense et le plus fin est obtenu en milieu acétonitrile. Mais celui observé en milieu EtOH est moins anodique et très bien défini, ce solvant est également en termes économique et environnemental plus acceptable que l'ACN. C'est donc l'éthanol qui est retenu pour la suite de l'étude.

Afin de confirmer que le pic d'oxydation observé correspond bien à l'oxydation de l'antracène en milieu EtOH, des mesures ont été réalisées sur GCE nues à deux concentrations différentes en ANT : 1 mM et 3 mM. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 83.

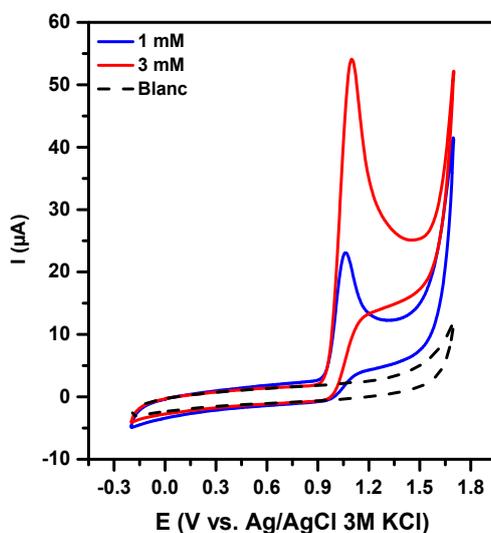


Figure 83 : Voltampérogrammes obtenus en milieu LiClO_4 0,1 M dans EtOH 100% en présence d'ANT à 1mM (en bleu) et 3mM (en rouge) – Vitesse de balayage : 100mV/s (cycle 2 représenté)

Les voltampérogrammes ci-dessous présentent des pics d'oxydation à un potentiel voisin de 1,1 V/réf. L'intensité de ces pics augmente effectivement avec la concentration en ANT.

5.2.1. Influence de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage utilisée pour l'électropolymérisation du pyrrole influe sur l'épaisseur du film polymérique [231]. Afin de mettre en évidence cette influence, une sonde électrochimique, le ferrocène, a été utilisée. Cette sonde électrochimique est rapide et sensible à l'état de surface de l'électrode de travail. La Figure 84A présente les voltampérogrammes obtenus pour l'électropolymérisation du polypyrrole à différentes vitesses de balayage.

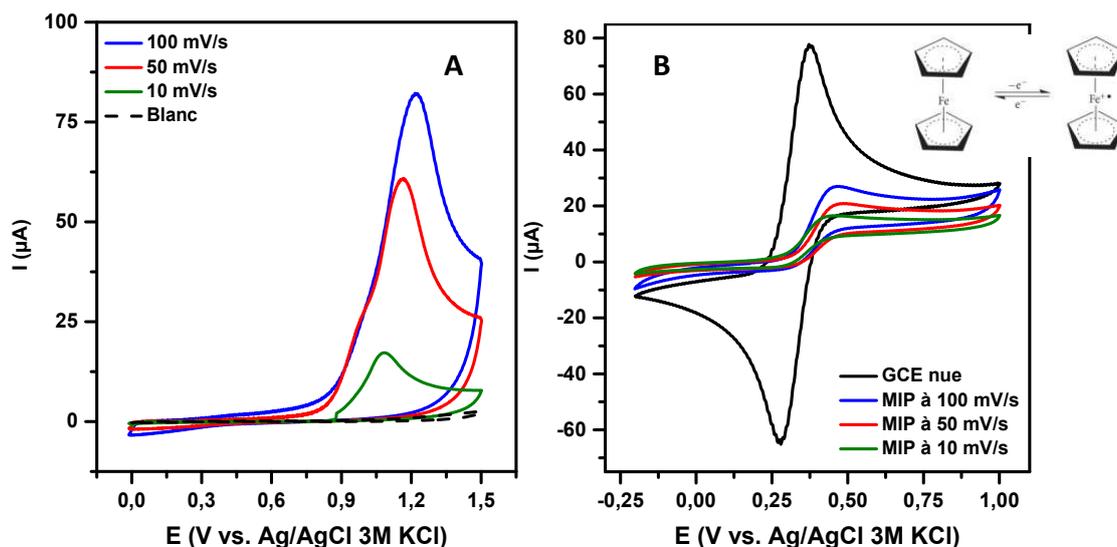


Figure 84 : (A) Voltampérogrammes d'électropolymérisation obtenus sur GCE en présence de pyrrole (10 mM) en milieu LiClO₄ 0,1 M dans EtOH 100% à différentes vitesses de balayage (1^{er} cycle représenté)

(B) Voltampérogrammes mesurés en présence de ferrocène 2,5 mM en milieu NBu₄BF₄ 0,1M dans l'ACN à 100 mV/s sur GCE nue (en noir) ou modifiée par un MIP électropolymérisé à 100 mV/s (en bleu), 50 mV/s (en rouge) et 10 mV/s (en vert) après un cycle

La Figure 84A montre que pour les trois vitesses d'électropolymérisation, un pic d'oxydation est présent entre 1,1 et 1,2 V/réf. Ce pic est à attribuer à l'oxydation du pyrrole suivant le mécanisme présenté dans le paragraphe 5.2.4 du chapitre 1.

La Figure 84B présente les voltampérogrammes obtenus en milieu NBu₄BF₄ 0,1 M dans ACN en présence de ferrocène. Le voltampérogramme obtenu pour une GCE nue présente des pics d'oxydation et de réduction intenses dont les potentiels sont proches l'un de l'autre. Ces pics sont à attribuer à l'oxydation réversible du ferrocène. Les voltampérogrammes obtenus avec les électrodes modifiées par les films polymériques présentent des pics d'oxydation et de réduction beaucoup moins intenses et dont la différence entre les potentiels de pic est plus importante. La sonde perd sa réversibilité sur les GCE modifiées par les MIP, la présence du polymère limitant le transfert électronique. Il est certain que dans les conditions de potentiel élevées qui sont appliquées pour la formation des MIP, les conditions de suroxydation du polypyrrole sont atteintes et la couche devient bloquante [259].

Afin d'évaluer l'épaisseur du film obtenu, on peut utiliser la loi de Faraday reliant l'épaisseur du film avec la quantité de charge mise en jeu pendant l'électropolymérisation, suivant l'équation suivante [260] :

$$e = \frac{QM}{\rho S n e^- F} \quad (5)$$

avec e l'épaisseur du film (en cm), Q la quantité de charge (en C), M la masse molaire du monomère (en g/mol), ρ la masse volumique du polymère (en g/cm³), S la surface géométrique de l'électrode (en cm²), n^{e-} le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction et F la constante de Faraday valant 96 485 C/mol.

Dans le cas de l'électropolymérisation du pyrrole, la masse molaire est de 67,09 g/mol et la masse volumique de 1,5 g/cm³ [236]. D'après la littérature, le nombre d'électrons mis en jeu est de 2,25 [260]. Les électrodes de carbone vitreux ont une surface de 0,071 cm². On obtient alors les données présentées dans le Tableau 35 :

Tableau 35 : Quantité de charge et gain en épaisseur lors du premier cycle d'électropolymérisation en fonction de la vitesse de balayage

Vitesse de balayage (mV/s)	Q (1 ^{er} cycle) (mC)	Epaisseur après un cycle (nm)
100	0,36	10,5
50	0,50	14,6
10	0,70	20,4

Les épaisseurs calculées augmentent lorsque la vitesse de balayage diminue. Ce résultat confirme donc que les vitesses de balayage faibles permettent d'obtenir des films plus épais. Pour la suite une vitesse de balayage de 10 mV/s est choisie pour l'électropolymérisation des MIP sélectifs de l'antracène.

2.1.3. Electropolymérisation du pyrrole

Les différents choix présentés précédemment ont conduit à l'électropolymérisation par VC du polypyrrole (PPy), avec une vitesse de balayage de 10 mV/s sur 5 cycles en milieu LiClO₄ 0,1 M dans l'éthanol contenant 10mM de pyrrole. Deux types de films ont été réalisés sur GCE et sur une surface d'or : des MIP pour lesquels l'électropolymérisation a été menée en présence de l'ANT à 1mM, et les NIP (pour No Imprinted Polymer), qui ont été polymérisés en l'absence d'ANT. La Figure 85 présente les voltampérogrammes obtenus sur GCE.

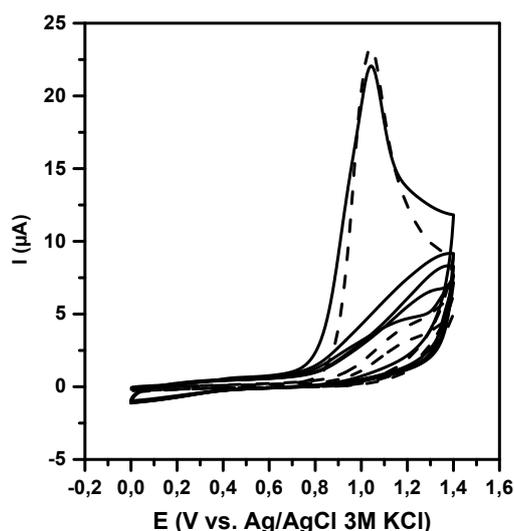


Figure 85 : Voltampérogrammes obtenus sur GCE en présence de Pyrrole à 10 mM et en présence (—) ou en l'absence (---) d'ANT à 1 mM, en milieu LiClO₄ 0,1M dans l'éthanol sur électrode de carbone vitreux – vitesse de balayage : 10 mV/s

Quel que soit le matériau MIP ou NIP, un pic d'oxydation est présent à un potentiel de 1,05 V/réf qui s'amortit dès le second cycle. Ce pic est à attribuer à l'oxydation du pyrrole d'après la littérature

[219,223,225,240]. Il est caractéristique de l'électropolymérisation. L'amortissement du pic est à attribuer à la formation d'une couche bloquante au fur et à mesure de l'électropolymérisation.

En utilisant la loi de Faraday, les épaisseurs des films peuvent être calculées en se basant sur l'équation (1). L'épaisseur du film de PPy peut être tracée en fonction du temps à partir des quantités de charge enregistrées lors de l'électropolymérisation. La Figure 86 présente l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps d'électropolymérisation.

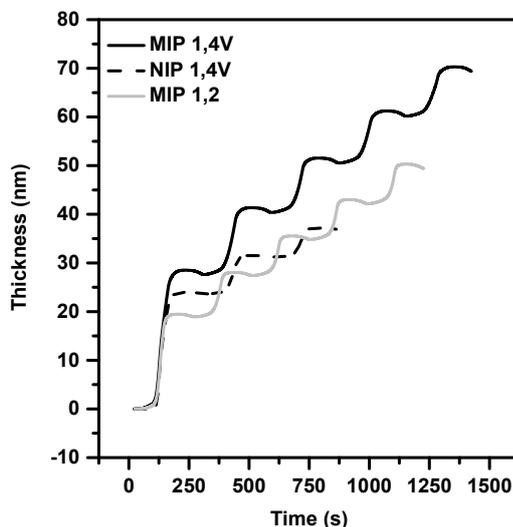


Figure 86 : Epaisseur calculée du film de polypyrrole en fonction du temps d'électropolymérisation - Conditions d'électropolymérisation : 5 cycles avec borne haute à 1,4 ou 1,2 V/réf à 10 mV/s en milieu LiClO₄ 0,1M dans EtOH en présence de Pyrrole 10 mM et en présence (—) ou en l'absence (- -) d'ANT à 1 mM

Chaque marche correspond à un cycle de la voltampérométrie cyclique. L'épaisseur du film obtenu après le premier cycle est de 28,5 nm pour un MIP et 23,8 pour un NIP. Les cycles deux à cinq montrent un gain en épaisseur beaucoup plus faible et régulier proche de 10 nm pour le MIP et de 5 nm pour les NIP. Au bout de 5 cycles, l'épaisseur de la couche fonctionnalisant l'électrode est de 70,3 nm pour le MIP et de 36,99 nm au bout de 3 cycles pour le NIP.

Dans des conditions d'électropolymérisation similaires en concentration en pyrrole et en template (menées par VC entre -0,6 et 1,2V/ECS), Maouche *et al.* en 2012 préparent des MIP d'épaisseurs comprises entre 98 et 173 nm, pour des temps d'électropolymérisation très courts compris entre 15 et 120 s [225]. Dans nos conditions, ces épaisseurs sont atteintes pour des temps beaucoup plus longs de l'ordre de 1500 s malgré un potentiel anodique plus élevé de 1,4V/réf. Cette différence est surtout liée au milieu d'électropolymérisation, les milieux aqueux favorisant l'élaboration de couches de PPy plus épaisses.

2.2. Caractérisation des couches de polypyrrole

Les conditions d'électropolymérisation fixées, il est maintenant nécessaire de valider d'une part les épaisseurs déterminées à partir des charges et, d'autre part de caractériser les couches PPy électropolymérisés.

2.2.1. Microbalance à quartz

La microbalance à quartz (EQCM), présentée en annexe 4.4, permet de suivre *in situ* la variation de masse de la couche polypyrrole en croissance. Les électrodes sont en fait des films d'or déposés sur un quartz dont la fréquence de résonance est directement liée à sa masse. Elle est utilisée ici afin de mettre en

évidence la croissance des films de polypyrrole et de mesurer l'épaisseur du film (noté e'). Cette dernière est calculée via la masse déposée (m en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), mesurée par l'EQCM, et la masse volumique (ρ en g/cm^3) du polymère via l'équation suivante :

$$e' = \frac{m}{\rho} \quad (6)$$

La microbalance à quartz permet donc une mesure de la masse simultanément avec le tracé du voltampérogramme. Le matériau d'électrodes étant l'or, les expériences ont été menées avec une limite anodique du potentiel à 1,2V/réf et 1,4V/réf pour l'électropolymérisation pour comparer les résultats à ces deux potentiels.

La Figure 87 présente les évolutions des épaisseurs calculées à partir de la masse (e') et calculée à partir de la loi de Faraday (e) en fonction du temps ainsi que les voltampérogrammes obtenus pour l'électropolymérisation du polypyrrole en présence ou en l'absence de l'antracène, pour la synthèse des NIP ou des MIP.

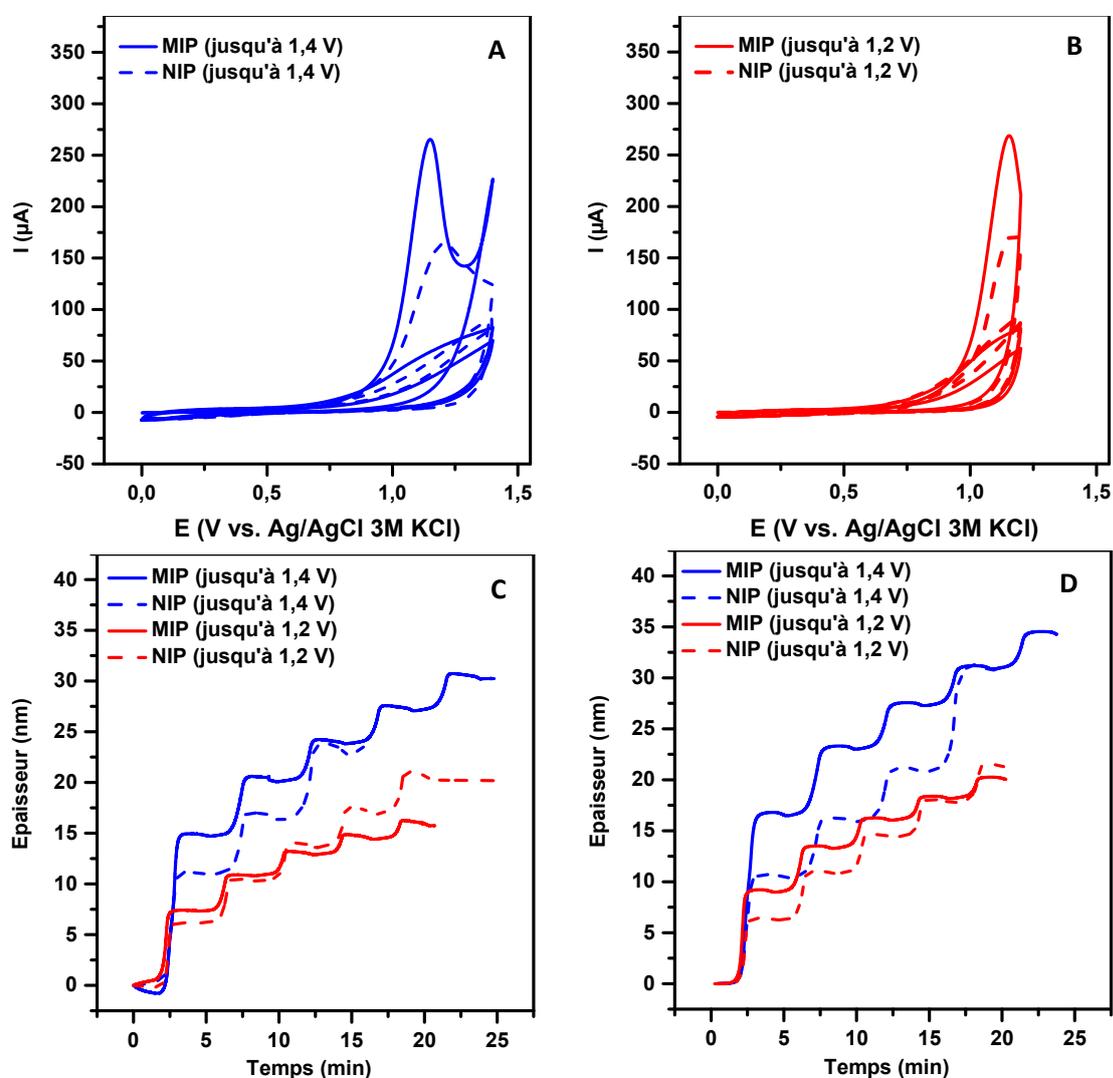


Figure 87 : (A et B) Voltampérogrammes obtenus en présence de Pyrrole à 10 mM et en présence (—) ou en l'absence (- - -) d'ANT à 1 mM, en milieu LiClO_4 0,1M dans l'éthanol sur quartz d'or – vitesse de balayage : 10 mV/s (cycles 1 à 3 représentés) (C) Epaisseur du film de polypyrrole en fonction du temps d'électropolymérisation d'après la masse mesurée (D) Epaisseur du film de polypyrrole en fonction du temps d'électropolymérisation calculée avec la loi de Faraday

Les Figure 87 C et D, mettent en évidence l'épaisseur en fonction du temps d'électropolymérisation des NIP et des MIP pour des limites anodiques de 1,2 et de 1,4 V/réf, calculées respectivement à partir de la prise de masse ou à partir de la quantité d'électricité. Les marches apparaissant sur toutes les courbes correspondent à l'augmentation d'épaisseurs à chaque cycle. Les valeurs des épaisseurs déterminées par les deux méthodes de mesure sont remarquablement similaires. En cohérence avec les résultats du paragraphe précédent, le premier cycle est celui qui conduit à la croissance la plus importante du polymère dans tous les cas. L'épaisseur est deux fois plus importante sur ce premier cycle pour les MIP et les NIP électropolymérisés avec une limite en potentiel anodique de 1,4V/réf soit environ 15 nm et 7,5 nm pour les films électropolymérisés jusqu'à 1,2 V/réf. Ce résultat montre toute l'importance du choix de la plage de potentiel des VC. On remarque sur le premier cycle une épaisseur systématiquement plus faible de 25 à 30% des NIP par rapport au MIP élaborés dans des conditions identiques. Le Tableau 36 présente les gains en épaisseur relevés sur les trois premiers cycles d'électropolymérisation obtenus à partir des mesures par microbalance à quartz électrochimique (EQCM) et permet de valider plus finement ces tendances.

Tableau 36 : Gain en épaisseur (en nm) calculé à partir de la prise de masse à chaque cycle d'électropolymérisation et épaisseur totale (en nm)

Type de film	1^{er} cycle (en nm)	2^{ème} cycle (en nm)	3^{ème} cycle (en nm)	Total sur 3 cycles (en nm)
MIP jusqu'à 1,4V	14,9	5,6	3,5	23,1
NIP jusqu'à 1,4V	11,1	5,8	6,5	23,4
MIP jusqu'à 1,2V	7,4	3,4	2,1	12,9
NIP jusqu'à 1,2V	6,2	4,2	3,5	13,9

Les augmentations de masse lors des cycles suivants sont beaucoup plus faibles plus particulièrement pour les MIP. Après trois cycles, les épaisseurs des MIP et des NIP sont quasi-identiques. Ces observations sont cohérentes avec l'amortissement très important sur les voltampérogrammes du pic du deuxième cycle qui avait été attribué à un blocage partiel de l'électrode. A noter que pour les cycles 4 et 5, les épaisseurs des NIP deviennent plus importantes que celles des MIP. Enfin, un dernier point remarquable est la différence observée pour les épaisseurs calculées des films électropolymérisés jusqu'à 1,4 V/réf sur GCE (Figure 86) et sur or. Ces derniers sont dans un rapport de 2 à 1 en faveur du carbone vitreux montrant ainsi toute l'importance du substrat sur le film obtenu même dans le cas de l'élaboration des MIP.

5.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM)

La morphologie des films MIP et NIP de polypyrrole a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure 88 présente les images MEB obtenues pour les MIP ou les NIP par VC jusqu'à 1,4 ou 1,2 V/réf.

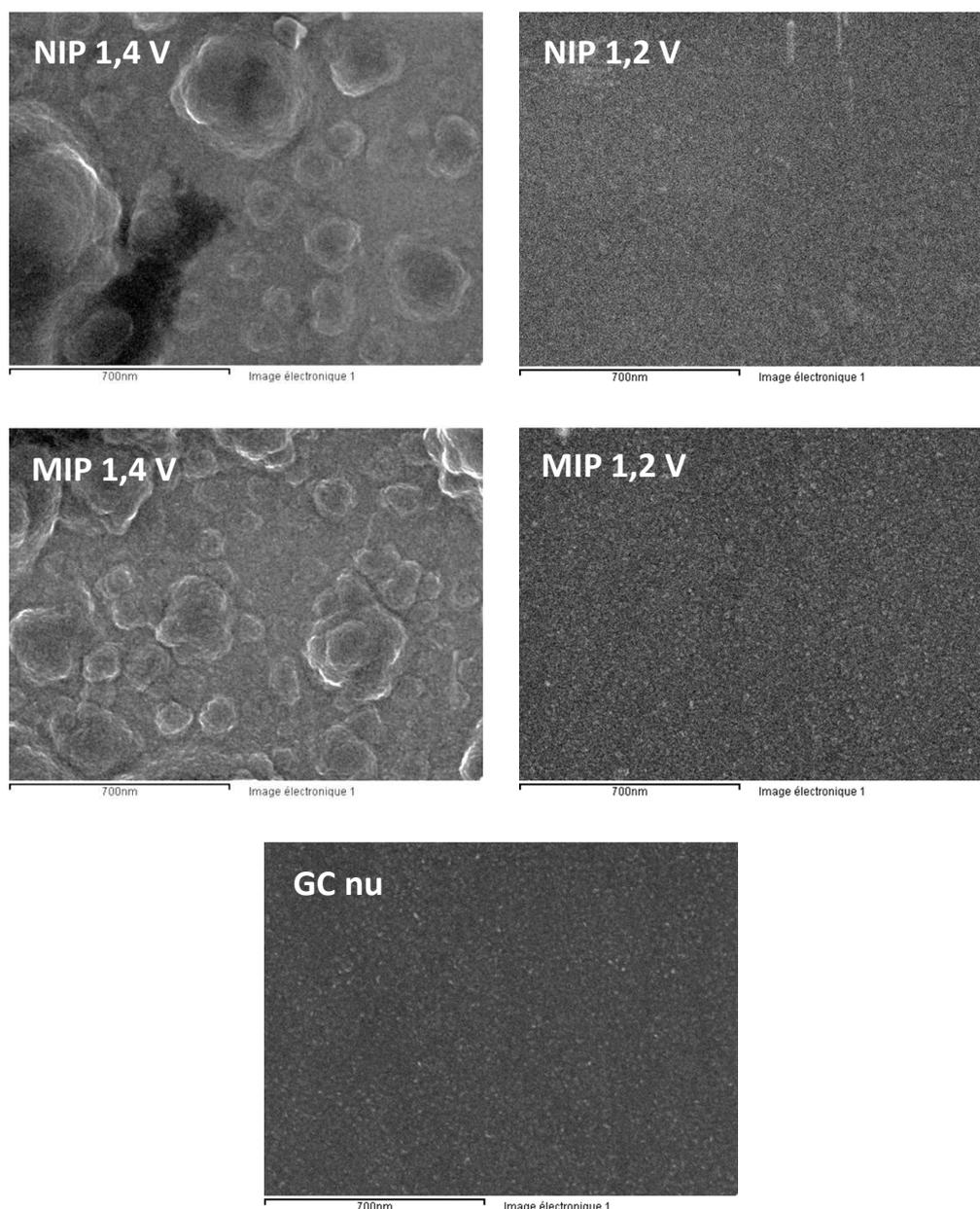


Figure 88 : Images MEB de films de polypyrrole électropolymérisés sur plaques de carbone vitreux par VC 5 cycles jusqu'à 1,4V ou 1,2 V à 10 mV/s en présence de Pyrr 10 mM et en l'absence ou en présence d'ANT 1 mM en milieu LiClO₄ 0,1M dans EtOH

Le potentiel limite anodique semble avoir une influence importante sur la morphologie des films de PPy. Les films électropolymérisés jusqu'à 1,4 V/réf présentent des structures en gros agrégats micrométriques. Cette morphologie a déjà été constatée pour des PPy électropolymérisés en électrolyte de type LiClO₄ dans l'eau et correspond à des conditions de suroxydation [236,259,261]. Les films électropolymérisés jusqu'à 1,2 V/réf présentent une surface qui semble beaucoup plus régulière et plus lisse sans motif micrométrique. Cette différence de morphologie est à mettre en regard avec les différences d'épaisseur observées précédemment qui étaient respectivement voisines de 15 nm (1,4 V/réf) et 7 nm (1,2 V/réf) pour des films PPy sur substrat d'or. La morphologie des PPy électropolymérisés est très dépendante des conditions expérimentales. Il est possible d'obtenir des surfaces denses et lisses [230,231,259], de gros agrégats [226,261,262] ou encore des nanofils [183,263] en jouant sur la concentration en anions de type ClO₄⁻ ou en contrôlant le potentiel imposé. Il semblerait, dans notre cas, que les processus de croissance de la couche de polymère soient différents, la transition se trouvant entre 1,2 et 1,4 V/réf. A noter, une

morphologie au MEB assez peu différente des MIP et des NIP, que le template soit présent ou non dans le milieu d'électropolymérisation, le facteur le plus important étant le potentiel de limite anodique.

Des caractérisations par AFM ont été menées sur les quartz d'or et des plaques de carbone vitreux fonctionnalisées pour des NIP ou des MIP PPy dans des conditions identiques. Les images obtenues sur or sont présentées Figure 89 et les images sur carbone vitreux sont en annexe 5.10.

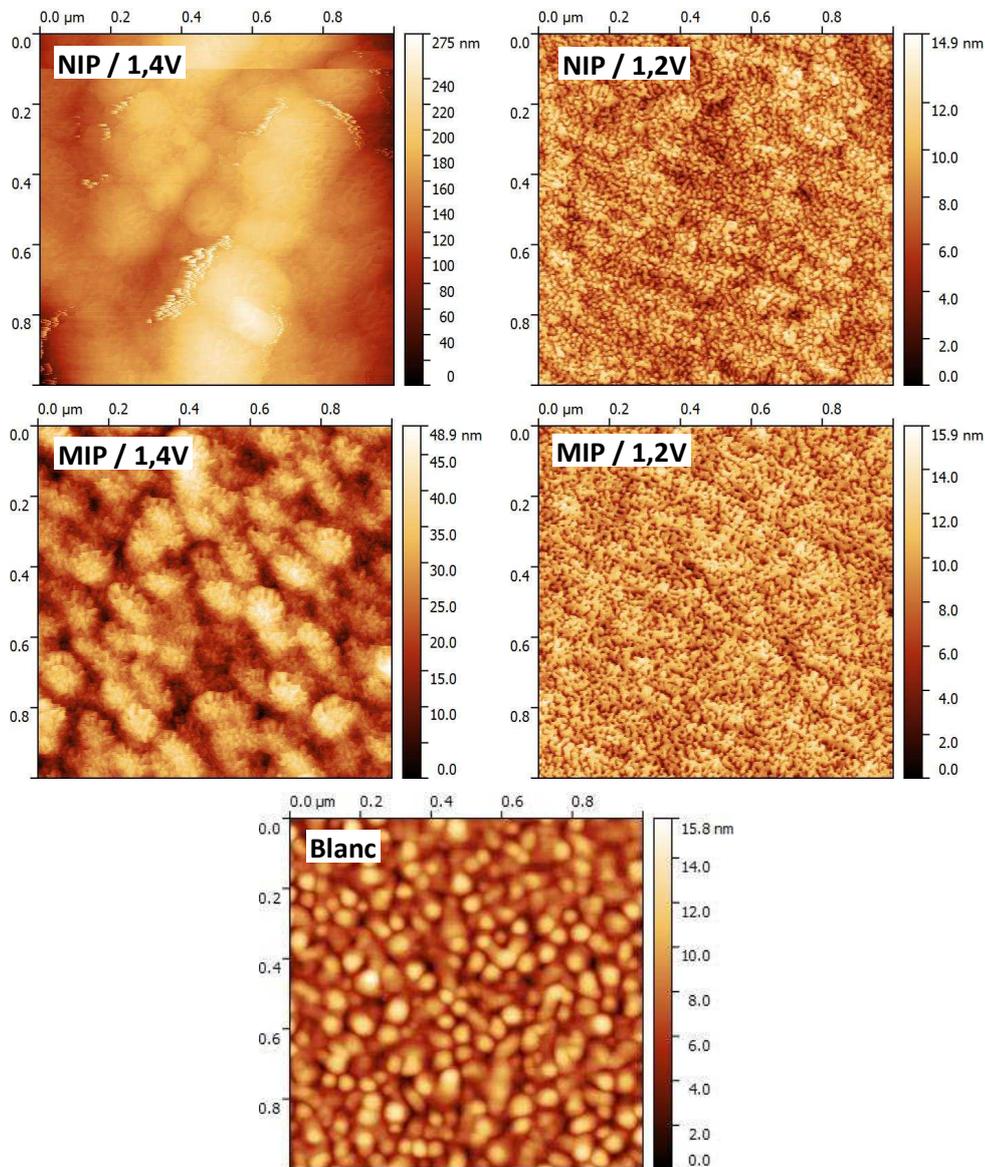


Figure 89 : Images AFM de films de polypyrrole obtenus sur plaques d'or (électropolymérisation par 5 cycles à 10 mV/s en milieu LiClO_4 0,1 M EtOH 100% en présence de pyrrole (10 mM) et d'ANT (1 mM))

Des mesures de l'épaisseur des films de polymère ont été réalisées en utilisant l'AFM sur les substrats de carbone vitreux fonctionnalisés. Pour ce faire, le film polymérique est rayé, sans que le substrat ne soit attaqué. Une image AFM de la rayure est ensuite réalisée et les épaisseurs sont mesurées sur les profils topographiques obtenus sur les images AFM. Le Tableau 37 rassemble les résultats en termes d'épaisseurs et de rugosité sur des plaques de carbone vitreux ou d'or.

Tableau 37 : Epaisseurs obtenues par mesure sur les images AFM des films de polypyrrole déposés sur plaques de GC, RMS obtenus sur plaques de GC (mesures sur images 500x500 nm) ou or (mesures sur des images 1x1 µm)

Type de film	Borne haute utilisée pour la VC d'électropolymérisation	Epaisseur mesurée sur GC (nm)	RMS sur GC (nm)	RMS sur or (nm)
GC nu	—	—	0,8	—
Or nu	—	—	—	2,2
MIP	1,4 V/réf	125 ± 9	7,6	8,4
NIP	1,4 V/réf	138 ± 8	13,1	13,7
MIP	1,2 V/réf	18 ± 2	1,7	2,2
NIP	1,2 V/réf	27 ± 2	1,6	2,1

Des comportements très différents sur les deux conditions de potentiel anodiques limites sont retrouvés sur les épaisseurs et les rugosités. Sur or comme sur carbone, les rugosités sont très élevées quand les films MIP et NIP sont électropolymérisés jusqu'à 1,4 V/réf. Cela correspond à une épaisseur du film de plus de 100 nm pour le NIP et le MIP, le NIP étant bien plus rugueux et un peu plus épais que le MIP. Les valeurs de rugosité élevées et très différentes de celles des substrats, correspondent à des couches hétérogènes. Par contre à un potentiel limite de 1,2 V/réf, les films polymériques sont très fins et les rugosités très voisines de celles des substrats nus. Cette faible variation de rugosité entre les surfaces nues et électropolymérisées va dans le sens d'un film PPyr très compact et très homogène et ce pour le MIP comme pour le NIP.

Dans le cas des électropolymérisations menées jusqu'à 1,4 V/réf, il est à noter que les épaisseurs mesurées par AFM sont supérieures à celles mesurées par EQCM et par électrochimie. Cela peut être attribué à leur hétérogénéité importante et à une masse volumique réelle qui pourrait être plus faible que celle utilisée pour les calculs d'épaisseur à partir de la mesure de masse et de quantité de charges. Dans les cas des MIP et des NIP obtenus à 1,2 V/réf, les épaisseurs observées sont comparables à celles obtenues par les autres méthodes.

2.3. Extraction de la molécule template

A la fin de l'électropolymérisation d'un MIP, la molécule template, c'est-à-dire l'anthracène, se retrouve piégée dans la matrice polymérique. Afin de créer les cavités, et donc les sites de reconnaissance spécifiques caractéristiques des MIP, il est nécessaire d'extraire la molécule template. La voie d'extraction envisagée est l'électrochimie qui convient beaucoup mieux pour une application capteur que l'extraction par solvant. L'optimisation des conditions d'extraction a mis en évidence une extraction totale après l'application de 10 cycles de voltampérométrie cyclique enregistrés entre 0 et 1,7 V/réf à 50 mV/s dans un milieu contenant LiClO₄ 0,1M dans l'éthanol à 100%.

La Figure 90 présente les voltampérogrammes obtenus pour la phase d'extraction.

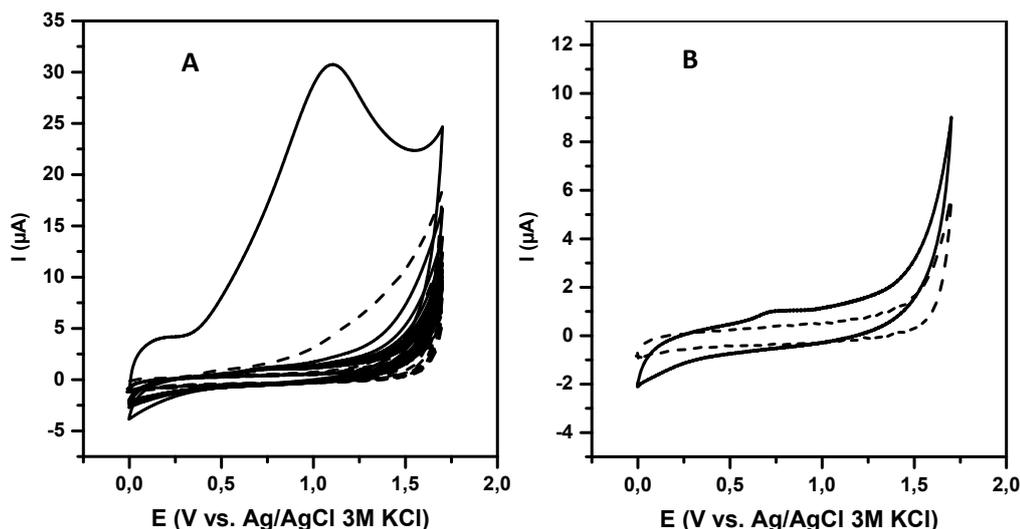


Figure 90 : Extraction de l'antracène par VC en milieu LiClO_4 0,1M dans EtOH 100% sur GCE modifiée par MIP PPY (—) ou NIP (- -) (A) Tous les cycles représentés (B) Cycle 10 - Vitesse de balayage : 50 mV/s (10 cycles)

Les voltampérogrammes obtenus pour l'électrode fonctionnalisée par le MIP et le NIP, présentés sur la Figure 90A, laissent apparaître un pic d'oxydation à 1,10 V/réf, qui s'amortit fortement dès le deuxième cycle. Ce pic n'est pas visible pour le voltampérogramme obtenu pour l'électrode fonctionnalisée avec le NIP. On peut attribuer ce pic à l'oxydation de l'antracène présent dans la matrice polymérique et dont le potentiel d'oxydation en milieu éthanol pur est à 1,07 V/réf. L'amortissement du pic est dû à l'extraction des molécules d'ANT et donc à la formation des cavités dans la matrice polymérique. Le signal n'est plus visible sur le dixième cycle comme le montre la Figure 90B : on peut considérer alors que tout l'ANT présent a été extrait.

La Figure 91 présente un schéma récapitulatif des étapes d'électropolymérisation et d'extraction, qui précèdent l'étape de détection de l'antracène.

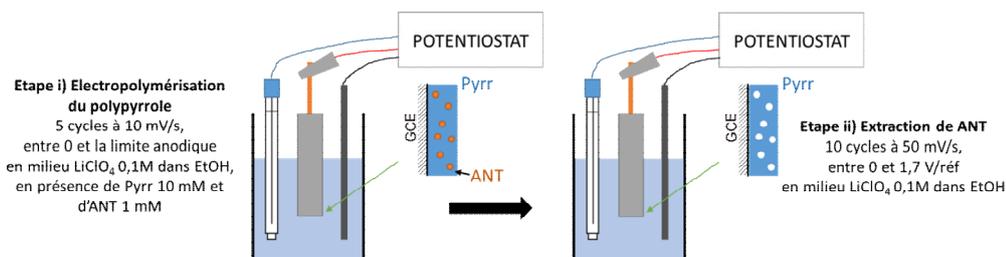


Figure 91 : Schéma de principe de l'électropolymérisation du MIP polypyrrole

3. Détection électrochimique de l'antracène

Nous allons maintenant étudier la détection de l'antracène avec des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par des MIP polypyrroles dans les conditions établies dans le paragraphe précédent.

3.1. Protocole de détection

Avant d'établir le protocole, une optimisation a été réalisée afin de définir le milieu d'analyse électrochimique. Etant donnée l'application, l'étape d'adsorption du polluant est réalisée dans l'eau. Les milieux testés sont constitués d'électrolytes acides ou neutres, aqueux ou éthanoliques, les meilleurs résultats en termes de reproductibilité et d'intensité du signal ont été obtenus en milieu H_2SO_4 0,1M.

Le protocole de détection utilisé pour l'analyse de l'anthracène présenté sur la Figure 92 passe par une étape d'adsorption qui permet la préconcentration du micropolluant à l'électrode, comme dans le cas de la détection du plomb dans les chapitres précédents.

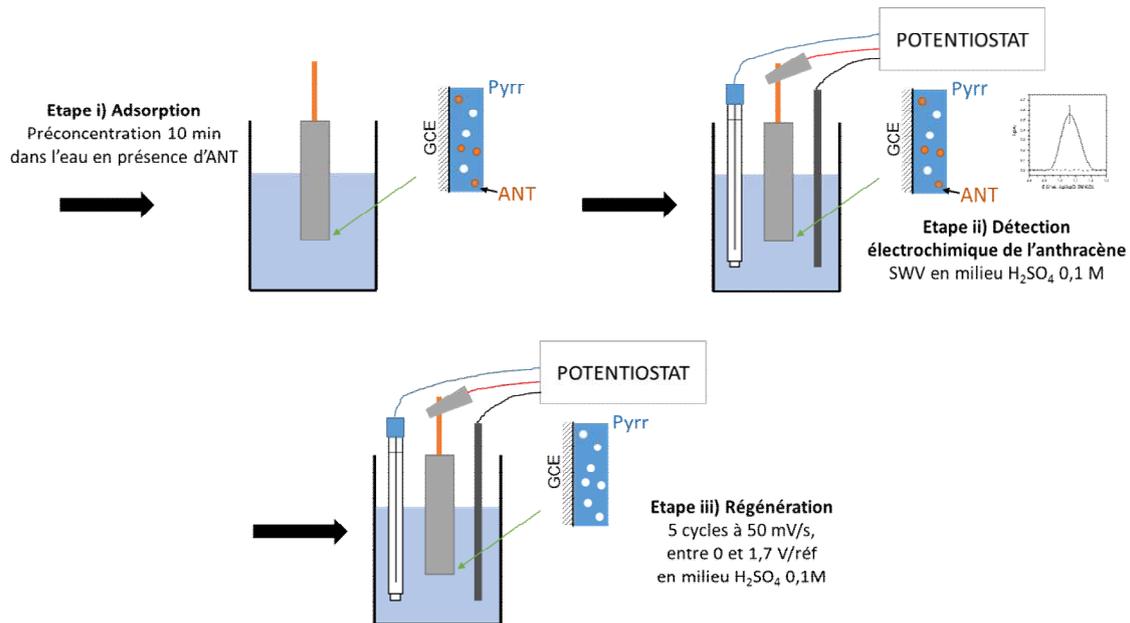


Figure 92 : Schéma de principe de la détection de l'anthracène

Les différentes étapes se déroulent dans l'ordre suivant :

- L'électrode fonctionnalisée par le MIP est plongée pendant un temps t_{ads} dans une solution aqueuse ne contenant que l'ANT à une concentration fixée, puis rincée par immersion pendant 1s dans l'eau ultra-pure puis placée dans la cellule d'analyse électrochimique.
- Une voltampérométrie SWV est imposée entre 0,5 et 1,6 V/réf avec une vitesse de 100 mV/s en milieu H_2SO_4 0,1M dans l'eau. On obtient alors le signal de détection, présenté sur la Figure 93.
- Enfin, une étape de régénération de l'électrode est appliquée qui consiste à effectuer 5 cycles de voltampérométrie entre 0 et 1,7 V/réf en milieu H_2SO_4 0,1M. Un blanc est ensuite effectué dans l'eau pure afin de s'assurer de la régénération totale de l'électrode.

La Figure 93 présente les pics de détection de l'ANT, mesurés sur des électrodes fonctionnalisées par des MIP électropolymérisés par VC jusqu'à un potentiel de 1,2 et de 1,4 V/réf.

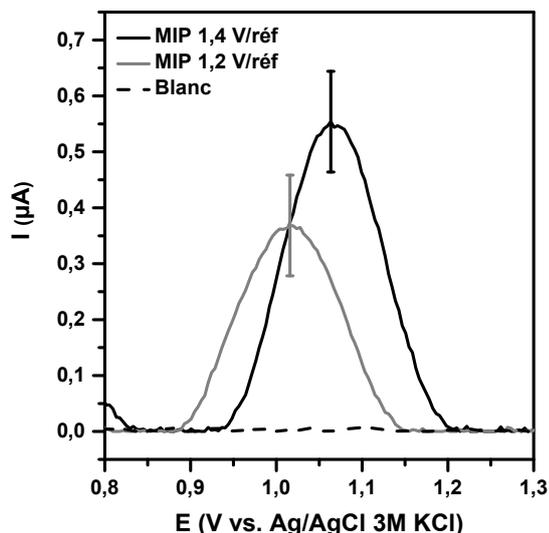


Figure 93 : Détection de ANT à $5 \cdot 10^{-7}$ M en milieu H_2SO_4 0,1 M sur des GCE modifiées par MIP PPy (10 min d'adsorption) par SWV (Pas de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz)- Conditions d'électropolymérisation : 5 cycles avec un potentiel de limite anodique de 1,4 ou 1,2 V/réf à 10 mV/s - $LiClO_4$ 0,1M dans EtOH - Pyrrole 10 mM - ANT à 1 mM

Les signaux de détection présentent un pic d'oxydation à un potentiel voisin de 1,06 V/réf pour le MIP à 1,4 V et de 1,02 V/réf pour le MIP à 1,2V, obtenu lors de l'étape 2 du protocole. Ces pics sont à attribuer à l'oxydation de l'antracène préconcentré à l'électrode lors de l'adsorption par le MIP (étape 1 du protocole). Le pic le plus intense, étant celui correspondant à une électropolymérisation à des potentiels allant jusqu'à 1,4 V/réf, ce sont les conditions qui sont choisies pour la suite de cette étude. L'intensité plus élevée est sans doute à relier à la présence d'une couche de MIP plus épaisse pour les MIP 1,4V/réf, toutefois la différence en terme de quantité de charge entre les deux pics, respectivement 0,51 μC pour le MIP 1,2V et 0,74 μC pour le pic MIP 1,4V, reste modeste et sans proportion avec l'épaisseur de la couche de MIP. Deux hypothèses peuvent être avancées, il est possible que toutes les cavités d'un MIP épais ne soient pas accessibles ou alors que le transfert électronique ne se fasse pas sur toute l'épaisseur du film MIP. La seconde hypothèse étant sans doute assez probable dans la mesure où un potentiel de 1,4V/réf correspond clairement à des conditions de suroxydation or les couches de PPy suroxydées sont connues pour être isolantes. Enfin, il faut noter le décalage vers des potentiels moins anodiques dans le cas de la détection réalisée sur le MIP à 1,2 V/réf par rapport au MIP à 1,4 V/réf significative d'une cinétique plus rapide sur l'électrode fonctionnalisée par le MIP 1,2V/réf. La même expérience, menée sur GCE fonctionnalisée par des NIP, ne laisse apparaître aucun signal dans ce domaine de potentiel, mettant en évidence l'absence de détection de l'ANT.

3.2. Optimisation du temps d'adsorption

Le temps d'adsorption a été étudié afin d'optimiser le signal de détection. En effet, l'étape 1 d'adsorption permettant la préconcentration de la molécule cible à l'électrode, est une étape clé afin d'assurer la sensibilité la plus élevée possible pour le capteur. Pour cela, la détection de l'ANT a été réalisée suivant le protocole décrit précédemment, en utilisant des temps d'adsorption compris entre 1 et 25 min. Les intensités des pics obtenus sont représentées sur la Figure 94.

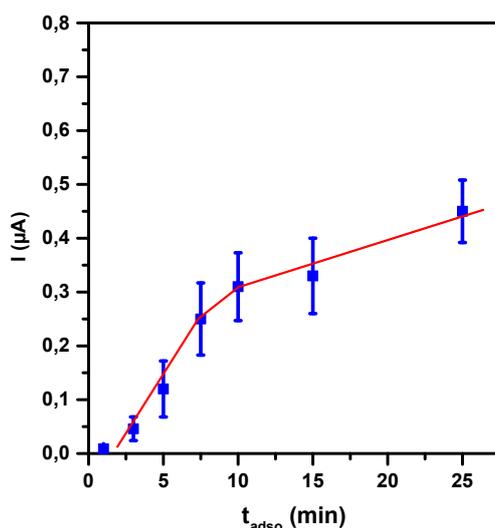


Figure 94 : Intensité des pics de détection de l'antracène en fonction du temps d'adsorption de l'ANT à 5.10^{-7} M et une analyse SWV en milieu H_2SO_4 0,1M par SWV (Pas de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz)

Sur la Figure 94, deux régimes sont visualisables sur la courbe. Dans un premier temps, les intensités des pics de détection augmentent linéairement avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, ce qui correspond à un temps t_{adsor} égal à 10 min et à une intensité de 0,31 μA . L'augmentation de l'intensité en fonction du temps est ensuite très amortie et atteint pour le temps maximum une valeur de 0,4 μA . Le temps d'adsorption optimal choisi pour l'étape 1 du protocole est donc de 10 min.

3.3. Performances lors de la détection de l'antracène : courbe d'étalonnage

Afin d'évaluer les performances analytiques des électrodes fonctionnalisées par des MIP pour la détection de l'antracène, une courbe d'étalonnage a été tracée pour des concentrations comprises entre 0,01 et 1 μM .

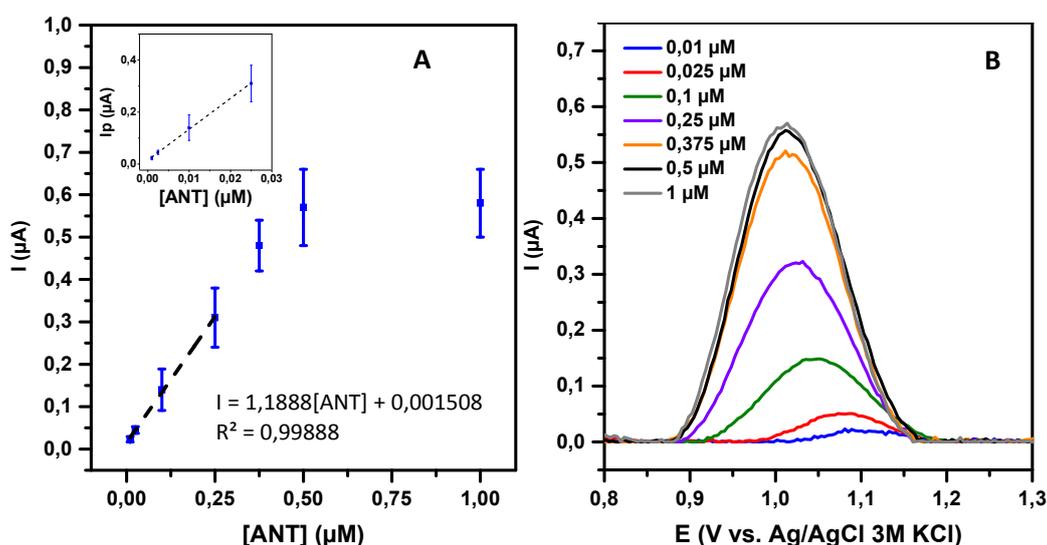


Figure 95 : (A) Variation de l'intensité avec la concentration en ANT, en encart : droite d'étalonnage – (B) Voltampérogrammes SWV obtenus après une adsorption de 10 min à différentes concentrations en ANT - Pas de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz

La Figure 95A met en évidence une zone de linéarité comprise entre 0,01 et 0,25 μM . Pour des concentrations supérieures à ces valeurs, les intensités des pics de détection tendent vers une valeur d'environ 0,6 μA . Cela est caractéristique d'une saturation du MIP au-delà de la zone de linéarité.

En utilisant la courbe d'étalonnage ($R^2 = 0,998$), une limite de détection (LOD) de 9 nM et une limite de quantification (LOQ) de 30 nM ont été calculées. Elles correspondent à une LOD et LOQ respectivement de 1,61 et 5,38 $\mu\text{g/L}$. La sensibilité, définie par la pente de la droite d'étalonnage, est de $1,2 \text{ A.M}^{-1}$.

Afin d'évaluer la répétabilité de la méthode de détection basée sur des électrodes fonctionnalisées par un MIP PPy, 9 mesures ont été réalisées sur la même électrode, pour une concentration en ANT de 5.10^{-7} M . Une déviation standard relative (RSD) de 16% a été calculée. La reproductibilité a ensuite été évaluée, par des mesures réalisées sur 6 électrodes différentes, pour une concentration de 5.10^{-7} M en ANT qui ont conduit à une RSD de 12%. La Figure 96 représente le pic de l'ANT obtenu en SWV dans des conditions identiques pour une concentration en polluant de 5.10^{-7} M sur une même électrode ou sur des électrodes différentes.

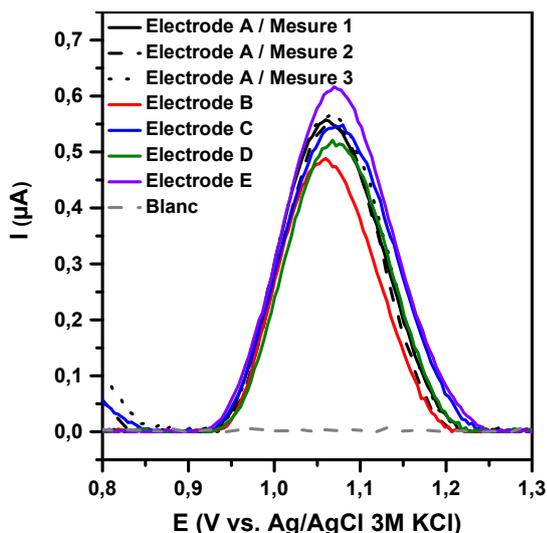


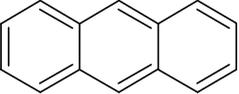
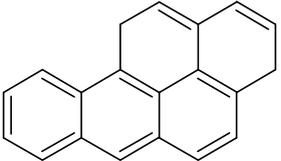
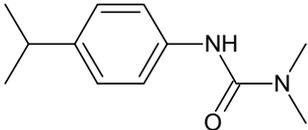
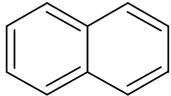
Figure 96 : Détection sur 4 GCE différentes de l'ANT à 5.10^{-7} M - Pas de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz

Elle permet ainsi de visualiser la qualité des résultats en termes de reproductibilité et de répétabilité.

3.4. Etude des interférents

Afin de mettre en évidence les propriétés de sélectivité du MIP spécifique de l'antracène, une étude a été réalisée en présence d'interférents. Ils ont été choisis pour leurs caractéristiques structurales et leur présence en tant que micropolluants prioritaires [1]. Les molécules retenues dans cette étude sont le benzo- α -pyrène, l'isoproturon et le naphthalène dont les caractéristiques et les normes environnementales qui leurs sont attribuées par la législation [1] sont reprises dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Caractéristiques des interférents (NQE : norme de qualité environnementale, ^a moyennes annuelles appliquées aux eaux de surface intérieures, ^b moyennes annuelles appliquées aux autres eaux de surface, ^c concentrations maximales admissibles appliquées aux eaux de surface intérieures, ^d concentrations maximales admissibles appliquées aux autres eaux de surface)

Nom	Structure	Dimensions			NQE (µg/L)
		Volume de Van der Waals (Å ³)	Rayon minimum (Å)	Rayon maximum (Å)	
Anthracène (ANT)		168,31	3,88	5,90	^a 0,1 ^b 0,1 ^c 0,1 ^d 0,1
Benzo-α-pyrène (BαP _{YR})		227,60	4,65	6,91	^a 1,7.10 ⁻⁴ ^b 1,7.10 ⁻⁴ ^c 0,27 ^d 0,027
Isoproturon (ISO)		210,15	3,62	6,94	^a 0,3 ^b 0,3 ^c 1,0 ^d 1,0
Naphtalène (NAP)		125,17	4,10	4,71	^a 2,0 ^b 2,0 ^c 130 ^d 130

La molécule de naphtalène a été choisie pour sa structure proche de l'anthracène. C'est également un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de deux cycles benzéniques condensés. Le benzo-α-pyrène, connu en tant que marqueur des HAP [264], est un hydrocarbure composé de 5 cycles benzéniques condensés. Il est électroactif : le benzo-α-pyrène est susceptible d'être oxydé à un potentiel d'environ 0,95 V/réf. Enfin, l'isoproturon est le dernier interférent choisi pour ses fonctions chimiques différentes de l'anthracène, tout en ayant des dimensions relativement proches. L'isoproturon est également électroactif. Il présente un pic d'oxydation voisin de 1,05 V/réf.

Afin d'évaluer les effets de la présence d'interférents dans le milieu d'analyse, des mesures ont été réalisées en présence de l'anthracène à une concentration fixe de 5.10⁻⁷ M et de l'interférent à une concentration de 5.10⁻⁷ M ou de 10⁻⁶ M. Les histogrammes présentés sur la Figure 97 représente pour chaque interférent le rapport entre l'intensité des pics de détection de l'anthracène obtenu en présence et en absence de l'interférent, noté I/I_0 .

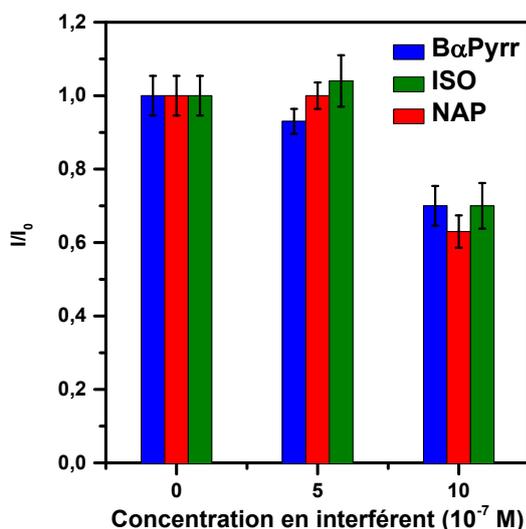


Figure 97 : Histogramme représentant l'évolution du rapport I/I_0 en fonction de la concentration de l'interférent dans la solution de complexation pour une concentration en ANT de $5 \cdot 10^{-7}$ M (BαPYR : benzo- α -pyrène, ISO : isoproturon et NAP : naphthalène)

Etant donné les rapports I/I_0 obtenus, on peut considérer qu'aucune interférence avec ces trois molécules n'est observée lorsque la concentration des interférents est inférieure ou égale à celle de l'ANT. Lorsque les interférents sont à une concentration supérieure ou égale à 10^{-6} M, c'est-à-dire équivalente au moins au double de la concentration de l'ANT, le rapport I/I_0 diminue entre 30 et 32 %, montrant ainsi une interférence de la présence des trois molécules choisies sur le signal d'ANT détecté. Cet impact est équivalent pour les trois interférents testés, indépendamment de leur structure chimique et de leur encombrement plus faible ou plus important que l'ANT.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la synthèse d'un MIP par électropolymérisation du pyrrole pour la détection sélective de l'anthracène.

Les électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par ces MIP ont servi à mettre au point une méthode électrochimique sensible et sélective pour la détection de l'anthracène. Les performances analytiques atteintes correspondent à une LOD et LOQ respectivement de 1,61 et 5,38 $\mu\text{g/L}$. La DCE imposant une norme de 0,1 $\mu\text{g/L}$ en ANT dans les eaux naturelles, les performances obtenues à ce jour pour le capteur de l'anthracène manquent certes encore de sensibilité. Toutefois, les résultats sont très encourageants car ils montrent, malgré l'absence de fonctions chimiques sur la molécule, une sélectivité tout à fait intéressante atteinte à partir d'un MIP électropolymérisé basé uniquement sur le facteur de forme de la molécule. Pour la première fois un capteur électrochimique aussi sensible et sélectif a été développé pour la détection de l'anthracène avec des électrodes fonctionnalisées par des MIP.

CONCLUSION

Conclusion générale

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet régional CAP-EL-CAHAP dont l'objectif est le développement d'un capteur électrochimique destiné à l'analyse d'un cation métallique, le plomb Pb(II), et d'un hydrocarbure aromatique polycyclique, l'anthracène. Ce manuscrit est consacré principalement à la mise en œuvre du matériau de l'électrode et à sa fonctionnalisation, avec pour objectif d'assurer la sensibilité et la sélectivité du dispositif, mais également de garantir une bonne robustesse des électrodes, paramètre indispensable pour le développement d'un capteur *in situ* pouvant fonctionner en continu ou semi-continu.

Le premier chapitre de ce manuscrit a été consacré à la formulation d'une encre conductrice de carbone pour la sérigraphie de l'élément principal du capteur : l'électrode. En premier lieu, une évaluation des performances, en termes de sensibilité pour la détection du plomb et de durabilité des électrodes sérigraphiées a été réalisée dans des conditions de mises en œuvre optimisées à partir d'une encre commerciale. Dans cette étape, les performances des électrodes imprimées pour la détection du plomb ont été corrélées à leurs propriétés notamment leur état de surface, leur conductivité, ou encore la cinétique de transfert de charge d'une sonde redox. Cette étude a permis, dans la seconde partie de ce chapitre, d'établir d'une part, le cahier des charges qui a été appliqué à la formulation de nouvelles encres, et d'autre part la démarche de validation des formules. Les nombreux essais menés sur l'influence du choix des matières premières et de leur pourcentage, du protocole de formulation ont permis d'arriver à une formule d'encre constituée pour la phase active de graphite 14 μm et de noir de carbone, d'un liant polyvinylacetate et de PGMEA comme solvant. L'impression de cette encre a été menée avec succès par sérigraphie et les électrodes imprimées présentent une bonne activité électrochimique vis-à-vis de la sonde redox ferri/ferrocyanure. Cette formule va donc servir de base pour incorporer par la suite des nanocarbones dans l'encre, ce qui permettra au sein de l'axe Carbone d'étudier l'influence de matériaux comme le graphène sur les propriétés électrocatalytiques d'électrodes imprimées. Par ailleurs, les performances des électrodes pour la détection du plomb restent inférieures à ceux des électrodes issues de l'encre commerciale. C'est pourquoi il faudrait maintenant complexifier la formule par ajout de tensioactif possédant des propriétés dispersantes notamment.

Le deuxième chapitre a été consacré à la fonctionnalisation des électrodes appliquée à la détection de Pb(II). Ces travaux se sont plus particulièrement attachés à étudier le contrôle du greffage et son influence sur les performances analytiques des électrodes greffées. La stratégie de contrôle de la fonctionnalisation a consisté à effectuer le greffage en milieu liquide ionique protique afin de limiter le greffage à une monocouche en jouant sur la viscosité de l'électrolyte. Dans un premier temps, il a été montré que la réduction électrochimique du 4-nitrobenzène diazonium en milieu LIP conduisait à des monocouches denses de fonctions greffées. Les résultats obtenus en milieu LIP ont fait apparaître que la concentration surfacique était beaucoup plus sensible au choix des conditions expérimentales en milieu LI visqueux que dans les milieux aqueux ou organiques. Le greffage en milieu LIP du 3,5-dicarboxyphenyl diazonium a montré que la présence d'une monocouche dense greffée avait peu d'impact sur l'intensité du signal de détection de Pb(II) et améliorait les performances des électrodes, notamment grâce à l'augmentation de la répétabilité et de la reproductibilité. Cette étude présente l'originalité de mettre en évidence l'absence de corrélation entre la quantité de cations Pb(II) détectée à l'électrode et la concentration surfacique en groupements carboxy complexants indiquant probablement que le transfert électronique lors du processus de détection ne se fait pas sur toute l'épaisseur de la couche. Pour valider cette hypothèse, il serait intéressant de travailler avec une gamme d'épaisseurs des couches fonctionnelles plus étendues, le choix d'un sel monosubstitué comme le 4-carboxybenzène diazonium serait préférable car la disubstitution du groupement 3,5-dicarboxyphenyle, sans l'empêcher, limite tout de même la croissance de multicouches.

Conclusion

Le dernier chapitre de ce manuscrit a concerné le développement d'une méthode électrochimique de détection de l'anthracène basée sur la fonctionnalisation des électrodes par des polymères à empreintes moléculaires. La synthèse de MIP sélectifs de l'anthracène a été menée avec succès par électropolymérisation du pyrrole en présence du micropolluant cible. Des films MIP élaborés par voltampérométrie cyclique à deux bornes de potentiels anodiques différentes 1,2V/ref et 1,4V/ref, présentaient des épaisseurs et des morphologies très différentes. Les électrodes fonctionnalisées au potentiel le plus élevé ont conduit à des pics d'oxydation de l'anthracène plus intenses. Les performances analytiques atteintes avec les électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par les MIP sont très intéressantes, avec une limite de détection (LOD) de 1,61 µg/L et une limite de quantification (LOQ) de 5,38 µg/L. Ces limites bien que supérieures aux normes de qualité environnementales pour l'anthracène (0,1 µg/L) sont cependant très prometteuses pour une première étude, à notre connaissance, sur le développement de capteurs électrochimiques basés sur des MIP anthracène. Des pistes d'amélioration des performances pourraient consister à approfondir l'influence de la nanotexture du film du MIP sur la réponse des électrodes.

Enfin dans le cadre du projet CAP-EL-CAHAP, en collaboration avec le BRGM, des détections du plomb, non présentées dans ce mémoire, ont été réalisées sur des électrodes optimisées dans le chapitre 2, dans des eaux naturelles régionales dopées en Pb(II) afin de mettre en évidence les effets de matrice sur les performances du capteur. Une perte de signal a effectivement été observée mais une limite de détection de 1,66 µg/L pour l'eau de la Loire a été atteinte. Cette limite est certes supérieure à celle imposée par la législation pour les eaux douces et salines qui est de 0,4 µg/L, mais elle est en dessous de la limite fixée pour les eaux résiduaires de 2 µg/L. L'entreprise DSA Technologies vient de développer un prototype de capteur pour la détection du plomb, intégrant une électrode sérigraphiée greffée dont les premiers essais ont été très concluants en termes de performances. Le prototype va maintenant servir pour réaliser un démonstrateur permettant de faire des essais de détection réalisés au BRGM en milieu réel simulé.

L'une des forces du projet CAP-EL-CAHAP est d'aller du développement des électrodes et des méthodes de détection en laboratoire jusqu'au démonstrateur utilisé dans des conditions réelles même si une baisse de performances est observée et par conséquent si le prototype du capteur n'atteint pas les valeurs des normes visées. La résolution des problèmes technologiques rencontrés lors du transfert technologique et les échanges réguliers avec les industriels ont permis d'obtenir un outil pour la détection qui peut trouver un marché potentiel pour une autre cible que les eaux naturelles comme les eaux de rejet notamment pour lesquelles les risques de pollution sont identifiés et donc les polluants sont connus et à des teneurs plus élevées que dans les eaux naturelles. Par ailleurs, une amélioration des performances du capteur est envisageable en miniaturisant les électrodes, l'ICMN va acquérir une sérigraphieuse automatique qui permettra d'imprimer avec beaucoup de précision des motifs micrométriques et d'effectuer toutes les étapes d'élaboration des électrodes par sérigraphie.

Toutefois, aussi performants que puissent être à l'avenir les capteurs, restent, dans le cas des eaux naturelles, les problèmes liés à la complexité chimique du milieu. La DCE vise actuellement 45 substances prioritaires, mais il est clair que demain d'autres micropolluants, aujourd'hui appelés émergents comme les résidus médicamenteux, vont aussi être en ligne de mire à cause de leur toxicité sans parler aussi des métabolites de ces polluants qui sont parfois encore plus toxiques que la molécule initiale. La sélectivité est donc un vrai problème mais il est aussi assez difficile d'envisager une solution capteur permettant une détection chimique de l'ensemble de ces polluants économiquement viables. Actuellement, les efforts de recherche sur les techniques analytiques lourdes de laboratoire accentuent les efforts de simplification des dispositifs et de miniaturisation. Par ailleurs des entreprises s'emparent de solutions visant à non pas à identifier les polluants mais à évaluer la toxicité des milieux à partir de méthodes utilisant des organismes vivants.

Conclusion

Enfin, il faut noter que le développement du marché des capteurs environnementaux passe avant tout par une réglementation imposant les contrôles et les contraintes concernant la qualité chimique. Or pour cela, il faut que les politiques prennent les décisions qui s'imposent en matière de normes environnementales et de contraintes sur la surveillance des masses d'eaux ce qui pour l'instant n'est pas encore le cas.

Conclusion

Références bibliographiques

- [1] Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, 2013.
- [2] S. Betelu, C. Vautrin-UI, J. Ly, A. Chaussé, Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis, *Talanta*. 80 (2009) 372–376. doi:10.1016/j.talanta.2009.06.076.
- [3] S. Betelu, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 383–386. doi:10.1016/j.elecom.2008.11.035.
- [4] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI, Trace lead analysis based on carbon-screen-printed-electrodes modified via 4-carboxy-phenyl diazonium salt electroreduction, *Talanta*. 106 (2013) 414–421. doi:10.1016/j.talanta.2013.01.021.
- [5] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, C. Vautrin-UI, Performances of carbon-based screen-printed electrodes modified by diazonium salts with various carboxylic functions for trace metal sensors, *Electrochem. Commun.* 41 (2014) 68–71. doi:10.1016/j.elecom.2014.01.028.
- [6] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI, Correlations between the grafting conditions and the copper detection by diazonium functionalized carbon screen-printed electrodes, *Electrochimica Acta*. 125 (2014) 149–155. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.083.
- [7] D. Pally, Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb, Orléans, 2016. <http://www.theses.fr/2016ORLE2089> (accessed April 25, 2018).
- [8] D. Pally, V. Bertagna, B. Cagnon, M. Alaeddine, R. Benoit, F.I. Podvorica, C. Vautrin-UI, Phenylamide-oxime and phenylamide nanolayer covalently grafted carbon via electroreduction of the corresponding diazonium salts for detection of nickel ions, *J. Electroanal. Chem.* 817 (2018) 101–110. doi:10.1016/j.jelechem.2018.03.045.
- [9] J.-P. Jasmin, C. Cannizzo, E. Dumas, A. Chaussé, Fabrication and characterization of all-covalent nanocomposite functionalized screen-printed voltammetric sensors, *Electrochimica Acta*. 133 (2014) 467–474. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.069.
- [10] J.-P. Jasmin, K. Ouhenia-Ouadahi, F. Miserque, E. Dumas, C. Cannizzo, A. Chaussé, Straightforward grafting approach for cyclam-functionalized screen-printed electrodes for selective Cu(II) determination, *Electrochimica Acta*. 200 (2016) 115–122. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.141.
- [11] C. Cannizzo, M. Wagner, J.-P. Jasmin, C. Vautrin-UI, D. Doizi, C. Lamouroux, A. Chaussé, Calix[6]arene mono-diazonium salt synthesis and covalent immobilization onto glassy carbon electrodes, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 4315–4318. doi:10.1016/j.tetlet.2014.06.043.
- [12] Loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution, 1964.
- [13] Cartes du SDAGE 2016-2021 | Agence de l'Eau Artois-Picardie, (n.d.). <http://www.eau-artois-picardie.fr/cartes-du-sdage-2016-2021> (accessed January 4, 2018).
- [14] Loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau, 1992.
- [15] Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, 2000.
- [16] LOI n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques, 2006.
- [17] Bilan à mi-parcours du programme de mesures 2010-2015, Comité de bassin Rhin-Meuse, 2012.
- [18] Directive 91/271/CEE du Conseil, du 21 mai 1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, 1991. <http://data.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj/fra>.
- [19] Elskens Marc, Analyse des eaux résiduaires Mesure de la pollution, *Tech. Ing. Anal. Dans Environ. Eau Air*. TIB831DUO (2010). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-dans-l-environnement-eau-et-air-42831210/analyse-des-eaux-residuaires-p4200/>.
- [20] Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, 1998. <http://data.europa.eu/eli/dir/1998/83/oj/fra> (accessed January 9, 2018).

- [21] Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique, n.d.
- [22] Directive 2009/54/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2009 relative à l'exploitation et à la mise dans le commerce des eaux minérales naturelles (Refonte) (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE), 2009. <http://data.europa.eu/eli/dir/2009/54/oj/fra> (accessed January 9, 2018).
- [23] Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement, 2010.
- [24] AQUAREF - Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, (n.d.). <http://www.aquaref.fr/> (accessed January 9, 2018).
- [25] Labeau - Gestion des Agréments Laboratoires, (n.d.). <http://www.labeau.ecologie.gouv.fr/index.php> (accessed December 19, 2017).
- [26] Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 2018.
- [27] K. Kramer, Stratégies d'échantillonnage pour les analyses d'eau, Tech. Ing. Anal. Dans Environ. Eau Air. base documentaire : TIB831DUO. (2006). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-dans-l-environnement-eau-et-air-42831210/strategies-d-echantillonnage-pour-les-analyses-d-eau-p3852/>.
- [28] N. Morin, C. Miège, M. Coquery, J. Randon, Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments, TrAC Trends Anal. Chem. 36 (2012) 144–175. doi:10.1016/j.trac.2012.01.007.
- [29] J. Criquet, D. Dumoulin, M. Howsam, L. Mondamert, J.-F. Goossens, J. Prygiel, G. Billon, Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: A case study, Sci. Total Environ. 609 (2017) 982–991. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.227.
- [30] A. Hagège, A. Boos, Analyse de traces et d'ultra-traces d'éléments, Tech. Ing. Anal. Dans Environ. Méthodologies. base documentaire : TIB382DUO (2013). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-dans-l-environnement-methodologies-42382210/analyse-de-traces-et-d-ultra-traces-d-elements-p3860/>.
- [31] R. Greenwood, G.A. Mills, B. Roig, Introduction to emerging tools and their use in water monitoring, TrAC Trends Anal. Chem. 26 (2007) 263–267. doi:10.1016/j.trac.2006.12.006.
- [32] F. Gantois, N. Guigues, S. Raveau, B. Lepot, F. Gal, Panorama de l'existant sur les capteurs et analyseurs en ligne pour la mesure des paramètres physico-chimiques dans l'eau, Aquaref, 2017.
- [33] R. Garnier, Toxicité du plomb et de ses dérivés, EMC - Toxicol.-Pathol. 2 (2005) 67–88. doi:10.1016/j.emctp.2004.10.004.
- [34] C. Cantuarias-Villessuzanne, J.-M. Brignon, Plomb et principaux composés - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, (2015).
- [35] Règlement (UE) 2015/628 de la Commission du 22 avril 2015 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne le plomb et ses composés (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE), 2015. <http://data.europa.eu/eli/reg/2015/628/oj/fra> (accessed April 10, 2018).
- [36] A. Amara, M. Bisson, C. Hulot, M. Marescaux, Plomb et ses dérivés inorganiques - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, (2016).
- [37] Arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines, n.d.
- [38] B. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana, I. Singh, A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms, Biosens. Bioelectron. 94 (2017) 443–455. doi:10.1016/j.bios.2017.03.031.
- [39] M.B. Gumpu, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappan, A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach, Sens. Actuators B Chem. 213 (2015) 515–533. doi:10.1016/j.snb.2015.02.122.
- [40] Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètres-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, 2017.

- [41] M. Bisson, G. Lacroix, J.P. Lefevre, H. Magaux, L. Malleret, Anthracène - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, (2005).
- [42] I.J.C.U.P. O, Environmental Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Nat. Sci. Res.* 5 (2015) 117–131.
- [43] P. Fabry, Chantal Gondran, *Capteurs électrochimiques / Fonctionnement, utilisation, conception*, Ellipses, 2008.
- [44] M. Debliquy, *Capteurs chimiques*, Tech. Ing. *Capteurs Méthodes Mes.* TIB419DUO (2010). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/capteurs-et-methodes-de-mesure-42419210/capteurs-chimiques-r420/>.
- [45] F. Bedioui, S. Griveau, Voltampérométrie sur électrode solide Perfectionnement des performances, Tech. Ing. *Méthodes Électrochim.* base documentaire : TIB388DUO (2009). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-electrochimiques-42388210/voltamperometrie-sur-electrode-solide-p2128/>.
- [46] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, Interpreting Electrochemistry, in: *Handb. Graphene Electrochem.*, Springer, London, 2014: pp. 23–77. doi:10.1007/978-1-4471-6428-9_2.
- [47] J. Buffle, M.-L. Tercier-Waeber, Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements, *TrAC Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 172–191. doi:10.1016/j.trac.2004.11.013.
- [48] Hauchard Didier, *Polarographie Techniques polarographiques en analyse*, Tech. Ing. *Méthodes Électrochim.* base documentaire : TIB388DUO (2008). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-electrochimiques-42388210/polarographie-p2135/>.
- [49] C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Poinet, Simplified description of electrochemical systems, in: *Electrochemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 51–118. doi:10.1007/978-3-642-30250-3_2.
- [50] D. Omanović, Ž. Pešarec, I. Pižeta, G. Brug, M. Branica, A new mercury drop electrode for trace metal analysis, *Anal. Chim. Acta.* 339 (1997) 147–153. doi:10.1016/S0003-2670(96)00529-6.
- [51] S.B. Saban, R.B. Darling, Multi-element heavy metal ion sensors for aqueous solutions, *Sens. Actuators B Chem.* 61 (1999) 128–137. doi:10.1016/S0925-4005(99)00256-7.
- [52] M.F.M. Noh, I.E. Tothill, Development and characterisation of disposable gold electrodes, and their use for lead(II) analysis, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 2095–2106. doi:10.1007/s00216-006-0904-5.
- [53] H. Zejli, K.R. Temsamani, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, P. Sharrock, Electrochemical micro-extraction of lead (II) at a hydroxylapatite modified platinum electrode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1544–1548. doi:10.1016/j.elecom.2006.07.012.
- [54] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, B. Ogorevc, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218–3222. doi:10.1021/ac000108x.
- [55] M.Á.G. Rico, M. Olivares-Marín, E.P. Gil, Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II), *Talanta.* 80 (2009) 631–635. doi:10.1016/j.talanta.2009.07.039.
- [56] R.L. McCreery, *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646–2687. doi:10.1021/cr068076m.
- [57] O. El Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Nanocrystalline Boron-Doped Diamond Electrode, *Electroanalysis.* 19 (2007) 1152–1159. doi:10.1002/elan.200603834.
- [58] I. Svancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras, *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, CRC Press, 2012.
- [59] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, F. Geneste, Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection, *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 9–14. doi:10.1016/j.jelechem.2009.10.028.
- [60] C.E. Banks, R.G. Compton, Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrodes in Electroanalysis: An Overview, *Anal. Sci.* 21 (2005) 1263–1268. doi:10.2116/analsci.21.1263.
- [61] M. Lu, K.E. Toghill, R.G. Compton, Simultaneous Detection of Trace Cadmium(II) and Lead(II) Using an Unmodified Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode, *Electroanalysis.* 23 (2011) 1089–1094. doi:10.1002/elan.201000721.

- [62] C.Y. Ji, P. Li, H.W. Ma, G.C. Yang, M. Zhang, Ultrasensitive and stable determination of lead ions by a glassy carbon electrode modified with a phenanthroline-based electropolymerized film, *RSC Adv.* 5 (2014) 797–802. doi:10.1039/C4RA10906F.
- [63] S.A. Ozkan, B. Uslu, From mercury to nanosensors: Past, present and the future perspective of electrochemistry in pharmaceutical and biomedical analysis, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 130 (2016) 126–140. doi:10.1016/j.jpba.2016.05.006.
- [64] A. Economou, P. R. Fielden, Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis, *Analyst.* 128 (2003) 205–213. doi:10.1039/B201130C.
- [65] F. Wang, L. Zhu, J. Zhang, Electrochemical sensor for levofloxacin based on molecularly imprinted polypyrrole–graphene–gold nanoparticles modified electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 192 (2014) 642–647. doi:10.1016/j.snb.2013.11.037.
- [66] F. Arduini, J.Q. Calvo, G. Palleschi, D. Moscone, A. Amine, Bismuth-modified electrodes for lead detection, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1295–1304. doi:10.1016/j.trac.2010.08.003.
- [67] A. Walcarius, Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors, *Electroanalysis.* 27 (2015) 1303–1340. doi:10.1002/elan.201400628.
- [68] F.C. Vicentini, T.A. Silva, A. Pellatieri, B.C. Janegitz, O. Fatibello-Filho, R.C. Faria, Pb(II) determination in natural water using a carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan, *Microchem. J.* 116 (2014) 191–196. doi:10.1016/j.microc.2014.05.008.
- [69] M.R. Ganjali, N. Motakef-Kazami, F. Faridbod, S. Khoei, P. Norouzi, Determination of Pb²⁺ ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 415–419. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.101.
- [70] I.K. Tonlé, S. Letaief, E. Ngameni, A. Walcarius, C. Detellier, Square Wave Voltammetric Determination of Lead(II) Ions Using a Carbon Paste Electrode Modified by a Thiol-Functionalized Kaolinite, *Electroanalysis.* 23 (2011) 245–252. doi:10.1002/elan.201000467.
- [71] J. Barton, M.B.G. García, D.H. Santos, P. Fanjul-Bolado, A. Ribotti, M. McCaul, D. Diamond, P. Magni, Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review, *Microchim. Acta.* 183 (2016) 503–517. doi:10.1007/s00604-015-1651-0.
- [72] A. Blayo, *Formulation des encres pour l'impression*, (2007).
- [73] J. Yeo, G. Kim, S. Hong, M.S. Kim, D. Kim, J. Lee, H.B. Lee, J. Kwon, Y.D. Suh, H.W. Kang, H.J. Sung, J.-H. Choi, W.-H. Hong, J.M. Ko, S.-H. Lee, S.-H. Choa, S.H. Ko, Flexible supercapacitor fabrication by room temperature rapid laser processing of roll-to-roll printed metal nanoparticle ink for wearable electronics application, *J. Power Sources.* 246 (2014) 562–568. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.012.
- [74] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T.T. Larsen-Olsen, F.C. Krebs, Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells, *Mater. Today.* 15 (2012) 36–49. doi:10.1016/S1369-7021(12)70019-6.
- [75] F. Loffredo, A.D.G.D. Mauro, G. Burrasca, V. La Ferrara, L. Quercia, E. Massera, G. Di Francia, D.D. Sala, Ink-jet printing technique in polymer/carbon black sensing device fabrication, *Sens. Actuators B Chem.* 143 (2009) 421–429. doi:10.1016/j.snb.2009.09.024.
- [76] A. Moya, G. Gabriel, R. Villa, F. Javier del Campo, Inkjet-printed electrochemical sensors, *Curr. Opin. Electrochem.* 3 (2017) 29–39. doi:10.1016/j.coelec.2017.05.003.
- [77] S. Kholghi Eshkalak, A. Chinnappan, W.A.D.M. Jayathilaka, M. Khatibzadeh, E. Kowsari, S. Ramakrishna, A review on inkjet printing of CNT composites for smart applications, *Appl. Mater. Today.* 9 (2017) 372–386. doi:10.1016/j.apmt.2017.09.003.
- [78] R.P. Tortorich, H. Shamkhalichenar, J.-W. Choi, Inkjet-Printed and Paper-Based Electrochemical Sensors, *Appl. Sci.* 8 (2018) 288. doi:10.3390/app8020288.
- [79] T.H. da Costa, E. Song, R.P. Tortorich, J.-W. Choi, A Paper-Based Electrochemical Sensor Using Inkjet-Printed Carbon Nanotube Electrodes, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 (2015) S3044–S3047. doi:10.1149/2.0121510jss.
- [80] P. Sjöberg, A. Määttänen, U. Vanamo, M. Novell, P. Ihalainen, F.J. Andrade, J. Bobacka, J. Peltonen, Paper-based potentiometric ion sensors constructed on ink-jet printed gold electrodes, *Sens. Actuators B Chem.* 224 (2016) 325–332. doi:10.1016/j.snb.2015.10.051.
- [81] T.-Y. Chu, Z. Zhang, A. Dadvand, C. Py, S. Lang, Y. Tao, Direct writing of inkjet-printed short channel organic thin film transistors, *Org. Electron.* 51 (2017) 485–489. doi:10.1016/j.orgel.2017.09.047.
- [82] S. Lawes, Q. Sun, A. Lushington, B. Xiao, Y. Liu, X. Sun, Inkjet-printed silicon as high performance anodes for Li-ion batteries, *Nano Energy.* 36 (2017) 313–321. doi:10.1016/j.nanoen.2017.04.041.

- [83] D. Dodoo-Arhin, R.C.T. Howe, G. Hu, Y. Zhang, P. Hiralal, A. Bello, G. Amaratunga, T. Hasan, Inkjet-printed graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Carbon*. 105 (2016) 33–41. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.012.
- [84] L. Shi, M. Layani, X. Cai, H. Zhao, S. Magdassi, M. Lan, An inkjet printed Ag electrode fabricated on plastic substrate with a chemical sintering approach for the electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *Sens. Actuators B Chem.* 256 (2018) 938–945. doi:10.1016/j.snb.2017.10.035.
- [85] A. Romeo, A. Moya, T.S. Leung, G. Gabriel, R. Villa, S. Sánchez, Inkjet printed flexible non-enzymatic glucose sensor for tear fluid analysis, *Appl. Mater. Today*. 10 (2018) 133–141. doi:10.1016/j.apmt.2017.12.016.
- [86] M. Li, Y.-T. Li, D.-W. Li, Y.-T. Long, Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—A review, *Anal. Chim. Acta*. 734 (2012) 31–44. doi:10.1016/j.aca.2012.05.018.
- [87] M. Li, D.-W. Li, G. Xiu, Y.-T. Long, Applications of screen-printed electrodes in current environmental analysis, *Curr. Opin. Electrochem.* 3 (2017) 137–143. doi:10.1016/j.coelec.2017.08.016.
- [88] Z. Chu, J. Peng, W. Jin, Advanced nanomaterial inks for screen-printed chemical sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 243 (2017) 919–926. doi:10.1016/j.snb.2016.12.022.
- [89] K.C. Honeychurch, Screen-Printed Electrochemical Biosensors and Sensors for Monitoring Metal Pollutants, *Insciences J.* 2 (2012) 1–51.
- [90] G. Ibáñez-Redín, D. Wilson, D. Gonçalves, O.N. Oliveira, Low-cost screen-printed electrodes based on electrochemically reduced graphene oxide-carbon black nanocomposites for dopamine, epinephrine and paracetamol detection, *J. Colloid Interface Sci.* 515 (2018) 101–108. doi:10.1016/j.jcis.2017.12.085.
- [91] P. Shivappa Adarakatti, C.W. Foster, C.E. Banks, A.K. N. s., P. Malingappa, Calixarene bulk modified screen-printed electrodes (SPCCEs) as a one-shot disposable sensor for the simultaneous detection of lead(II), copper(II) and mercury(II) ions: Application to environmental samples, *Sens. Actuators Phys.* 267 (2017) 517–525. doi:10.1016/j.sna.2017.10.059.
- [92] H. Wan, Q. Sun, H. Li, F. Sun, N. Hu, P. Wang, Screen-printed gold electrode with gold nanoparticles modification for simultaneous electrochemical determination of lead and copper, *Sens. Actuators B Chem.* 209 (2015) 336–342. doi:10.1016/j.snb.2014.11.127.
- [93] R. María-Hormigos, M.J. Gissera, J.R. Procopio, M.T. Sevilla, Disposable screen-printed electrode modified with bismuth–PSS composites as high sensitive sensor for cadmium and lead determination, *J. Electroanal. Chem.* 767 (2016) 114–122. doi:10.1016/j.jelechem.2016.02.025.
- [94] V. Sosa, C. Barceló, N. Serrano, C. Ariño, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban, Antimony film screen-printed carbon electrode for stripping analysis of Cd(II), Pb(II), and Cu(II) in natural samples, *Anal. Chim. Acta*. 855 (2015) 34–40. doi:10.1016/j.aca.2014.12.011.
- [95] O. Bagel, B. Limoges, B. Schöllhorn, C. Degrand, Subfemtomolar Determination of Alkaline Phosphatase at a Disposable Screen-Printed Electrode Modified with a Perfluorosulfonated Ionomer Film, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4688–4694. doi:10.1021/ac9704218.
- [96] Z. Wang, H. Wang, Z. Zhang, G. Liu, Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 199 (2014) 7–14. doi:10.1016/j.snb.2014.03.092.
- [97] J.-M. Aubry, G. Schorsch, Formulation Présentation générale, *Tech. Ing. Principes Formul. base documentaire* : TIB489DUO. (1999). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/principes-de-formulation-42489210/formulation-j2110/>.
- [98] Laout Jean-Claude, Formulation des peintures Physico-chimie et matières pulvérulentes, *Tech. Ing. Élabor. Formul.* TIB335DUO (2005). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/elaboration-des-formulations-42335210/formulation-des-peintures-j2270/>.
- [99] Laout Jean-Claude, Formulation des peintures Mise en œuvre des polymères utilisés, *Tech. Ing. Élabor. Formul.* TIB335DUO (2005). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/elaboration-des-formulations-42335210/formulation-des-peintures-j2272/>.
- [100] H.M. Mohamed, Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments, *TrAC Trends Anal. Chem.* 82 (2016) 1–11. doi:10.1016/j.trac.2016.02.010.

- [101] C. Parat, S. Betelu, L. Authier, M. Potin-Gautier, Determination of labile trace metals with screen-printed electrode modified by a crown-ether based membrane, *Anal. Chim. Acta.* 573–574 (2006) 14–19. doi:10.1016/j.aca.2006.04.081.
- [102] G. Castaing, A. Guilleux, Encres et vernis d'impression - Composition, risques toxicologiques et mesures de prévention, (2010).
- [103] S.R. Broadbent, J.M. Hammersley, Percolation processes: I. Crystals and mazes, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 53 (1957) 629–641. doi:10.1017/S0305004100032680.
- [104] B.J. Last, Percolation Theory and Electrical Conductivity, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1719–1721. doi:10.1103/PhysRevLett.27.1719.
- [105] Y. Pan, G.J. Weng, S.A. Meguid, W.S. Bao, Z.-H. Zhu, A.M.S. Hamouda, Percolation threshold and electrical conductivity of a two-phase composite containing randomly oriented ellipsoidal inclusions, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 123715. doi:10.1063/1.3671675.
- [106] D.D.L. Chung, Review Graphite, *J. Mater. Sci.* 37 (n.d.) 1475–1489. doi:10.1023/A:1014915307738.
- [107] Güell Aleix G., Tan Sze-yin, Unwin Patrick R., Zhang Guohui, Electrochemistry at Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG): Toward a New Perspective, *Electrochem. Carbon Electrodes.* (2016). doi:10.1002/9783527697489.ch2.
- [108] R. Poisson, Fiche n°31 : le Noir de Carbone, *Actual. Chim.* (2015) 63–64.
- [109] Bron Michael, Roth Christina, Carbon Materials in Low-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Electrochem. Carbon Electrodes.* (2016). doi:10.1002/9783527697489.ch7.
- [110] Mohcine Hassar, Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique, phdthesis, Université de Technologie de Compiègne, 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00878994/document> (accessed August 24, 2016).
- [111] J. Sánchez-González, A. Macías-García, M.F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, Electrical conductivity of carbon blacks under compression, *Carbon.* 43 (2005) 741–747. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.045.
- [112] E. Fortunati, F. D'Angelo, S. Martino, A. Orlicchio, J.M. Kenny, I. Armentano, Carbon nanotubes and silver nanoparticles for multifunctional conductive biopolymer composites, *Carbon.* 49 (2011) 2370–2379. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.004.
- [113] G. Gorrasi, S. Bredeau, C.D. Candia, G. Patimo, S.D. Pasquale, P. Dubois, Carbon nanotube-filled ethylene/vinylacetate copolymers: from in situ catalyzed polymerization to high-performance electroconductive nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2012) 1435–1440. doi:10.1002/pat.2064.
- [114] B. Yosypchuk, J. Barek, M. Fojta, Carbon Powder Based Films on Traditional Solid Electrodes as an Alternative to Disposable Electrodes, *Electroanalysis.* 18 (2006) 1126–1130. doi:10.1002/elan.200503488.
- [115] A. Denneulin, J. Bras, F. Carcone, C. Neuman, A. Blayo, Impact of ink formulation on carbon nanotube network organization within inkjet printed conductive films, *Carbon.* 49 (2011) 2603–2614. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.012.
- [116] M. Dai, S. Maxwell, B.D. Vogt, J.T. La Belle, Mesoporous carbon amperometric glucose sensors using inexpensive, commercial methacrylate-based binders, *Anal. Chim. Acta.* 738 (2012) 27–34. doi:10.1016/j.aca.2012.05.038.
- [117] C.M.F. Calixto, R.K. Mendes, A.C. de Oliveira, L.A. Ramos, P. Cervini, É.T.G. Cavalheiro, Development of graphite-polymer composites as electrode materials, *Mater. Res.* 10 (2007) 109–114. doi:10.1590/S1516-14392007000200003.
- [118] E.A. Zaragoza-Contreras, C.A. Hernández-Escobar, A. Navarrete-Fontes, S.G. Flores-Gallardo, Synthesis of carbon black/polystyrene conductive nanocomposite. Pickering emulsion effect characterized by TEM, *Micron.* 42 (2011) 263–270. doi:10.1016/j.micron.2010.10.005.
- [119] V.H. Nguyen, T.H. Tran, J.-J. Shim, Glassy carbon electrode modified with a graphene oxide/poly(o-phenylenediamine) composite for the chemical detection of hydrogen peroxide, *Mater. Sci. Eng. C.* 44 (2014) 144–150. doi:10.1016/j.msec.2014.08.028.
- [120] S. Fletcher, Screen-Printed Carbon Electrodes, in: R.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski (Eds.), *Electrochem. Carbon Electrodes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015: pp. 425–444. doi:10.1002/9783527697489.ch12.

- [121] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5883–5884. doi:10.1021/ja00040a074.
- [122] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 429–439. doi:10.1039/B406228K.
- [123] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995. doi:10.1039/c0cs00149j.
- [124] *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Mohamed Mehdi Chehimi, 2012. <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.univ-orleans.fr/book/10.1002/9783527650446>.
- [125] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995–4048. doi:10.1039/C0CS00149J.
- [126] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction, *Chem. Mater.* 17 (2005) 491–501. doi:10.1021/cm0490625.
- [127] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts, *Surf. Sci.* 600 (2006) 4801–4812. doi:10.1016/j.susc.2006.07.061.
- [128] A. Mesnage, P. Simon, G. Deniau, N. Herlin-Boime, S. Palacin, Graftfast®: Towards the Control of Surface Properties of any Type of Materials by the Grafting of Polymers, *Adv. Mater. Res.* 445 (2012) 797–802. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.445.797.
- [129] A. Mesnage, M.A. Magied, P. Simon, N. Herlin-Boime, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin, Grafting polymers to titania nanoparticles by radical polymerization initiated by diazonium salt, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 6332–6338. doi:10.1007/s10853-011-5709-z.
- [130] V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. Mayne-L’Hermite, G. Deniau, P. Viel, S. Palacin, Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6323–6330. doi:10.1021/cm071371i.
- [131] L. Fan, J. Chen, S. Zhu, M. Wang, G. Xu, Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1823–1825. doi:10.1016/j.elecom.2009.07.026.
- [132] Z. Üstündağ, A.O. Solak, EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 6426–6432. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.015.
- [133] G. Liu, T. Böcking, J.J. Gooding, Diazonium salts: Stable monolayers on gold electrodes for sensing applications, *J. Electroanal. Chem.* 600 (2007) 335–344. doi:10.1016/j.jelechem.2006.09.012.
- [134] N. Serrano, B. Prieto-Simón, X. Cetó, M. del Valle, Array of peptide-modified electrodes for the simultaneous determination of Pb(II), Cd(II) and Zn(II), *Talanta.* 125 (2014) 159–166. doi:10.1016/j.talanta.2014.02.052.
- [135] S. Mahouche Chergui, N. Abbas, T. Matrab, M. Turmine, E. Bon Nguyen, R. Losno, J. Pinson, M.M. Chehimi, Uptake of copper ions by carbon fiber/polymer hybrids prepared by tandem diazonium salt chemistry and in situ atom transfer radical polymerization, *Carbon.* 48 (2010) 2106–2111. doi:10.1016/j.carbon.2010.01.050.
- [136] S. Griveau, D. Mercier, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, Electrochemical grafting by reduction of 4-aminoethylbenzenediazonium salt: Application to the immobilization of (bio)molecules, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2768–2773. doi:10.1016/j.elecom.2007.09.004.
- [137] B. Feier, D. Floner, C. Cristea, R. Sandulescu, F. Geneste, Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt, *Electrochem. Commun.* 31 (2013) 13–15. doi:10.1016/j.elecom.2013.02.025.
- [138] T. Shahar, N. Tal, D. Mandler, The synthesis and characterization of thiol-based aryl diazonium modified glassy carbon electrode for the voltammetric determination of low levels of Hg(II), *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 1543–1552. doi:10.1007/s10008-013-2009-3.
- [139] S. Betelu, I. Tijunelyte, L. Boubekeur-Lecaque, I. Ignatiadis, J. Ibrahim, S. Gaboreau, C. Berho, T. Toury, E. Guenin, N. Lidgi-Guigui, N. Félidj, E. Rinnert, M.L. de la Chapelle, Evidence of the Grafting Mechanisms of Diazonium Salts on Gold Nanostructures, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 18158–18166. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06486.

- [140] A. Mesnage, X. Lefèvre, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin, Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces, *Langmuir*. 28 (2012) 11767–11778. doi:10.1021/la3011103.
- [141] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8576–8577. doi:10.1021/ja8018912.
- [142] C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Steric Effects in the Reaction of Aryl Radicals on Surfaces, *Langmuir*. 25 (2009) 286–293. doi:10.1021/la8025792.
- [143] Y.R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14039–14041. doi:10.1021/ja106971x.
- [144] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2905–2909. doi:10.1021/cm401512c.
- [145] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon: Effect of Radical Scavenger on Organic Layer Formation, *Langmuir*. 30 (2014) 7913–7918. doi:10.1021/la501437g.
- [146] T. Menanteau, E. Levillain, A.J. Downard, T. Breton, Evidence of monolayer formation via diazonium grafting with a radical scavenger: electrochemical, AFM and XPS monitoring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 13137–13142. doi:10.1039/C5CP01401H.
- [147] T. Menanteau, C. Benoît, T. Breton, C. Cougnon, Enhancing the performance of a diazonium-modified carbon supercapacitor by controlling the grafting process, *Electrochem. Commun.* 63 (2016) 70–73. doi:10.1016/j.elecom.2015.12.014.
- [148] T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A.J. Downard, T. Breton, Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 4423–4429. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12565.
- [149] T. Menanteau, S. Dabos-Seignon, E. Levillain, T. Breton, Impact of the Diazonium Grafting Control on the Interfacial Reactivity: Monolayer versus Multilayer, *ChemElectroChem*. 4 (2017) 278–282. doi:10.1002/celec.201600710.
- [150] T. Breton, A.J. Downard, Controlling Grafting from Aryldiazonium Salts: A Review of Methods for the Preparation of Monolayers, *Aust. J. Chem.* 70 (2017) 960–972. doi:10.1071/CH17262.
- [151] M.C.R. González, A.G. Orive, R.C. Salvarezza, A.H. Creus, Electrodeposition of gold nanoparticles on aryl diazonium monolayer functionalized HOPG surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 1953–1960. doi:10.1039/C5CP06415E.
- [152] M.C.R. González, P. Carro, L. Vázquez, A.H. Creus, Mapping nanometric electronic property changes induced by an aryl diazonium sub-monolayer on HOPG, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 29218–29225. doi:10.1039/C6CP05910D.
- [153] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull. Académie Impériale Sci. St.-Petersbourg*. 8 (1914).
- [154] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review, *Fluid Phase Equilibria*. 219 (2004) 93–98. doi:10.1016/j.fluid.2004.02.003.
- [155] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2084. doi:10.1021/cr980032t.
- [156] P. Hapiot, C. Lagrost, Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2238–2264. doi:10.1021/cr0680686.
- [157] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review, *ChemPhysChem*. 5 (2004) 1106–1120. doi:10.1002/cphc.200301017.
- [158] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, D. Lemordant, Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*. 112 (2008) 13335–13343. doi:10.1021/jp805992b.
- [159] T.L. Greaves, C.J. Drummond, Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications, *Chem. Rev.* 115 (2015) 11379–11448. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00158.
- [160] A.S. Amarasekara, Acidic Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 116 (2016) 6133–6183. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00763.
- [161] G. Moutiers, I. Billard, Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie, *Tech. Ing. Fondam. En Chim. base documentaire : TIB106DUO*. (2005). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base->

- documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/les-liquides-ioniques-des-solvants-pour-l-industrie-af6712/.
- [162] H. Liu, Y. Liu, J. Li, Ionic liquids in surface electrochemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1685–1697. doi:10.1039/B921469K.
- [163] M. Anouti, P. Porion, C. Brigouleix, H. Galiano, D. Lemordant, Transport properties in two pyrrolidinium-based protic ionic liquids as determined by conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements, *Fluid Phase Equilibria*. 299 (2010) 229–237. doi:10.1016/j.fluid.2010.09.035.
- [164] M. Hayyan, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, T.X. Mei, Investigating the electrochemical windows of ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 106–112. doi:10.1016/j.jiec.2012.07.011.
- [165] X. Lu, G. Burrell, F. Separovic, C. Zhao, Electrochemistry of Room Temperature Protic Ionic Liquids: A Critical Assessment for Use as Electrolytes in Electrochemical Applications, *J. Phys. Chem. B*. 116 (2012) 9160–9170. doi:10.1021/jp304735p.
- [166] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 35 (2006) 1475–1517. doi:10.1063/1.2204959.
- [167] J. Kestin, M. Sokolov, W.A. Wakeham, Viscosity of liquid water in the range $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 7 (1978) 941–948. doi:10.1063/1.555581.
- [168] O. Fontaine, J. Ghilane, P. Martin, J.-C. Lacroix, H. Randriamahazaka, Ionic Liquid Viscosity Effects on the Functionalization of Electrode Material through the Electroreduction of Diazonium, *Langmuir*. 26 (2010) 18542–18549. doi:10.1021/la103000u.
- [169] B.K. Price, J.L. Hudson, J.M. Tour, Green Chemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 14867–14870. doi:10.1021/ja053998c.
- [170] P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits, Functionalization of Glassy Carbon with Diazonium Salts in Ionic Liquids, *Langmuir*. 24 (2008) 6327–6333. doi:10.1021/la703714a.
- [171] G. Shul, C.A.C. Ruiz, D. Rochefort, P.A. Brooksby, D. Bélanger, Electrochemical functionalization of glassy carbon electrode by reduction of diazonium cations in protic ionic liquid, *Electrochimica Acta*. 106 (2013) 378–385. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.082.
- [172] J. Ghilane, P. Martin, O. Fontaine, J.-C. Lacroix, H. Randriamahazaka, Modification of carbon electrode in ionic liquid through the reduction of phenyl diazonium salt. Electrochemical evidence in ionic liquid, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1060–1063. doi:10.1016/j.elecom.2008.05.017.
- [173] J. Ghilane, P. Martin, H. Randriamahazaka, J.-C. Lacroix, Electrochemical oxidation of primary amine in ionic liquid media: Formation of organic layer attached to electrode surface, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 246–249. doi:10.1016/j.elecom.2009.12.005.
- [174] J. Carvalho Padilha, J.-M. Noël, J.-F. Bergamini, J. Rault-Berthelot, C. Lagrost, Functionalization of Carbon Materials by Reduction of Diazonium Cations Produced in Situ in a Brønsted Acidic Ionic Liquid, *ChemElectroChem*. 3 (2016) 572–580. doi:10.1002/celc.201500434.
- [175] M.V. Polyakov, Adsorption properties and structure of silica gel, *Zhurnal Fizieskov Khimii*. 2 (1931) 799–805.
- [176] K. Haupt, A.V. Linares, M. Bompert, B.T.S. Bui, Molecularly Imprinted Polymers, in: *Mol. Imprinting*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011: pp. 1–28. doi:10.1007/128_2011_307.
- [177] X. Song, J. Li, S. Xu, R. Ying, J. Ma, C. Liao, D. Liu, J. Yu, L. Chen, Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*. 99 (2012) 75–82. doi:10.1016/j.talanta.2012.04.065.
- [178] V. Suryanarayanan, C.-T. Wu, K.-C. Ho, Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors, *Electroanalysis*. 22 (2010) 1795–1811. doi:10.1002/elan.200900616.
- [179] K. Haupt, Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry, *Analyst*. 126 (2001) 747–756. doi:10.1039/B102799A.
- [180] R.A. Lorenzo, A.M. Carro, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, To Remove or Not to Remove? The Challenge of Extracting the Template to Make the Cavities Available in Molecularly Imprinted Polymers (MIPs), *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 4327–4347. doi:10.3390/ijms12074327.
- [181] P.A.G. Cormack, A.Z. Elorza, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *J. Chromatogr. B*. 804 (2004) 173–182. doi:10.1016/j.jchromb.2004.02.013.

- [182] P.S. Sharma, A. Pietrzyk-Le, F. D'Souza, W. Kutner, Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 3177–3204. doi:10.1007/s00216-011-5696-6.
- [183] C. Debiemme-Chouvy, Template-free one-step electrochemical formation of polypyrrole nanowire array, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 298–301. doi:10.1016/j.elecom.2008.11.030.
- [184] T. Patois, B. Lakard, S. Monney, X. Roizard, P. Fievet, Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters, *Synth. Met.* 161 (2011) 2498–2505. doi:10.1016/j.synthmet.2011.10.003.
- [185] F. Qiao, H. Sun, H. Yan, K.H. Row, Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction, *Chromatographia.* 64 (2006) 625–634. doi:10.1365/s10337-006-0097-2.
- [186] M. Lasáková, P. Jandera, Molecularly imprinted polymers and their application in solid phase extraction, *J. Sep. Sci.* 32 (2009) 799–812. doi:10.1002/jssc.200800506.
- [187] C. He, Y. Long, J. Pan, K. Li, F. Liu, Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples, *J. Biochem. Biophys. Methods.* 70 (2007) 133–150. doi:10.1016/j.jbbm.2006.07.005.
- [188] C. Berho, B. Claude, E. Coisy, A. Togola, S. Bayouhd, P. Morin, L. Amalric, Laboratory calibration of a POCIS-like sampler based on molecularly imprinted polymers for glyphosate and AMPA sampling in water, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 2029–2035. doi:10.1007/s00216-016-0150-4.
- [189] R. Gui, H. Jin, H. Guo, Z. Wang, Recent advances and future prospects in molecularly imprinted polymers-based electrochemical biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 100 (2018) 56–70. doi:10.1016/j.bios.2017.08.058.
- [190] L. Uzun, A.P.F. Turner, Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential, *Biosens. Bioelectron.* 76 (2016) 131–144. doi:10.1016/j.bios.2015.07.013.
- [191] J. Janata, *Mass Sensors*, in: *Princ. Chem. Sens.*, Springer, Boston, MA, 2009: pp. 63–98. doi:10.1007/b136378_4.
- [192] A.V. Vergara, R.B. Pernites, B.D.B. Tiu, A.C.C. de Leon, J.D. Mangadlao, C.A. Binag, R.C. Advincula, Capacitive Detection of Morphine via Cathodically Electropolymerized, Molecularly Imprinted Poly(p-aminostyrene) Films, *Macromol. Chem. Phys.* 217 (2016) 1810–1822. doi:10.1002/macp.201600127.
- [193] D. Udomsap, C. Branger, G. Culioli, P. Dollet, H. Brisset, A versatile electrochemical sensing receptor based on a molecularly imprinted polymer, *Chem. Commun.* 50 (2014) 7488–7491. doi:10.1039/C4CC02658F.
- [194] Y.-C. Chen, J.J. Brazier, M. Yan, P.R. Bargo, S.A. Pahl, Fluorescence-based optical sensor design for molecularly imprinted polymers, *Sens. Actuators B Chem.* 102 (2004) 107–116. doi:10.1016/j.snb.2004.02.044.
- [195] F.L. Dickert, P. Lieberzeit, M. Tortschanoff, Molecular imprints as artificial antibodies — a new generation of chemical sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 65 (2000) 186–189. doi:10.1016/S0925-4005(99)00327-5.
- [196] F.L. Dickert, H. Besenböck, M. Tortschanoff, Molecular Imprinting Through van der Waals Interactions: Fluorescence Detection of PAHs in Water, *Adv. Mater.* 10 (1998) 149–151. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<149::AID-ADMA149>3.0.CO;2-2.
- [197] F.L. Dickert, M. Tortschanoff, W.E. Bulst, G. Fischerauer, Molecularly Imprinted Sensor Layers for the Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4559–4563. doi:10.1021/ac990513s.
- [198] F.L. Dickert, P. Achatz, K. Halikias, Double molecular imprinting — a new sensor concept for improving selectivity in the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, *Fresenius J. Anal. Chem.* 371 (2001) 11–15. doi:10.1007/s002160100955.
- [199] F.L. Dickert, P.A. Lieberzeit, O. Hayden, S. Gazda-Miarecka, K. Halikias, K.J. Mann, C. Palfinger, *Chemical Sensors – from Molecules, Complex Mixtures to Cells – Supramolecular Imprinting Strategies*, *Sensors.* 3 (2003) 381–392. doi:10.3390/s30900381.
- [200] R.J. Krupadam, B. Bhagat, S.R. Wate, G.L. Bodhe, B. Sellergren, Y. Anjaneyulu, Fluorescence Spectrophotometer Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples Based on Solid Phase Extraction Using Molecularly Imprinted Polymer, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2871–2877. doi:10.1021/es802514c.

- [201] K. Hosoya, Y. Iwakoshi, K. Yoshizako, K. Kimata, N. Tanaka, H. Takehira, J. Haginaka, An Unexpected Molecular Imprinting Effect for a Polyaromatic Hydrocarbon, Anthracene, Using Uniform Size Ethylene Dimethacrylate Particles, *J. High Resolut. Chromatogr.* 22 (1999) 256–260. doi:10.1002/(SICI)1521-4168(19990501)22:5<256::AID-JHRC256>3.0.CO;2-B.
- [202] C. Malitesta, E. Mazzotta, R.A. Picca, A. Poma, I. Chianella, S.A. Piletsky, MIP sensors – the electrochemical approach, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 1827–1846. doi:10.1007/s00216-011-5405-5.
- [203] Z.A. Boeva, V.G. Sergeev, Polyaniline: Synthesis, properties, and application, *Polym. Sci. Ser. C* 56 (2014) 144–153. doi:10.1134/S1811238214010032.
- [204] A.K. Roy, N.V. S, C. Dhand, B.D. Malhotra, Molecularly imprinted polyaniline film for ascorbic acid detection, *J. Mol. Recognit.* 24 (2011) 700–706. doi:10.1002/jmr.1104.
- [205] A.M. Shrivastav, S.P. Usha, B.D. Gupta, A localized and propagating SPR, and molecular imprinting based fiber-optic ascorbic acid sensor using an in situ polymerized polyaniline–Ag nanocomposite, *Nanotechnology*. 27 (2016) 345501. doi:10.1088/0957-4484/27/34/345501.
- [206] A.C. Roy, V.S. Nisha, C. Dhand, M.A. Ali, B.D. Malhotra, Molecularly imprinted polyaniline-polyvinyl sulphonic acid composite based sensor for para-nitrophenol detection, *Anal. Chim. Acta.* 777 (2013) 63–71. doi:10.1016/j.aca.2013.03.014.
- [207] C. Malitesta, I. Losito, P.G. Zamboni, Molecularly Imprinted Electrosynthesized Polymers: New Materials for Biomimetic Sensors, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1366–1370. doi:10.1021/ac980674g.
- [208] Z. Cheng, E. Wang, X. Yang, Capacitive detection of glucose using molecularly imprinted polymers, *Biosens. Bioelectron.* 16 (2001) 179–185. doi:10.1016/S0956-5663(01)00137-3.
- [209] L. Yang, W. Wei, J. Xia, H. Tao, P. Yang, Capacitive Biosensor for Glutathione Detection Based on Electropolymerized Molecularly Imprinted Polymer and Kinetic Investigation of the Recognition Process, *Electroanalysis*. 17 (2005) 969–977. doi:10.1002/elan.200403195.
- [210] X. Liu, C. Li, C. Wang, T. Li, S. Hu, The preparation of molecularly imprinted poly(o-phenylenediamine) membranes for the specific O,O-dimethyl- α -hydroxyphenyl phosphonate sensor and its characterization by AC impedance and cyclic voltammetry, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 2222–2227. doi:10.1002/app.23514.
- [211] T.L. Panasyuk, V.M. Mirsky, S.A. Piletsky, O.S. Wolfbeis, Electropolymerized Molecularly Imprinted Polymers as Receptor Layers in Capacitive Chemical Sensors, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4609–4613. doi:10.1021/ac9903196.
- [212] N. Luo, D.W. Hatchett, K.R. Rogers, Recognition of Pyrene Using Molecularly Imprinted Electrochemically Deposited Poly(2-mercaptobenzimidazole) or Poly(resorcinol) on Gold Electrodes, *Electroanalysis*. 19 (2007) 2117–2124. doi:10.1002/elan.200703930.
- [213] W.-M. Yeh, K.-C. Ho, Amperometric morphine sensing using a molecularly imprinted polymer-modified electrode, *Anal. Chim. Acta.* 542 (2005) 76–82. doi:10.1016/j.aca.2005.01.071.
- [214] L. Yang, J. Yang, B. Xu, F. Zhao, B. Zeng, Facile preparation of molecularly imprinted polypyrrole-graphene-multiwalled carbon nanotubes composite film modified electrode for rutin sensing, *Talanta*. 161 (2016) 413–418. doi:10.1016/j.talanta.2016.08.080.
- [215] R. Jain, N. Jadon, A. Pawaiya, Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review, *TrAC Trends Anal. Chem.* 97 (2017) 363–373. doi:10.1016/j.trac.2017.10.009.
- [216] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283–293. doi:10.1039/A807124A.
- [217] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.-Y. Lee, Electrochemistry of conducting polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 129 (1981) 115–132. doi:10.1016/S0022-0728(81)80008-3.
- [218] C. Alemán, J. Casanovas, J. Torras, O. Bertrán, E. Armelin, R. Oliver, F. Estrany, Cross-linking in polypyrrole and poly(N-methylpyrrole): Comparative experimental and theoretical studies, *Polymer*. 49 (2008) 1066–1075. doi:10.1016/j.polymer.2007.12.039.
- [219] S.P. Ozkorucuklu, Y. Sahin, G. Alsancak, Voltammetric Behaviour of Sulfamethoxazole on Electropolymerized-Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole, *Sensors*. 8 (2008) 8463–8478. doi:10.3390/s8128463.
- [220] M.R. Eslami, N. Alizadeh, A dual usage smart sorbent/recognition element based on nanostructured conducting molecularly imprinted polypyrrole for simultaneous potential-induced

- nanoextraction/determination of ibuprofen in biomedical samples by quartz crystal microbalance sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 220 (2015) 880–887. doi:10.1016/j.snb.2015.06.017.
- [221] A. Turco, S. Corvaglia, E. Mazzotta, Electrochemical sensor for sulfadimethoxine based on molecularly imprinted polypyrrole: Study of imprinting parameters, *Biosens. Bioelectron.* 63 (2015) 240–247. doi:10.1016/j.bios.2014.07.045.
- [222] C. Xie, S. Gao, Q. Guo, K. Xu, Electrochemical sensor for 2,4-dichlorophenoxy acetic acid using molecularly imprinted polypyrrole membrane as recognition element, *Microchim. Acta.* 169 (2010) 145–152. doi:10.1007/s00604-010-0303-7.
- [223] L. Özcan, Y. Şahin, Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 127 (2007) 362–369. doi:10.1016/j.snb.2007.04.034.
- [224] A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Molecularly imprinted polypyrrole-based synthetic receptor for direct detection of bovine leukemia virus glycoproteins, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2004) 1076–1082. doi:10.1016/j.bios.2004.05.014.
- [225] N. Maouche, M. Guergouri, S. Gam-Derouich, M. Jouini, B. Nessark, M.M. Chehimi, Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine, *J. Electroanal. Chem.* 685 (2012) 21–27. doi:10.1016/j.jelechem.2012.08.020.
- [226] B.S. Ebarvia, S. Cabanilla, F. Sevilla, Biomimetic properties and surface studies of a piezoelectric caffeine sensor based on electrosynthesized polypyrrole, *Talanta.* 66 (2005) 145–152. doi:10.1016/j.talanta.2004.10.009.
- [227] D.R. Albano, F. Sevilla, Piezoelectric quartz crystal sensor for surfactant based on molecularly imprinted polypyrrole, *Sens. Actuators B Chem.* 121 (2007) 129–134. doi:10.1016/j.snb.2006.09.006.
- [228] R. Suedee, W. Intakong, P.A. Lieberzeit, P. Wanichapichart, P. Chooto, F.L. Dickert, Trichloroacetic acid-imprinted polypyrrole film and its property in piezoelectric quartz crystal microbalance and electrochemical sensors to application for determination of haloacetic acids disinfection by-product in drinking water, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 3861–3871. doi:10.1002/app.26934.
- [229] L.D. Spurlock, A. Jaramillo, A. Praserttham, J. Lewis, A. Brajter-Toth, Selectivity and sensitivity of ultrathin purine-templated overoxidized polypyrrole film electrodes, *Anal. Chim. Acta.* 336 (1996) 37–46. doi:10.1016/S0003-2670(96)00361-3.
- [230] V. Syritski, J. Reut, A. Menaker, R.E. Gyurcsányi, A. Öpik, Electrosynthesized molecularly imprinted polypyrrole films for enantioselective recognition of L-aspartic acid, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 2729–2736. doi:10.1016/j.electacta.2007.10.032.
- [231] X. Kan, Z. Xing, A. Zhu, Z. Zhao, G. Xu, C. Li, H. Zhou, Molecularly imprinted polymers based electrochemical sensor for bovine hemoglobin recognition, *Sens. Actuators B Chem.* 168 (2012) 395–401. doi:10.1016/j.snb.2012.04.043.
- [232] V.K. Gupta, M.L. Yola, N. Özaltın, N. Atar, Z. Üstündağ, L. Uzun, Molecularly imprinted polypyrrole modified glassy carbon electrode for the determination of tobramycin, *Electrochimica Acta.* 112 (2013) 37–43. doi:10.1016/j.electacta.2013.08.132.
- [233] V. Ratautaite, S.N. Topkaya, L. Mikoliunaite, M. Ozsoz, Y. Oztekin, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Molecularly Imprinted Polypyrrole for DNA Determination, *Electroanalysis.* 25 (2013) 1169–1177. doi:10.1002/elan.201300063.
- [234] S. Takeda, H. Yagi, S. Mizuguchi, H. Funahashi, H. Shiigi, T. Nagaoka, A highly sensitive amperometric adenosine triphosphate sensor based on molecularly imprinted overoxidized polypyrrole, *J. Flow Inject. Anal.* 25 (2008) 77–79.
- [235] H.-H. Li, H.-H. Wang, W.-T. Li, X.-X. Fang, X.-C. Guo, W.-H. Zhou, X. Cao, D.-X. Kou, Z.-J. Zhou, S.-X. Wu, A novel electrochemical sensor for epinephrine based on three dimensional molecularly imprinted polymer arrays, *Sens. Actuators B Chem.* 222 (2016) 1127–1133. doi:10.1016/j.snb.2015.08.018.
- [236] B. Schweiger, J. Kim, Y.J. Kim, M. Ulbricht, Electropolymerized Molecularly Imprinted Polypyrrole Film for Sensing of Clofibrilic Acid, *Sensors.* 15 (2015) 4870–4889. doi:10.3390/s150304870.
- [237] H. Hrichi, M.R. Louhaichi, L. Monser, N. Adhoum, Glucoside voltammetric sensor based on electropolymerized molecularly imprinted polypyrrole film onto glassy carbon electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 204 (2014) 42–49. doi:10.1016/j.snb.2014.07.056.

- [238] D. Tonelli, B. Ballarin, L. Guadagnini, A. Mignani, E. Scavetta, A novel potentiometric sensor for L-ascorbic acid based on molecularly imprinted polypyrrole, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 7149–7154. doi:10.1016/j.electacta.2011.05.076.
- [239] B.L. Li, J.H. Luo, H.Q. Luo, N.B. Li, A novel strategy for selective determination of d-penicillamine based on molecularly imprinted polypyrrole electrode via the electrochemical oxidation with ferrocyanide, *Sens. Actuators B Chem.* 186 (2013) 96–102. doi:10.1016/j.snb.2013.05.091.
- [240] A.-E. Radi, A.-E. El-Naggar, H.M. Nassef, Determination of coccidiostat clopidol on an electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole polymer modified screen printed carbon electrode, *Anal. Methods*. 6 (2014) 7967–7972. doi:10.1039/C4AY01320D.
- [241] L. Authier, B. Schöllhorn, B. Limoges, Detection of Cationic Phenolic Derivatives at a Surfactant-Doped Screen-Printed Electrode for the Sensitive Indirect Determination of Alkaline Phosphatase, *Electroanalysis*. 10 (1998) 1255–1259. doi:10.1002/(SICI)1521-4109(199812)10:18<1255::AID-ELAN1255>3.0.CO;2-0.
- [242] G. Inzelt, Kinetics of Electrochemical Reactions, in: *Electroanal. Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010: pp. 33–53. doi:10.1007/978-3-642-02915-8_3.
- [243] J. Nicolle, M. Ghali, F. Warmont, M. Vayer, P. Landois, S. Contreras, J.-M. Decams, C. Vautrin-UI, Development of new generation graphene based sensors dedicated to the detection of pollutant in water, (2017).
- [244] Lucien Bourrier, Louis-Gabriel Huth, Résines polyvinyliques : PVAC, PVAL, PVA, PVFM, PVB, (1978).
- [245] V. Antzoulatos, *Formulation*, 2017.
- [246] M. Anouti, J. Jacquemin, P. Porion, Transport Properties Investigation of Aqueous Protic Ionic Liquid Solutions through Conductivity, Viscosity, and NMR Self-Diffusion Measurements, *J. Phys. Chem. B*. 116 (2012) 4228–4238. doi:10.1021/jp3010844.
- [247] S. Creager, 3 - Solvents and Supporting Electrolytes, in: C.G. Zoski (Ed.), *Handb. Electrochem.*, Elsevier, Amsterdam, 2007: pp. 57–72. doi:10.1016/B978-044451958-0.50004-5.
- [248] S.S.C. Yu, E.S.Q. Tan, R.T. Jane, A.J. Downard, An Electrochemical and XPS Study of Reduction of Nitrophenyl Films Covalently Grafted to Planar Carbon Surfaces, *Langmuir*. 23 (2007) 11074–11082. doi:10.1021/la701655w.
- [249] S. Baranton, D. Bélanger, Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 24401–24410. doi:10.1021/jp054513+.
- [250] A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. Le Derf, M. Sallé, S. Palacin, Electro-reduction of diazonium salts on gold: Why do we observe multi-peaks?, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 7117–7122. doi:10.1016/j.electacta.2008.05.001.
- [251] L. Meites, P. Zuman, J.H. Stocker, Handbook Series in Organic Electrochemistry, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 462C–463C. doi:10.1149/1.2128856.
- [252] D.M. Shewchuk, M.T. McDermott, Comparison of Diazonium Salt Derived and Thiol Derived Nitrobenzene Layers on Gold, *Langmuir*. 25 (2009) 4556–4563. doi:10.1021/la8040083.
- [253] D. Hetemi, H. Hazimeh, P. Decorse, A. Galtayries, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, One-Step Formation of Bifunctional Aryl/Alkyl Grafted Films on Conducting Surfaces by the Reduction of Diazonium Salts in the Presence of Alkyl Iodides, *Langmuir*. 31 (2015) 5406–5415. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00754.
- [254] S. Tokonami, H. Shiigi, T. Nagaoka, Chapter 4 - Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Films for Sensor Applications from Enantioselective Recognition to Trace Analysis, in: S. Li, Y. Ge, S.A. Piletsky, J. Lunec (Eds.), *Mol. Imprinted Sens.*, Elsevier, Amsterdam, 2012: pp. 73–89. doi:10.1016/B978-0-444-56331-6.00004-9.
- [255] A. Jouyban, J.L. Manzoori, J. Soleymani, V. Panahi-Azar, M.A.A. Fakhree, S. Ahmadian, A. Shayanfar, W.E. Acree, Solubility of Anthracene in C1–C3 Alcohols from (298.2 to 333.2) K and Their Mixtures with 2-Propanone at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*. 55 (2010) 5319–5322. doi:10.1021/je1001945.
- [256] O. Tovidé, N. Jahed, C.E. Sunday, K. Pokpas, R.F. Ajayi, H.R. Makelane, K.M. Molapo, S.V. John, P.G. Baker, E.I. Iwuoha, Electro-oxidation of anthracene on polyanilino-graphene composite electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 205 (2014) 184–192. doi:10.1016/j.snb.2014.07.116.
- [257] S.N. Mailu, T.T. Waryo, P.M. Ndangili, F.R. Ngece, A.A. Baleg, P.G. Baker, E.I. Iwuoha, Determination of Anthracene on Ag-Au Alloy Nanoparticles/Overoxidized-Polypyrrole Composite Modified Glassy Carbon Electrodes, *Sensors*. 10 (2010) 9449–9465. doi:10.3390/s101009449.

- [258] M.E. Peover, B.S. White, The electro-oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in acetonitrile studied by cyclic voltammetry, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 13 (1967) 93–99. doi:10.1016/0022-0728(67)80097-4.
- [259] A. Fakhry, Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support : applications aux (bio)capteurs, Paris 6, 2014. <http://www.theses.fr/2014PA066296> (accessed May 14, 2018).
- [260] J. Dejeu, A.E. Taouil, P. Rougeot, S. Lakard, F. Lallemand, B. Lakard, Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique, *Synth. Met.* 160 (2010) 2540–2545. doi:10.1016/j.synthmet.2010.10.002.
- [261] A. Fakhry, F. Pillier, C. Debiemme-Chouvy, Templateless electrogeneration of polypyrrole nanostructures: impact of the anionic composition and pH of the monomer solution, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 9859–9865. doi:10.1039/C4TA01360C.
- [262] S.-H. Ou, L.-S. Pan, J.-J. Jow, H.-R. Chen, T.-R. Ling, Molecularly imprinted electrochemical sensor, formed on Ag screen-printed electrodes, for the enantioselective recognition of d and l phenylalanine, *Biosens. Bioelectron.* 105 (2018) 143–150. doi:10.1016/j.bios.2018.01.010.
- [263] A. Fakhry, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, Mechanism of formation of templateless electrogenerated polypyrrole nanostructures, *Electrochimica Acta.* 179 (2015) 297–303. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.025.
- [264] C. Du, Y. Hu, Y. Li, L. Fan, X. Li, Electrochemical detection of benzo(a)pyrene in acetonitrile–water binary medium, *Talanta.* 138 (2015) 46–51. doi:10.1016/j.talanta.2015.02.005.
- [265] B. Le Neindre, Viscosité - Définitions et dispositifs de mesure, *Tech. Ing.* (2004).
- [266] A. Kleitz, D. Boulaud, Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols, *Tech. Ing.* (1995).
- [267] J. Charpin, B. Rasneur, Mesure des surfaces spécifiques, *Tech. Ing.* (10/101982).
- [268] H. Paqueton, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, *Tech. Ing.* (2006).
- [269] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, J.-L. Stehlé, Ellipsométrie - Théorie, *Tech. Ing.* (2003).
- [270] J.-C. Rivoal, C. Frétiigny, Microscopie à force atomique (AFM), *Tech. Ing.* (2005).
- [271] T. Pauporté, D. Lincot, Microbalance à cristal de quartz, *Tech. Ing.* (2006).

Annexes expérimentales

1. Formulation des encres : indications sur l'encre commerciale et réalisation des mélanges

1.1. Données sur l'Electrodag (données Henkel)

Nous présentons ici les données fournies par Henkel concernant l'encre commerciale



LOCTITE EDAG PF 407A E&C

October 2014

PRODUCT DESCRIPTION

LOCTITE EDAG PF 407A E&C provides the following product characteristics:

Technology	Thermoplastic
Appearance	Black
Filler Type	Carbon
Product Benefits	<ul style="list-style-type: none"> • Conductive • Screen printable • Good screen residence time • Flexible low temperature drying cycles • Good adhesion
Cure	Heat cure
Application	Conductive Ink
Operating Temperature - Continuous	105°C
Typical Assembly Applications	Printed resistors, membrane touch switches, keyboards, Heating elements, Flexible circuits and Protection against electrostatic discharge (ESD)
Key Substrates	Polyester film, Polyimide film, Polycarbonate, Paper and Cardboard

LOCTITE EDAG PF 407A E&C polymer thick film is designed for production of low voltage circuitry on polyester film and solvent sensitive substrates such as polycarbonate.

TYPICAL PROPERTIES OF UNCURED MATERIAL

Solids Content, %	36
Viscosity, Brookfield - RVT, mPa·s (cP): Speed 20 rpm, @ 20°C	35,000
Density, kg/m ³	1,120
Theoretical coverage, m ² /kg: @ 10µm	23
Shelf Life @ 5 to 30°C, year: From date of qualification in original seal	1
Flash Point, DIN 53213, °C	47

TYPICAL SCREEN PRINTING PROCESS

Recommended Thickness	
Applied dry coating thickness, µm	6 to 10
Emulsion Thickness	
Emulsion Thickness, µm	20 to 40
Recommended Squeegee	
Polyurethane, durometer	70 to 75
Recommended Screen Type	
Monofilament polyester screen, threads/cm	61 to 90
Stainless steel screen, threads/cm	77 to 110
Printing Equipment Type	
Manual	
Semi-automatic	
High speed reel-to-reel	

TYPICAL CURING PERFORMANCE

Recommended Drying Cycle

30 minutes @ 90°C or
15 minutes @ 120°C

LOCTITE EDAG PF 407A E&C can be dried immediately after printing.

The above cure profile is a guideline recommendation. Cure conditions (time and temperature) may vary based on customers' experience and their application requirements, as well as customer curing equipment, oven loading and actual oven temperatures.

TYPICAL PROPERTIES OF CURED MATERIAL

Dry Coating on Polyester film, dried 15 minutes @ 120°C.

Physical Properties

Adhesion, grade 5B

Electrical Properties

Sheet Resistivity @ 25µm, ohms/sq ≤20

GENERAL INFORMATION

For safe handling information on this product, consult the Material Safety Data Sheet, (MSDS).

DIRECTIONS FOR USE

1. LOCTITE EDAG PF 407A E&C should be thoroughly stirred prior to use. Avoid rapid stirring as this causes air entrapment..
2. Bring product to room temperature prior to use..
3. LOCTITE EDAG PF 407A E&C is supplied ready for use. Should thinning become necessary, dilute 1 to 3% by weight with Arcosolv PM-Acetate..
4. Keep product container tightly closed when not in use.
5. If a gel structure forms after extended storage, the product may be warmed slightly in a water bath (not exceeding 50°C) and stirred. Very often, stirring is enough to obtain a proper viscosity again.

Clean-up

To clean screen and equipment, use MEK, MIBK, Acetone or similar solvents

Storage

Store product in the unopened container in a dry location. Storage information may be indicated on the product container labeling.

Optimal Storage : 5 to 30 °C

Material removed from containers may be contaminated during use. Do not return product to the original container. Henkel Corporation cannot assume responsibility for product which has been contaminated or stored under conditions other than those previously indicated. If additional information is required, please contact your local Technical Service Center or Customer Service Representative.



Not for product specifications

The technical data contained herein are intended as reference only. Please contact your local quality department for assistance and recommendations on specifications for this product.

Conversions

$(^{\circ}\text{C} \times 1.8) + 32 = ^{\circ}\text{F}$
 $\text{kV/mm} \times 25.4 = \text{V/mil}$
 $\text{mm} / 25.4 = \text{inches}$
 $\text{N} \times 0.225 = \text{lb}$
 $\text{N/mm} \times 5.71 = \text{lb/in}$
 $\text{N/mm}^2 \times 145 = \text{psi}$
 $\text{MPa} = \text{N/mm}^2$
 $\text{MPa} \times 145 = \text{psi}$
 $\text{N}\cdot\text{m} \times 8.851 = \text{lb}\cdot\text{in}$
 $\text{N}\cdot\text{m} \times 0.738 = \text{lb}\cdot\text{ft}$
 $\text{N}\cdot\text{mm} \times 0.142 = \text{oz}\cdot\text{in}$
 $\text{mPa}\cdot\text{s} = \text{cP}$

Disclaimer**Note:**

The information provided in this Technical Data Sheet (TDS) including the recommendations for use and application of the product are based on our knowledge and experience of the product as at the date of this TDS. The product can have a variety of different applications as well as differing application and working conditions in your environment that are beyond our control. Henkel is, therefore, not liable for the suitability of our product for the production processes and conditions in respect of which you use them, as well as the intended applications and results. We strongly recommend that you carry out your own prior trials to confirm such suitability of our product.

Any liability in respect of the information in the Technical Data Sheet or any other written or oral recommendation(s) regarding the concerned product is excluded, except if otherwise explicitly agreed and except in relation to death or personal injury caused by our negligence and any liability under any applicable mandatory product liability law.

In case products are delivered by Henkel Belgium NV, Henkel Electronic Materials NV, Henkel Nederland BV, Henkel Technologies France SAS and Henkel France SA please additionally note the following:

In case Henkel would be nevertheless held liable, on whatever legal ground, Henkel's liability will in no event exceed the amount of the concerned delivery.

In case products are delivered by Henkel Colombiana, S.A.S. the following disclaimer is applicable:

The information provided in this Technical Data Sheet (TDS) including the recommendations for use and application of the product are based on our knowledge and experience of the product as at the date of this TDS. Henkel is, therefore, not liable for the suitability of our product for the production processes and conditions in respect of which you use them, as well as the intended applications and results. We strongly recommend that you carry out your own prior trials to confirm such suitability of our product.

Any liability in respect of the information in the Technical Data Sheet or any other written or oral recommendation(s) regarding the concerned product is excluded, except if otherwise explicitly agreed and except in relation to death or personal injury caused by our negligence and any liability under any applicable mandatory product liability law.

In case products are delivered by Henkel Corporation, Resin Technology Group, Inc., or Henkel Canada Corporation, the following disclaimer is applicable:

The data contained herein are furnished for information only and are believed to be reliable. We cannot assume responsibility for the results obtained by others over whose methods we have no control. It is the user's responsibility to determine suitability for the user's purpose of any production methods mentioned herein and to adopt such precautions as may be advisable for the protection of property and of persons against any hazards that may be involved in the handling and use thereof. In light of the foregoing, **Henkel Corporation specifically disclaims all warranties expressed or implied, including**

warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, arising from sale or use of Henkel Corporation's products. Henkel Corporation specifically disclaims any liability for consequential or incidental damages of any kind, including lost profits. The discussion herein of various processes or compositions is not to be interpreted as representation that they are free from domination of patents owned by others or as a license under any Henkel Corporation patents that may cover such processes or compositions. We recommend that each prospective user test his proposed application before repetitive use, using this data as a guide. This product may be covered by one or more United States or foreign patents or patent applications.

Trademark usage

Except as otherwise noted, all trademarks in this document are trademarks of Henkel Corporation in the U.S. and elsewhere. ® denotes a trademark registered in the U.S. Patent and Trademark Office.

Reference 0.2

Americas
+1.888.943.6535

Europe
+32.1457.5611

Asia
+86.21.3898.4800

For the most direct access to local sales and technical support visit: www.henkel.com/electronics

1.2. Réalisation des mélanges

La préparation des encres est réalisée d'après le protocole suivant :

1. Le liant (PVAC) est dissous dans le solvant (PGMEA), sous agitation mécanique avec un mélangeur HT-50DX présenté sur la Figure 98, pendant 1h à 500 rpm dans un bécher en téflon. La Figure 98 présente le mélangeur mécanique utilisé ainsi que la pale d'agitation.



Figure 98 : Images du mélangeur mécanique (à gauche) et de la pale utilisée (à droite)

2. Le graphite et le noir de carbone sont mélangés au mortier pendant 5 min afin d'homogénéiser le « mélange sec ».
3. Le mélange sec est introduit petit à petit dans le mélange polymère/solvant sous agitation mécanique qui est poursuivie pendant 20 min à 700 rpm.
4. La dernière étape consiste à broyer l'encre, pendant 1h dans un broyeur à billes.

1.3. Fiches de sécurité des solvants utilisés pour la formulation

RUBRIQUE 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise
1.1 Identificateur de produit

 Nom du produit **Ethyl acetate**

Code du produit 31344

No CAS:

141-78-6

Numéro CE:

205-500-4

Numéro index:

607-022-00-5

1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées.

Utilisation identifiée: SU24 Recherche et développement scientifiques

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

Producteur/fournisseur :

Thermo Fisher (Kandel) GmbH

Zepelinstr. 7b

76185 Karlsruhe / Germany

Tel: +49 (0) 721 84007 280

Fax: +49 (0) 721 84007 300

Email: tech@alfa.com

www.alfa.com

Service chargé des renseignements : Département sécurité du produit.

1.4 Numéro d'appel d'urgence:

Carechem 24: +44 (0) 1235 239 670 (Multi-langue, numéro d'urgence 24 heures)

Giftnotruf Universität Mainz / Poison Information Centre Mainz

www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon:+49(0)6131/19240

RUBRIQUE 2: Identification des dangers
2.1 Classification de la substance ou du mélange
 Classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008

GHS02 flamme

Flam. Liq. 2 H225 Liquide et vapeurs très inflammables.

GHS07

Eye Irrit. 2 H319 Provoque une sévère irritation des yeux.

STOT SE 3 H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges.

Autres dangers qui ne nécessitent pas une classification Aucune information connue.

2.2 Éléments d'étiquetage

Etiquetage selon le règlement (CE) n° 1272/2008 La substance est classifiée et étiquetée selon le règlement CLP.

Pictogrammes de danger

GHS02 GHS07

Mention d'avertissement Danger

Mentions de danger

H225 Liquide et vapeurs très inflammables.

H319 Provoque une sévère irritation des yeux.

H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges.

Conseils de prudence

P210

Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer.

P261

Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.

P303+P361+P353

EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux): Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/Se doucher.

P305+P351+P338

EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

P405

Garder sous clef.

P501

Éliminer le contenu/réceptif conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.

Indications complémentaires:

EUH066 L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

2.3 Autres dangers
Résultats des évaluations PBT et vPvB

PBT: Non applicable.

vPvB: Non applicable.

RUBRIQUE 3: Composition/informations sur les composants
3.1 Substances

No. CAS Désignation

141-78-6 Acétate d'éthyle

La concentration: ≤ 100%

Code(s) d'identification

Numéro CE: 205-500-4

Numéro index: 607-022-00-5

RUBRIQUE 4: Premiers secours
4.1 Description des premiers secours
après inhalation :

Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si nécessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin.

Demander immédiatement conseil à un médecin

après contact avec la peau :

Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer.

Demander immédiatement conseil à un médecin

après contact avec les yeux : Lavage avec de l'eau en écartant les paupières plusieurs minutes et consulter un médecin.

après ingestion : Recourir à un traitement médical

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés

Provoque une sévère irritation des yeux.

(suite page 2)

FR

Nom du produit <i>Ethyl acetate</i>	
L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau. Peut provoquer somnolence ou vertiges.	
4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires Pas d'autres informations importantes disponibles. (suite de la page 1)	
RUBRIQUE 5: Mesures de lutte contre l'incendie	
5.1 Moyens d'extinction Moyens d'extinction appropriés: CO2, poudre d'extinction ou eau pulvérisée. Combattre les foyers importants par de l'eau pulvérisée ou de la mousse résistant à l'alcool.	
5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange Si ce produit est impliqué dans un incendie, ce qui suit peuvent être dégagées: Monoxyde de carbone et dioxyde de carbone	
5.3 Conseils aux pompiers Équipement spécial de sécurité : Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant Porter un vêtement de protection totale	
RUBRIQUE 6: Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle	
6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence Porter un équipement de sécurité. Éloigner les personnes non protégées. Veiller à une aération suffisante. Tenir éloignées les sources d'incendie	
6.2 Précautions pour la protection de l'environnement: Ne pas rejeter à l'égout, ni dans le milieu naturel.	
6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage: Recueillir les liquides à l'aide d'un produit absorbant (sable, kieselguhr, neutralisant d'acide, liant universel, sciure). Assurer une aération suffisante.	
Prévention des risques secondaires: Tenir éloignées les sources d'incendie	
6.4 Référence à d'autres rubriques Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7 Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8 Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13	
RUBRIQUE 7: Manipulation et stockage	
7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger Tenir les emballages hermétiquement fermés Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail.	
Préventions des incendies et des explosions: Prendre des mesures contre une charge électrostatique. Des vapeurs peuvent former avec l'air un mélange explosif Tenir à l'abri de sources d'inflammation - ne pas fumer.	
7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités Stockage : Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage : Stocker à un endroit frais. Indications concernant le stockage commun : Ne pas conserver avec les agents d'oxydation Autres indications sur les conditions de stockage : Tenir les emballages hermétiquement fermés Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés	
7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s) Pas d'autres informations importantes disponibles.	
RUBRIQUE 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle	
Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques : Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 30 mètres par minute.	
8.1 Paramètres de contrôle	
Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail :	
141-78-6 Acétate d'éthyle (100,0%)	
VME Valeur à long terme: 1400 mg/m ³ , 400 ppm	
Indications complémentaires : Aucune donnée	
8.2 Contrôles de l'exposition Équipement de protection individuel : Mesures générales de protection et d'hygiène : Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques. Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux. Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés. Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail. Éviter tout contact avec les yeux Éviter tout contact avec les yeux et avec la peau Maintenir un environnement ergonomique de travail approprié. Protection respiratoire : Protection respiratoire en cas de fortes concentrations Filtre recommandé pour une utilisation momentanée : Utilisez un respiratoire à combinaison polyvalente (US) ou type ABEK (EN 14387) comme remplacement. Une évaluation des risques est fortement recommandée pour déterminer si les respiratoires épurateur d'air sont appropriés. Utilisez uniquement du matériel examiné et autorisé selon des normes gouvernementales adaptées comme NIOSH (USA) ou CEN (EU). Protection des mains : Contrôler l'état en bonne forme des gants de protection avant chaque usage. Le choix de gants appropriés ne dépend pas seulement du matériau, mais également d'autres critères de qualité qui peuvent varier d'un fabricant à l'autre. Matériau des gants Butylcaoutchouc Temps de pénétration du matériau des gants (en minutes) 113	
Épaisseur du gant 0.3 mm Protection des yeux : Protection du visage Lunettes de sécurité avec protections latérales / NIOSH (US) ou EN 166 (EU) Protection du corps : Vêtements de travail protecteurs.	
RUBRIQUE 9: Propriétés physiques et chimiques	
9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles Indications générales. Aspect: Forme : liquide Odeur : sucrée Seuil olfactif: Non déterminé.	

(suite page 3)
FR

Nom du produit Ethyl acetate	
(suite de la page 2)	
valeur du pH:	Non déterminé.
Modification d'état	
Point de fusion :	-84 °C
Point d'ébullition :	77 °C
Température et début de la sublimation :	non déterminé
Point d'éclair :	-3 °C
Inflammabilité (solide, gazeux) :	Non déterminé.
Température d'inflammation :	460 °C
Température de décomposition :	Non déterminé
Auto-inflammabilité :	Non déterminé.
Danger d'explosion :	Le produit n'est pas explosif; toutefois, des mélanges explosifs vapeur-air peuvent se former.
Limites d'explosivité :	
inférieure :	2,1 Vol %
supérieure :	11,5 Vol %
Pression de vapeur à 20 °C:	100 hPa
Densité à 20 °C:	0,902 g/cm ³
Densité relative:	Non déterminé.
Densité de vapeur:	Non déterminé.
Vitesse d'évaporation:	Non déterminé.
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 20 °C:	79 g/l
Coefficient de partage (n-octanol/eau) :	Non déterminé.
Viscosité :	
dynamique à 20 °C:	0,44 mPas
cinématique :	Non déterminé.
9.2 Autres informations	Pas d'autres informations importantes disponibles.
RUBRIQUE 10: Stabilité et réactivité	
10.1 Réactivité Aucune information connue.	
10.2 Stabilité chimique Stable dans les conditions recommandées de stockage.	
Décomposition thermique / conditions à éviter : Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.	
10.3 Possibilité de réactions dangereuses Réactions aux agents d'oxydation puissants	
10.4 Conditions à éviter Pas d'autres informations importantes disponibles.	
10.5 Matières incompatibles: Agents d'oxydation	
10.6 Produits de décomposition dangereux: Monoxyde de carbone et dioxyde de carbone	
RUBRIQUE 11: Informations toxicologiques	
11.1 Informations sur les effets toxicologiques	
Toxicité aiguë : Le Registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS) contient des données sur la toxicité aiguë de cette substance.	
Valeurs LD/LC50 déterminantes pour la classification : Aucune donnée	
Irritation de la peau ou de la corrosion: L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.	
Irritation des yeux ou de la corrosion:	
Provoque une sévère irritation des yeux.	
Provoque une sévère irritation des yeux.	
Sensibilisation : Compte tenu des données disponibles, les critères de classification ne sont pas remplis.	
Mutagenicité sur les cellules germinales	
Le Registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS) contient des données de mutation de cette substance.	
Carcinogenicity:	
Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérigènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.	
Toxicité pour la reproduction: Aucun effet connu.	
Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition répétée: Aucun effet connu.	
Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition unique:	
Peut irriter les voies respiratoires.	
Peut provoquer somnolence ou vertiges.	
Risque d'aspiration: Aucun effet connu.	
Toxicité subaiguë à chronique:	
Le Registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS) contient de multiples données sur la toxicité de doses pour cette substance.	
Indications toxicologiques complémentaires :	
D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue.	
RUBRIQUE 12: Informations écologiques	
12.1 Toxicité	
Toxicité aquatique : Pas d'autres informations importantes disponibles.	
12.2 Persistance et dégradabilité Pas d'autres informations importantes disponibles.	
12.3 Potentiel de bioaccumulation Pas d'autres informations importantes disponibles.	
12.4 Mobilité dans le sol Pas d'autres informations importantes disponibles.	
Autres indications écologiques :	
Indications générales :	
Catégorie de pollution des eaux 1 (classification selon liste) : peu polluant	
Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations.	
Une pénétration dans l'environnement est à éviter.	
12.5 Résultats des évaluations PBT et VPVB	
PBT: Non applicable.	
vPvB: Non applicable.	
12.6 Autres effets néfastes Pas d'autres informations importantes disponibles.	
RUBRIQUE 13: Considérations relatives à l'élimination	
13.1 Méthodes de traitement des déchets	
Recommandation :	
Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux.	
Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales.	
Consulter les réglementations d'Etat, locales ou nationales pour une élimination appropriée.	
Emballages non nettoyés :	
Recommandation : Evacuation conformément aux prescriptions légales.	
RUBRIQUE 14: Informations relatives au transport	
Numéro ONU	
ADR, IMDG, IATA	UN1173
(suite page 4)	
FR	

Nom du produit <i>Ethyl acetate</i>	
(suite de la page 3)	
14.2 Désignation officielle de transport de l'ONU ADR IMDG, IATA	1173 ACÉTATE D'ÉTHYLE ETHYL ACETATE
14.3 Classe(s) de danger pour le transport ADR	
Classe Étiquette IMDG, IATA	3 (F1) Liquides inflammables. 3
Class Label	3 Liquides inflammables. 3
Groupe d'emballage ADR, IMDG, IATA	II
14.5 Dangers pour l'environnement:	Non applicable.
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur Indice Kemler : No. EMS : Stowage Category	Attention: Liquides inflammables. 33 F-E, S-D B
14.7 Transport en vrac conformément à l'annexe II de la convention Marpol et au recueil IBC	Non applicable.
Indications complémentaires de transport :	
ADR Quantités exceptées (EQ): Quantités limitées (LQ) Quantités exceptées (EQ)	E2 1L Code: E2 Quantité maximale nette par emballage intérieur: 30 ml Quantité maximale nette par emballage extérieur: 500 ml
Catégorie de transport Code de restriction en tunnels	2 D/E
IMDG Limited quantities (LQ) Excepted quantities (EQ)	1L Code: E2 Maximum net quantity per inner packaging: 30 ml Maximum net quantity per outer packaging: 500 ml
"Règlement type" de l'ONU:	UN 1173 ACÉTATE D'ÉTHYLE, 3, II

RUBRIQUE 15: Informations relatives à la réglementation**15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement**

Directive 2012/18/UE

Substances dangereuses désignées - ANNEXE I la substance n'est pas comprise

Catégorie SEVESO P5c LIQUIDES INFLAMMABLES

Quantité seuil (tonnes) pour l'application des exigences relatives au seuil bas 5.000 t

Quantité seuil (tonnes) pour l'application des exigences relatives au seuil haut 50.000 t

RÈGLEMENT (CE) N° 1907/2006 ANNEXE XVII Conditions de limitation: 3, 40

Prescriptions nationales :

Indications sur les restrictions de travail :

Respecter les limitations d'emploi pour les jeunes

Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.

Classification VbF (ordonnance sur les liquides inflammables) : A 1

Directives techniques air :

Classe	Part en %
NK	100.0

Classe de pollution des eaux : Classe de danger pour l'eau 1 (classification selon liste) (classe de pollution des eaux 1) : peu polluant.

Autres prescriptions, restrictions et règlements d'interdiction

Substances extrêmement préoccupantes (SVHC) selon le Règlement (CE) n° de 1907/2006 REACH. La substance n'est pas répertoriée.

Les conditions de restrictions conformément à l'article 67 et à l'annexe XVII du règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) pour la fabrication, la mise sur le marché et l'utilisation doivent être respectées.

la substance n'est pas comprise

Annexe XIV du Règlement REACH (nécessitant l'autorisation pour l'utilisation) la substance n'est pas comprise.

15.2 Évaluation de la sécurité chimique: Une évaluation de la sécurité chimique n'a pas été réalisée.

RUBRIQUE 16: Autres informations

Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.

Service établissant la fiche de données de sécurité: Global Marketing

Acronymes et abréviations:

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route

IMDG: Code maritime international des marchandises dangereuses.

DOT: US Department of Transportation

IATA: transport aérien international

GHS: Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals

EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances

CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

VbF: Verordnung über brennbare Flüssigkeiten, Österreich (Ordinance on the storage of combustible liquids, Austria)

LC50: Lethal concentration, 50 percent

DL50: dose létale, 50 pour cent

PBT: Persistent, Bioaccumulative and Toxic

SVHC: Substances of Very High Concern

vPvB: very Persistent and very Bioaccumulative

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA)

OSHA: sécurité et administration de la santé au travail (USA)

NTP: National Toxicology Program (USA)

IARC: International Agency for Research on Cancer

EPA: Environmental Protection Agency (USA)

CLP: The regulation on classification, labelling and packaging.

Flam. Liq. 2: Liquides inflammables - Catégorie 2

(suite page 5)

FR

Nom du produit **Ethyl acetate**

Eye Irrit. 2: Lésions oculaires graves/irritation oculaire – Catégorie 2
STOT SE 3: Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique) – Catégorie 3

(suite de la page 4)

FR

SECTION 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise**1.1 Identificateur de produit**Nom du produit **Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle**

Code du produit L15459

No CAS:

108-65-6

Numéro CE:

203-603-9

Numéro index:

607-195-00-7

1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées.

Utilisation identifiée: SU24 Recherche scientifique et développement

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

Producteur/fournisseur:
Thermo Fisher (Kandel) GmbH
Zeppelinstr. 7b
76185 Karlsruhe / Germany
Tel: +49 (0) 721 84007 280
Fax: +49 (0) 721 84007 300
Email: tech@alfa.com
www.alfa.com

Service chargé des renseignements : Département sécurité du produit.

1.4 Numéro d'appel d'urgence:

Carechem 24: +44 (0) 1235 239 670 (Multi-langue, numéro d'urgence 24 heures)

Giftnotruf Universität Mainz / Poison Information Centre Mainz

www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon: +49(0)6131/19240

SECTION 2: Identification des dangers**2.1 Classification de la substance ou du mélange**

Classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008

 GHS02 flamme

Flam. Liq. 3 H226. Liquide et vapeurs inflammables.

Classification selon la directive 67/548/CEE ou directive 1999/45/CE

R10: Inflammable.

Indications particulières concernant les dangers pour l'homme et l'environnement: néant

Autres dangers qui ne nécessitent pas une classification Aucune information connue.

2.2 Éléments d'étiquetage

Étiquetage selon le règlement (CE) n° 1272/2008 La substance est classifiée et étiquetée selon le règlement CLP.

Pictogrammes de danger



GHS02

Mention d'avertissement Attention

Mentions de danger

H226 Liquide et vapeurs inflammables.

Conseils de prudence

P210

Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. - Ne pas fumer.

P280

Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

P240

Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception.

P241

Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/antidéflagrant.

P233

Maintenir le récipient fermé de manière étanche.

P242

Ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles.

P243

Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques.

P303+P361+P353

EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux): enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/se

P403+P235

Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais.

P501

Éliminer le contenu/récipient conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.

2.3 Autres dangers

Résultats des évaluations PBT et vPvB

PBT: Non applicable.

vPvB: Non applicable.

SECTION 3: Composition/informations sur les composants**3.1 Substances**

No. CAS Désignation

108-65-6 Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle

Code(s) d'identification

Numéro CE: 203-603-9

Numéro index: 607-195-00-7

SECTION 4: Premiers secours**4.1 Description des premiers secours**

après inhalation :

Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si nécessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin.

Demander immédiatement conseil à un médecin

après contact avec la peau :

Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer.

Demander immédiatement conseil à un médecin

après contact avec les yeux : Lavage avec de l'eau en écartant les paupières plusieurs minutes et consulter un médecin.

après ingestion : Recourir à un traitement médical

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés Pas d'autres informations importantes disponibles.

4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 5: Mesures de lutte contre l'incendie**5.1 Moyens d'extinction**

Moyens d'extinction: CO2, poudre d'extinction ou eau pulvérisée. Combattre les foyers importants par de l'eau pulvérisée ou de la mousse résistant à l'alcool.

(suite page 2)

FR

Nom du produit Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle																													
(suite de la page 1)																													
<p>5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange Si ce produit est impliqué dans un incendie, ce qui suit peuvent être dégagés: Monoxyde de carbone et dioxyde de carbone</p> <p>5.3 Conseils aux pompiers Équipement spécial de sécurité : Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant Porter un vêtement de protection totale</p>																													
<p>SECTION 6: Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle</p> <p>6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence Porter un équipement de sécurité. Éloigner les personnes non protégées. Veiller à une aération suffisante Tenir éloignées les sources d'incendie</p> <p>6.2 Précautions pour la protection de l'environnement: Ne pas rejeter à l'égout, ni dans le milieu naturel.</p> <p>6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage: Recueillir les liquides à l'aide d'un produit absorbant (sable, kieselguhr, neutralisant d'acide, liant universel, sciure).</p> <p>Prévention des risques secondaires: Tenir éloignées les sources d'incendie</p> <p>6.4 Référence à d'autres sections Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7 Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8 Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13</p>																													
<p>SECTION 7: Manipulation et stockage</p> <p>7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger Tenir les emballages hermétiquement fermés Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail. Préventions des incendies et des explosions: Prendre des mesures contre une charge électrostatique. Des vapeurs peuvent former avec l'air un mélange explosif Tenir à l'abri de sources d'inflammation - ne pas fumer.</p> <p>7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités Stockage : Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage : Aucune exigence particulière. Indications concernant le stockage commun : Ne pas conserver avec les agents d'oxydation Autres indications sur les conditions de stockage : Tenir les emballages hermétiquement fermés Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés</p> <p>7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s) Pas d'autres informations importantes disponibles.</p>																													
<p>SECTION 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle</p> <p>Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques : Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 30 mètres par minute.</p> <p>8.1 Paramètres de contrôle</p> <p>Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail : 108-65-6 Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle (100,0%)</p> <table border="1"> <tr> <td>VME (j)</td> <td>Valeur momentané: 550 mg/m³, 100 ppm</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Valeur à long terme: 275 mg/m³, 50 ppm</td> </tr> <tr> <td></td> <td>risque de pénétration percutanée</td> </tr> </table> <p>Indications complémentaires : Aucune donnée</p> <p>8.2 Contrôles de l'exposition Équipement de protection individuel : Mesures générales de protection et d'hygiène : Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques. Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux. Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés. Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail. Maintenir un environnement ergonomique de travail approprié. Protection respiratoire : Protection respiratoire en cas de fortes concentrations Filtre recommandé pour une utilisation momentanée : Use a respirator with multi-purpose combination (US) or type ABEK (EN 14387) as a backup to engineering controls. Risk assessment should be performed to determine if air-purifying respirators are appropriate. Only use equipment tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (USA) or CEN (EU). Protection des mains : Contrôler l'état en bonne forme des gants de protection avant chaque usage. Le choix de gants appropriés ne dépend pas seulement du matériau, mais également d'autres critères de qualité qui peuvent varier d'un fabricant à l'autre. Matériau des gants Butylcaoutchouc Temps de pénétration du matériau des gants (en minutes) >480 Épaisseur du gant 0.3 mm Protection des yeux : Lunettes de protection. Protection du visage Protection du corps : Vêtements de travail protecteurs.</p>		VME (j)	Valeur momentané: 550 mg/m ³ , 100 ppm		Valeur à long terme: 275 mg/m ³ , 50 ppm		risque de pénétration percutanée																						
VME (j)	Valeur momentané: 550 mg/m ³ , 100 ppm																												
	Valeur à long terme: 275 mg/m ³ , 50 ppm																												
	risque de pénétration percutanée																												
<p>SECTION 9: Propriétés physiques et chimiques</p> <p>9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles</p> <p>Indications générales.</p> <table border="1"> <tr> <td>Aspect:</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Forme :</td> <td>liquide</td> </tr> <tr> <td>Odeur :</td> <td>genre ester</td> </tr> <tr> <td>Seuil olfactif:</td> <td>Non déterminé.</td> </tr> <tr> <td>valeur du pH (200 g/l) à 20 °C:</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Modification d'état</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Point de fusion :</td> <td>-67 °C</td> </tr> <tr> <td>Point d'ébullition :</td> <td>145-146 °C</td> </tr> <tr> <td>Température et début de la sublimation :</td> <td>non déterminé</td> </tr> <tr> <td>Point d'éclair :</td> <td>43 °C</td> </tr> <tr> <td>Inflammabilité (solide, gazeux) :</td> <td>Non déterminé.</td> </tr> <tr> <td>Température d'inflammation :</td> <td>315 °C</td> </tr> <tr> <td>Température de décomposition :</td> <td>Non déterminé</td> </tr> <tr> <td>Auto-inflammabilité :</td> <td>Non déterminé.</td> </tr> </table>		Aspect:		Forme :	liquide	Odeur :	genre ester	Seuil olfactif:	Non déterminé.	valeur du pH (200 g/l) à 20 °C:	4	Modification d'état		Point de fusion :	-67 °C	Point d'ébullition :	145-146 °C	Température et début de la sublimation :	non déterminé	Point d'éclair :	43 °C	Inflammabilité (solide, gazeux) :	Non déterminé.	Température d'inflammation :	315 °C	Température de décomposition :	Non déterminé	Auto-inflammabilité :	Non déterminé.
Aspect:																													
Forme :	liquide																												
Odeur :	genre ester																												
Seuil olfactif:	Non déterminé.																												
valeur du pH (200 g/l) à 20 °C:	4																												
Modification d'état																													
Point de fusion :	-67 °C																												
Point d'ébullition :	145-146 °C																												
Température et début de la sublimation :	non déterminé																												
Point d'éclair :	43 °C																												
Inflammabilité (solide, gazeux) :	Non déterminé.																												
Température d'inflammation :	315 °C																												
Température de décomposition :	Non déterminé																												
Auto-inflammabilité :	Non déterminé.																												
(suite page 3)																													

Nom du produit **Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle**

(suite de la page 2)

Danger d'explosion :	Le produit n'est pas explosif; toutefois, des mélanges explosifs vapeur-air peuvent se former.
Limites d'explosivité :	
inférieure :	1,5 Vol %
supérieure :	10,8 Vol %
Pression de vapeur à 20 °C:	3,37 hPa
Densité à 20 °C:	0,968 g/cm ³
Densité relative:	Non déterminé.
Densité de vapeur:	Non déterminé.
Vitesse d'évaporation:	Non déterminé.
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 20 °C:	220 g/l
Coefficient de partage (n-octanol/eau) :	Non déterminé.
Viscosité :	
dynamique à 20 °C:	1,2 mPas
cinématique :	Non déterminé.
9.2 Autres informations	Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 10: Stabilité et réactivité

- 10.1 Réactivité** Aucune information connue.
10.2 Stabilité chimique Stable dans les conditions recommandées de stockage.
Décomposition thermique / conditions à éviter : Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.
10.3 Possibilité de réactions dangereuses Réactions aux agents d'oxydation puissants
10.4 Conditions à éviter Pas d'autres informations importantes disponibles.
10.5 Matières incompatibles: Agents d'oxydation
10.6 Produits de décomposition dangereux: Monoxyde de carbone et dioxyde de carbone

SECTION 11: Informations toxicologiques

- 11.1 Informations sur les effets toxicologiques**
Toxicité aiguë : Le Registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS) contient des données sur la toxicité aiguë de cette substance.
Valeurs LD/LC50 déterminantes pour la classification : Aucune donnée
Irritation de la peau ou de la corrosion: Peut provoquer une irritation
Irritation des yeux ou de la corrosion: Peut entraîner irritation.
Sensibilisation : Aucun effet de sensibilisation connu.
Mutagenicité sur les cellules germinales Aucun effet connu.
Carcinogenicity:
 Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérigènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.
Toxicité pour la reproduction: Aucun effet connu.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition répétée: Aucun effet connu.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles du système - exposition unique: Aucun effet connu.
Risque d'aspiration: Aucun effet connu.
Toxicité subaiguë à chronique:
 Le Registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS) contient de multiples données sur la toxicité de doses pour cette substance.
Indications toxicologiques complémentaires :
 D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue.

SECTION 12: Informations écologiques

- 12.1 Toxicité**
Toxicité aquatique : Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.2 Persistance et dégradabilité Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.3 Potentiel de bioaccumulation Pas d'autres informations importantes disponibles.
12.4 Mobilité dans le sol Pas d'autres informations importantes disponibles.
Autres indications écologiques :
Indications générales :
 En général non polluant
 Une pénétration dans l'environnement est à éviter.
12.5 Résultats des évaluations PBT et VPVB
PBT: Non applicable.
vPvB: Non applicable.
12.6 Autres effets néfastes Pas d'autres informations importantes disponibles.

SECTION 13: Considérations relatives à l'élimination

- 13.1 Méthodes de traitement des déchets**
Recommandation :
 Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux.
 Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales.
 Consulter les réglementations d'Etat, locales ou nationales pour une élimination appropriée.
Emballages non nettoyés :
Recommandation : Evacuation conformément aux prescriptions légales.

SECTION 14: Informations relatives au transport

No. UN	UN3272
ADR, IMDG, IATA	
14.2 Nom d'expédition des Nations unies	3272 ESTERS, N.S.A. (Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle)
ADR	ESTERS, N.O.S. (1,2-Propanediol monomethyl ether acetate)
IMDG, IATA	
14.3 Classe(s) de danger pour le transport	
ADR	
	
Classe	3 (F1) Liquides inflammables.
Étiquette	3
IMDG, IATA	
	
Class	3 Flammable liquids.
Label	3

(suite page 4)

Nom du produit Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle					
(suite de la page 3)					
Groupe d'emballage ADR, IMDG, IATA	III				
14.5 Dangers pour l'environnement:	Non applicable.				
14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur	Attention: Liquides inflammables.				
Indice Kemler :	30				
No. EMS :	F-E,S-D				
14.7 Transport en vrac conformément à l'annexe II de la convention Marpol 73/78 et au recueil IBC	Non applicable.				
Indications complémentaires de transport :					
ADR					
Quantités exceptées (EQ):	E1				
Quantités limitées (LQ)	5L				
Catégorie de transport	3				
Code de restriction en tunnels	D/E				
"Règlement type" de l'ONU:	UN3272, ESTERS, N.S.A. (Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle), 3, III				
SECTION 15: Informations réglementaires					
15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement					
Prescriptions nationales :					
Indications sur les restrictions de travail : Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.					
Classification VbF (ordonnance sur les liquides inflammables) : A II					
Directives techniques air :					
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Classe</th> <th>Part en %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NK</td> <td>100,0</td> </tr> </tbody> </table>	Classe	Part en %	NK	100,0	
Classe	Part en %				
NK	100,0				
Classe de pollution des eaux : En général non polluant					
Autres prescriptions, restrictions et règlements d'interdiction					
Substances extrêmement préoccupantes (SVHC) selon le Règlement (CE) n o de 1907/2006 REACH. La substance n'est pas répertoriée.					
Les conditions de restrictions conformément à l'article 67 et à l'annexe XVII du règlement (CE) n ° 1907/2006 (REACH) pour la fabrication , la mise sur le marché et l'utilisation doivent être respectées.					
la substance n'est pas comprise					
Annexe XIV du Règlement REACH (nécessitant l'autorisation pour l'utilisation) la substance n'est pas comprise.					
15.2 Évaluation de la sécurité chimique: Une évaluation de la sécurité chimique n'a pas été réalisée.					
SECTION 16: Autres informations					
Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.					
Service établissant la fiche de données de sécurité: Global Marketing					
Acronymes et abréviations:					
ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route					
IMDG: Code maritime international des marchandises dangereuses					
DOT: US Department of Transportation					
IATA: transport aérien international					
GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals					
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances					
CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)					
VbF: Verordnung über brennbare Flüssigkeiten, Österreich (Ordinance on the storage of combustible liquids, Austria)					
LC50: Lethal concentration, 50 percent					
DL50: dose létale, 50 pour cent					
vPvB: very Persistent and very Bioaccumulative					
ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA)					
OSHA: sécurité et administration de la santé au travail (USA)					
NTP: National Toxicology Program (USA)					
IARC: International Agency for Research on Cancer					
EPA: Environmental Protection Agency (USA)					
CLP: The regulation on classification, labelling and packaging.					
Flam. Liq. 3: Flammable liquids, Hazard Category 3					

1.4. Protocole de sérigraphie

Dans le chapitre 1, les électrodes de travail sont sérigraphiées. Nous présentons ci-dessous le protocole de mise en œuvre détaillé.

1.4.1. Conception du masque

1.4.1.1. Matériel

- papier transparent pour photocopieur
- Imprimante (Ricoh)
- Scotch double face et ciseaux

1.4.1.2. Procédure

- Dessiner sur le logiciel Microsoft Power Point la forme de l'électrode en respectant les dimensions telles que dans la figure ci-dessous.

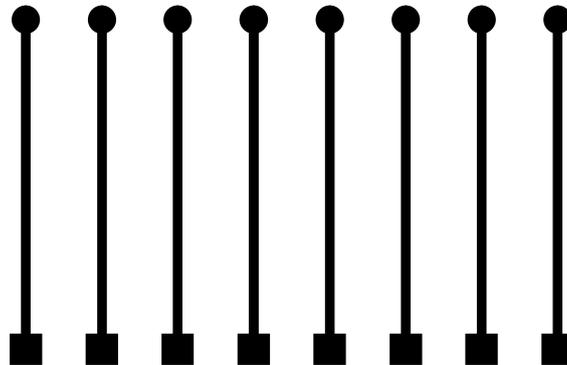


Figure 99 : Motifs des électrodes

- Imprimer sur papier transparent le dessin: L'impression des motifs des électrodes sur le papier transparent est plus ou moins opaque et homogène.
- Pour régler le problème d'opacité et d'homogénéité de l'encre sur le transparent, imprimer les motifs une seconde fois sur le même papier ou imprimer sur un deuxième papier transparent et le superposer avec le premier puis superposer les deux papiers de façon précise et fixer avec du scotch.
- Il est important que les faces imprimées soit tournées vers l'intérieur afin d'éviter d'abîmer l'encre par un contact extérieur.

1.4.2. Conception du pochoir

1.4.2.1. Matériel

- Treillis de fils polyester tendu sur cadre de bois (120 mesh)
- Résine photosensible
- Masque (transparent avec motifs d'électrodes imprimés)
- Insoleuse UV (Circuit Imprimé de France)
- Décapant et dégraissant (marque Tiflex)
- Scotch, ciseaux, brosse
- Sèche-cheveux

- Plaque en plastique opaque
- Cadre en verre sur mesure avec cadre en bois

1.4.2.2. Procédure

La procédure se déroule dans une pièce la plus obscure possible.

- Mouiller le cadre de manière homogène (après l'avoir passé sous le robinet, faire égoutter un petit moment en longueur et en largeur) ou bien avec une éponge imbibée d'eau.
- Poser la résine (la face brillante vers l'extérieur) sur la face externe du treillis et essayer de la poser d'un seul coup pour éviter les bulles d'air pour obtenir un film homogène.
- Passer une éponge humide, sur la surface brillante afin d'homogénéiser l'interface résine-treillis.
- Vérifier sur la face intérieure du treillis que le dépôt est assez homogène et qu'il n'existe pas de bulles d'air ou autres hétérogénéités puis essayer délicatement de passer une éponge essorée sur la zone concernée sans froter, car dans ce cas la résine sera marquée et même dissoute.
- Sécher au sèche-cheveux à froid pendant environ 15 min les deux faces du cadre en gardant une distance avec celui-ci.
- Oter le plastique qui adhère à la résine une fois que celle-ci est sèche
- Poser le masque sur le côté extérieur du cadre (sur la résine) et bien l'appliquer contre celui-ci.
- Scotcher le masque sur le cadre de bout à bout à l'endroit où seront imprimées les électrodes afin qu'il soit bien maintenu. Il faut faire attention à ne pas mettre du scotch sur la résine.
- Poser la face externe du cadre sur le plan transparent de l'insoleuse (face aux lampes UV)
- Poser le cadre en verre (au-dessus et en dessous pour un plaquage parfait) puis fermer avec le cadre plastique.
- Poser un objet lourd (livres) dessus pour avoir une meilleure exposition de la résine aux rayons ceci permet d'avoir une meilleure qualité de réticulation de la résine donc une meilleure texture.
- Mettre en marche l'insoleuse pendant 3min
- Oter le masque
- Décaper l'endroit non réticulé (électrodes) avec un jet d'eau.
- Essuyer délicatement avec l'éponge dans le cas où certaines zones non réticulées s'éliminent difficilement par rinçage à l'eau.
- Sécher à l'air puis mettre le cadre verticalement dans l'étuve à 40°C pour séchage pendant la nuit.

1.4.3. Sérigraphie

1.4.3.1. Matériel

- Pochoir
- Socle (sérigraphieur)
- Support (polystyrène choc (PS))
- Raclette
- Encre de carbone industrielle
- Acétone- Ethanol de rinçage
- Marqueur- papier essuyeurs de précision (optique)-spatule- scalpel- massicot.
- Etuve réglée à 90°C

1.4.3.2. Procédure.

- Découper le PS choc au massicot en petites plaques à la taille du masque puis nettoyer à l'éthanol avec le papier optique. Sécher à l'air.
- Nettoyer la raclette et la plaque du sérigraphieur à l'éthanol.
- Nettoyer le pochoir avec de l'acétone pour enlever la poussière puis sécher à l'air.
- Placer le cadre (pochoir) dans le sérigraphieur le treillis étant en dessous.
- Placer et bien ajuster le PS choc sous l'écran.
- Malaxer un petit moment l'encre dans son récipient puis prendre une spatule d'encre et la malaxer sur la raclette.
- Passer une ligne d'encre (à la spatule) juste au-dessus des électrodes (pas en dehors du support PS choc qui se trouve au-dessous).
- Passer la raclette
- Prendre bien en main la raclette, appliquer bien droite (en biais pas perpendiculaire) passer rapidement sur les électrodes en exerçant une forte pression et en relevant rapidement la raclette une fois la surface de PS sérigraphiée.
- La plaque ne doit pas rester collée au treillis.
- Laisser sécher à l'air pendant 1 heure puis dans l'étuve pendant 30 min à 90°C.

1.4.4. Délimitation de la surface de travail

1.4.4.1. Matériel

- Mésithylène
- Polystyrène choc
- Scalpel- massicot
- Pilulier
- Agitateur/ barreau magnétique
- Spatule

1.4.4.2. Procédure

- Découper les plaques de PS choc en fines lamelles (au massicot ou scalpel)
- Remplir le pilulier de Mésithylène
- Faire tourner le barreau
- Ajouter au fur et à mesure des lamelles de PS choc
- Laisser se dissoudre les lamelles
- Rajouter des lamelles jusqu'à ce que le mélange s'épaississe considérablement
- Déposer à l'aide d'une spatule sur les électrodes et laisser sécher pendant 48 heures.

2. Matériel d'électrochimie et mise en œuvre des électrodes

Le matériel utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques est un montage à trois électrodes, que nous présentons ci-après.

2.1. Instrumentation d'électrochimie

Le potentiostat utilisé est un équipement Metrohm Autolab 128N avec un module bas courant. Un fil de platine et une électrode Ag/AgCl 3M KCl ont respectivement été utilisées en tant que contre-électrode et électrode de référence. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et dans des solutions dégazées par un bullage d'argon pendant 20 min. De plus, afin de réduire les interférences électromagnétiques, les mesures sont réalisées dans une cage de Faraday.

Le traitement des données a été réalisé via le logiciel Nova (Metrohm), et notamment pour la remise à zéro des lignes de base.

Deux types d'électrodes de travail sont utilisés dans ces travaux. Les électrodes sérigraphiées sont celles utilisées principalement dans le chapitre 1. Les protocoles les concernant sont présentés dans la partie précédente. Les électrodes utilisées dans les chapitres 2 et 3 sont des électrodes de carbone vitreux présentées par la suite.

2.2. Electrodes de carbone vitreux

Les électrodes de carbone vitreux ont été élaborées à partir de barreaux de carbone (Tokai Carbon) de 7 mm² de surface. Les barreaux sont soudés à un fil de cuivre conducteur, à l'aide d'une colle contenant des particules d'argent.

L'ensemble est par la suite inséré dans un tube en verre rempli de résine isolante. La Figure 100 présente un schéma des GCE.

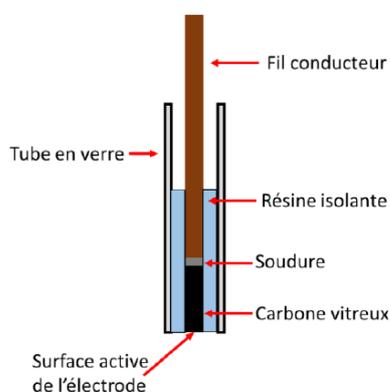


Figure 100 : Schéma d'une électrode de carbone vitreux

Avant chaque mesure électrochimique, les électrodes de carbone vitreux sont polies suivant le protocole suivant :

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

2.3. Conditionnement des électrodes

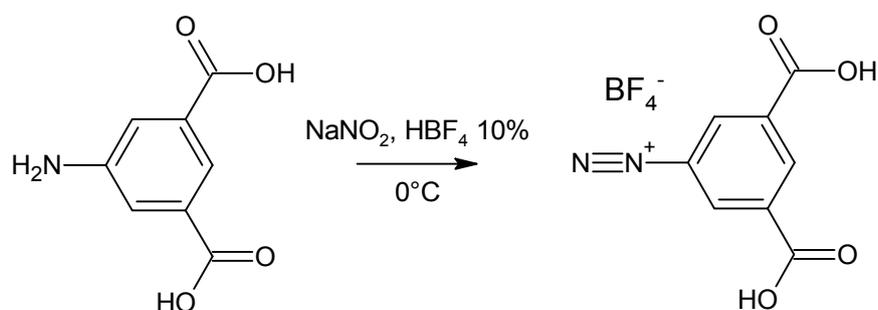
Avant toutes mesures électrochimiques, les électrodes sont conditionnées afin de préparer et d'homogénéiser la composition chimique de la surface des électrodes, réduisant ainsi les impuretés présentes en surface. Ce conditionnement est réalisé par une voltampérométrie cyclique de 5 cycles à 100 mV/s en milieu H_2SO_4 0,1 M entre le potentiel de circuit ouvert OCP et -1,0 V/réf.

3. Détection du plomb : fonctionnalisation des électrodes et détection

Dans cette partie, nous allons développer le protocole utilisé pour la fonctionnalisation des électrodes et la détection du plomb.

3.1. Synthèse du sel de 3,5-dicarboxyphenyl diazonium

La détection du plomb est réalisée sur des électrodes greffées fonctionnalisées par le sel de 3,5-dicarboxyphenyl diazonium. Il a été synthétisé et isolé au laboratoire suivant le protocole suivant. Sa synthèse peut être résumée comme suit :



Dans un erlenmeyer, 2 g d'acide 5-aminoisophtalique sont dissous dans 40 mL d'une solution aqueuse d'acide tétrafluoroborique (10%) maintenue à 0°C grâce à un bain de glace, sous agitation à cette température pendant 15 minutes.

Par la suite, 1,2 équivalent de nitrite de sodium, soit 0,91 g, sont dissous dans un minimum d'eau ultrapure (environ 2 mL) puis la solution est ajoutée, goutte à goutte, au milieu réactionnel. La solution au départ rosâtre, prend une coloration jaunâtre au fur et à mesure de l'ajout et un précipité de couleur blanchâtre apparaît. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes, puis le milieu est filtré sur Buchner à l'aide d'une pompe à vide.

Le précipité obtenu est lavé à l'éther à froid, puis il est récupéré dans un pilulier où il est dissous dans environ 10 mL d'acétonitrile. Le mélange obtenu est par la suite versé, sous agitation, dans environ 200 mL d'éther froid dans un erlenmeyer refermable et mis au congélateur pendant 12 heures. Le précipité alors formé est à nouveau filtré, rincé à l'éther puis séché sous vide pendant environ 4 heures.

On obtient une masse d'environ 217 mg de sel de diazonium conduisant à un rendement de synthèse d'environ 73,9 %. Le sel est conservé hermétiquement, et à l'abri de la lumière, au congélateur.

3.2. Greffage par réduction électrochimique du sel de diazonium

Le protocole utilisé pour le greffage des électrodes par réduction des sels de diazonium est le suivant.

Les électrodes, au préalable polies (dans le cas des GCE) et conditionnées suivant les protocoles exposés précédemment, sont placées 5 min dans un bain à ultrasons, dans le milieu de greffage.

Les électrolytes utilisés dans ces travaux sont soit H_2SO_4 0,1M, soit le liquide ionique [Pyrr][HSO_4]. Le volume d'électrolyte utilisé est de 50 mL pour l'acide sulfurique et 15 mL pour le liquide ionique.

Dans le cas du greffage à partir du sel isolé, ce dernier est directement dissous dans l'électrolyte. Dans le cas du sel préparé *in situ*, l'amine (1 équivalent) est dans un premier temps introduite dans la cellule, puis le nitrite de sodium (2 équivalents), sous agitation magnétique. Dans les conditions de référence de ces travaux, la concentration en amine est de 5 mM et celle en nitrite est de 10 mM. L'agitation est poursuivie pendant 10 min avant de réaliser les greffages.

Les méthodes électrochimiques utilisées pour le greffage sont les suivantes :

- Greffage par VC : 10 cycles à 100 mV/s entre l'OCP et -0,8 V/réf
- Greffage par CA : -700 mV imposé pendant 5 min

Après le greffage, les électrodes sont rincées à l'eau ultrapure et placées 5 min aux ultrasons dans l'acétone (20 min dans le cas des greffages en milieu LIP).

3.3. Détection électrochimique du plomb Pb(II)

Toute la verrerie utilisée pour la détection du plomb doit au préalable être décontaminée afin d'écartier toutes contaminations qui pourraient éventuellement interférer à l'analyse. Pour ce faire, la verrerie est rincée avec l'acide nitrique concentrée et stockée dans HNO_3 10%. Avant chaque détection, la verrerie est rincée avec de l'eau ultrapure et séchée à l'étude une nuit.

L'électrolyte utilisé pour la détection du plomb est l'acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M (pureté à 99,999%, Sigma Aldrich). Cette solution est susceptible d'évoluer dans le temps et est donc préparée avant chaque utilisation.

La solution de plomb servant à l'analyse est préparée par dilution d'un standard de plomb à 1 g/L (Sigma Aldrich). Une solution mère initiale à 10^{-5} M dans $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M est préparée pour ensuite être diluée pour la préparation des solutions d'analyse, toujours dans $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M.

Les électrodes greffées sur lesquelles sont réalisées les détections sont placées aux ultrasons 5 min à pH1 afin de désorber les éventuelles contaminations.

Le protocole de détection se déroule comme suit :

- Préconcentration de Pb(II) par la couche greffée : l'électrode greffée est immergée 5 min dans une solution contenant le polluant Pb(II) en milieu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 50mM (pH 7), sous agitation magnétique.
- Electrodéposition par réduction électrochimique de Pb(II) en Pb(0) par imposition d'un potentiel de -1,4 V/réf pendant 5 s dans la cellule d'électroanalyse en milieu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 50mM.
- Analyse par redissolution anodique effectuée par square wave voltammetry à une vitesse de 100 mV/s (pas de potentiel de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz).
- Régénération de l'électrode par immersion 1 min aux ultrasons en milieu H_2SO_4 0,1M (pH 1).

Le protocole de détection est schématisé sur la Figure 101.

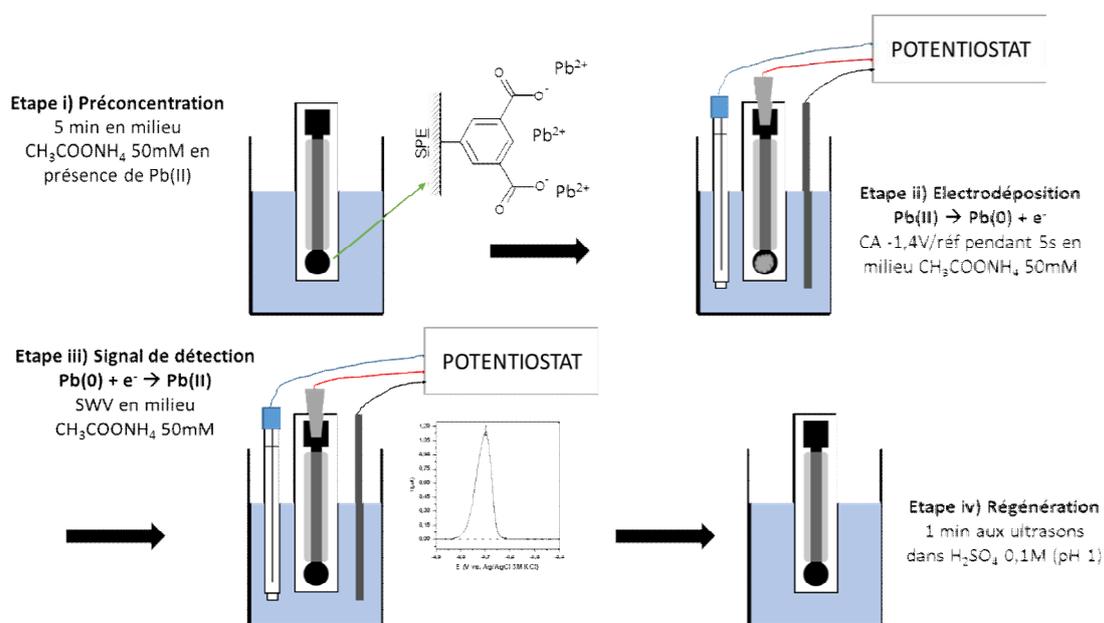


Figure 101 : Schéma de détection du plomb sur les électrodes greffées

4. Détection de l'anthracène : électropolymérisation du polypyrrole, extraction et détection

Le protocole utilisé pour la détection de l'anthracène est maintenant présenté.

4.1. Electropolymérisation du MIP polypyrrole

Comme pour la fonctionnalisation par les sels de diazonium, les électrodes de carbone vitreux sont au préalable polies et conditionnées suivant les protocoles exposés au début de ces annexes, puis placées 5 min aux ultrasons dans EtOH.

L'électropolymérisation du polypyrrole est réalisée en imposant 5 cycles à 10 mV/s, entre 0 et 1,4 V/réf ou entre 0 et 1,2 V/réf, en milieu LiClO_4 0,1M (Sigma Aldrich) dans EtOH, en présence de pyrrole (10 mM) et d'anthracène (1 mM) (Sigma Aldrich) préalablement agité pendant 15 min. Les électrodes sont ensuite rincées avec EtOH.

4.2. Extraction de l'anthracène

La phase d'extraction est réalisée en milieu LiClO_4 0,1M dans EtOH, en imposant 10 cycles à 50 mV/s entre 0 et 1,7 V/réf.

4.3. Détection de l'anthracène

Une solution mère à 10^{-3} M en anthracène (ANT) est préparée par dissolution de l'ANT (Sigma Aldrich) dans EtOH, qui est ensuite diluée dans l'eau ultra pure afin de préparer les solutions d'analyse pour la détection.

La détection électrochimique de l'anthracène se déroule en trois étapes :

- i) Préconcentration de l'ANT par le MIP : l'électrode est immergée 10 min dans une solution contenant l'antracène dans l'eau ultra pure, sous agitation magnétique.
- ii) Analyse par oxydation obtenue par square wave voltammetry à une vitesse de 100 mV/s (pas de potentiel de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz) entre 0,5 et 1,6 V/réf en milieu H_2SO_4 0,1M.
- iii) Régénération de l'électrode par voltampérométrie cycles : 5 cycles à 50 mV/s en milieu H_2SO_4 0,1M.

La figure ci-dessous reprend le principe général de la détection de l'antracène.

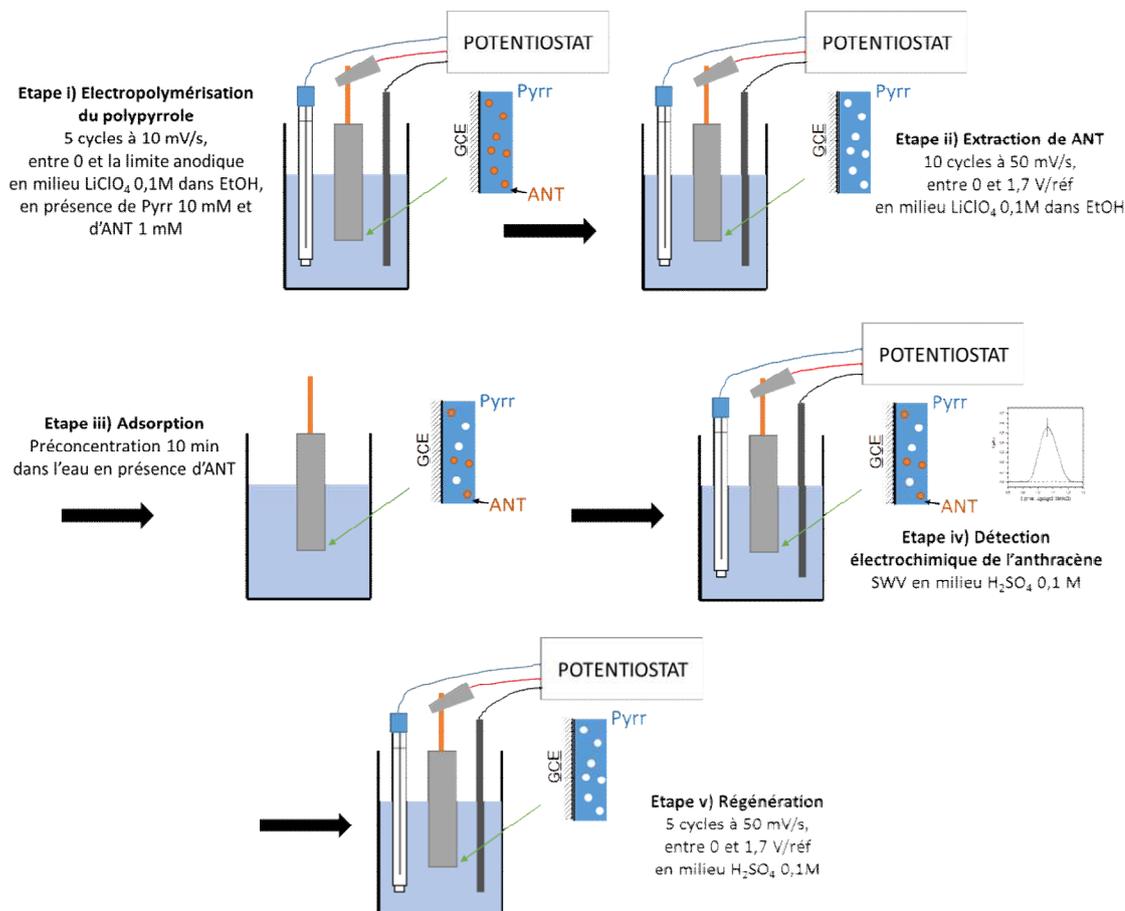


Figure 102 : Schéma de principe de l'électropolymérisation du MIP polypyrrole et détection de l'antracène

5. Techniques de caractérisation

5.1. Viscosimétrie

5.1.1. Rhéomètre Brookfield

Les viscosimètres à mobile, également appelés à cylindres coaxiaux, de type Brookfield, permettent la mesure de la viscosité d'un fluide en fonction du taux de cisaillement [265]. Le cisaillement du fluide est assuré par la rotation du mobile dans le fluide. Le cisaillement peut également être assuré par la rotation de deux plans parallèles, l'un sur l'autre. On parlera alors de mobile plan/plan ou cône/plan.

La Figure 103 présente des images du viscosimètre équipé de la cellule faible volume ainsi que des mobiles LV64 (Figure 103B) et CP52 (Figure 103C).

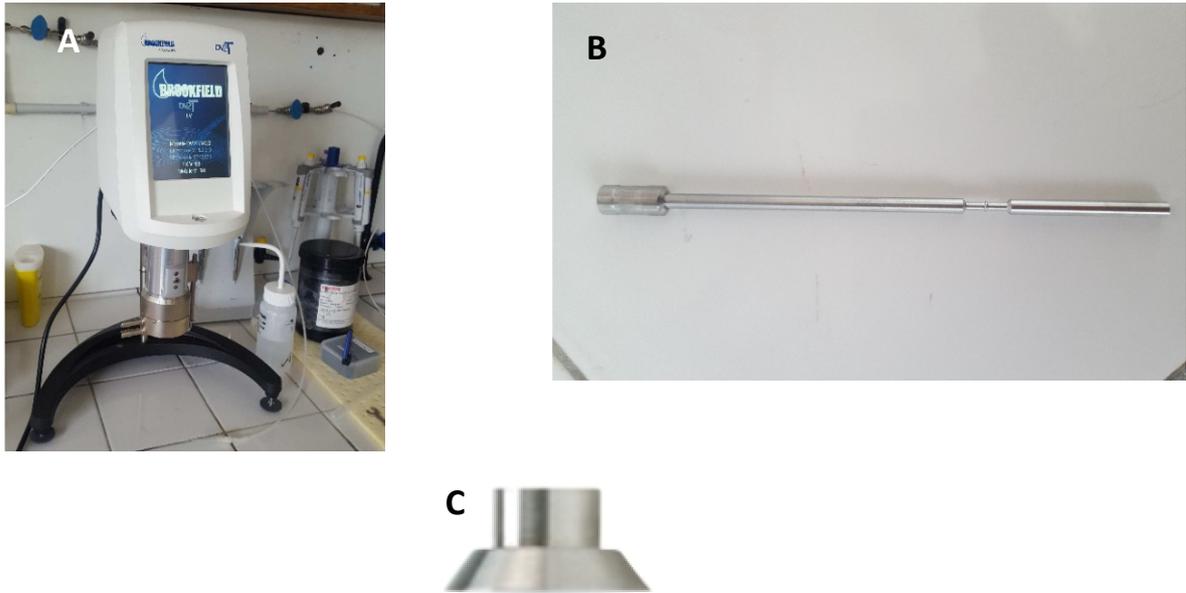


Figure 103 : Images (A) du viscosimètre Brookfield équipé de la cellule faible volume (entourée en rouge) (B) Mobile LV4 et (C) Mobile CP52

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Viscosimètre Brookfield DV2TLV
- Gammes de viscosité :
 - o Accessible pour ce type d'appareil : 15 à $6 \cdot 10^6$ mPa.s (dépendant du mobile)
 - o Mobile CP52 : 4,6 à 92 130 mPa.s (à 10 rpm)
 - o Mobile LV64 : $1,996 \cdot 10^3$ à $19,96 \cdot 10^3$ mPa.s
- Mobile : LV64 ou CP52
- Géométrie de la cellule d'analyse :
 - o Mobile CP52 : Cellule d'analyse faible volume (V (fluide caractérisé) = 0,5 mL)
 - o Mobile LV64 : Pilulier de 15 mL
- Gamme de vitesse de rotation utilisée pour les mesures :
 - o Mobile CP52 : 0,3 à 70 rpm
 - o Mobile LV64 : 6 à 70 rpm

La différence de viscosité présentée dans le tableau du chapitre 2 est calculée comme suit :

$$\text{Différence de viscosité} = \frac{\text{Viscosité de l'encre maison} - \text{Viscosité de l'Electrodag}}{\text{Viscosité de l'Electrodag}} \times 100$$

5.1.2. Viscosimètre à chute de bille

Dans le cas des viscosimètres à chute de bille, la viscosité du fluide est déduite de la vitesse de chute d'une bille dans le fluide, dans un capillaire.

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Viscosimètre Lovis 2000 M/ME, Anton Paar
- Gamme de viscosité : 0,3 à 10 000 mPa.s
- Gamme de température utilisée : 20 à 80°C (par pas de 5°C)
- Diamètre du capillaire : 2,5µm
- Bille d'or

5.2. Profilométrie

La profilométrie laser est une technique de caractérisation de surface optique, basée sur des phénomènes d'interférences. La figure ci-dessous décrit le schéma de principe.

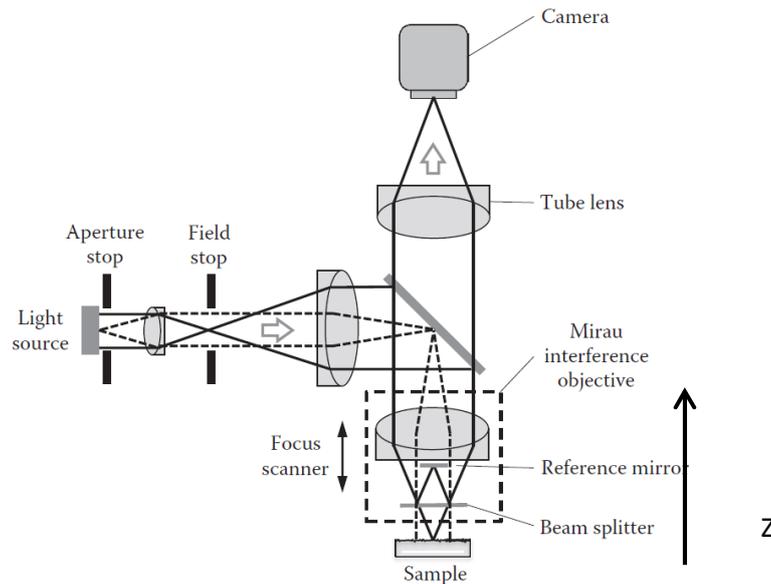


Figure 104 : Schéma de principe du profilomètre

Le profilomètre se présente schématiquement comme un microscope optique classique mais utilise un objectif équipé d'un interféromètre de Michelson. Dès que le faisceau laser est focalisé, des franges d'interférences sont mesurées par l'appareil. Lorsque l'objectif se déplace suivant l'axe Z, les franges d'interférences se déplacent en fonction de la topologie de la surface analysée. En fonction de la rugosité de l'échantillon, le point focal ne sera pas positionné à la même distance sur l'axe Z.

Afin d'obtenir l'image de profilométrie, le point focus est obtenu sur la position où l'on observe le maximum de franges de d'interférence. Ensuite le profilomètre effectue un balayage suivant Z et mesure l'ensemble des franges d'interférences.

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Zygo NewView 7100
- Logiciel : MetroPro
- Objectif utilisé : x20
- Résolution verticale <0,1 nm
- Résolution optique : 0,71 µm
- Gamme de Z utilisée : 150 µm
- Répétabilité de la RMS : <0,01 nm

5.3. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique de caractérisation des poudres permettant de mesurer la dispersion des tailles de particules. Cette technique repose sur la diffraction de la lumière par les particules en suspension dans un solvant [266]. Ci-dessous un schéma de principe est présenté :

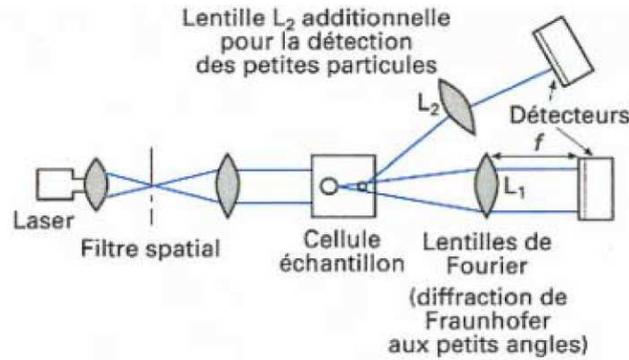


Figure 105 : Schéma de principe du granulomètre laser [266]

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Beckman Coulter LS 230 (petit volume)
- Gamme de granulométrie mesurée : 0,04 à 2000 μm
- Solvant utilisé pour les mesures : éthanol
- Ultrasons avant les mesures

Soient les dispersions de taille obtenues pour les trois graphites :

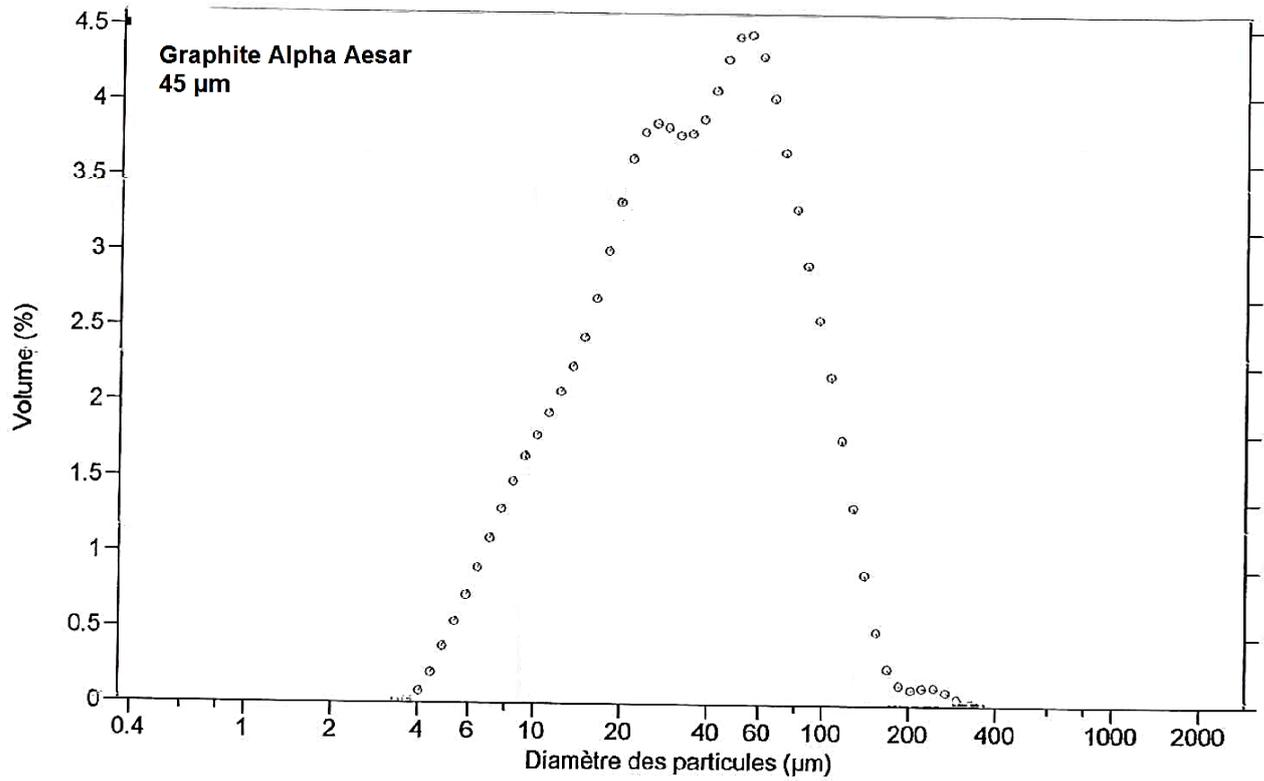


Figure 106 : Distribution de tailles de grain obtenue par granulométrie laser pour le graphite Alfa Aesar 45µm

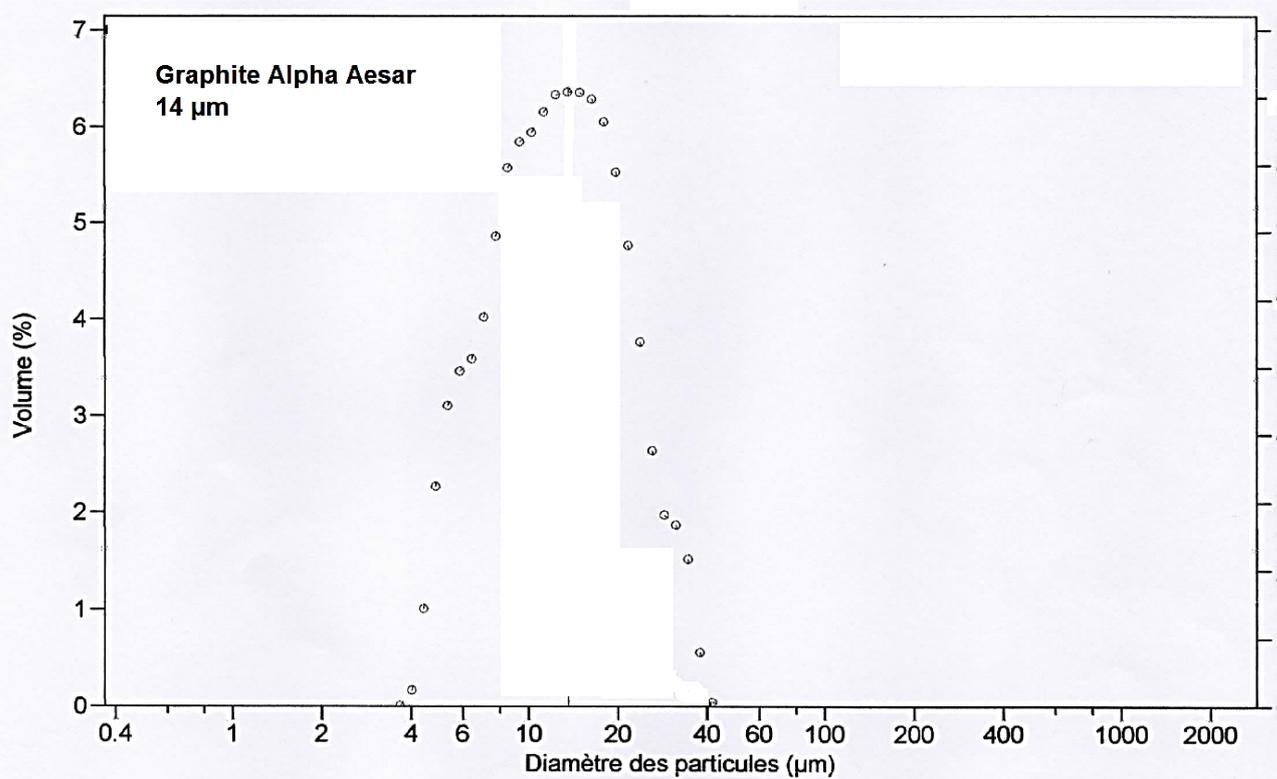


Figure 107 : Distribution de tailles de grain obtenue par granulométrie laser pour le graphite Alfa Aesar 14µm

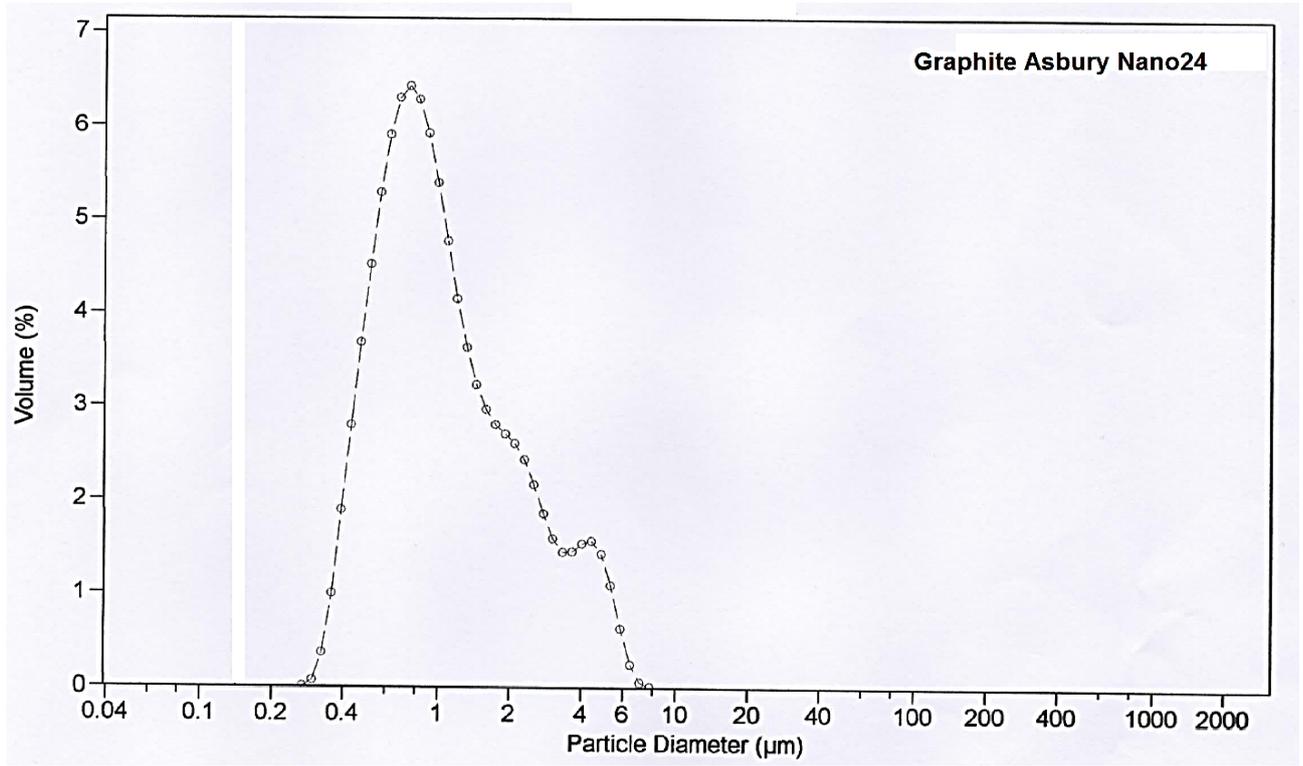


Figure 108 : Distribution de tailles de grain obtenue par granulométrie laser pour le Asbury Nano 24

5.4. Mesure de la surface spécifique par méthode BET

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), repose sur la mesure d'isothermes d'adsorption et de désorption de gaz à basse température, et plus particulièrement l'azote à 77K [267]. Pour réaliser ces isothermes, une technique volumétrique classique est employée. L'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote permet de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, comme : la surface spécifique BET, le volume microporeux, la distribution de taille de la porosité et la surface externe en utilisant différentes modélisations mathématiques.

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Micromeritics ASAP 2020
- Dégazage à 250°C pendant 24 heures 5 μm de Hg

La Figure 109 présente les isothermes d'adsorption obtenues pour le noir de carbone Printex L6 et le graphite Asbury Nano24 :

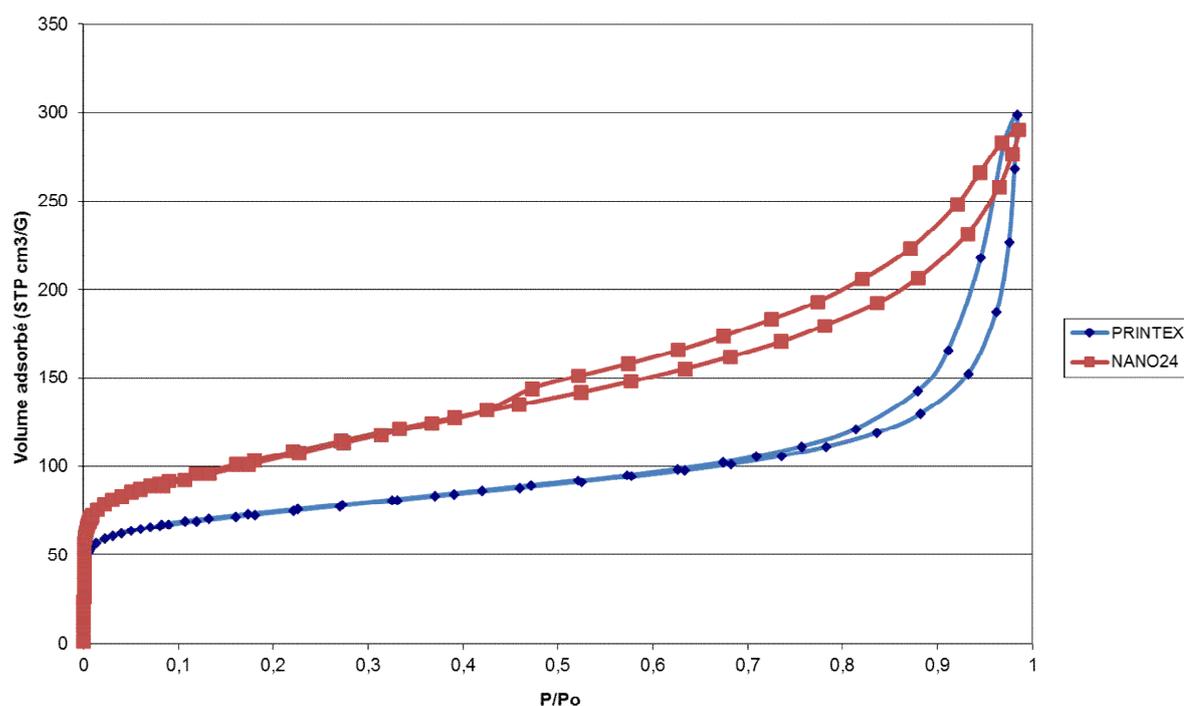


Figure 109 : Isothermes d'adsorption pour le CB Printex L6 et le G Asbury nano24

La forme des isothermes montre que les deux matériaux ont deux types de porosité différents. Le graphite Asbury Nano24 a une microporosité (taille de pores inférieure à 2,5 nm) plus développée que le noir de carbone Printex. Les boucles d'hystérésis indiquent la présence de mésopores (2,5 nm < taille de pores < 50 nm).

5.5. Microscopies électroniques

Les microscopies électroniques sont des techniques d'imagerie reposant sur les interactions d'un faisceau d'électrons avec la matière [268]. Deux cas se présentent : soit l'image est reconstituée à partir des électrons transmis par diffusion à travers l'échantillon, ce qui est le cas pour la microscopie électronique à transmission (MET), soit elle est reconstituée à partir des électrons rétrodiffusés ou secondaires, ce qui est le cas pour la microscopie électronique à balayage (MEB). Les informations pouvant alors être obtenues sont des informations sur la topologie de surface, dans le cas du MEB principalement, de structure cristalline ou de composition chimique, dans le cas de MET principalement.

La Figure 110 présente le schéma de principe du MEB :

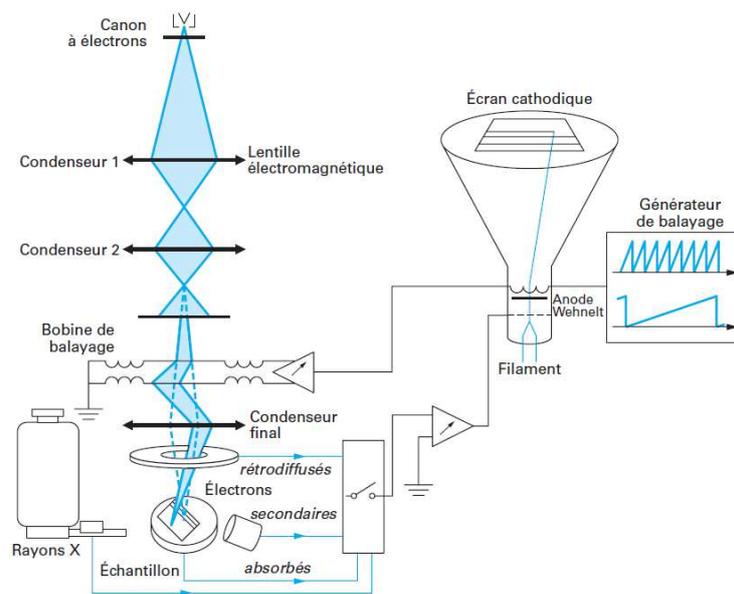


Figure 110 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [268]

Un canon à électrons crée un faisceau d'électrons qui est ensuite focalisé grâce à deux lentilles électromagnétiques (condenseurs 1 et 2). Grâce à une bobine de balayage le faisceau parcourt toute la surface de l'échantillon et interagit avec celui-ci.

Caractéristiques des appareillages utilisés :

- MET : PHILIPS - CM 20 (1992)
 - o Tension d'accélération : 200 kV
 - o Source d'émission : LaB₆
 - o Résolution : 0,14 nm
 - o Caméra : Caméra numérique Gatan Orius
- MEB : Hitachi 4500
 - o Canon à émission de champ
 - o Tension de 0,5 à 30 kV
 - o Grandissement x150 000
 - o Résolution 1,6 nm à 20 kV

5.6. Conductimétrie par mesures quatre pointes

Le dispositif de mesure 4 pointes permet de mesurer la résistance d'une couche. Le schéma de la sonde 4 pointes alignées est présenté Figure 111 :

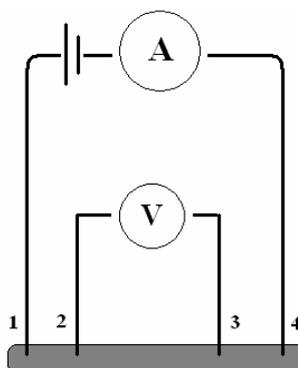


Figure 111 : Schéma du principe d'une mesure 4 pointes

Un courant est appliqué entre les pointes 1 et 4 et la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Par la loi d'Ohm, on peut alors remonter à la valeur de la résistance R , ainsi qu'aux valeurs de résistivité et de conductivité suivant les équations suivantes :

$$\rho = R \frac{e}{K} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

Avec ρ la résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$, e l'épaisseur de la couche caractérisée en cm, K un coefficient caractéristique de la tête 4 pointes sans dimension et σ la conductivité en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Pour le calcul des conductivités du chapitre 2, K est de 4,532 et e de 0,001 cm.

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Plateforme et sonde 4 pointes LucasLabs Resistivity Stand 302 (distance entre pointes de 1,6 mm / rayon des pointes de 254 μm / pression de chaque pointe 45g)
- Générateur de courant Keithley 6221 (courant maximal : 0,1 A)
- Nano-voltmètre Keithley 2182A

5.7. Dosage Karl Fisher

Le titrage coulométrique selon Karl Fischer est une technique permettant le dosage de l'eau dans un liquide. La méthode classique met en jeu une solution d'iode (I_2) dans le méthanol, de dioxyde de soufre et d'une base comme substance tampon. Le titrage comprend plusieurs réactions pouvant être décrites par l'équation globale suivante:



D'après cette équation, I_2 réagit avec H_2O de façon quantitative et c'est cette réaction qui constitue la base de l'analyse de l'eau.

Lors de titrage Karl Fischer par la méthode coulométrique, l'iode est généré directement dans l'électrolyte utilisé, par voie électrochimique. Le titrage s'effectue par voltampérométrie grâce à une double

électrode de platine. Une différence de potentiel est générée entre les deux fils de platine qui, en présence d'une faible quantité d'iode libre, décroît.

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : 756/831 KF Coulometer (Metrohm)
- Gamme de détermination 10 μg jusqu'à 200 mg H_2O
- Résolution 0,1 μg H_2O
- Reproductibilité
 - o Echantillon : standard du fabricant de réactifs
 - o Pour: 10 μg -1000 μg H_2O : $\pm 3 \mu\text{g}$
 - o Pour: >1000 μg H_2O : 0,3 % ou mieux

5.8. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique permettant de mesurer l'épaisseur d'une couche déposée sur un substrat [269]. Son principe repose sur la mesure du changement de polarisation d'un faisceau réfléchi par une surface plane. Grâce à la loi de Descartes, il est possible de remonter à l'épaisseur de la couche en connaissant l'indice de réflexion n_s du substrat utilisé, ainsi que le coefficient d'extinction k_s .

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Sentech SE400 (à une seule longueur d'onde)
- Indices de réflexion et coefficients d'extinction utilisés :
 - Pour les substrats d'or : $n_s = 0,185$ et $k_s = 3,399$
 - Pour les substrats de carbone vitreux : $n_s = 1,926$ et $k_s = 0,743$
 - Pour les couches organiques : $n_s = 1,46$ et $k_s = 0$

5.9. Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption (IRRAS pour Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)

La spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption est une technique qui permet une caractérisation structurale de couches fines, déposées sur un substrat réfléchissant. Le principe est explicité dans le schéma de la Figure 112 :

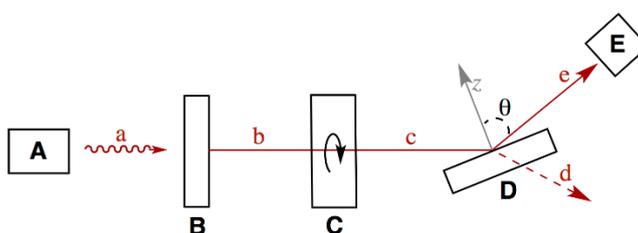


Figure 112 : Schéma de principe de l'IRRAS (A, émetteur infrarouge ; B, polariseur ; C, modulateur de phase ; D, échantillon ; E, détecteur ; a, faisceau IR brut ; b, faisceau IR polarisé ; c, faisceau IR en modulation de phase ; d, faisceau diffracté ; e, faisceau IR réfléchi ; θ , angle d'incidence)

L'IRRAS est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, arrivant sur le substrat avec un angle d'incidence rasante (angle θ par rapport à la normale de la surface). Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les fonctions chimiques

présentes dans le matériau. La particularité de l'IRRAS par rapport aux autres techniques infrarouge repose sur l'incidence rasante du faisceau infrarouge incident, permettant d'augmenter l'épaisseur de la couche traversée par le rayonnement infrarouge.

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Jasco FT/IR6100
- Détecteur : MCT (mercure-cadmium-tellure)
- 1000 scans accumulés par spectre
- Résolution : 4 cm^{-1}

5.10. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique, AFM, est une méthode de caractérisation de la topologie de surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique [270]. Le principe de la mesure repose sur la variation des interactions pointe/surface, la pointe étant positionnée à l'extrémité d'un levier, balayant la surface du matériau caractérisé. Pour ce faire, une diode photoluminescente, sur laquelle le faisceau est initialement focalisée au centre, enregistre la déviation d'un faisceau laser focalisé sur le levier, au fur et à mesure du balayage de la surface, suivant le schéma repris par la Figure 113:

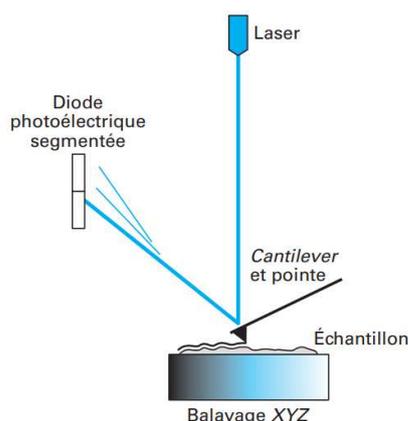


Figure 113 : Schéma de principe de l'AFM [270]

Deux modes peuvent être utilisés : le mode contact pour lequel la pointe est directement en contact avec la surface de l'échantillon et le mode tapping pour lequel la pointe oscille rapidement très proche de l'échantillon. Ce dernier étant utilisé pour l'imagerie des surfaces souples (polymères, molécules organiques ...).

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Bruker Dimension Icon AFM
- Pointes : TAP300-ALG (40N/m)
- Mode utilisé : tapping
- Résolution : 512x512 px

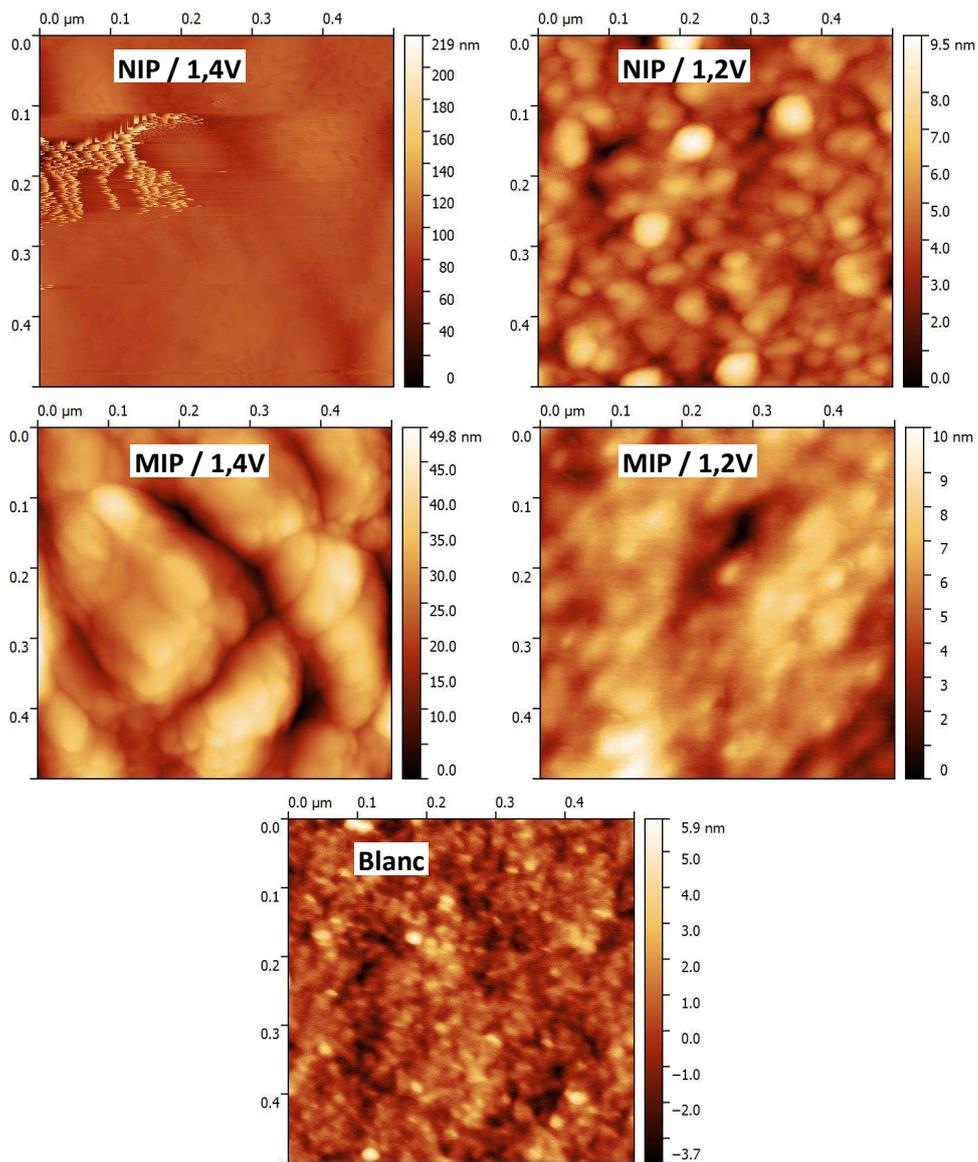


Figure 114 : Images AFM de films de polypyrrole obtenus sur plaques de GC (électropolymérisation par 5 cycles à 10 mV/s en présence de pyrrole (10 mM) et d'ANT (1 mM) en milieu LiClO₄ 0,1M EtOH 100%)

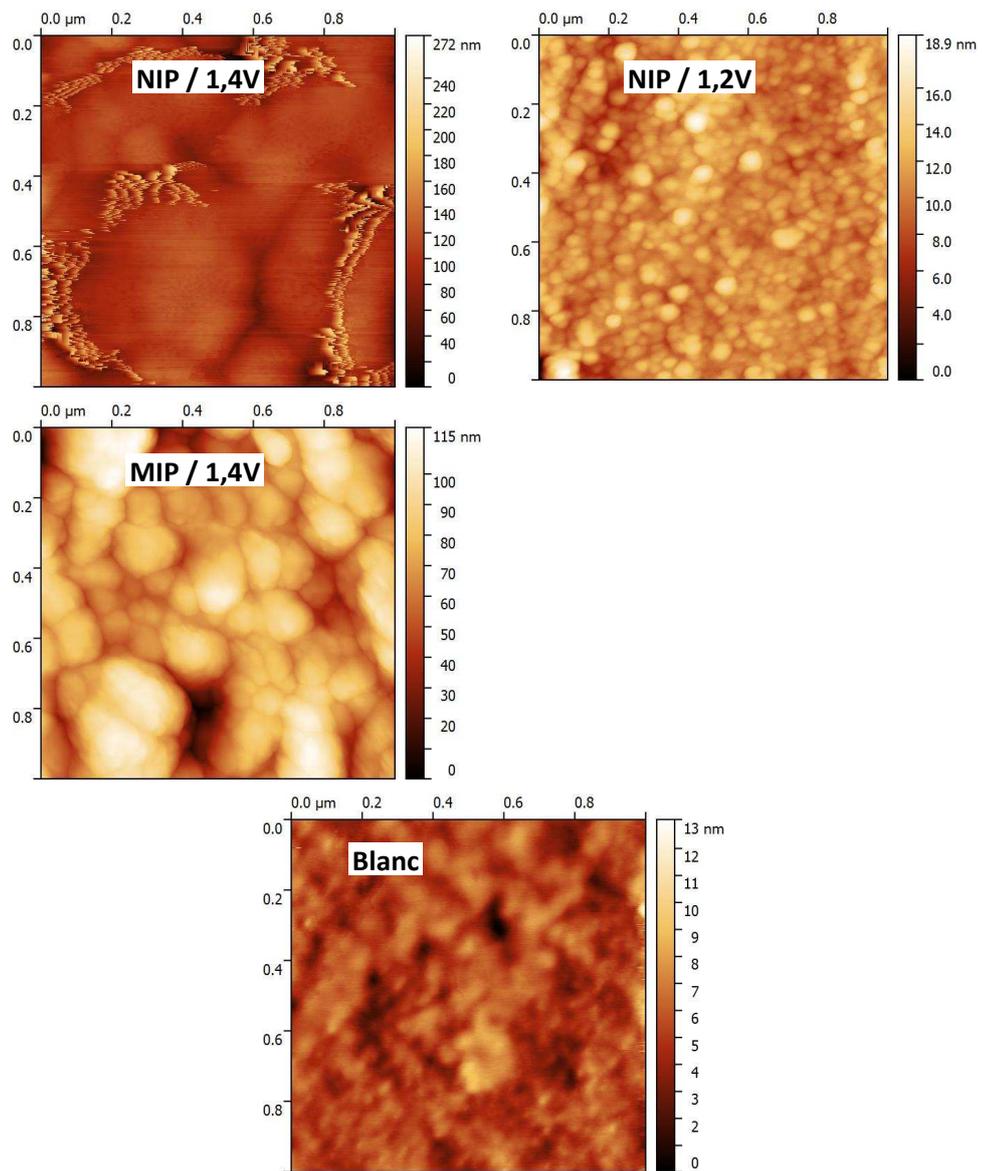


Figure 115 : Images AFM de films de polypyrrole obtenus sur plaques de GC (électropolymérisation par 5 cycles à 10 mV/s en présence de pyrrole (10 mM) et d'ANT (1 mM) en milieu LiClO₄ 0,1M EtOH 100%)

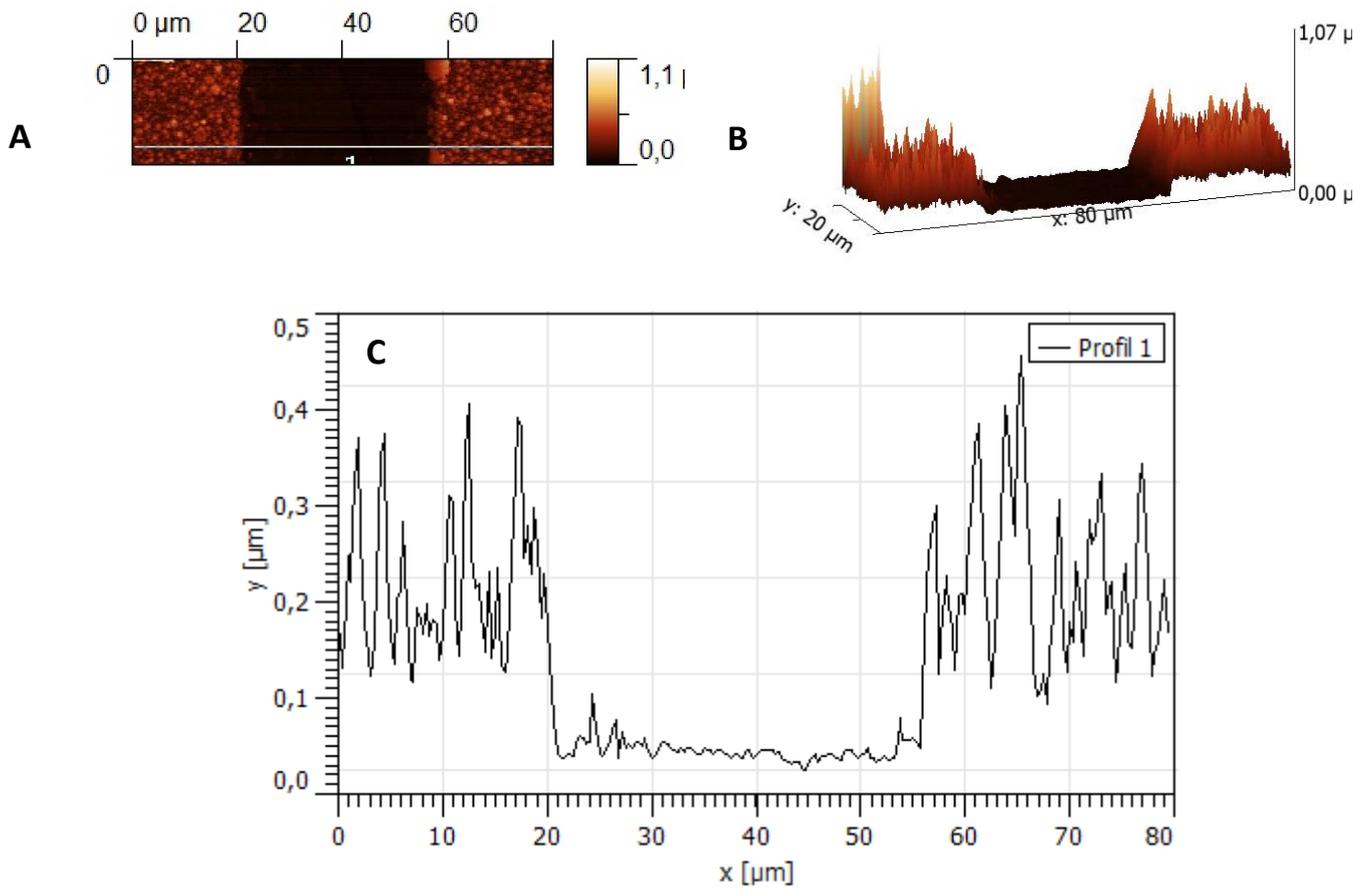


Figure 116 : Image AFM d'une rayure sur GC en 2D (a) et 3D (B) et profil associé (C)

5.11. Microbalance à quartz

La microbalance à quartz est une méthode de caractérisation permettant la mesure de la masse d'un composé déposé à la surface de l'électrode [271]. Ce dispositif repose sur l'utilisation d'un matériau piézoélectrique, le quartz, qui lorsqu'un champ électrique lui est appliqué oscille à une fréquence de résonance f_0 . Lorsqu'une couche est déposée à la surface du matériau, la fréquence de résonance varie et la variation de fréquence, que l'on notera Δf_m et exprimée en Hz, est reliée à la différence de masse déposée, notée Δm et exprimée en g, suivant l'équation suivante :

$$\Delta f_m = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S} \text{ or } C_f = N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{1}{S} \text{ d'où } \Delta f_m = -C_f \cdot \Delta m$$

Avec C_f est le facteur de sensibilité du cristal (en Hz/ng/cm²), N est le rang de l'harmonique du quartz, ρ_q la masse volumique du quartz (en g.cm⁻³), μ_q le module de cisaillement du quartz (en g.cm⁻¹.s⁻¹) et S la surface de l'électrode. La sensibilité de ce dispositif est bien inférieure au microgramme.

La microbalance à quartz peut permettre de suivre un processus de dépôt, notamment lorsque celui-ci est réalisé par voie électrochimique. On parlera alors d'EQCM, pour l'anglais « Electrochemical Quartz Crystal Microbalance ». Dans ce cas le quartz est recouvert du matériau d'électrode, l'or étant le plus répandu, et est relié en parallèle de l'électronique de la balance à un potentiostat.

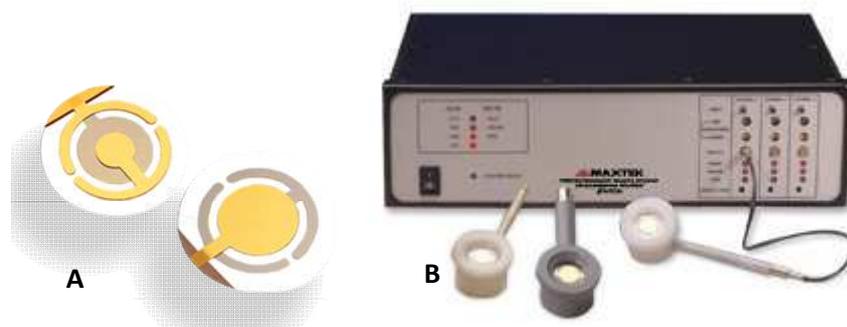


Figure 117 : A) Quartz Inficon utilisés pour l'EQCM, B) Microbalance Maxtek

Caractéristiques de l'appareillage utilisé :

- Type : Microbalance à quartz Maxtek
- Gamme de fréquence mesurable : 3,08 à 6,06 MHz ou 5,1 à 10 MHz (suivant le quartz utilisé)
- Résolution des mesures : $<0,4 \text{ ng.cm}^{-2}$
- Quartz utilisés (marque Inficon) :
 - Fréquence initiale : 5 MHz
 - Matériau d'électrode : or
 - Diamètre des quartz : 25,4 mm
 - Diamètre de l'électrode : 12,7 mm
 - Epaisseur du cristal : 333 μm
 - Rugosité de surface 50 \AA
 - $C_f = 0,056 \text{ Hz/ng/cm}^2$

6. Calcul des concentrations surfaciques

La charge d'une réaction d'oxydoréduction peut être définie par l'équation suivante :

$$Q^{\text{réaction}} = n_{\text{mis en jeu}}^{\text{e}^-} \times F \quad (7)$$

Avec $Q^{\text{réaction}}$ la quantité de charge de la réaction (en C), $n_{\text{mis en jeu}}^{\text{e}^-}$ la quantité d'électron(s) impliqué(s) dans la réaction (en mol) et F la constante de Faraday (C/mol). On peut aussi exprimer les quantités de matière des espèces réactives de la manière suivante :

$$n_{\text{NO}_2}^{(1)} = \frac{1}{6} \times n_{\text{mis en jeu}}^{\text{e}^-} \quad (8)$$

$$n_{\text{NO}_2}^{(2)} = \frac{1}{4} \times n_{\text{mis en jeu}}^{\text{e}^-} \quad (9)$$

$$n_{\text{NHOH}}^{(3)} = \frac{1}{2} \times n_{\text{mis en jeu}}^{\text{e}^-} \quad (10)$$

Avec $n_X^{(x)}$ la quantité de matière de l'espèce X mise en jeu dans la réaction (x) (en mol). On obtient donc les formules de quantité de matière en fonction des quantités de charges suivantes :

$$n_{NO_2}^{(1)} = \frac{1}{6} \times \frac{Q^{(1)}}{F} \quad (11)$$

$$n_{NO_2}^{(2)} = \frac{1}{4} \times \frac{Q^{(2)}}{F} \quad (12)$$

$$n_{NHOH}^{(3)} = \frac{1}{2} \times \frac{Q^{(3)}}{F} \quad (13)$$

On peut exprimer la quantité de matière totale des NO₂ mis en jeu comme suit :

$$n_{NO_2}^{tot} = n_{NO_2}^{(1)} + n_{NO_2}^{(2)} \quad (14)$$

D'où :

$$n_{NO_2}^{tot} = \frac{1}{6} \times \frac{Q^{(1)}}{F} + \frac{1}{4} \times \frac{Q^{(2)}}{F} \quad (15)$$

D'après les réactions (2) et (3), on peut écrire que :

$$n_{NHOH}^{(2)} = n_{NHOH}^{(3)} \quad (16)$$

Donc :

$$\frac{1}{4} \times \frac{Q^{(2)}}{F} = \frac{1}{2} \times \frac{Q^{(3)}}{F} \Leftrightarrow Q^{(3)} = \frac{1}{2} Q^{(2)} \quad (17)$$

Soient les expressions des quantités de charges mises en jeu pour les pics (i) et (ii) de la Figure 60, notés respectivement $Q^{(i)}$ et $Q^{(ii)}$:

$$Q^{(ii)} = Q^{(3)} = \frac{1}{2} Q^{(2)} \Leftrightarrow Q^{(2)} = 2Q^{(ii)} \quad (18)$$

$$Q^{(i)} = Q^{(1)} + Q^{(2)} \Leftrightarrow Q^{(1)} = Q^{(i)} - Q^{(2)} = Q^{(i)} - 2Q^{(ii)} \quad (19)$$

On peut alors exprimer $n_{NO_2}^{tot}$ comme suit :

$$n_{NO_2}^{tot} = \frac{1}{6} \times \frac{Q^{(i)} - 2Q^{(ii)}}{F} + \frac{1}{4} \times \frac{2Q^{(ii)}}{F} \quad (20)$$

$$n_{NO_2}^{tot} = \frac{1}{6} \times \frac{Q^{(i)} - 2Q^{(ii)}}{F} + \frac{1}{2} \times \frac{Q^{(ii)}}{F} \quad (21)$$

$$n_{NO_2}^{tot} = \frac{1}{6F} Q^{(i)} - \frac{1}{3F} Q^{(ii)} + \frac{1}{2F} \times Q^{(ii)} \quad (22)$$

$$n_{NO_2}^{tot} = \frac{1}{6F} Q^{(i)} + \frac{1}{6F} Q^{(ii)} \quad (23)$$

$$n_{NO_2}^{tot} = \frac{1}{6F} (Q^{(i)} + Q^{(ii)}) \quad (24)$$

La concentration surfacique en NO₂ notée $\Gamma(NO_2)$ (en mol/cm²) peut-être exprimée de la façon suivante :

$$\Gamma(NO_2) = \frac{n_{NO_2}^{tot}}{S} = \frac{1}{6SF} (Q^{(i)} + Q^{(ii)}) \quad (25)$$

Avec S la surface géométrique de l'électrode de travail (en cm²) et $Q^{(i)}$ et $Q^{(ii)}$ les quantités de charge en jeu dans le pic de réduction (i) et le pic d'oxydation (ii). Il est à noter que la charge d'une réaction peut également être mesurée par l'intégrale sous le pic correspondant à la réaction.

7. Calcul pour la mise en évidence des performances analytiques

7.1. Estimation des limites de détection LOD et de quantification LOQ

Les LOD et LOQ sont calculées selon la formule suivante :

$$LOD \text{ ou } LOQ = (k.S_b)/m$$

Cas de la LOD : $k = 3$, pour un niveau de confiance de 95%.

Cas de la LOQ : $k = 10$, pour un niveau de confiance de 95%.

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

m : pente de la droite

7.2. Calcul de la déviation standard relative RSD

La RSD de la mesure est calculée suivant la formule suivante :

$$RSD = (Ecart \text{ type}/Moyenne) \times 100$$

Emilie MATHIEU-SCHEERS

Développement de capteur électrochimique pour la détection de micropolluants prioritaires

Résumé :

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet CAP-EL-CAHAP qui propose le développement d'un capteur électrochimique basé sur des matériaux carbonés fonctionnalisés, pour la détection de deux micropolluants faisant partie des substances prioritaires de la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) : le plomb et l'anthracène. Les capteurs électrochimiques permettent d'atteindre des limites de détection et une sélectivité adéquates pour l'analyse de micropolluants dont les concentrations sont de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, et sont simples d'utilisation pour des analyses *in situ* à moindre coût comparés aux appareils d'analyses conventionnels. Leur robustesse est un paramètre important afin de permettre des mesures en continu ou semi-continu dans les eaux. Cette thèse propose tout d'abord le développement du capteur pour la détection du plomb. La formulation d'une encre conductrice de carbone est étudiée pour la sérigraphie de l'électrode réceptrice, permettant ainsi de contrôler la composition de l'encre et d'étudier l'influence de la phase carbonée sur les propriétés électrocatalytiques des électrodes. La fonctionnalisation des électrodes par greffage électrochimique d'un sel de diazonium est également étudiée afin de maîtriser la sensibilité et la reproductibilité des électrodes greffées, en contrôlant l'épaisseur et la qualité des couches. Avec cet objectif, la fonctionnalisation dans un liquide ionique protique qui permet le contrôle de la monocouche en modulant la viscosité de ce milieu a été étudiée. Les électrodes greffées montrent des performances analytiques améliorées notamment en termes de répétabilité et de reproductibilité. Enfin ce travail de thèse porte également sur le développement du capteur pour la détection électrochimique de l'anthracène, molécule sans fonctions chimiques. Les électrodes sont, dans ce cas, fonctionnalisées par un polymère à empreinte moléculaire, matériau connu pour sa très grande sélectivité. Les performances de ce capteur, dont la sélectivité est basée uniquement sur le facteur de forme de la molécule, pour la détection de l'anthracène sont alors mises en évidence.

Mots clés : Capteurs électrochimiques, formulation d'encre de carbone, électrodes sérigraphiées, sels de diazonium, polymères à empreintes moléculaires, plomb et anthracène

Electrochemical sensor development for the detection of priority micropollutants

Abstract:

This thesis has been developed in the framework of CAP-EL-CAHAP project, which proposes to develop an electrochemical sensor based on functionalized carbon materials, for the detection of two micropollutants, lead and anthracene, which are among of the priority substances of the European Framework Directive on Water (DCE 2000/60 / EC). Electrochemical sensors allow to achieve detection limits and selectivities for the analysis of micropollutants whose concentrations are of the order of $\mu\text{g/L}$. They are easy to use for *in situ* analyzes at lower costs compared to those of the conventional analysis equipment. Their robustness is an important parameter in order to allow continuous or semi-continuous measurements in water. First of all, this thesis proposes the development of a sensor for lead detection. The conductive carbon ink formulation is studied for the screen-printing of the receiving electrode, thus allowing to control the ink composition and to study the influence of the carbon phase on the electrocatalytic properties of electrodes. Functionalization of electrodes by electrochemical grafting of a diazonium salt is also studied in order to control the sensitivity and reproducibility of grafted electrodes, by controlling the thickness and the quality of the layers. With this aim it has been studied the functionalization in a protic ionic liquid in order to allow the control of the monolayer by modulating the viscosity of this medium. The grafted electrodes show improved analytical performance especially in terms of repeatability and reproducibility. Finally, this work reports the development of a sensor for the electrochemical detection of anthracene, a molecule without chemical functions. In this case, a molecularly imprinted polymer, a material known for its very high selectivity, functionalizes the electrodes. Having a selectivity is only based on the form factor of the molecule, the performance of the sensor developed for the detection of anthracene is also highlighted.

Keywords: Electrochemical sensors, carbon ink formulation, screen printed electrodes, diazonium salts, molecular imprinted polymers, lead and anthracene



**ICMN, 1b rue de la Férollerie,
45071 Orléans**

