



HAL
open science

Nanomatériaux hybrides métal-hydroxydes de fer : étude des transferts d'électrons lors des modifications redox et de la réduction électrocatalytique de H₂O

Mohamed Achraf Ben Njima

► **To cite this version:**

Mohamed Achraf Ben Njima. Nanomatériaux hybrides métal-hydroxydes de fer : étude des transferts d'électrons lors des modifications redox et de la réduction électrocatalytique de H₂O . Matériaux. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF046 . tel-03793343

HAL Id: tel-03793343

<https://theses.hal.science/tel-03793343>

Submitted on 1 Oct 2022

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.

Nanomatériaux hybrides métal-hydroxydes de fer :
étude de transferts d'électrons lors des modifications
redox et de la réduction électrocatalytique de H₂O₂.

*Metal-iron hydroxide hybrid nanomaterials : study of electron
transfer during redox modifications and electrocatalytic reduction
of H₂O₂.*

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : Sciences chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et
Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Université d'Evry

Thèse préparée dans l'unité de recherche Université Paris-Saclay, Univ Evry, CNRS, LAMBE,
91025, Evry Courcouronnes, France, sous la direction de Monsieur **Ludovic LEGRAND**,
Maître de conférences à l'Université d'Evry Val d'Essonne.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 11 Juillet 2022, par

Mohamed Achraf BEN NJIMA

Composition du Jury

| | |
|---|--------------------|
| Jean-Yves SALPIN Directeur de recherche, Université d'Evry Val d'Essonne | Président |
| Christine MOUSTY Directrice de recherche émérite, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand | Rapportrice |
| Céline REMAZEILLES Maître de conférences, HDR Université de La Rochelle | Rapportrice |
| Nathalie STEUNOU Professeure, Université de Versailles St-Quentin- en-Yvelines | Examinatrice |
| Christine VAUTRIN-UL Professeure, Université d'Orléans | Examinatrice |
| Ludovic LEGRAND Maître de conférences, HDR Université d'Evry Val d'Essonne | Directeur de thèse |

Remerciements

La thèse est une portion d'éternité, et, comme le disait Woody ALLEN, l'éternité, c'est long. C'est donc avec grand plaisir que je consacre cette partie à l'expression de ma profonde gratitude à l'égard de toutes les personnes qui ont permis, de quelque manière, la réalisation de ce travail de recherche.

Je remercie avant tout les membres du jury m'ayant fait l'honneur de lire, d'évaluer mon travail ici présenté et d'investir de leur temps précieux : Mme Christine MOUSTY, Directrice de recherche émérite à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand et Mme Céline REMAZEILLES, Maître de conférences, HDR à l'Université de La Rochelle en qualité de rapporteurs, ainsi que Mme Nathalie STEUNOU, Professeure à l'Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines et Mme Christine VAUTRIN-UL en qualité d'examinatrices et M. Jean-Yves SALPIN, Directeur de recherche à l'Université d'Evry Val d'Essonne en qualité de Président du jury.

Je remercie vivement Mme Anne VALLEE, Maîtresse de conférences à l'Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines et membre extérieure du comité de suivi de thèse pour ses conseils avisés sur l'avancement de mes travaux.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à mon Directeur de thèse, M. Ludovic LEGRAND, Maître de conférences, HDR à l'Université d'Evry Val d'Essonne, dont les connaissances, qu'il a partagées avec tant de simplicité, ont largement contribué à ma réflexion. Tout au long de ces années, Monsieur LEGRAND a orienté mon travail de recherche avec pertinence, bienveillance et diplomatie pour développer mes capacités d'analyse et de rédaction. Ses conseils avisés, ses nombreuses remarques et sa très grande disponibilité ont éclairé cette route et ont grandement contribué à la concrétisation de cette thèse.

J'adresse également mes sincères et profonds remerciements à Monsieur Régis DANIEL, Directeur du Laboratoire Analyse, Modélisation, Matériaux pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE) et son prédécesseur, Monsieur Jean-Yves SALPIN, de m'avoir accueilli avec une grande bienveillance au sein du laboratoire. Leur professionnalisme et leur expertise ont été d'une grande aide dans le cadre de ce travail. Leur présence et leur accompagnement ont, par ailleurs, été particulièrement précieux.

Un merci très chaleureux à ceux qui, dans le laboratoire, ont contribué par leur précieuse présence, à la réussite de ce travail : l'ensemble du personnel permanent et non permanent, les stagiaires et les doctorants qui animent le LAMBE.

Je remercie Monsieur Christophe COTENTIN, technicien de l'Université d'Evry Val d'Essonne, devenu un véritable ami, pour sa présence et ses encouragements. Également, je remercie mes amis d'enfance, Rochdi et Ghassen, pour leur soutien indéfectible et leur bonne humeur quotidienne.

Je tiens à remercier ma tendre et chère Inès. Je te remercie du plus profond de mon cœur pour ton soutien infaillible, ta patience, ta joie de vivre et la « logistique » du quotidien dont tes merveilleux gâteaux confectionnés avec tant d'amour. Tu es une femme incroyable.

Je souhaite également remercier chaleureusement ma famille, dont l'affection, le soutien inconditionnel et les précieux encouragements m'ont été d'un grand réconfort et ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Je remercie mon papa qui m'a transmis la rigueur intellectuelle et l'esprit critique.

Enfin, j'adresse de chaleureux remerciements à ma maman, je lui exprime toute ma profonde reconnaissance, pour son soutien constant dans les moments difficiles pendant toutes ces années et pour la réalisation de cette thèse. Je t'aime !

Liste des abréviations

RVc : rouille verte carbonatée

RVs : rouille verte sulfatée

Chu : chukanovite

NP(s) : nanoparticule(s)

AgNPs : nanoparticules d'argent

AuNPs : nanoparticules d'or

J_{\max} : densité de courant maximale

K_m : constante de Michaelis-Menten

GOx : glucose oxydase

SS : stainless steel

CI : carbon ink

EQCM : electrochemical quartz crystal microbalance

CV : voltammétrie cyclique

CA : chronoampérométrie

IR : infrarouge

MEB : microscopie électronique à balayage

Table des matières

| | |
|--|----|
| Table des matières | 6 |
| Liste des figures..... | 10 |
| Liste des tableaux | 16 |
| Introduction générale..... | 17 |
| Chapitre I : Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique..... | 21 |
| Introduction | 22 |
| PARTIE 1 : Données bibliographiques | 23 |
| 1.1 Quelques éléments sur la chimie du fer en solution | 23 |
| 1.1.1 Propriétés du fer | 23 |
| 1.1.2 Produits de corrosion du fer | 23 |
| 1.2 Les rouilles vertes..... | 24 |
| 1.2.1 Structure et formule..... | 24 |
| 1.2.2 Synthèse des rouilles vertes | 26 |
| 1.2.3 Mécanisme d'oxydation des rouilles vertes | 27 |
| 1.2.4 Réactivité des rouilles vertes..... | 29 |
| 1.3 La chukanovite | 30 |
| 1.3.1 Structure et formule..... | 30 |
| 1.3.2 Méthodes de synthèse | 31 |
| 1.3.3 Mécanismes d'oxydation de la chukanovite | 32 |
| 1.3.4 Réactivité de la chukanovite | 32 |
| PARTIE 2 : Synthèse et caractérisation des nanohybrides - préparation des capteurs électrochimiques..... | 34 |
| 1.1 Synthèse et caractérisation des hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques..... | 34 |
| 1.1.1 Synthèse des hydroxydes ferreux-ferriques | 34 |
| 1.1.2 Synthèse de l'hydroxycarbonate ferreux : chukanovite (Chu)..... | 37 |
| 1.2 Caractérisation des hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques | 38 |

| | | |
|---|--|----|
| 1.2.1 | Détermination de la masse | 38 |
| 1.2.2 | Caractérisation par MEB | 38 |
| 1.3 | Interaction hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques/chrome (VI)..... | 39 |
| 1.3.1 | Protocole expérimental..... | 39 |
| 1.3.2 | Surface spécifique et site surfacique | 42 |
| 1.4 | Synthèse des nanohybrides métal-hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques | 43 |
| 1.5 | Caractérisation des nanohybrides métal noble-hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques | 46 |
| 1.5.1 | Caractérisation par spectroscopie infrarouge IR | 46 |
| 1.5.2 | Caractérisation par MEB | 49 |
| 1.5.3 | Mécanisme de formation des nanohybrides | 51 |
| 1.6 | Electrodes modifiées avec les nanohybrides | 52 |
| 1.6.1 | Elaboration des électrodes modifiées..... | 52 |
| 1.6.2 | Caractérisation des électrodes modifiées | 53 |
| 1.6.3 | Techniques et dispositifs électrochimiques..... | 53 |
| 1.7 | Conclusion..... | 55 |
| Chapitre II : Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés..... | | |
| | Introduction | 57 |
| Partie 1 : Réactivité des composés de fer vis-à-vis des ions chromate | | |
| 2.1 | Le chrome et l'environnement..... | 58 |
| 2.2 | Propriétés chimiques du chrome | 58 |
| 2.3 | Elimination du chrome (VI) | 59 |
| 2.3.1 | Réduction par le fer zérovalent | 59 |
| 2.3.2 | Réduction par des phases minérales porteuses de Fer (II) | 63 |
| 2.4 | Réduction du chrome (VI) par les hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques | 69 |
| 2.4.1 | Contexte | 69 |
| 2.4.2 | Article scientifique | 69 |

| | | |
|---|--|-----|
| 2.4.3 | Discussion | 94 |
| Partie 2 : Réactivité des composés de fer vis-à-vis d'un ion de métal noble | | 96 |
| Introduction | | 96 |
| 2.1 | Interaction matrice inorganique/sel métallique | 96 |
| 2.1.1 | Réaction entre une suspension de matrice inorganique et un sel métallique | 96 |
| 2.1.2 | Réaction entre un film mince de RVC et les ions Au ^{III} | 98 |
| 2.2 | Interaction matrice inorganique partiellement oxydée par l'air (O ₂) / sel métallique . | 103 |
| 2.3 | Interaction matrice inorganique passivée avec le Cr(III)/sel métallique | 106 |
| 2.3.1 | Modification de la surface des particules inorganiques | 106 |
| 2.3.2 | Interaction matrice inorganique partiellement passivée avec le Cr(III)/Au ^{III} | 107 |
| 2.3.3 | Interaction matrice inorganique passivée à 99%/sel métallique | 110 |
| 2.3.4 | Etude quantitative de l'or (III) et du chrome (VI) restants..... | 114 |
| 2.3.5 | Etude cinétique de l'interaction de la RVC passivée à 99% par Cr(III) avec les ions Au ^{III} | 118 |
| 2.3.6 | Caractérisation des matrices de RVC passivées à 99% par Cr(III) après interaction avec Au ^{III} | 120 |
| 2.4 | Conclusion..... | 121 |
| Chapitre III : Capteurs électrochimiques de H ₂ O ₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique..... | | 123 |
| Introduction | | 124 |
| 3.1 | Capteurs électrochimiques..... | 124 |
| 3.1.1 | Généralités..... | 124 |
| 3.1.2 | Définition et principe de fonctionnement | 124 |
| 3.1.3 | Capteurs ampérométriques | 125 |
| 3.2 | Electrodes chimiquement modifiées..... | 126 |
| 3.2.1 | Introduction | 126 |
| 3.2.2 | Intérêts de la modification d'électrodes en électroanalyse..... | 126 |
| 3.2.3 | Electrodes modifiées pour la détection de H ₂ O ₂ | 127 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.3 | Elaboration de capteurs électrochimiques métal-matrice inorganique pour la détection de H ₂ O ₂ | 133 |
| 3.3.1 | Contexte | 133 |
| 3.3.2 | Article scientifique | 134 |
| 3.3.3 | Discussion | 153 |
| 3.4 | Traitement thermique des nanohybrides Ag-exRVc | 156 |
| 3.4.1 | Introduction | 156 |
| 3.4.2 | Hématite | 156 |
| 3.4.3 | Synthèse et caractérisation de l'hématite α -Fe ₂ O ₃ | 157 |
| 3.4.4 | Synthèse et caractérisation des nanohybrides Ag-Hématite (Ag- α -Fe ₂ O ₃)..... | 159 |
| 3.4.5 | Capteurs électrochimiques à base de nanohybrides Ag- α -Fe ₂ O ₃ pour la détection de H ₂ O ₂ | 160 |
| 3.5 | Biocapteurs ampérométriques à base d'enzyme et nanohybride métal-matrice inorganique | 166 |
| 3.5.1 | Généralités..... | 167 |
| 3.5.2 | Fabrication du biocapteur à glucose | 169 |
| 3.5.3 | Réponse électrochimique du biocapteur en présence de glucose..... | 169 |
| 3.6 | Conclusion | 178 |
| | Conclusion générale et perspectives | 180 |
| | Références bibliographiques | 183 |
| | Annexes | 200 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I-1 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H ₂ O à 25°C [3]. | 23 |
| Figure I-2 : Séquence d'empilement des feuillets cationiques (Fe ⁿ⁺ et OH ⁻) et des interfeuillets anioniques pour (a) la RVc, (b) la RVCl et (c) la RVs. | 25 |
| Figure I-3 : (a) Cliché MET de particules de rouille verte carbonatée et (b) Suivi potentiométrique et dosage de Fe(II) lors de la synthèse d'une suspension de rouille verte carbonatée puis de son oxydation [18]. | 26 |
| Figure I-4 : Clichés MEB des films minces de rouille verte carbonatée ($Q_0 = 75 \text{ mC cm}^{-2}$) et sulfatée ($Q_0 = 107,5 \text{ mC cm}^{-2}$) [22]. | 27 |
| Figure I-5 : Schéma global des transformations possibles des rouilles vertes [22]. | 29 |
| Figure I-6 : Structure de la chukanovite [44]. | 31 |
| Figure I-7 : Cliché MEB d'un disque de fer stocké pendant 3 jours dans une solution NaHCO ₃ (0,01 M) à 90°C [24]. | 32 |
| Figure I-8 : (a) Suivi potentiométrique de la synthèse de la rouille verte carbonatée et de son oxydation par l'air et (b) évolution du pourcentage de Fe ^{II} ($= n(\text{Fe}^{\text{II}})/n(\text{Fe}_{\text{total}})$). | 34 |
| Figure I-9 : Suivi potentiométrique et pH-métrique de la synthèse de la rouille verte sulfatée. | 37 |
| Figure I-10 : Suivi potentiométrique de synthèse de la chukanovite. | 38 |
| Figure I-11 : Clichés MEB de (a) la rouille verte carbonatée, (b) la rouille verte sulfatée et (c) la chukanovite. | 39 |
| Figure I-12 : Suivi potentiométrique de l'interaction de la rouille verte carbonatée avec les ions chromate ($t_{\text{interaction}} = 3 \text{ min}$). | 40 |
| Figure I-13 : Exemple de dosage potentiométrique des ions chromate restant en solution après interaction avec la RVc. | 41 |
| Figure I-14 : Evolution de la quantité d'ions chromate restant en solution en fonction du temps d'interaction avec la RVc. | 42 |
| Figure I-15 : Représentation schématique d'un site de précipitation d'une particule de rouille verte. | 42 |
| Figure I-16 : Représentation schématique des sites de précipitation d'une particule de chukanovite [44]. | 43 |
| Figure I-17 : Suivi potentiométrique de l'interaction de la RVc avec le sel d'argent : (a) $R_{\text{Ag}} = 1$ et (b) $R_{\text{Ag}} = 0,25$. | 45 |
| Figure I-18 : Spectres infrarouge des matrices inorganiques et de leurs produits d'interaction avec l'argent. | 48 |

| | |
|---|----|
| Figure I-19 : Clichés MEB des nanohybrides et histogrammes de distribution en taille des nanoparticules métalliques : (a) Au-exRVc ($R_{Au} = 1$) en mode direct, (b) Au-exRVc ($R_{Au} = 1$) en mode rétrodiffusé (c) Ag-exRVc ($R_{Ag} = 0,25$) en mode direct, (d) Ag-exRVc ($R_{Ag} = 0,25$) en mode rétrodiffusé, (e) Ag-exChu ($R_{Ag} = 0,25$) en mode direct et (f) Ag-exChu ($R_{Ag} = 0,25$) en mode rétrodiffusé. | 51 |
| Figure I-20 : Description du mécanisme de formation des nanohybrides [26]. | 52 |
| Figure I-21 : Clichés MEB de la surface de l'électrode modifiée avec les nanohybrides Ag-exRVc ($R_{Ag} = 1$) (a) en mode direct et (b) en mode rétrodiffusé. | 53 |
| Figure I-22 : Schéma du montage électrochimique utilisé pour la voltammétrie cyclique ou la chronoampérométrie. | 54 |
| Figure II-1 : Diagramme potentiel-pH du système Cr-H ₂ O pour une concentration totale en chrome [Cr(aq)] totale $\leq 10^{-6}$ M et à 25°C d'après Beverskog et Puigdomenech [61]. | 59 |
| Figure II-2 : Spectre XPS élémentaire du Cr 2p après 10 min et 6h d'interaction avec les NFZV [58]. | 60 |
| Figure II-3 : Effet de (a) la concentration initiale du Cr ^{VI} et (b) le pH initial sur la réduction des ions chromate par le fer zéro-valent [71]. | 62 |
| Figure II-4 : Effet du WMF sur le taux de réduction du Cr ^{VI} par le FZV et sur le taux d'oxydation du Fe ⁰ (en absence de Cr ^{VI}) à différents pH [72]. | 62 |
| Figure II-5 : Evolution de la quantité d'ions chromate en fonction du temps d'interaction avec la RVs [78]. | 64 |
| Figure II-6 : Mécanisme de réduction d'ions chromate par la RVs [79]. | 64 |
| Figure II-7 : (a) Evolution des teneurs en surface de Fe ^{III} et de Cr ^{VI} déterminées par XPS et (b) représentation schématique du modèle d'interaction RVc/Cr ^{VI} [83] | 67 |
| Figure II-8 : Modélisation de l'interaction RVc/Cr ^{VI} et comparaison avec les points expérimentaux. Insert : taux de recouvrement calculés pour les monocouches de Cr (III) formées [83]. | 68 |
| Figure II-9 : (a) Modélisation de l'interaction RVc/Cr(VI) pour $n_{initial} (Cr^{VI}) = 70$ μ moles avec $k_1 = 1,35 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,036 \text{ min}^{-1}$ et $k_3 = 0,006 \text{ min}^{-1}$ et (b) évolution du temps de formation de 99% de la première couche n_1 en fonction de la quantité initiale d'ions chromate. | 95 |
| Figure II-10 : Suivi potentiométrique de l'interaction des ions Au ^{III} ($R_{Au} = 1$) avec (a) la RVc et (b) la Chu. | 97 |
| Figure II-11 : Suivi potentiométrique de l'interaction de la RVc avec les ions Ag ^I ($R_{Ag} = 1$). ... | 98 |
| Figure II-12 : Dispositif expérimental utilisé pour les suivis gravimétriques. | 99 |

| | |
|---|-----|
| Figure II-13 : Variation de la masse (a) expérimentale et (b) théorique en fonction de la quantité d'électricité..... | 100 |
| Figure II-14 : (a) Evolution du potentiel E et (b) variation de la masse lors de l'interaction du film mince de RVc avec les ions Au ^{III} | 101 |
| Figure II-15 : Clichés MEB des nanohybrides Au-exRVc obtenus par interaction d'un film mince électrodéposé de RVc et les ions Au ^{III} | 103 |
| Figure II-16 : (a) Suivi potentiométrique de l'interaction d'une suspension de RVc partiellement oxydée avec le sel d'or ($R_{Au} = 1$) et (b) évolution du pourcentage de Fe ^{II} . t_1 : temps de synthèse de la RVc et t_2 : temps d'oxydation partielle de la RVc ($t_2 = 50$ min dans cette expérience). ... | 104 |
| Figure II-17 : Evolution de la masse des nanohybrides Au-exRVc en fonction du temps d'oxydation de la RVc. | 105 |
| Figure II-18 : Représentation schématique du transfert d'électrons lors de la réaction du sel d'or avec (a) la RVc et (b) la RVc partiellement oxydée. | 106 |
| Figure II-19 : RVc passivée avec $n_{initial}(Cr^{VI}) = 40$ μ moles - Suivi potentiométrique de la synthèse de la RVc (t_1), de la passivation (t_2) et de l'interaction ($R_{Au} = 1$) avec le sel d'or ($t_3 = 20$ min dans cette expérience)..... | 107 |
| Figure II-20 : Evolution de la masse des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 | 108 |
| Figure II-21 : Clichés MEB des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) obtenus après un temps d'interaction t_3 de 3 min..... | 109 |
| Figure II-22 : Modélisation de l'interaction RVc/Cr(VI) pour $n_{initial}(Cr^{VI}) = 40$ μ moles avec $k_1 = 1,35$ min^{-1} , $k_2 = 0,036$ min^{-1} et $k_3 = 0,006$ min^{-1} | 110 |
| Figure II-23 : Modélisation de l'interaction RVc/Cr(VI) pour (a) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50$ μ moles.... | 111 |
| Figure II-24 : RVc passivée à 99% avec $n_{initial}(Cr^{VI}) = 70$ μ moles - Suivi potentiométrique de la synthèse de la RVc (t_1), de la passivation ($t_2 = 3$ min) et de l'interaction ($R_{Au} = 1$) avec le sel d'or ($t_3 = 60$ min dans cette expérience). | 112 |
| Figure II-25 : Evolution de la masse des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50$ μ moles et (b) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 70$ μ moles..... | 113 |
| Figure II-26 : Variation de masse des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50$ μ moles et (b) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 70$ μ moles. | 114 |
| Figure II-27 : Courbe d'étalonnage du dosage des ions Au ^{III} restants..... | 115 |
| Figure II-28 : Evolution de la quantité d'ions chromate restants en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50$ μ moles et (b) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 70$ μ moles..... | 116 |

| | |
|---|-----|
| Figure II-29 : Evolution de la quantité d'ions Au ^{III} restants en fonction du temps d'interaction t_3 pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50 \mu\text{moles}$ et $70 \mu\text{moles}$ | 117 |
| Figure II-30 : Evolution des masses attendues et expérimentales des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50 \mu\text{moles}$ et (b) $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$ | 118 |
| Figure II-31 : Evolution du nombre de moles de Fe(II) oxydé en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50 \mu\text{moles}$ et (b) $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$ | 119 |
| Figure II-32 : Spectres FTIR de la RVc et du nanohybride Au-exRVc/Cr(III) obtenu à $t_3 = 170 \text{ min}$ ($n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$). | 120 |
| Figure II-33 : Clichés MEB des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) ($n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$ et $R_{\text{Au}} = 1$) obtenus après un temps d'interaction t_3 de (a) et (b) 30 min et (c) et (d) 170 min. | 121 |
| Figure III-1 : Représentation schématique du fonctionnement d'un capteur électrochimique [113]. | 125 |
| Figure III-2 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée lors des mesures ampérométriques. Les trois électrodes sont connectées au potentiostat pour visualiser la réponse obtenue [114]. | 126 |
| Figure III-3 : (a) Image MEB des nanocomposites PANI-Ag et (b) courbes voltampérométriques enregistrées sur l'électrode Ag-PANI/GCE en présence de différentes concentrations de H ₂ O ₂ dans une solution de 0,1 M PBS à pH = 7 [138]. | 128 |
| Figure III-4 : Réponse voltampérométrique de l'électrode Ag-FeOOH/PGE à différentes concentrations de H ₂ O ₂ dans une solution de 0,1M PBS à pH = 6,5 [139]. | 129 |
| Figure III-5 : Courbes voltampérométriques des électrodes (A) LS-MWCNT/GCE et (B) Ag-LS-MWCNT/GCE (a) en absence et (b) en présence de 5 mM de H ₂ O ₂ [140]. | 130 |
| Figure III-6 : Images MEB de (A) Au-POM-ERGO, (B) Au-POM et (C) ERGO, (D) réponses ampérométriques des électrodes ERGO/GCE, Au-POM/GCE et Au-POM-ERGO/GCE obtenues après additions successives de H ₂ O ₂ dans un tampon PBS à pH = 6 (potentiel appliqué = -0,4 V vs ECS) et (E) droites d'étalonnage correspondantes [142]. | 131 |
| Figure III-7 : Courbe de réponse ampérométrique de l'électrode Au-PDA-GQD/ITO suite à l'addition successive de différentes concentrations de H ₂ O ₂ dans 0,1 M PBS à pH = 7 et courbe d'étalonnage correspondante (potentiel appliqué = -0,1 V vs ECS) [143]. | 132 |
| Figure III-8 : Réponse ampérométrique de l'électrode Pt-PPy/GCE obtenue après des additions successives de H ₂ O ₂ dans 0,1 M PBS à pH = 7 (potentiel appliqué = -0,3 V vs ECS) [144]. | 132 |
| Figure III-9 : Courbes voltampérométriques des capteurs exRVc-encre de carbone/inox et Ag-exRVc-encre de carbone/inox sans et avec H ₂ O ₂ en milieu PBs (0,1 M, pH =7). Représentation schématique de la réduction électrocatalytique de H ₂ O ₂ | 134 |

| | |
|--|-----|
| Figure III-10 : Evolution de la sensibilité en fonction de la surface d'argent pour les capteurs Ag-exRVc-CI/SS..... | 154 |
| Figure III-11 : Evolution de la sensibilité en fonction de la surface d'argent pour les capteurs Ag-exChu-CI/SS. | 154 |
| Figure III-12 : Clichés MEB des nanohybrides (a) Ag-exRVc et (b) Ag-exChu obtenus avec un ratio d'oxydation $R_{Ag} = 0,25$ | 155 |
| Figure III-13 : Structure cristalline de l'hématite [185]. | 156 |
| Figure III-14 : Diffractogramme des nanohybrides Au-exRVc après traitement thermique à 250°C pendant 24 h [52]. | 157 |
| Figure III-15 : Spectres FTIR de la matrice exRVc-Fe ^{III} (a) avant et (b) après traitement thermique à 250°C pendant 24 h. | 158 |
| Figure III-16 : Clichés MEB de la matrice exRVc-Fe ^{III} (a) avant et (b) après traitement thermique à 250°C pendant 24 h. | 158 |
| Figure III-17 : Spectre FTIR du nanohybride Ag- α -Fe ₂ O ₃ ($R_{Ag} = 1$). | 159 |
| Figure III-18 : Clichés MEB du nanohybride Ag- α -Fe ₂ O ₃ ($R_{Ag} = 1$) (a) en mode direct et (b) en mode rétrodiffusé. | 160 |
| Figure III-19 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode Ag- α -Fe ₂ O ₃ - CI/SS enregistrés dans le tampon phosphate (a) en absence et (b) en présence de 5 mM de H ₂ O ₂ . Vitesse de balayage = 5 mV/s. | 161 |
| Figure III-20 : Réponses ampérométriques à un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl suite à des additions successives de différentes concentrations de H ₂ O ₂ dans un tampon PBS pour les électrodes (a) Ag- α -Fe ₂ O ₃ -CI/SS et (b) α -Fe ₂ O ₃ -CI/SS..... | 162 |
| Figure III-21 : Courbes de calibrations des réponses des capteurs (a) exRVc-CI/SS, (b) α -Fe ₂ O ₃ -CI/SS, (c) Ag-exRVc-CI/SS et (d) Ag- α -Fe ₂ O ₃ -CI/SS..... | 163 |
| Figure III-22 : Voltammogrammes cycliques des électrodes (a) Ag- α -Fe ₂ O ₃ -CI/SS et (b) Ag-exRVc-CI/SS enregistrés dans le tampon phosphate en présence de 5 mM de H ₂ O ₂ . Vitesse de balayage = 5 mV/s..... | 164 |
| Figure III-23 : Courbe de calibration de la réponse du capteur Ag- α -Fe ₂ O ₃ -CI/SS. | 164 |
| Figure III-24 : Représentation schématique du fonctionnement d'un biocapteur | 167 |
| Figure III-25 : Principe de fonctionnement de notre biocapteur à glucose avec détection électrochimique de H ₂ O ₂ | 168 |
| Figure III-26 : Représentation schématique de la réticulation de la GOx avec le GA..... | 169 |

| | |
|--|-----|
| Figure III-27 : Voltammogrammes cycliques du biocapteur Ag-exRVc-CI-GOx/SS enregistrés dans le tampon phosphate (a) en absence et (b) en présence de 0,4 mM de glucose. Vitesse de balayage = 5 mV/s..... | 170 |
| Figure III-28 : Réponses ampérométriques à un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl avec additions successives de différentes concentrations de glucose dans un tampon PBS pour (a) Ag-exRVc-CI/SS et (b) Ag-exRVc-CI-GOx/SS. | 171 |
| Figure III-29 : Courbe de calibration de la réponse du biocapteur Ag-exRVc-CI-GOx/SS (il est à noter que les valeurs de densité de courant ont été normalisées par rapport à la ligne de base). | 172 |
| Figure III-30 : Evolution de la vitesse d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration en substrat..... | 173 |
| Figure III-31 : Représentation graphique de la linéarisation de l'équation de Michaelis-Menton. | 174 |
| Figure III-32 : Représentation selon Lineweaver-Burk du biocapteur Ag-exRVc-CI-GOx/SS. | 175 |
| Figure III-33 : Courbes de calibration des réponses des biocapteurs (a) exRVc-CI-GOx/SS, (b) Ag-exRVc-CI-GOx/SS ($m_{Ag} = 0,23$ mg) et (c) Ag- α Fe ₂ O ₃ -CI-GOx/SS ($m_{Ag} = 0,22$ mg) et (d) Ag- α Fe ₂ O ₃ -CI-GOx/SS ($m_{Ag} = 0,62$ mg)..... | 176 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau I-1 : Liste des principaux produits de corrosion du fer. | 24 |
| Tableau I-2 : Masses théoriques et expérimentales des matrices inorganiques. | 38 |
| Tableau I-3 : Récapitulatif des quantités initiales de Fe ^{II} et de Cr ^{VI} impliquées dans les expériences. | 40 |
| Tableau I-4 : Solutions de sels métalliques, volumes et rapports utilisés pour la synthèse des nanoxydes. | 44 |
| Tableau I-5 : Calcul des masses théoriques maximales de métal dans les nanoxydes (correspondant à R _{métal} = 1). | 45 |
| Tableau I-6 : Comparaison des masses théoriques et expérimentales des nanoxydes pour R _{métal} = 1. | 46 |
| Tableau I-7 : bandes infrarouge (cm ⁻¹) de la RVs et la exRVs. | 48 |
| Tableau I-8 : bandes infrarouge (cm ⁻¹) de la Chu et la exChu. | 48 |
| Tableau I-9 : Pourcentage massique de l'argent dans les nanoxydes en fonction du ratio et de la matrice inorganique. | 53 |
| Tableau II-1 : Comparaison des masses théoriques avec celles expérimentales des nanoxydes. | 97 |
| Tableau II-2 : Récapitulatif des quantités de Fe ^{II} , Cr ^{III} et Au ^{III} impliquées dans les expériences. | 112 |
| Tableau II-3 : Récapitulatif des quantités expérimentales des espèces métalliques restant à t ₃ = 170 min. | 117 |
| Tableau II-4 : Vitesse d'oxydation de Fe ^{II} par Au ^{III} pour la RVc sans modification et avec une passivation à 99% pour n _{initial} (Cr ^{VI}) = 50 et 70 μmoles. | 119 |
| Tableau III-1 : Récapitulatif des caractéristiques optimales. | 155 |
| Tableau III-2 : Comparaison des performances analytiques des différents capteurs développés. | 165 |
| Tableau III-3 : Comparaison des performances électrocatalytiques pour la détection de H ₂ O ₂ du capteur Ag-α-Fe ₂ O ₃ -CI/SS et d'autres capteurs utilisant α-Fe ₂ O ₃ | 165 |
| Tableau III-4 : Reproductibilité de la réponse du capteur Ag-α-Fe ₂ O ₃ -CI/SS obtenue avec trois électrodes séparées et avec trois concentrations différentes de peroxyde d'hydrogène. | 166 |
| Tableau III-5 : Performances analytiques des biocapteurs élaborés. | 177 |
| Tableau III-6 : Comparaisons des performances électrocatalytiques du biocapteur Ag-α-Fe ₂ O ₃ -CI-GOx/SS avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination de glucose. | 177 |

Introduction générale

De nos jours, les nanomatériaux et les nanocomposites à base de polymères, d'hydroxydes et oxydes métalliques, de nanoparticules métalliques ou de nanomatériaux de carbone sont très étudiés dans la littérature et largement développés en raison de leurs applications possibles dans divers domaines tels que la médecine, les biotechnologies, la chimie, l'énergie, l'électronique et l'optique. L'engouement sans précédent pour les systèmes nanométriques est attribué aux propriétés chimiques et physiques exceptionnelles, différentes de leurs équivalents massifs de tailles plus élevées. En effet, dans cette gamme de taille, des effets de confinement apparaissent et les effets de surface deviennent prépondérants par rapport aux effets de volume, entraînant des modifications des propriétés de ces nanomatériaux.

Beaucoup de nanomatériaux présentent un fort intérêt en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières et leurs applications prometteuses pour la catalyse et l'analyse chimique notamment. L'attractivité de ces nanomatériaux repose sur leur petite taille, leur microstructure, leur surface spécifique élevée, leur grande réactivité mais aussi sur leur capacité à s'intégrer dans des dispositifs ou des nouvelles composantes qui gagnent alors en efficacité, stabilité, sélectivité, etc ; c'est le cas pour les capteurs électrochimiques qui permettent la détection de molécules cibles dans divers types d'échantillons, pour les contrôles biologiques, chimiques, pharmaceutiques et environnementaux.

Dans ce travail, nous nous focalisons sur deux types de nanomatériaux, d'une part, les hydroxydes de fer, rouilles vertes et chukanovite, qui sont des nanomatériaux inorganiques, et d'autre part, les nanoparticules métalliques de métaux nobles (or et argent).

Les nanomatériaux inorganiques sont souvent formés en solution à partir de réactions de précipitation induites par des effets chimiques, rédox, de pH, de vieillissement ou de sol-gel.

En ce qui concerne les nanoparticules métalliques, il existe de nombreuses techniques de synthèse de nanoparticules de faible polydispersité et de morphologies variées. Actuellement, la réduction chimique en solution est la méthode la plus utilisée pour la préparation de solutions colloïdales de nanoparticules métalliques. Elle consiste à réduire un sel métallique soluble par un composé réducteur en présence d'un agent stabilisant dont le rôle est d'éviter l'agglomération des nanoparticules. Cette méthodologie offre un large choix de réducteurs et stabilisants et permet d'obtenir des particules de différentes formes et tailles. Cependant, elle présente certains inconvénients comme l'utilisation de composés et solvants chimiques nocifs pour l'environnement et la santé des personnes, ainsi que la difficulté de récupérer des nanoparticules

en fin de synthèse et de les débarrasser de leur enveloppe d'agents stabilisants. Pour remédier à ces problèmes, les recherches actuelles sont orientées vers l'utilisation de composés solides « verts », moins toxiques et biocompatibles, jouant à la fois le rôle de réducteur et de support. Les phases minérales à base de Fe(II) sont des candidats potentiels car d'une part, elles sont assez faciles à synthétiser, non toxiques et peu coûteuses, et d'autre part, elles possèdent un pouvoir réducteur important et une morphologie de particules plates favorisant une importante réactivité de surface, en particulier redox. Il y a quelques années, notre équipe au laboratoire LAMBE a développé une nouvelle voie de synthèse propre, rapide et assez simple qui consiste à utiliser, en milieu aqueux, une particule inorganique réactive, contenant du Fe^{II} (hydroxyde ferreux ou ferreux-ferriques), comme microréacteur pour la réduction/précipitation de nanoparticules métalliques. Ces systèmes mixtes nanoparticules-matrice inorganique ont été appelés nanohybrides. Ils contiennent des nanoparticules métalliques de métaux nobles ayant des propriétés remarquables qui permettent de les envisager pour un grand nombre d'applications.

Mes travaux s'inscrivent dans ce contexte et ont pour objectifs d'étudier les transferts d'électrons qui interviennent lorsque ces nanomatériaux sont soumis à des interactions redox ou lorsqu'ils sont intégrés dans des dispositifs d'analyse de type capteurs électrochimiques, dans lesquels leur propriétés d'électrocatalyse sont utilisées.

Mon travail est divisé en deux grands volets.

Le premier volet est orienté vers l'étude de la réactivité aux interfaces entre les particules inorganiques et des solutés de type chromate (Cr^{VI}) ou ions de métaux nobles (Ag^I et Au^{III}), et à la compréhension des mécanismes réactionnels de transfert d'électrons ainsi que les conversions redox mises en jeu.

Le deuxième volet est consacré à l'utilisation des nanohybrides nanoparticules métalliques-matrice inorganique ferrique, pour réaliser des capteurs et biocapteurs électrochimiques qui exploiteront les propriétés électrocatalytiques pour la détection et la quantification des analytes cibles ; peroxyde d'hydrogène et glucose.

Pour cela, ce manuscrit va s'articuler en trois chapitres dont les contenus seront les suivants :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique dressée à partir de publications de la littérature concernant des méthodes de synthèse, les propriétés physico-chimiques et la réactivité redox des composés inorganiques de type hydroxyde ferreux ou ferreux-ferriques. Nous développerons ensuite nos protocoles de synthèse des hydroxydes que nous avons utilisés, rouille verte carbonatée, rouille verte sulfatée et chukanovite, ainsi que les nanohybrides Ag et Au

correspondants. Nous donnerons les résultats des caractérisations par spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage.

- Le deuxième chapitre est scindé en deux parties. La première est consacrée aux interactions redox des hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques avec les ions chrome (VI), à leur capacité à réduire et immobiliser ce polluant, aux mécanismes réactionnels d'oxydoréduction et de précipitation et à leur modélisation. La deuxième partie concerne les interactions redox avec les ions Au^{III} et l'étude des mécanismes de transfert d'électrons dans le solide et à l'interface solide/soluté, pour les hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques sans et avec des modifications chimiques telles que l'oxydation partielle par le dioxygène O_2 ou la passivation plus ou moins avancée par le Cr^{III} précipité.

- Dans le troisième chapitre, nous décrivons d'abord la méthodologie de fabrication de nos électrodes modifiées à base de nanohybrides métal-matrice inorganique et encre carbone, qui seront utilisées pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène. Les comportements électrochimiques des différents composants ont été étudiés par voltampérométrie cyclique et les performances analytiques des électrodes en tant que capteur de H_2O_2 ont été déterminées par chronoampérométrie. Les paramètres caractéristiques de la détection et quantification de H_2O_2 ont été optimisés, à partir d'études sur les formulations des électrodes et d'un traitement de calcination des nanohybrides. La fin du chapitre est dédiée à la mise au point d'un biocapteur enzymatique basé sur l'immobilisation de l'enzyme glucose oxydase avec les nanohybrides sur l'électrode, en vue de son application pour le dosage du glucose.

Enfin, une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats et présentera quelques perspectives envisageables dans la continuité de ce travail.

Chapitre I : Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

Introduction

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties :

La première partie a pour objectif de décrire brièvement la chimie du fer et présenter les structures, les méthodes de synthèse et les propriétés physico-chimiques et redox de produits d'oxydation du fer de type hydroxyde ferreux et hydroxyde ferreux-ferriques : la chukanovite, hydroxycarbonate ferreux +II, et les rouilles vertes, hydroxydes ferreux-ferriques de valence mixte +II et +III.

La deuxième partie est consacrée à la synthèse et caractérisation des nanohybrides nanoparticules métalliques-hydroxydes ferreux ou ferreux-ferriques. Nous détaillerons également la préparation des électrodes modifiées chimiquement ainsi que les techniques électrochimiques utilisées pour caractériser les capteurs et biocapteurs électrochimiques élaborés.

Au cours de ce travail, les hydroxydes ferreux ou ferreux-ferriques seront aussi appelés matrices inorganiques.

PARTIE 1 : Données bibliographiques

1.1 Quelques éléments sur la chimie du fer en solution

1.1.1 Propriétés du fer

Le fer est le 4^{ème} élément en terme d'abondance dans la croûte terrestre, sa structure électronique est $18[\text{Ar}]3d^64s^2$. Ce métal de transition possède deux degrés d'oxydation stables, +II et +III. En milieu aqueux, le fer métal n'est pas stable et se corrode en formant l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, souvent considéré comme précurseur de plusieurs oxydes et oxyhydroxydes de fer [1,2]. La composition de la couche de corrosion formée à la surface du métal est influencée par le pH, la température et le taux d'oxygène dans le milieu. La figure I-1 reporte un exemple de diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau, tracé en considérant les oxydes Hématite (Fe_2O_3) et Magnétite (Fe_3O_4) [3].

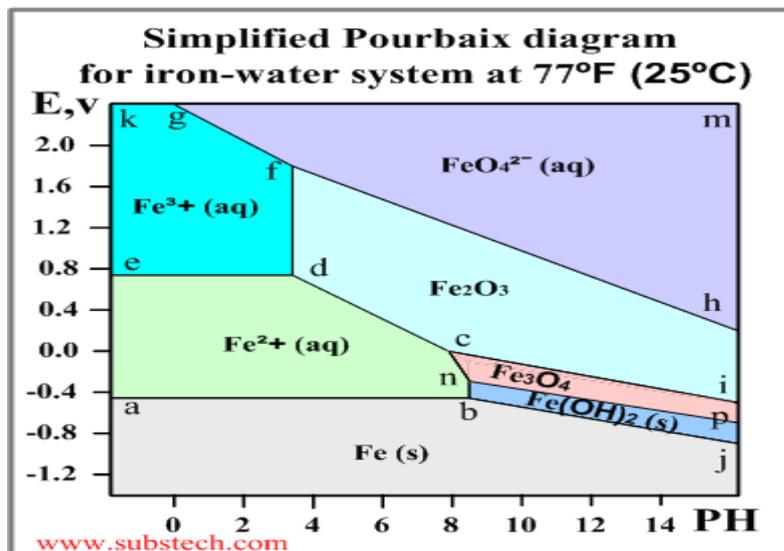


Figure I-1 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H₂O à 25°C [3].

1.1.2 Produits de corrosion du fer

Dans les milieux aérés, la présence continue d'oxygène favorise majoritairement les formes ferriques Fe(+III), oxyhydroxydes FeOOH ou oxydes Fe₂O₃ [4]. En milieu pauvre en oxygène, la couche de produits de corrosion contient essentiellement des composés de Fe(II) ou des composés à valence mixte (Fe^{II}-Fe^{III}) [5–7]. Le tableau I-1 regroupe les principaux produits de corrosion du fer et la structure cristallographique.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

Tableau I-1 : Liste des principaux produits de corrosion du fer.

| Produits de corrosion | Formule chimique | Structure cristallographique | Valence du fer |
|--------------------------|---|------------------------------|----------------|
| Hématite | α -Fe ₂ O ₃ | Rhomboédrique | Fe(III) |
| Maghémite | γ -Fe ₂ O ₃ | Cubique | Fe(III) |
| Lepidocrocite | γ -FeOOH | Orthorhombique | Fe(III) |
| Goethite | α -FeOOH | Orthorhombique | Fe(III) |
| Feroxyhyte | δ -FeOOH | Hexagonale | Fe(III) |
| Ferrihydrite | Fe ₅ HO ₈ . 4H ₂ O | Hexagonale | Fe(III) |
| Magnétite | Fe ₃ O ₄ | Cubique | Fe(II-III) |
| Hydroxyde ferreux | Fe(OH) ₂ | Hexagonale | Fe(II) |
| Rouille verte carbonatée | Fe ₄ ^{II} Fe ₂ ^{III} (OH) ₁₂ (CO ₃ . 2H ₂ O) | Rhomboédrique | Fe(II-III) |
| Rouille verte sulfatée | Fe ₄ ^{II} Fe ₂ ^{III} (OH) ₁₂ (SO ₄ . 8H ₂ O) | Rhomboédrique | Fe(II-III) |
| Rouille verte chlorurée | Fe ₃ ^{II} Fe ^{III} (OH) ₈ (Cl. 2H ₂ O) | Rhomboédrique | Fe(II-III) |
| Chukanovite | Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃ | Monoclinique | Fe(II) |
| Siderite | FeCO ₃ | Rhomboédrique | Fe(II) |

Parmi ces composés, les rouilles vertes et la chukanovite présentent à nos yeux quelques avantages tels que la facilité de synthèse, une teneur élevée de Fe(II) et une morphologie assez bien adaptée (particules plates et fines) pour envisager une bonne réactivité [8–10]. Dans la suite de cette partie, nous nous focaliserons sur les propriétés et caractéristiques de ces composés ferreux.

1.2 Les rouilles vertes

Les rouilles vertes (RV) sont des hydroxydes ferreux-ferriques Fe(II)-Fe(III), considérés comme métastables, dont le caractère ferreux-ferrique les positionne au centre des processus d'oxydoréduction intervenant dans les couches de corrosion et le cycle biogéochimique du fer [11]. Elles ont été ainsi identifiées comme produits de corrosion de conduites d'eau urbaines [12,13], ou de structures métalliques en milieu marin [14–16].

1.2.1 Structure et formule

Les rouilles vertes appartiennent à la famille des hydroxydes doubles lamellaires ou HDL, avec les cations divalent et trivalent Fe^{II}-Fe^{III}. Leur structure peut être décrite en considérant celle de l'hydroxyde ferreux Fe(OH)₂ [17,18]. Cette dernière est constituée d'une succession de plans OH⁻ Fe²⁺ OH⁻, organisés en empilement hexagonal compact entre lesquels alternent des couches de sites vacants. L'empilement est du type AcB □ AcB □ ... où A et B correspondent à des plans d'ions OH⁻, c des plans Fe²⁺ et □ des sites vacants. Les octaèdres Fe(OH)₆ sont liés par leurs arêtes et chaque OH est partagé par trois octaèdres. L'oxydation d'ions Fe²⁺ en Fe³⁺ dans les plans des octaèdres Fe(OH)₆ induit un excédent de charges positives qui va être compensé par

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

l'intercalation dans l'espace interfoliaire d'anions A^{n-} porteurs de charges négatives ainsi que de molécules d'eau nécessaires à la cohésion de l'ensemble de la structure (Figure I-2). Cette intercalation provoque un glissement des plans comme avec la rouille verte carbonatée, ce qui entraîne par conséquent la séquence d'empilement $AcB\ i\ BaC\ j\ CbA\ k\ A\dots$ dans laquelle A, B, C désignent les plans d'ions OH^- , a, b, c les plans de cations Fe^{2+} et Fe^{3+} et i, j, k les plans d'anions et molécules H_2O intercalés.

La formule chimique générale des RV est la suivante :

$Fe^{II}_{(1-x)}Fe^{III}_x(OH)_2 [(x/n)A^{n-}.mH_2O]$ avec x la fraction molaire de Fe^{III} et m la quantité d'eau intercalée dans l'espace interfoliaire [18,19]. Selon le type d'anion A^{n-} , nous pouvons distinguer deux sortes de rouille verte :

Type 1 : rouilles vertes incorporant des anions halogénures (Cl^- , Br^-) ou plans (CO_3^{2-} , ...) [18,20]. On peut citer par exemple la rouille verte carbonatée (RVc) [$Fe_4^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12}(CO_3 \cdot 2H_2O)$] et la rouille verte chlorurée (RVCl) [$Fe_3^{II}Fe^{III}(OH)_8(Cl \cdot 2H_2O)$].

Type 2 : rouilles vertes incorporant des anions tridimensionnel (SO_4^{2-} , ...) [14,21]. Le composé le plus connu est la rouille verte sulfatée (RVs) [$Fe_4^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12}(SO_4 \cdot 8H_2O)$], dont l'empilement est de type $AcB\ i\ j\ A\dots$

Les rouilles vertes cristallisent dans un système rhomboédrique et les paramètres définis dans une maille hexagonale ont pour valeur $a = 0,319\ nm$, $0,551\ nm$ et $0,316\ nm$ et $c = 2,245\ nm$, $1,101\ nm$ et $2,385\ nm$ pour la RVc, la RVs et la RVCl, respectivement [17,21–23].

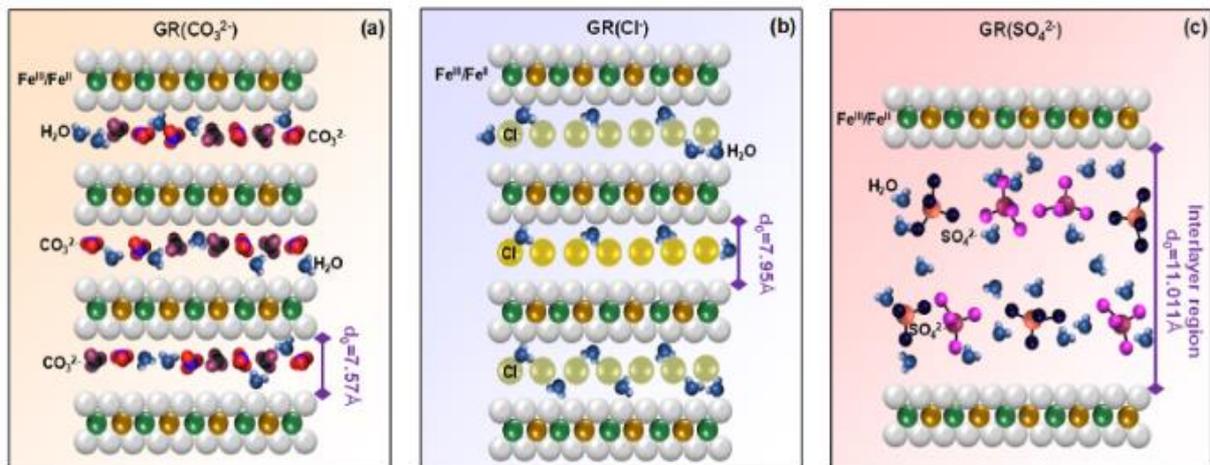


Figure I-2 : Séquence d'empilement des feuillets cationiques (Fe^{n+} et OH^-) et des interfeuillets anioniques pour (a) la RVc, (b) la RVCl et (c) la RVs.

1.2.2 Synthèse des rouilles vertes

Les rouilles vertes peuvent être synthétisées sous forme de poudres ou sous forme de films minces. Si la réaction d'oxydation de l'espèce ferreuse se produit au sein de la solution, elle génère les composés sous forme de suspensions ; la filtration donne ensuite une poudre. Les films minces peuvent être obtenus localement sur la surface de l'électrode, par oxydation électrochimique d'un précurseur Fe(II) soluble ou du fer métal, en imposant un courant ou un potentiel [5,18,24].

1.2.2.1 Synthèse chimique

➤ Oxydation partielle

Cette voie de synthèse consiste en l'oxydation, généralement par l'air, d'une solution du précurseur Fe²⁺ (FeSO₄ ou FeCl₂), en présence d'un sel dont l'anion entre dans la composition de la rouille verte (CO₃²⁻, SO₄²⁻ ou Cl⁻), à des pHs neutres ou légèrement basiques (pH ~ 7-11) [18,25–27]. Un suivi du pH et du potentiel pendant le temps de synthèse est nécessaire pour identifier le moment correspondant à la fin de formation de la suspension de rouille verte. Dans notre équipe, Legrand et al. ont synthétisé des particules hexagonales de rouille verte carbonatée de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et quelques centaines de nanomètres de diamètre par oxydation partielle d'une solution de FeSO₄ (10⁻² M) en milieu bicarbonate (0,4 M) à pH = 9,5 (Figure I-3.a) [18]. La fin de transformation du précurseur Fe(II) en suspension pure de RVC est révélée par un saut de potentiel (Figure I-3.b).

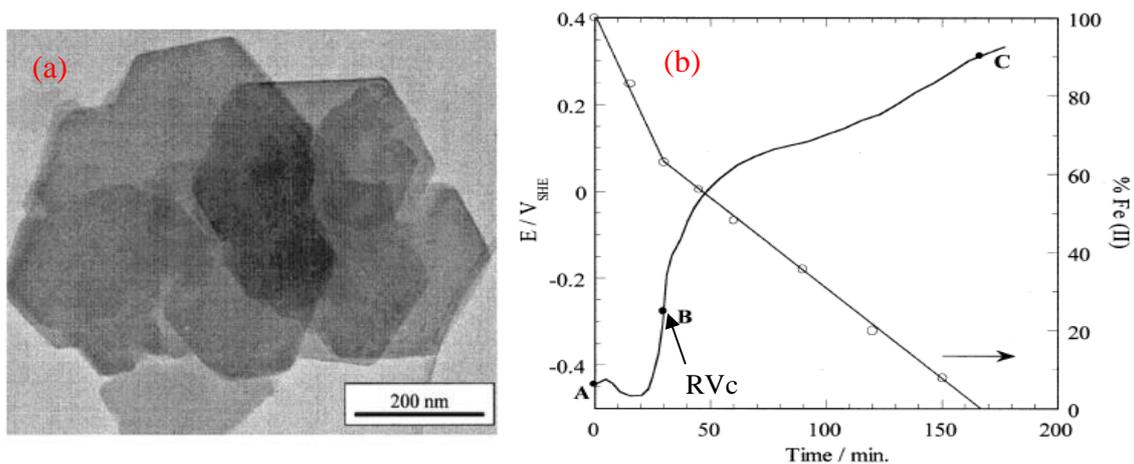


Figure I-3 : (a) Cliché MET de particules de rouille verte carbonatée et (b) Suivi potentiométrique et dosage de Fe(II) lors de la synthèse d'une suspension de rouille verte carbonatée puis de son oxydation [18].

➤ Co-précipitation

Les rouilles vertes peuvent être également synthétisées par vieillissement, en condition anoxique, d'une solution contenant les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ avec un sel contenant l'anion à intercaler et de la soude, en respectant des proportions molaires adéquates [28–30]. Mullet et al. ont reporté les valeurs suivantes de ratio permettant l'obtention exclusive de rouille verte carbonatée [31] :

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

$$x = \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}] + [Fe^{III}]} = 0,33 \qquad \frac{[OH^-]}{[Fe^{II}] + [Fe^{III}]} = 2 \quad \text{et} \qquad \frac{[CO_3^{2-}]}{[Fe^{II}] + [Fe^{III}]} = 1,16$$

1.2.2.2 Synthèse électrochimique

Antony et al. ont réussi à obtenir des films minces de RV par oxydation électrochimique partielle d'un précurseur Fe^{II} en solution NaHCO₃ (0,4 M) à pH = 8,9 ou en solution Na₂SO₄ (0,4 M) à pH = 8,5, en présence de Méthylimidazole jouant le rôle de complexant faible et de tampon de pH (pKa ≈ 7) [22]. Cette oxydation partielle est réalisée par imposition du potentiel (E = -0,3 et -0,15 V vs ENH respectivement pour la RVC et la RVs), et elle induit la précipitation de la rouille verte sur l'électrode. Les couches minces sont constituées de particules plates assez compactes, de diamètre variant de 1 à 3 μm et d'épaisseur allant de 0,1 à 0,3 μm pour la RVC, et de particules beaucoup plus fines et espacées pour la RVs (Figure I-4).

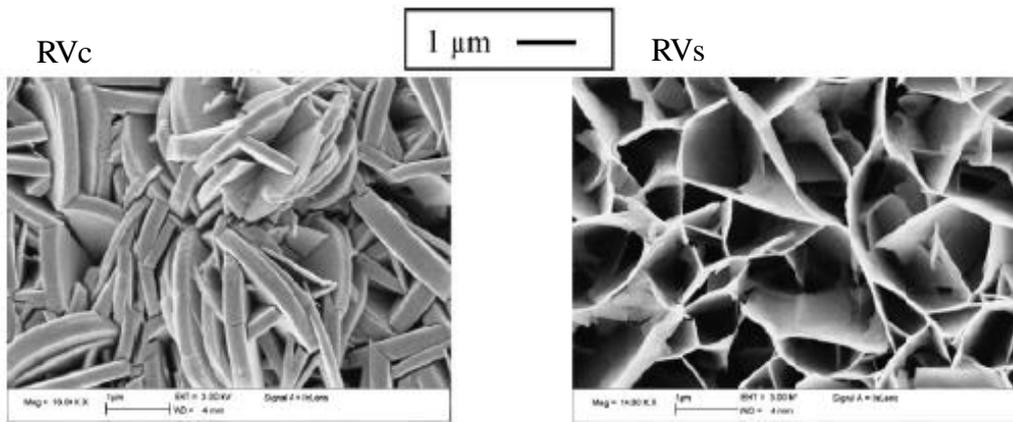
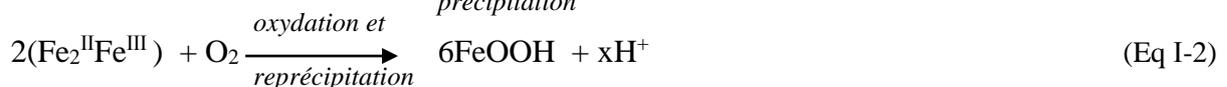


Figure I-4 : Clichés MEB des films minces de rouilles vertes carbonatées ($Q_0 = 75 \text{ mC cm}^{-2}$) et sulfatée ($Q_0 = 107,5 \text{ mC cm}^{-2}$) [22].

1.2.3 Mécanisme d'oxydation des rouilles vertes

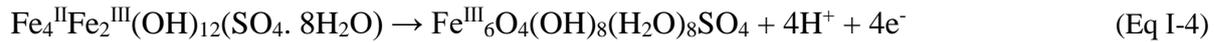
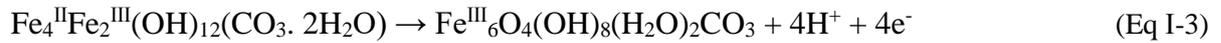
Plusieurs études se sont intéressées à l'étude des mécanismes d'oxydation des rouilles vertes sous des conditions expérimentales variées. Un certain nombre d'études ont reporté que l'oxydation des RV se faisait via la solution, comportant 3 étapes « Dissolution-Oxydation-Précipitation » : la RV se dissout d'abord en un complexe de valence mixte Fe^{II}-Fe^{III} qui s'oxydera par la suite en Fe^{III}, lequel précipitera pour former une nouvelle phase solide, généralement la goethite ou la lépidocrocite, voire la ferrihydrite [4,14,32]. Dans le cas de la rouille verte carbonatée, les réactions schématiques intervenant dans ces mécanismes sont les suivantes [18] :



D'autres études, notamment celles d'Antony et al. ont montré qu'un autre processus était possible, l'oxydation à l'état solide [18,22]. Cette voie d'oxydation consiste à transformer les ions Fe^{II} en

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

ions Fe^{III} dans la matrice inorganique sans passage par un processus de dissolution. Ce mécanisme implique la déprotonation de groupements hydroxyles OH⁻ (et éventuellement de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire) pour maintenir la neutralité électrique de l'ensemble de la structure. Le produit d'oxydation résultant est un « oxyhydroxyde ferrique », noté exRV, obtenu par les demi-réactions électroniques de la RVc ou de la RVs :



L'oxydation à l'état solide devient favorisée au dépens de l'oxydation via la solution lorsque :

- la vitesse d'oxydation augmente (ajout d'un oxydant fort soluble tel que H₂O₂, agitation forte qui assure une aération importante de la solution),
- le pH reste alcalin,
- la concentration des anions d'intercalation (carbonate, sulfate) est élevée,
- une espèce bloquante de la dissolution (ions phosphate ou silicate) est présente dans la solution,

Antony et al. ont établi par la suite un schéma rassemblant les différentes voies de transformation des RV en se basant sur différentes études réalisées précédemment (Figure I-5).

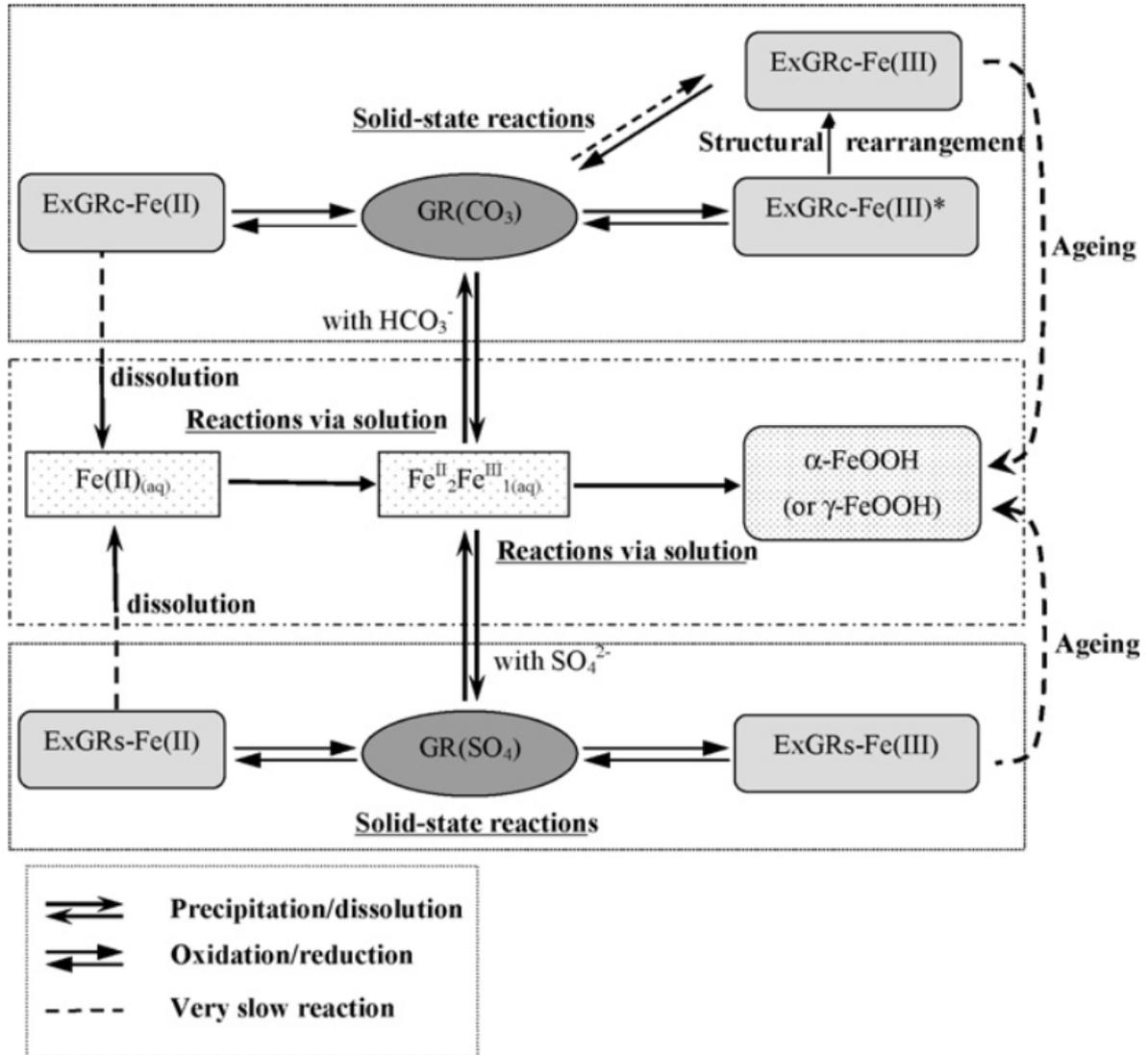


Figure I-5 : Schéma global des transformations possibles des rouilles vertes [22].

1.2.4 Réactivité des rouilles vertes

La présence du fer +II dans les rouilles vertes apporte des propriétés réductrices à ces composés et leur donne une importante réactivité rédox vis-à-vis d'un grand nombre d'oxydant [25,33–35]. En plus, compte tenu de leur structure lamellaire, les rouilles vertes sont le plus souvent sous formes de particules plates et présentent une certaine tendance à s'agglomérer, ce qui leur confère une surface spécifique élevée et une porosité importante [5,30]. Cette morphologie particulière leur donne une grande réactivité de surface et un excellent pouvoir d'adsorption et d'élimination de nombreux contaminants organiques et métalliques. Ces composés considérés comme « verts » sont capables de réduire les nitrates NO_3^- en ammonium NH_4^+ [36], les ions sélénates SeO_4^{2-} et sélénites SeO_3^{2-} en sélénium Se^0 [37], l'uranium U^{4+} en U^0 [38] ainsi que des composés organiques tels que le tétrachlorométhane CCl_4 ou le rouge de méthyl $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ [39,40]. Les rouilles vertes

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

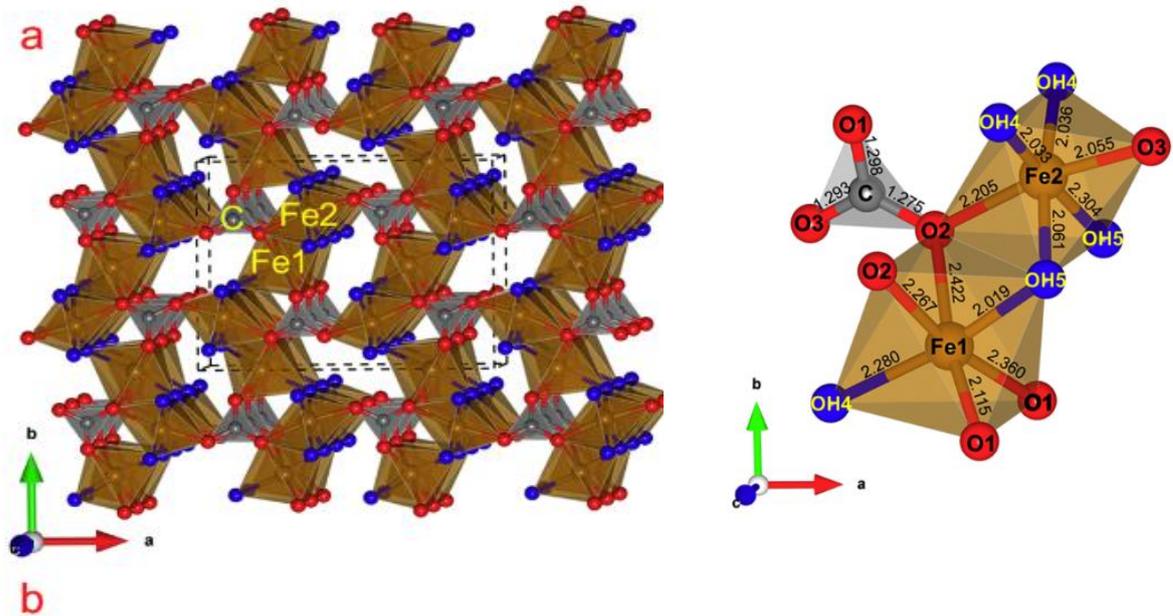
peuvent jouer également le rôle de catalyseur dans la réaction Fenton modifiée [41]. Ce procédé est basé sur la production de radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène, catalysée par le Fe(II) présent dans la structure de la rouille verte. Ces radicaux résultant d'une coupure homolytique de la liaison covalente HO-OH sont des oxydants très réactifs vis-à-vis de nombreux composés organiques et inorganiques.

De même, il a été montré que les RV peuvent être utilisées comme des micro-réacteurs jouant à la fois le rôle de réducteur pour les précurseurs métalliques et de support pour les nanoparticules formées. Ayadi et al. ont ainsi synthétisé des nanoparticules métalliques (Or, Ag et Pt) par réaction d'oxydoréduction entre la rouille verte carbonatée et les sels métalliques selon différents ratios d'oxydation [26,27]. Cette interaction se fait à l'état solide pour la rouille verte et implique la réduction-précipitation des nanoparticules métalliques sur les particules inorganiques, conduisant à la formation d'un nanohybride ou nanocomposite métallique/inorganique.

1.3 La chukanovite

1.3.1 Structure et formule

La chukanovite (Chu), nommée également hydroxycarbonate ferreux ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) est un composé qui peut se former par corrosion du fer métal sous faible teneur d'oxygène ou par vieillissement d'une solution de Fe^{II} en condition anaérobie. Ce composé a été identifié pour la première fois en tant que produit de corrosion dans la couche de rouille d'un échangeur d'eau chaude [42], et plus récemment à la surface des conteneurs en acier des déchets nucléaires [6,43]. La chukanovite cristallise dans un système monoclinique et appartient au groupe rosasite/malachite de formule générale $\text{A}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ou $\text{AB}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ où A et B sont des métaux tels que le cobalt, fer, nickel ou zinc. Le premier atome de fer (Fe1) est lié à 4 atomes d'oxygène provenant de 4 groupements carbonate différents, et à 2 groupements hydroxyle. Le second atome de fer (Fe2) est entouré de 2 atomes d'oxygène provenant de 2 groupements carbonate différents et 4 groupements hydroxyle. Les deux atomes de fer Fe1 et Fe2 partagent une rangée d'oxygène des groupements carbonate et une rangée d'ions hydroxyde (Figure I-6). Les paramètres de maille sont $a = 1,239 \text{ nm}$, $b = 0,940 \text{ nm}$ et $c = 0,321 \text{ nm}$ [44].



1.3.2 Méthodes de synthèse

La chukanovite peut être synthétisée par 3 méthodes différentes :

- Vieillissement d'une solution de précurseur Fe(II) en présence des ions HCO_3^{2-} à un pH compris entre 8,5 et 9,5 en condition anoxique pendant quelques heures à température ambiante ou à plus haute température [45].
- Précipitation à partir des composés FeCl_2 , NaOH et Na_2CO_3 dans des proportions molaires bien définies. Azoulay et al. ont reporté que les conditions de formation de la chukanovite dépendaient des deux rapports [46,47] :

$$R = [\text{FeCl}_2]/[\text{NaOH}] \text{ et } R' = [\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{NaOH}]$$

La chukanovite se forme dans les conditions stœchiométriques suivantes : $R > 1$ et $R' > 0,5$.

- Corrosion d'un disque de fer dans un milieu carbonate (0,01 M) porté à 90°C sous faible teneur d'oxygène ($< 0,5$ ppm O_2) [24]. La chukanovite cristallise sous forme de plaquettes allongées de quelques micromètres (2 à 5 μm) (Figure I-7).

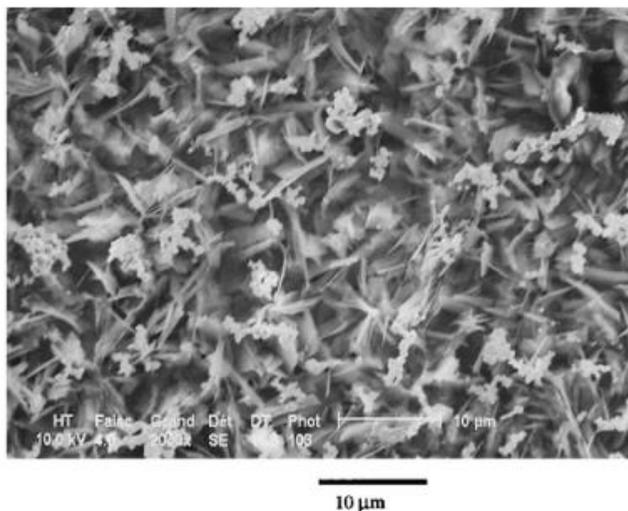


Figure I-7 : Cliché MEB d'un disque de fer stocké pendant 3 jours dans une solution NaHCO_3 (0,01 M) à 90°C [24].

1.3.3 Mécanismes d'oxydation de la chukanovite

A notre connaissance, la chukanovite a été rarement mentionnée comme produit de corrosion du fer en présence d'air. En effet, étant composé de Fe^{II} uniquement, cet hydroxycarbonate ferreux réagit avec le dioxygène et forme finalement des oxyhydroxydes de fer (III) [48]. Toutefois, dans des conditions anoxiques, ce composé peut perdurer. De nombreux travaux ont mis en évidence la présence de la chukanovite sur des objets archéologiques enfouis dans le sol en conditions anaérobiques. Ces conditions peuvent être induites par l'absence d'air, par une activité bactérienne réductrice et par une augmentation de la concentration de CO_2 . Il existe très peu de travaux sur le comportement en oxydation de ce minéral. Très récemment, Azoulay et al. ont étudié les mécanismes d'oxydation de suspensions de chukanovite, par aération/agitation ou par addition d'un oxydant fort (peroxyde d'hydrogène) [46,47]. Les suspensions ont été préparées par précipitation à partir d'un mélange contenant NaOH (0,2 M), FeCl_2 (0,2 M) et Na_2CO_3 (0,2 M) sous argon. Ils ont conclu que l'oxydation à l'air conduit à la formation de la Lépidocrocite ou de la Goethite via un processus de dissolution-oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} -reprécipitation, alors que l'oxydation violente par H_2O_2 conduit à la formation d'un oxycarbonate de $\text{Fe}(\text{III})$ de formule $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_2\text{CO}_3$. Cette dernière transformation se fait à l'état solide et met en jeu l'oxydation du Fe^{II} structural en Fe^{III} structural et la perte de protons de la structure solide [42,49].

1.3.4 Réactivité de la chukanovite

La chukanovite apparaît sous forme de particules plates, de teneur élevée en Fe^{II} , ce qui confère à cet hydroxycarbonate ferreux une haute réactivité et une grande surface spécifique. Cependant, le comportement redox de ce minéral vis-à-vis d'un analyte ciblé a été rarement abordé, et ce n'est que très récemment que la communauté scientifique s'y est intéressée. Schmeide et al. et Kirsh et

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

al. ont montré que le Fe(II) structural de la chukanovite catalyse efficacement la réduction du technétium (VII) et du plutonium (V), éléments radioactifs dangereux, en technétium (IV) et plutonium (IV) plus stables et moins solubles [50,51].

Les rouilles vertes et la chukanovite sont des composés très attrayants du fait de leur faible coût, leur non-toxicité, leur simple élaboration et leur excellente réactivité chimique. L'analyse de la littérature a montré que les conditions expérimentales de leur synthèse doivent être contrôlées pour obtenir le composé souhaité. Sur la base de ces données bibliographiques et des caractéristiques discutées précédemment, nous envisageons la synthèse de nanoparticules métalliques déposés sur ces particules solides inorganiques. Notre choix se porte sur les 3 composés : la RVc, la RVs et la Chu, pour synthétiser des nanomatériaux hybrides métal-matrice inorganiques, qui seront utilisés dans des applications en électrocatalyse.

PARTIE 2 : Synthèse et caractérisation des nanohybrides - préparation des capteurs électrochimiques

1.1 Synthèse et caractérisation des hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques

1.1.1 Synthèse des hydroxydes ferreux-ferriques

➤ **Rouille verte carbonatée (RVc)**

La synthèse de la rouille verte carbonatée consiste en l'oxydation partielle d'un précurseur ferreux en présence d'ions bicarbonate selon la procédure suivante [18,26] : 50 mL d'une solution de NaHCO_3 (0,4 M, pH = 9,5) sont introduits dans une cellule électrochimique à 5 ouvertures (SLV15) dont la température est fixée à 25°C grâce à un bain thermostaté et agité à 300 rpm. La solution est désaérée pendant 15 min sous bullage d'argon, puis 0,5 mL d'une solution de FeSO_4 1M est ajouté à travers un septum en caoutchouc. Une suspension légèrement verdâtre se forme. Le flux d'argon est alors fermé et deux orifices sont ouverts à l'air de manière à permettre un apport continu d'air provoquant l'oxydation du Fe^{II} par l'oxygène dissous. La synthèse est suivie en enregistrant l'évolution du potentiel en fonction du temps (Figure I-8.a), à l'aide d'une électrode indicatrice de platine et d'une référence Ag/AgCl. Compte tenu du pouvoir tampon de la solution bicarbonate/carbonate ($\text{p}K_a = 10,3$ et concentration = 0,4 M), le pH reste toujours proche de 9,5.

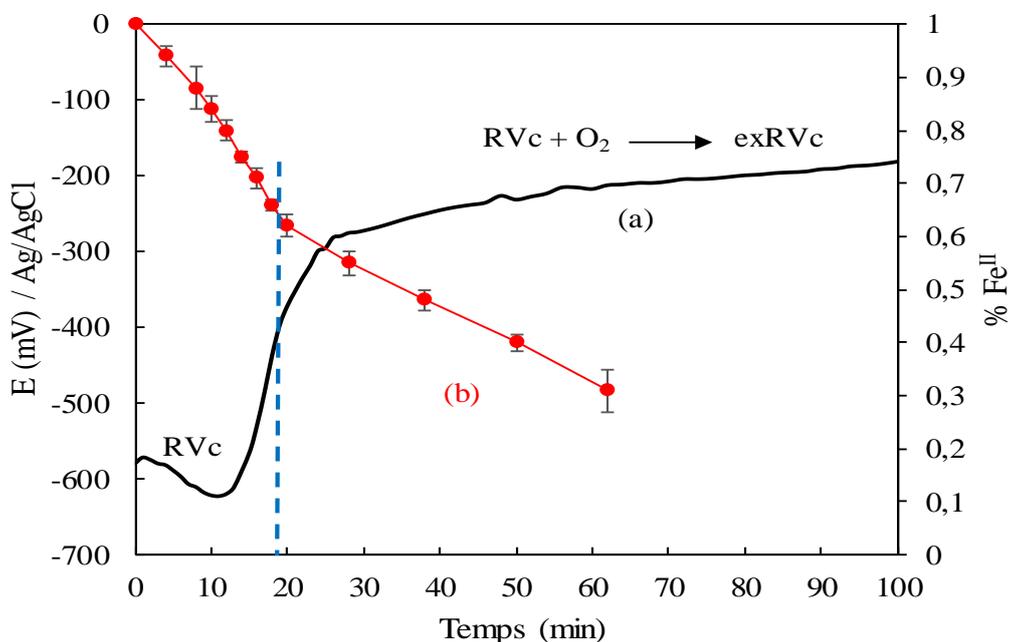


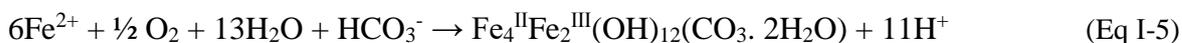
Figure I-8 : (a) Suivi potentiométrique de la synthèse de la rouille verte carbonatée et de son oxydation par l'air et (b) évolution du pourcentage de Fe^{II} ($= n(\text{Fe}^{\text{II}})/n(\text{Fe}_{\text{total}})$).

La première partie de cette courbe pendant laquelle le potentiel évolue peu autour de -600mV correspond à l'oxydation partielle du précurseur ferreux pour donner progressivement la

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

suspension de rouille verte carbonatée RVc ; la fin de cette transformation est marquée par un important saut de potentiel.

La réaction de formation de la RVc peut s'écrire de façon globale :



En réalité, dès son introduction dans la solution de NaHCO_3 , le Fe^{2+} réagit pour donner un composé ferreux transitoire, partiellement soluble, (de type hydroxycarbonate ferreux) qui sera oxydé totalement en RVc pendant la première étape [18].

La deuxième étape qui dure environ 80 min, représente l'oxydation de la rouille verte carbonatée RVc pour donner le composé ferrique oxyhydroxycarbonate ferrique exRVc- Fe^{III} selon la réaction [18,27] :



La couleur de la suspension passe progressivement du vert foncé au vert kaki et finalement au brun orangé. Le potentiel augmente lentement de -300 mV à -150 mV. L'oxydation de la RVc implique la transformation à l'état solide des ions Fe^{II} en Fe^{III} , à l'intérieur du réseau cristallin, ainsi qu'une compensation de charges par perte de protons pour maintenir la neutralité électrique de l'ensemble de la structure.

Afin de mieux distinguer les étapes, et en particulier, la formation de la suspension de RVc, des dosages de Fe^{II} restant par manganimétrie ont été effectués à partir de plusieurs synthèses arrêtées à des temps de réaction choisis (Figure I-8.b). Pour cela, la solution est remise sous argon et acidifiée par ajout d'acide sulfurique H_2SO_4 10M jusqu'à un pH égal à 0,5. L'ajout de l'acide entraîne la solubilisation de la RVc, qui s'observe par une décoloration de la solution qui passe de vert foncé au jaune translucide. Les ions Fe^{2+} remis en solution sont alors dosés par une solution de KMnO_4 (0,01 M) selon la réaction :

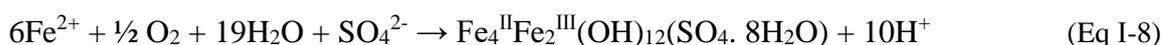


Les deux parties linéaires indiquent deux vitesses d'oxydation différentes pour les deux réactions d'oxydation (Eq I-5 et I-6). La rupture de pente de la courbe b intervient à la valeur de Fe^{II} restant de 67% (333 μmoles restantes sur les 500 μmoles de départ), ce qui indique la fin de la première étape et l'obtention d'une suspension pure de rouille verte carbonatée RVc à ce point, correspondant à un temps de formation de 18 ± 1 min.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

➤ Rouille verte sulfatée (RVs)

Le protocole expérimental utilisé pour la synthèse de la rouille verte sulfatée est similaire à celui présenté pour la synthèse de la rouille verte carbonatée : 50 mL d'une solution de Na_2SO_4 (0,4 M) sont introduits dans une cellule électrochimique thermostatée à 25°C et mis en agitation (300 rpm) sous argon pendant une quinzaine de minutes. Ensuite, on introduit 0,5 mL d'une solution de FeSO_4 1M puis 0,7 mL de soude NaOH 1M au goutte-à-goutte pour fixer le pH à 9. L'argon est alors arrêté et la cellule est ouverte à l'air pour provoquer l'oxydation du Fe^{II} et la formation progressive de la rouille verte sulfatée RVs selon la réaction globale :



Le suivi potentiométrique et pH-métrique (Figure I-9) montre une diminution du potentiel au départ, puis une augmentation progressive et ensuite un saut de potentiel accompagné d'un saut de pH aux environs de 30 ± 1 min. Le dosage de Fe^{II} réalisé à ce temps indique un pourcentage de 67 ± 2 % (333 ± 8 μmoles de Fe^{II}), ce qui est en accord avec la formule générale de la rouille verte sulfatée $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$.

Si l'oxydation par l'air est poursuivie au-delà de 30 min, c'est alors la rouille verte sulfatée qui va s'oxyder. Dans les conditions expérimentales choisies, le milieu n'est pas tamponné, le pH peut alors diminuer, ce qui favorise l'oxydation de la rouille verte sulfatée via un mécanisme de dissolution-oxydation-précipitation [22,23,45]. Le produit d'oxydation est de type oxyhydroxyde ferrique FeOOH , Lépido-crocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et/ou goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) :



Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

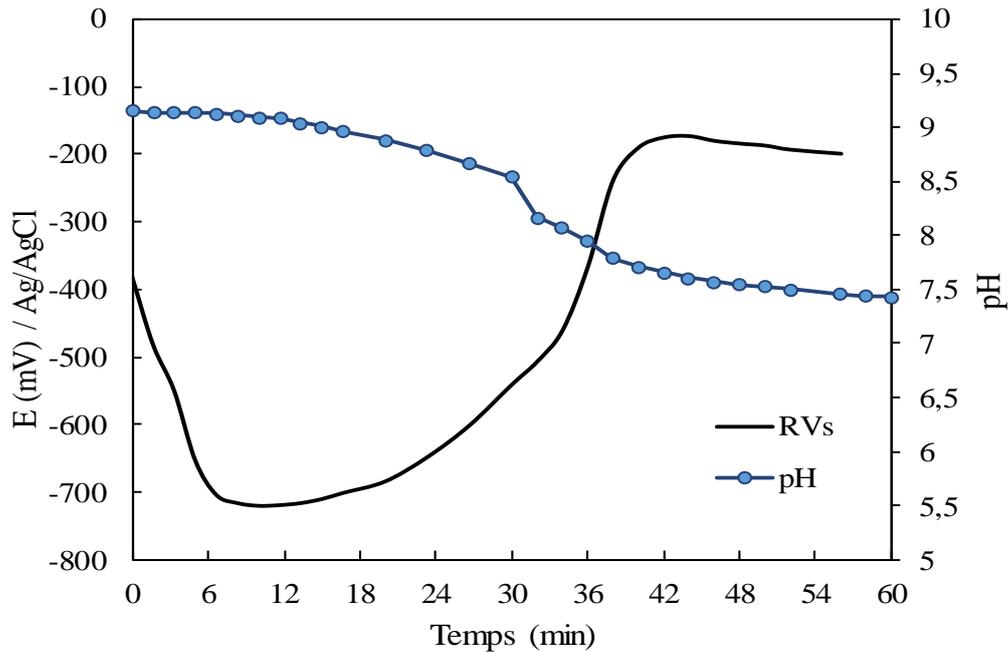


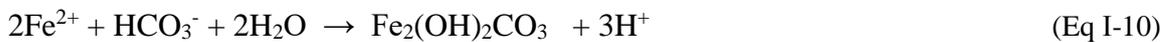
Figure I-9 : Suivi potentiométrique et pH-métrique de la synthèse de la rouille verte sulfatée.

1.1.2 Synthèse de l'hydroxycarbonate ferreux : chukanovite (Chu)

Une procédure de synthèse de la chukanovite a été développée dans notre équipe et consiste à faire vieillir en condition anaérobie un mélange des solutions FeSO_4 (0,5 mL, 1M) et NaHCO_3 (50 mL, 0,4 M, pH = 9,5), pendant 2 heures à 25°C. Ce temps permet d'obtenir une suspension pure de chukanovite et des particules suffisamment développées pour être filtrées facilement [45].

La courbe de suivi potentiométrique (Figure I-10) évolue peu au cours de la réaction de synthèse, en accord avec l'absence de réaction rédox. Des dosages par KMnO_4 après les 2h de synthèse nous donnent des valeurs comprises entre 495 et 500 μmoles , confirmant l'absence d'oxydation du Fe^{II} .

La réaction globale de formation de la chukanovite peut s'écrire :



Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

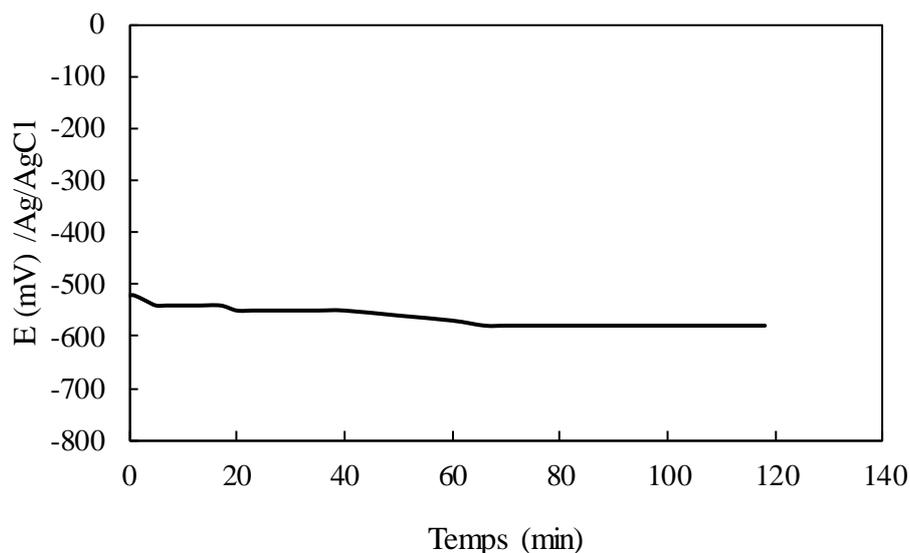


Figure I-10 : Suivi potentiométrique de synthèse de la chukanovite.

1.2 Caractérisation des hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques

1.2.1 Détermination de la masse

Les matrices inorganiques ont été pesées après filtration et séchage. Les valeurs expérimentales sont cohérentes avec les masses théoriques. La totalité du fer se trouve donc dans la phase solide (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Masses théoriques et expérimentales des matrices inorganiques.

Tableau I-2 : Masses théoriques et expérimentales des matrices inorganiques.

| Composé | Formule chimique | Masse molaire (g/mol) | Masse théorique (mg) | Masse expérimentale (mg) |
|---------|---|-----------------------|----------------------|--------------------------|
| RVc | $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O})$ | 635 | 52,9 | $52,6 \pm 2,0$ |
| RVs | $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4, 8\text{H}_2\text{O})$ | 779 | 64,9 | $63,0 \pm 1,0$ |
| Chu | $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | 207 | 51,7 | $50,6 \pm 2,0$ |

1.2.2 Caractérisation par MEB

La microscopie électronique à balayage a été utilisée par la suite pour évaluer la morphologie et la taille des matrices inorganiques synthétisées (Figure I-11). Les clichés a et b mettent en évidence des particules plates de forme hexagonale, caractéristique des rouilles vertes, de taille variant de 100 à 300 nm et d'épaisseur environ 20 à 25 nm et 5 à 10 nm pour la RVc et la RVs, respectivement. Le cliché c, chukanovite, présente des particules de morphologie aplatie, de taille environ 100 - 300 nm et d'épaisseur 10 - 15 nm.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

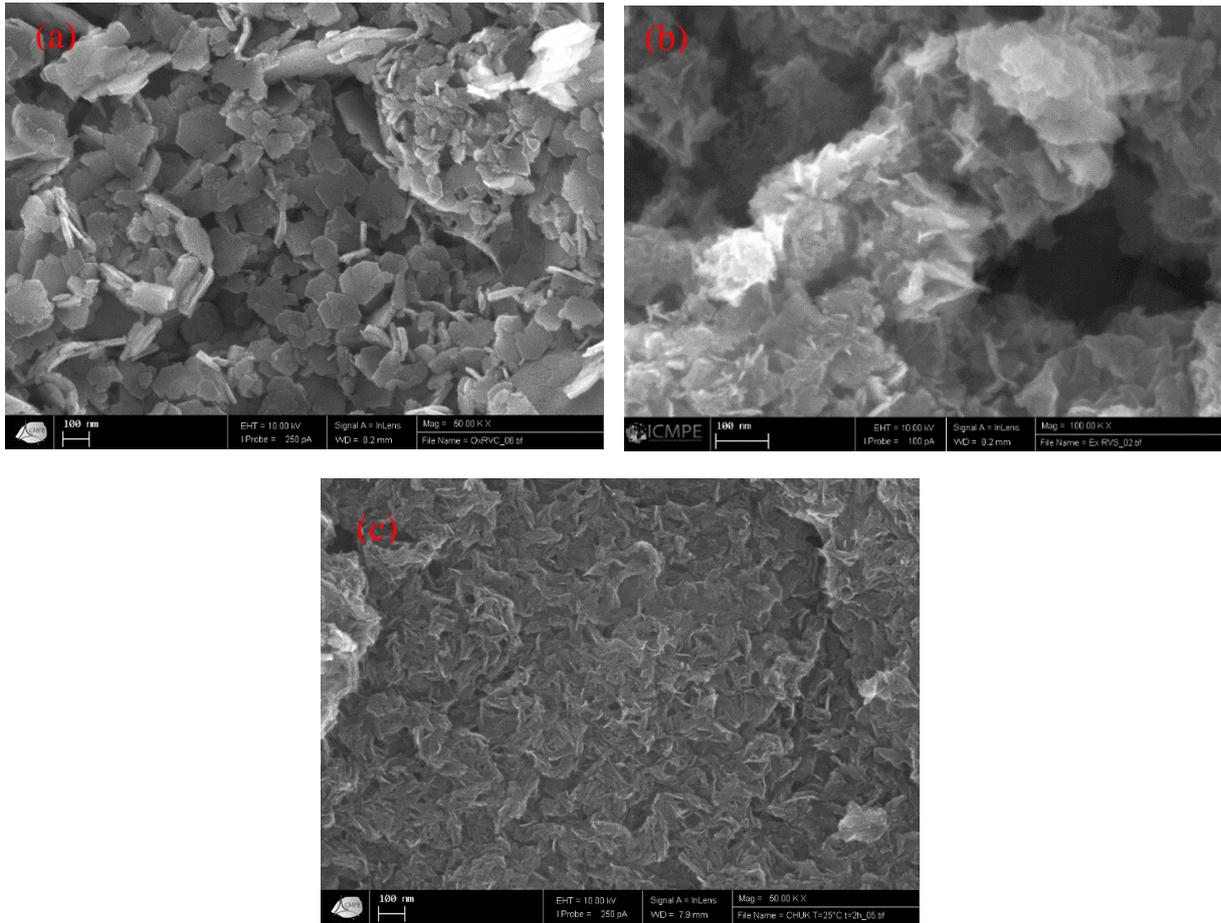


Figure I-11 : Clichés MEB de (a) la rouille verte carbonatée, (b) la rouille verte sulfatée et (c) la chukanovite.

1.3 Interaction hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques/chrome (VI)

1.3.1 Protocole expérimental

L'étude des interactions entre les particules d'hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques et les ions chromate ($\text{CrO}_4^{2-} = \text{Cr}^{\text{VI}}$) a été menée généralement à 25°C, en ajoutant, à un moment choisi, un volume précis d'une solution de Na_2CrO_4 (0,111 M) aux suspensions synthétisées remises sous atmosphère d'argon. Ce moment choisi correspond exactement à la fin de synthèse de la suspension de rouille verte ou de chukanovite.

Le ratio R_{Cr} est défini comme le rapport entre trois fois le nombre de moles initial de Cr^{VI} et une fois le nombre de moles initial de Fe^{II} (respect des proportions stœchiométriques). Le tableau I-3 précise les quantités en moles de Cr^{VI} qu'il convient d'ajouter aux suspensions pour un ratio R_{Cr} choisi égal à 1.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

Tableau I-3 : Récapitulatif des quantités initiales de Fe^{II} et de Cr^{VI} impliquées dans les expériences.

| Composés | n (Fe^{II}) (μ moles) | n (Cr^{VI}) (μ moles) | $R_{Cr} = \frac{3n(Cr^{VI})}{n(Fe^{II})}$ |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| Rouille verte carbonatée | 333 | 111 | 1 |
| Rouille verte sulfatée | 333 | 111 | 1 |
| Chukanovite | 500 | 167 | 1 |

La cinétique d'interaction entre la suspension et les ions chromate est étudiée de la façon suivante. Plusieurs expériences sont réalisées pour lesquelles le Cr^{VI} (quantité selon le ratio R_{Cr} choisi) est laissé en interaction avec la suspension pendant des temps variables (Figure I-12). La réaction est ensuite arrêtée en réalisant une filtration qui permet de séparer la suspension solide des ions chromate n'ayant pas réagi et qui, solubles, restent dans le filtrat.

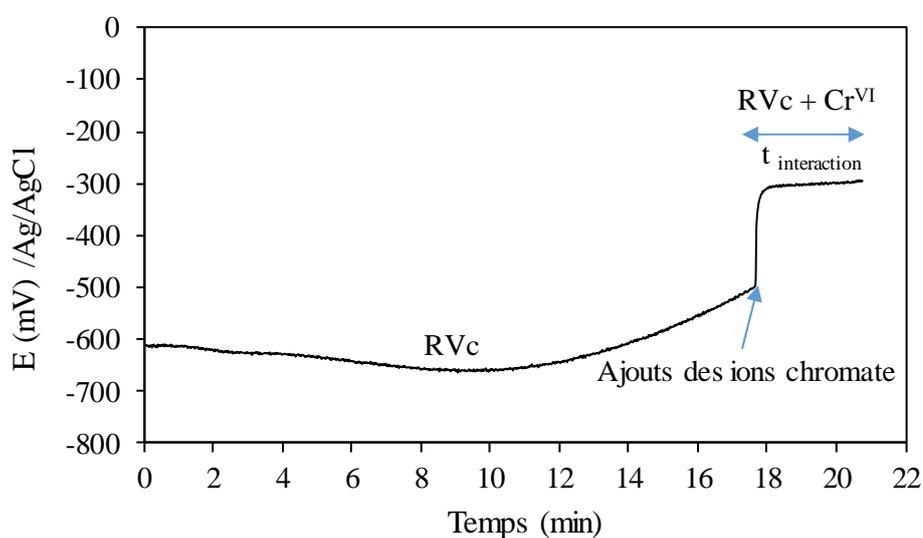


Figure I-12 : Suivi potentiométrique de l'interaction de la rouille verte carbonatée avec les ions chromate ($t_{interaction} = 3$ min).

Le filtrat est acidifié avec une solution de H_2SO_4 (10 M) jusqu'à un pH d'environ 0,5 et la quantité de Cr^{VI} restante est déterminée par titrage potentiométrique à l'aide d'une solution de $FeSO_4 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ M (Figure I-13).

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

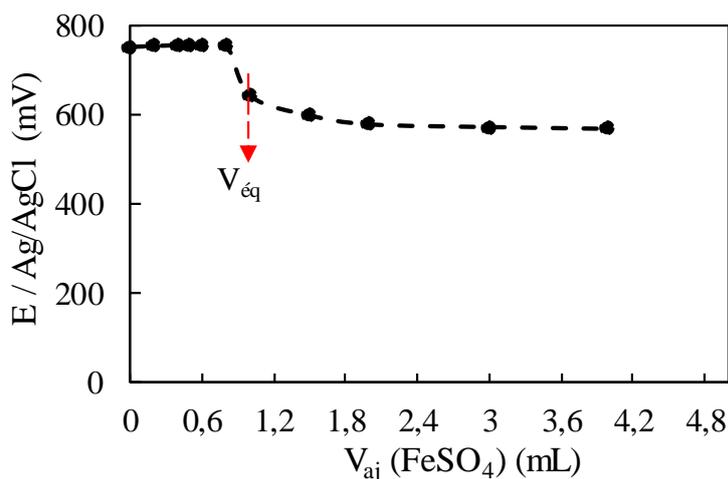


Figure I-13 : Exemple de dosage potentiométrique des ions chromate restant en solution après interaction avec la RVC.

Lorsque la synthèse des suspensions de matrices inorganiques se fait à 25°C, nous procédons immédiatement à l'étude des interactions en introduisant le Cr(VI). Quand la synthèse se fait à chaud (cas de la chukanovite, T_{synthèse} = 70°C et 90°C), nous imposons un temps d'attente d'environ 15 min pour que la température de la solution redescende à 25°C, avant de commencer les interactions.

La réduction du Cr^{VI} aqueux en présence de Fe^{II} structural est une réaction hétérogène, solide inorganique/solution, qui peut être décrite, schématiquement comme suit :



La figure I-14 montre un exemple d'évolution du nombre de moles de Cr^{VI} restant en solution en fonction du temps d'interaction avec la rouille verte carbonatée. Les courbes pour ce type d'interaction présentent une allure laissant deviner des étapes réactionnelles qui s'enchaînent au cours du temps. Par exemple, on a une première étape de forte décroissance (voir l'insert) correspondant à la consommation d'environ 40 μmoles de Cr^{VI} dans la première minute. Ensuite, une deuxième partie s'étendant sur environ 1h avec une nouvelle consommation d'environ 40 μmoles de Cr^{VI} et enfin, la consommation du reste du Cr^{VI} sur une durée bien plus longue d'environ 1000 min. Cette partie sera détaillée et présentée sous forme d'un article scientifique actuellement soumis.

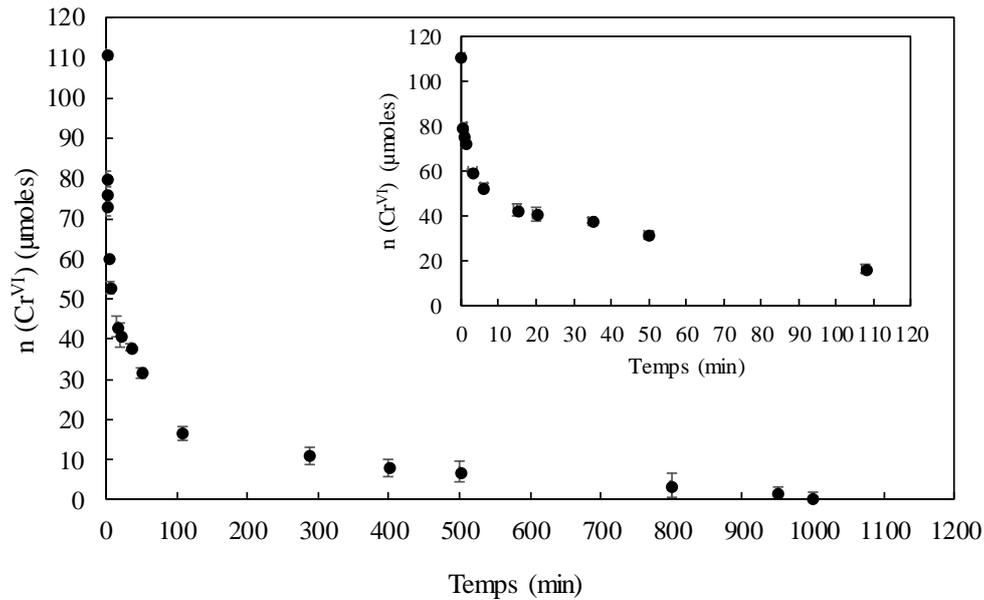


Figure I-14 : Evolution de la quantité d'ions chromate restant en solution en fonction du temps d'interaction avec la RVC.

1.3.2 Surface spécifique et site surfacique

La réduction des ions chromate conduit à la formation de monocouches de Cr^{III} à la surface des particules inorganiques suite à la précipitation réductive du Cr^{VI} sur les sites de surface. En assimilant les particules de rouille verte carbonatée et sulfatée à des cylindres hexagonaux aplatis, la surface d'un site de précipitation peut être déterminée à partir de la Figure I-15, avec a correspondant à la distance de 2 atomes de fer proches voisins ($a = 0,319 \text{ nm}$ pour la RVC et la RVs). La surface d'un site est égale à $a \times a \times \cos(30^\circ)$, soit $0,088 \text{ nm}^2$.

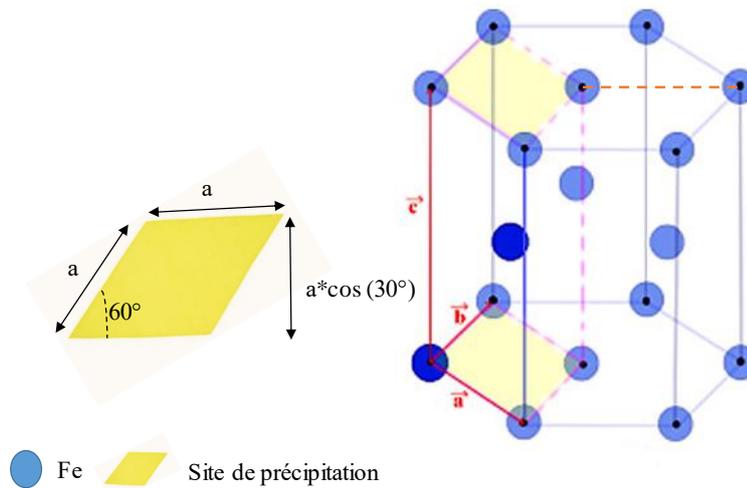


Figure I-15 : Représentation schématique d'un site de précipitation d'une particule de rouille verte.

Les particules de chukanovite se présentent sous forme de particules plates et cristallisent dans un système monoclinique dont les paramètres de maille ont pour valeurs : $a = 1,239$; $b = 0,940$ et c

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

= 0,321 nm (paragraphe 1.2). Cette maille de base (a, b) et de hauteur c contient au total 8 atomes de fer : 6 atomes de fer à l'intérieur de la maille, non partagés + 8 atomes de fer à chaque sommet, partagés chacun par 8 mailles (soit $8/8 = 1$ atome de fer) + 4 atomes de fer sur les arêtes, partagés chacun par 4 mailles (soit $4/4 = 1$ atome de fer) (Figure I-16). La surface d'un site de précipitation est égale à $(a \times b) / 8$, soit $0,145 \text{ nm}^2$.

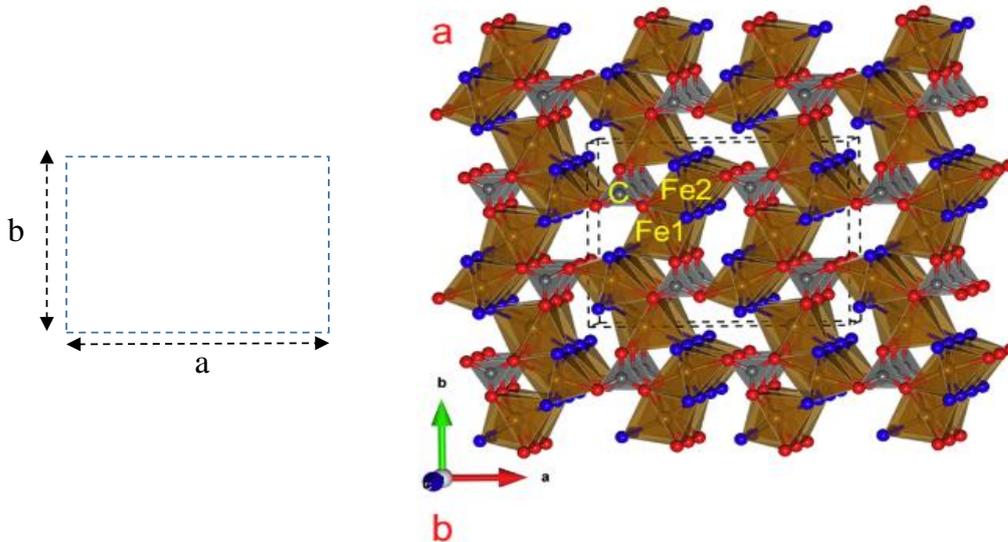


Figure I-16 : Représentation schématique des sites de précipitation d'une particule de chukanovite [44].

En supposant qu'une molécule Cr(III) occupe un site de surface, le calcul de la surface spécifique de la rouille verte ou la chukanovite peut être exprimé comme suit :

$$S_{\text{spé}} = \frac{n_0 \times N_a \times \sigma}{m_{\text{matrice}}} \quad (\text{Eq I-12})$$

Avec n_0 le nombre de sites de surface disponibles pour la précipitation de Cr^{III} , en μmoles , N_a le nombre d'Avogadro, en mol^{-1} , σ surface d'un site de précipitation, en m^2 et m_{matrice} masse de la matrice inorganique, en g.

1.4 Synthèse des nanohybrides métal-hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques

Comme nous l'avons rappelé en début de chapitre, les matrices inorganiques contenant du Fe(II) peuvent être utilisées comme des microréacteurs pour la synthèse de nanoparticules métalliques (NPs), elles sont capables de jouer à la fois le rôle de réducteur et de support [26,27].

La préparation des nanohybrides commence d'abord par la synthèse de la matrice inorganique, comme expliqué précédemment. Ensuite, sous bullage d'argon et sans changer de montage, un volume approprié du sel métallique, déterminé en fonction du rapport $R_{\text{métal}}$ voulu est ajouté à la suspension (Tableau I-4). Ce rapport sera compris entre 0,125 et 1 ; 1 correspond à la quantité d'ions métalliques à ajouter pour être en proportions stœchiométriques par rapport à la quantité

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

de Fe^{II} solide disponible (333 µmoles pour une rouille verte et 500 µmoles pour la chukanovite). L'interaction entre les particules inorganiques et les sels métalliques se fait selon les réactions d'oxydoréduction schématisées suivantes :



Tableau I-4 : Solutions de sels métalliques, volumes et rapports utilisés pour la synthèse des nanohybrides.

| Espèce | Sel (concentration M) | Volume (mL) | Rapport |
|--------|-----------------------------|---------------|---|
| Or | KAuCl ₄ (0,05 M) | [0,27 – 3,33] | $R_{\text{Au}} = \frac{3n(\text{Au}^{\text{III}})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})} = [0,125 - 1]$ |
| Argent | AgNO ₃ (0,1 M) | [0,41 – 5,00] | $R_{\text{Ag}} = \frac{n(\text{Ag}^{\text{I}})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})} = [0,125 - 1]$ |

La figure I-17 montre un exemple de suivi potentiométrique de l'interaction entre la rouille verte carbonatée et le sel d'argent. Pour un rapport d'oxydation $R_{\text{Ag}} = 0,25$ (courbe b), une légère augmentation du potentiel se produit pendant les premières secondes suite à l'ajout de la solution d'Ag^I et ensuite le potentiel demeure stable, dans un domaine de bas potentiel, aux environs de -400 mV. Cette valeur basse est en accord avec les espèces présentes dans le milieu (Fe^{II} et Fe^{III}) et indique que la rouille verte n'est pas complètement oxydée. Des courbes similaires ont été obtenues pour toutes les interactions mettant en jeu des valeurs de $R_{\text{Ag}} < 1$. Pour un ratio d'oxydation $R_{\text{Ag}} = 1$ (courbe a), le potentiel augmente plus significativement pour atteindre un palier vers 150 mV/Ag/AgCl dès la première minute. Pour les différents rapports R choisis, cette réaction conduit à l'oxydation, partielle ($R < 1$) ou complète ($R = 1$), de la matrice inorganique RVc, RVs ou chukanovite, et à la formation de nanoparticules d'argent ou d'or métal. Dans la suite de notre étude, les nanohybrides obtenus seront appelés Ag-exRVc ou Au-exRVc, Ag-exChu ou Au-exChu et Ag-exRVs ou Au-exRVs.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

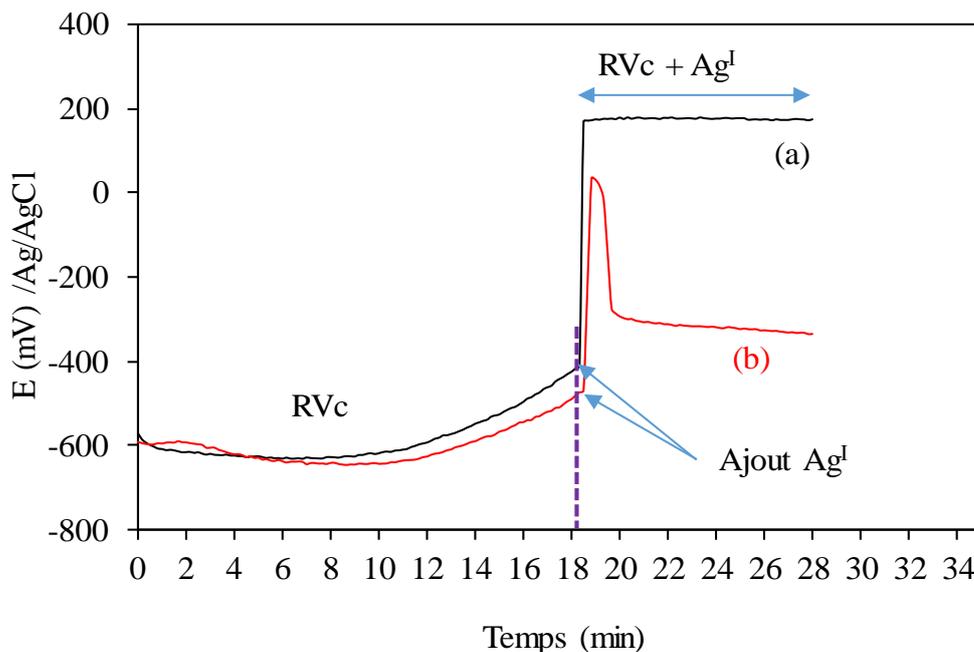


Figure I-17 : Suivi potentiométrique de l'interaction de la RVc avec le sel d'argent : (a) $R_{Ag} = 1$ et (b) $R_{Ag} = 0,25$.

Après une dizaine de minutes d'interaction, les suspensions sont filtrées, rincées plusieurs fois avec l'eau permutée et séchées à l'air libre. Les poudres obtenues sont de couleur vertes très foncées pour les nanohybrides exRVc ou exChu, et pratiquement noires pour les nanohybrides exRVs.

Après séchage, les nanohybrides ont été pesés et les masses expérimentales sont comparées aux valeurs théoriques calculées en prenant en compte la masse de la matrice inorganique oxydée, le ratio et la masse du métal à partir de l'équation suivante :

$$m_{th} = m_{matrice} + R_{m\acute{e}tal} \times m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}} \quad (\text{Eq I-15})$$

Le tableau I-5 résume les masses théoriques maximales des métaux.

Tableau I-5 : Calcul des masses théoriques maximales de métal dans les nanohybrides (correspondant à $R_{m\acute{e}tal} = 1$).

| Matrice inorganique | Métal | $m_{th \text{ max du m\acute{e}tal}}$ | Valeurs numériques (mg) |
|---------------------|--------|---------------------------------------|-------------------------|
| RVc et RVs | Or | $111.10^{-6} \times 197$ | 21,8 |
| | Argent | $333.10^{-6} \times 108$ | 36,0 |
| Chu | Or | $167.10^{-6} \times 197$ | 32,8 |
| | Argent | $500.10^{-6} \times 108$ | 54,0 |

Les valeurs trouvées pour les nanohybrides Ag-exRVc, Au-exRVc ou Ag-exChu sont très proches des masses théoriques, ce qui n'est pas le cas pour les nanohybrides Ag-exRVs (Tableau I-6).

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

Cette différence peut être expliquée par une solubilisation partielle de la RVs ou du nanohybride sous l'effet de la diminution du pH au cours des deux étapes de synthèse.

Tableau I-6 : Comparaison des masses théoriques et expérimentales des nanohybrides pour $R_{\text{métal}} = 1$.

| Nanohybrides | $R_{\text{métal}} = \frac{n(\text{métal})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})}$ | Masse théorique (mg) | Masse expérimentale (mg) |
|--------------|---|----------------------|--------------------------|
| Ag-exRVc | 1 | 88,9 | $86,9 \pm 2,0$ |
| Au-exRVc | 1 | 74,7 | $72,5 \pm 3,0$ |
| Ag-exChu | 1 | 105,7 | $102,1 \pm 2,0$ |
| Ag-exRVs | 1 | 101,0 | $80,5 \pm 3,0$ |

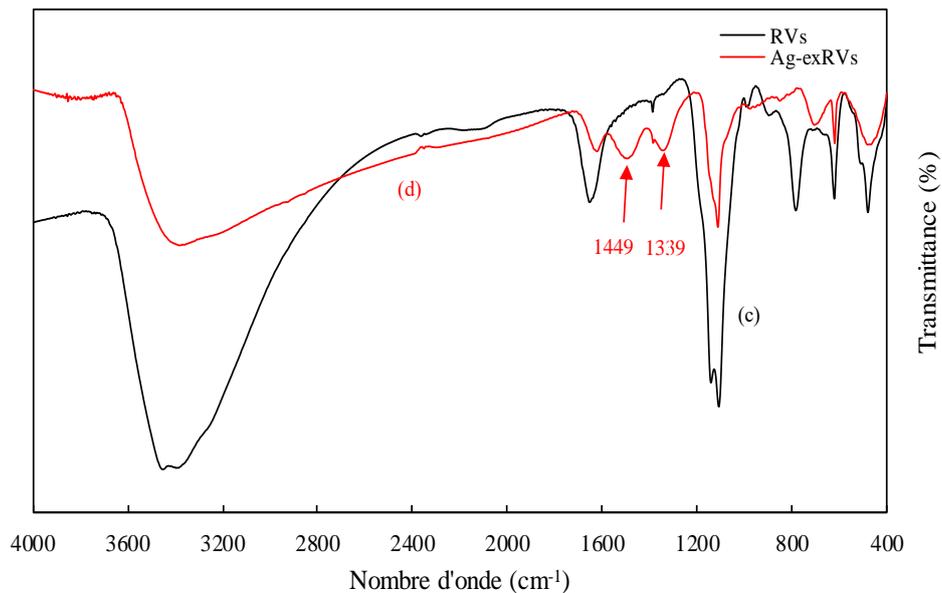
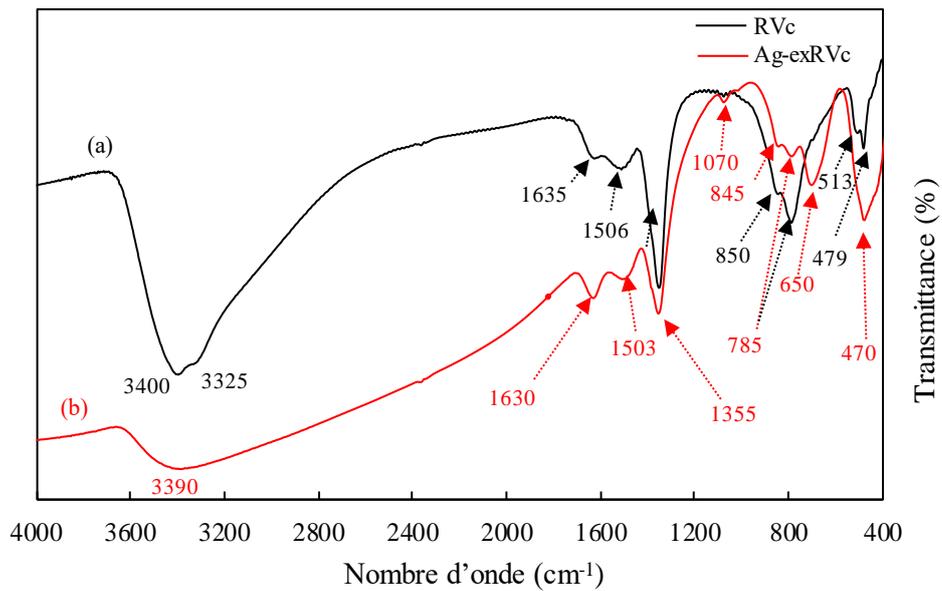
1.5 Caractérisation des nanohybrides métal noble-hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques

1.5.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge IR

Les spectres infrarouge des matrices inorganiques et des nanohybrides métal-matrice inorganique sont présentés dans la figure I-18. Le spectre a du premier cadre est celui de la rouille verte carbonatée, $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Les deux bandes à 3400 et 3325 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison O-H et la bande à 1635 cm^{-1} est associée à l'eau, $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Les bandes à 1506, 1350, 850 et 785 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements carbonate CO_3 . Au-dessous de 600 cm^{-1} , les deux bandes observées sont liées aux vibrations de déformation Fe-OH. Le spectre FTIR du produit d'interaction, en b, est assez semblable à celui de la RVc ; il présente des bandes à 3390, 1630, 1503, 1355, 1070, 845, 785, 650 et 470 cm^{-1} , qui correspondent bien au composé ferrique résultant de l'oxydation de la RVc à l'état solide, exRVc de formule générale $\text{Fe}_6^{\text{III}}\text{O}_{14}\text{H}_{12}\text{CO}_3$ [5,52]. L'interaction entre la matrice inorganique et l'argent implique donc l'oxydation du Fe^{II} structural en Fe^{III} structural, la déprotonation d'ions OH^- dans les feuillettes d'octaèdres (et éventuellement de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires), ainsi que la formation de nanoparticules d'argent en surface. Nous notons aussi l'absence de phases ferriques communes telles que la lépidocrocite ou la goethite. Cette absence peut s'expliquer par les conditions de pH et d'oxydation rapide qui empêche une oxydation de la RVc via la solution par un mécanisme de dissolution-oxydation-précipitation [18,22,45]. L'abaissement de la ligne de base du spectre FTIR des nanohybrides résulte d'une absorption des nanoparticules métalliques sur l'ensemble du domaine spectral.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

Le spectre infrarouge du nanohybride Ag-exRVs (second cadre) conserve des bandes caractéristiques des groupements sulfate, ce qui indique la présence du composé ferrique résultant, comme pour la RVc, de l'oxydation de la RVs à l'état solide, exRVs de formule globale $\text{Fe}_6^{\text{III}}\text{O}_{20}\text{H}_{24}\text{SO}_4$ (Tableau I-7) [22]. La présence de bandes à 1339 et 1499 cm^{-1} peut s'expliquer par des groupements carbonate formés par interaction du CO_2 atmosphérique avec les groupements hydroxyde de surface durant le séchage et l'exposition à l'air. De même, le spectre f (troisième cadre) indique une oxydation à l'état solide avec la formation de l'oxycarbonate de fer (III) de formule $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [45–47] (Tableau I-8).



Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

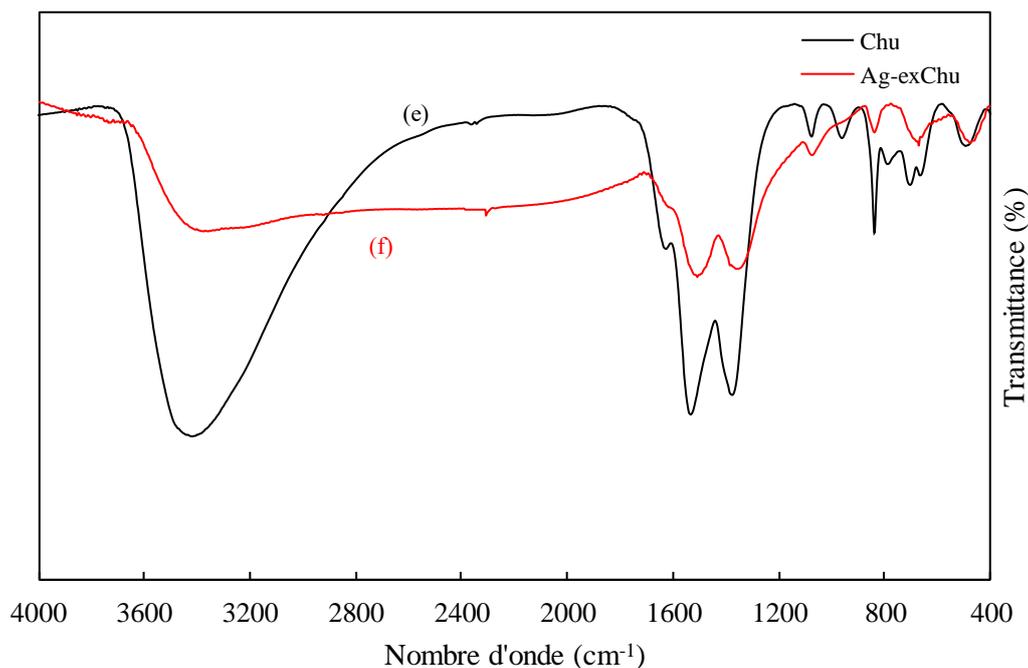


Figure I-18 : Spectres infrarouge des matrices inorganiques et de leurs produits d'interaction avec l'argent.

Tableau I-7 : bandes infrarouge (cm^{-1}) de la RVs et la exRVs.

| RVs | ExRVs-Fe ^{III} | Attributions |
|------------|-------------------------|--|
| 477, 510 | 473 | Mode de déformation Fe-OH |
| 620, 706 | 616, 706 | Mode de vibration ν_4 (SO ₄) |
| 784, 900 | 853 | Mode de déformation Fe-OH |
| 988 | 972 | Mode de vibration ν_1 (SO ₄) |
| 1111, 1140 | 1110, 1135 | Mode de vibration ν_3 (SO ₄) |
| 1650 | 1630 | Mode de déformation OH δ (H ₂ O) |
| 3395, 3450 | 3387 | Mode de vibration ν (OH) |

Tableau I-8 : bandes infrarouge (cm^{-1}) de la Chu et la exChu.

| Chu | ExChu-Fe ^{III} | Attributions |
|-------------|-------------------------|--|
| 489 | 480 | Mode de déformation Fe-OH |
| 661,702,788 | 669,706 | Mode de vibration ν_4 (CO ₃) |
| 840 | 837 | Mode de vibration ν_2 (CO ₃) |
| 955 | 960 | Mode de déformation δ (OH) |
| 1078 | 1074 | Mode de vibration ν_1 (CO ₃) |
| 1367, 1531 | 1365, 1507 | Mode de vibration ν_3 (CO ₃) |
| 1629 | 1613 | Mode de déformation OH δ (H ₂ O) |
| 3419 | 3391 | Mode de vibration ν (OH) |

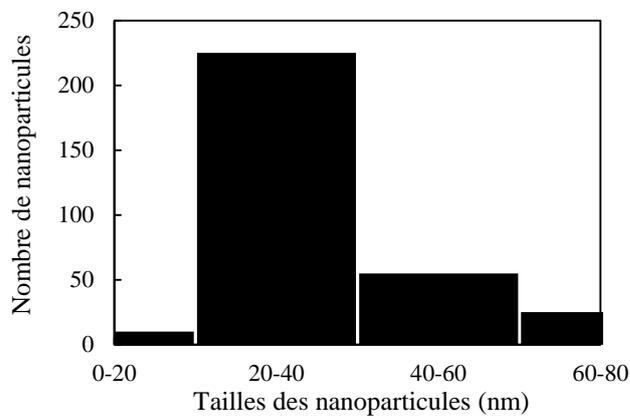
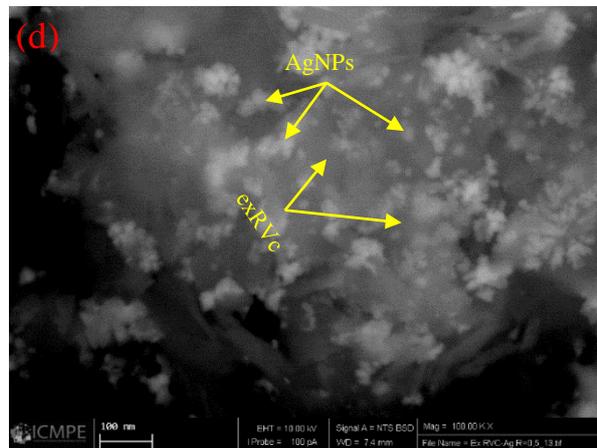
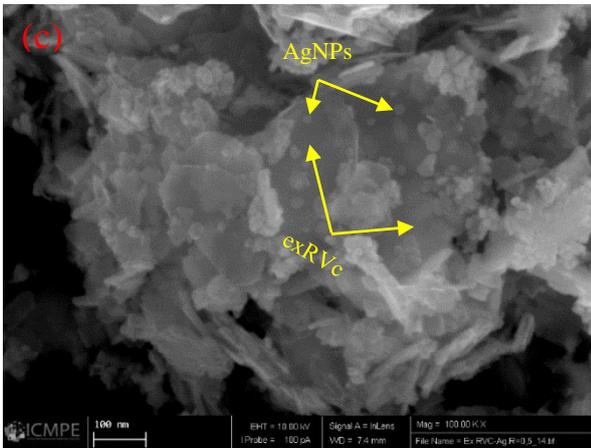
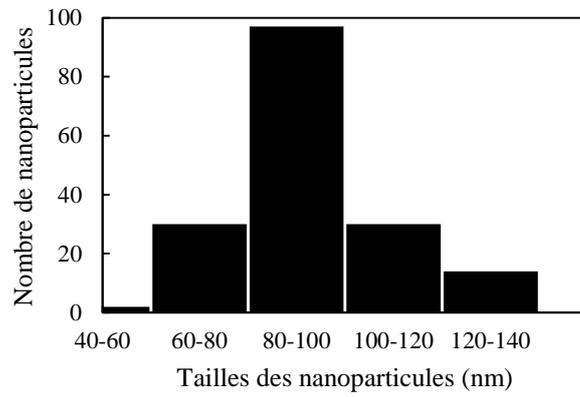
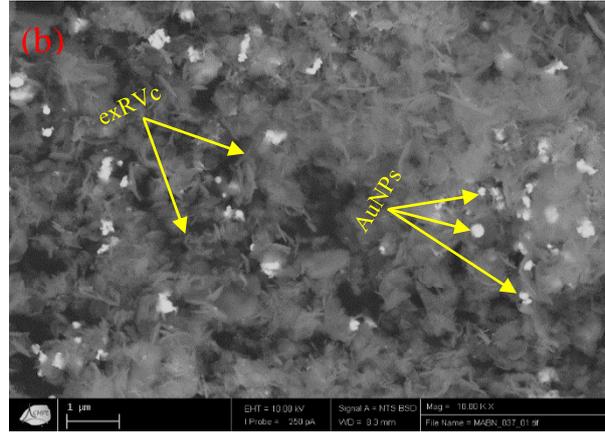
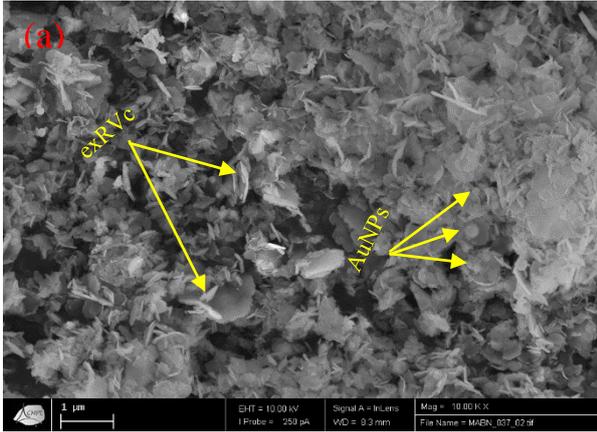
1.5.2 Caractérisation par MEB

Les nanohybrides ont été observés en microscopie électronique à balayage (MEB) afin de caractériser leur morphologie et déterminer les distributions de tailles des nanoparticules métalliques (Figure I-19). La distribution de tailles des NPs a été déterminée en analysant au moins 5 images de chaque échantillon à l'aide du logiciel ImageJ. Les clichés a et c mettent en évidence la morphologie générale des nanohybrides formés à partir de la RVc ; on note la présence de particules plates, avec plus ou moins des formes hexagonales ; il s'agit du composé ferrique, exRVc-Fe^{III}, qui conserve globalement la même morphologie que son précurseur RVc. Les nanoparticules métalliques ne sont pas bien discernées des particules inorganiques. Le mode rétrodiffusé, par effet de contraste de densité électronique, permet de mieux les distinguer, en les faisant apparaître plus brillantes (clichés b et d). Les nanoparticules d'or AuNPs sont dispersées sur la surface et se déposent sous forme d'agglomérats hémisphériques, de taille moyenne autour de 85 ± 5 nm et constitués de nano-cristallites de diamètre environ 10 nm. Les nanoparticules d'argent AgNPs apparaissent sous forme de petits agglomérats de quelques particules et semblent être bien contactées aux particules inorganiques, ce qui est en cohérence avec un transfert d'électrons et une nucléation se produisant sur la surface de la RVc. La taille moyenne des nanoparticules augmente avec le ratio R_{Ag} : 20 ± 3 nm pour $R_{Ag} = 0,125$, 30 ± 5 nm pour $R_{Ag} = 0,25$ et 55 ± 6 nm pour $R_{Ag} = 0,5$ et $R_{Ag} = 1$.

Dans le cas des nanohybrides Ag-exChu (clichés e et f), on peut voir des particules de exChu très fines et la présence de nombreuses et petites nanoparticules d'argent de morphologie hémisphérique, uniformément distribuées sur les particules plates de exChu. On peut constater aussi que la taille des AgNPs augmente avec le ratio : 12 ± 2 nm pour $R_{Ag} = 0,125$, 20 ± 4 nm pour $R_{Ag} = 0,25$ et 35 ± 5 nm pour $R_{Ag} = 0,5$ et $R_{Ag} = 1$, ce qui pourrait indiquer une influence de la concentration initiale du sel d'argent sur les étapes de nucléation et de croissance des AgNPs.

En ce concerne les nanohybrides métal-exRVs, des observations en MEB ont été effectuées précédemment dans notre laboratoire [45]. La morphologie des nanohybrides métal-exRVs est similaire à celle des nanohybrides métal-RVc. Pour un ratio $R_{m\acute{e}tal} = 1$, les tailles des AgNPs et AuNPs sont de 35 ± 4 nm et 52 ± 5 nm, respectivement.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique



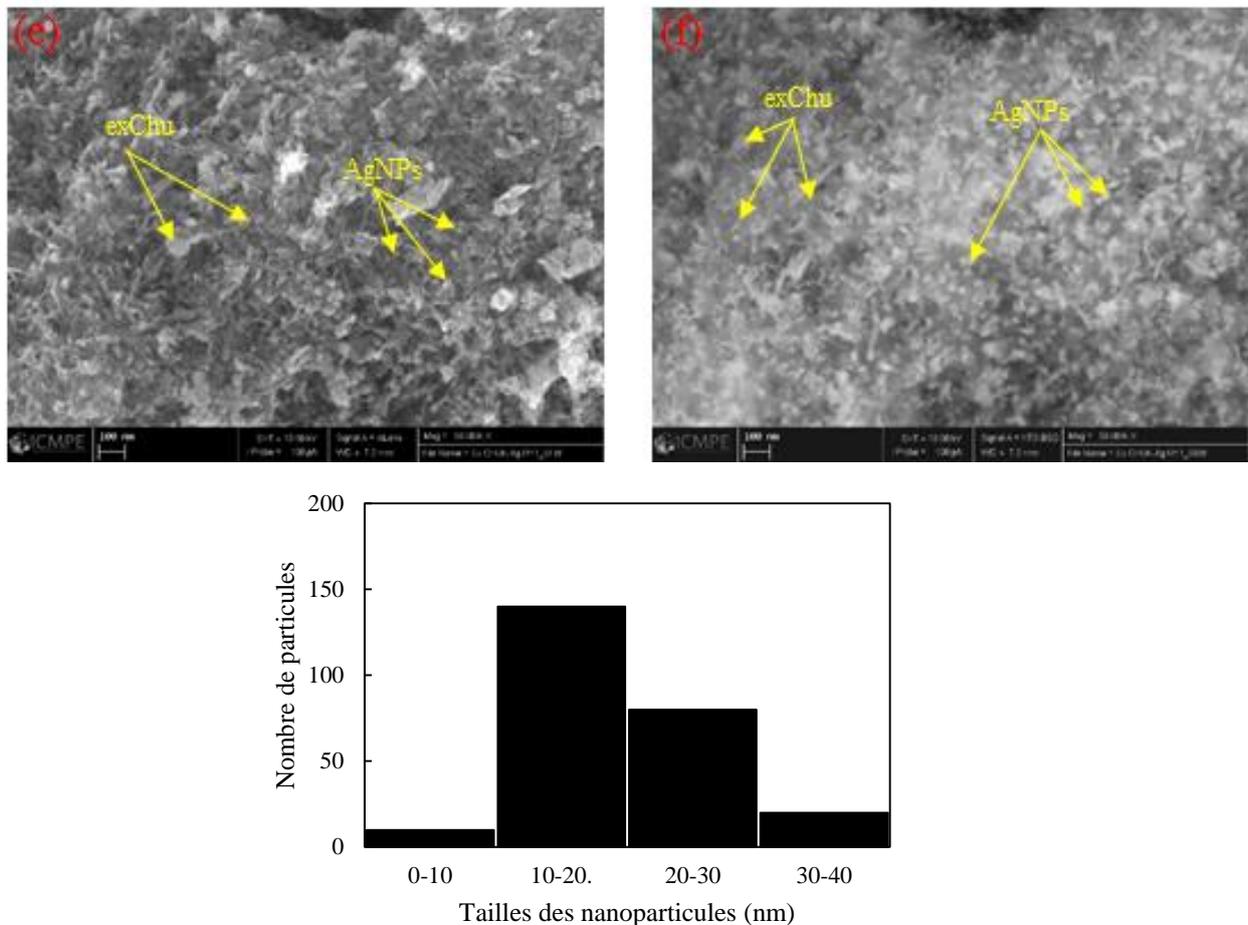


Figure I-19 : Clichés MEB des nanohybrides et histogrammes de distribution en taille des nanoparticules métalliques : (a) Au-exRVc ($R_{Au} = 1$) en mode direct, (b) Au-exRVc ($R_{Au} = 1$) en mode rétrodiffusé (c) Ag-exRVc ($R_{Ag} = 0,25$) en mode direct, (d) Ag-exRVc ($R_{Ag} = 0,25$) en mode rétrodiffusé, (e) Ag-exChu ($R_{Ag} = 0,25$) en mode direct et (f) Ag-exChu ($R_{Ag} = 0,25$) en mode rétrodiffusé.

1.5.3 Mécanisme de formation des nanohybrides

La formation des nanohybrides résulte d'une réaction d'oxydoréduction entre une suspension solide réactive contenant le donneur d'électrons Fe(II) et un précurseur métallique soluble accepteur d'électrons. Les électrons proviennent de l'oxydation du Fe^{II} structural en Fe^{III} structural, ce qui entraîne la transformation progressive de RVc, RVs ou Chu, en composés ferriques exRVc, exRVs ou exCh, sans changement de morphologie. La figure I-20 détaille le mécanisme de formation des nanoparticules d'or. Après l'étape de nucléation, la croissance des clusters métalliques fait intervenir le transport/diffusion des ions métalliques et le transfert des électrons à partir des ions Fe^{II} contenus dans la matrice inorganique.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

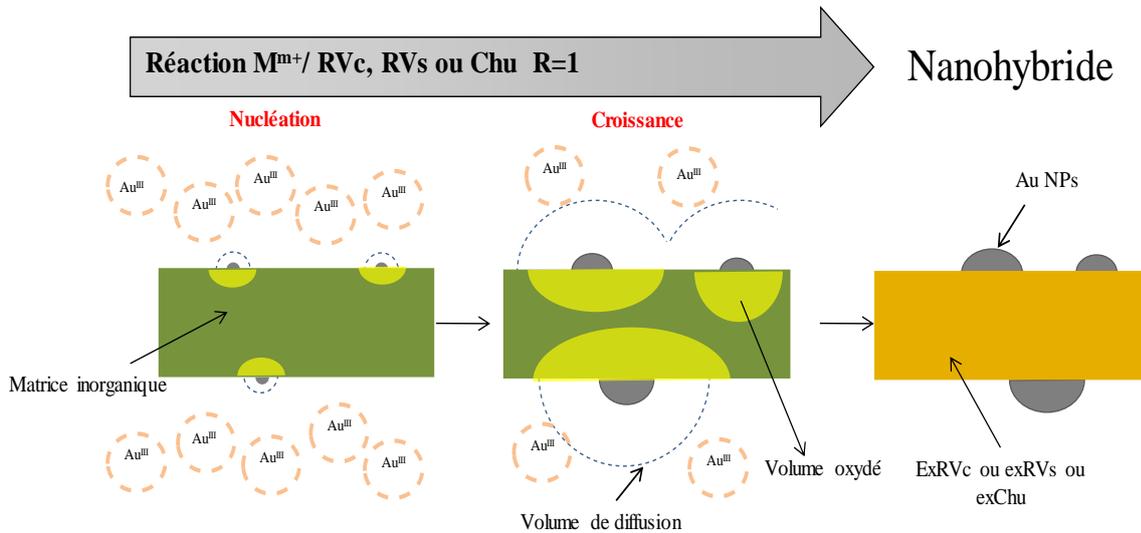


Figure I-20 : Description du mécanisme de formation des nanohybrides [26].

1.6 Electrodes modifiées avec les nanohybrides

1.6.1 Elaboration des électrodes modifiées

Les électrodes modifiées sont constituées du nanohybride et d'encre de carbone qui joue le rôle de colle et de conducteur électrique. On utilise comme support un disque d'acier inoxydable (diam. 20 mm) qui est poli sur papier de verre grade 500, puis rincé à l'eau distillée et mis aux ultrasons dans l'acétone pendant 15 min. Le disque est séché puis pesé. Le nanohybride est broyé dans un mortier puis, une quantité déterminée est pesée puis mélangée dans un verre de montre avec de l'encre de carbone en proportions massiques 70%-30%. Quelques gouttes d'acétone sont ajoutées pour homogénéiser le mélange et ajuster sa viscosité. Enfin, une ou plusieurs couches du mélange sont étalées à l'aide d'un pinceau au centre du disque sur un diamètre de 16 mm (diamètre interne du joint d'étanchéité), puis on procède au séchage dans une étuve à 50°C pendant 30 min. On repese alors le disque et par différence, on en déduit la masse $m(\text{électrode})$ correspondant à la masse de nanohybride + encre carbone.

La quantité de métal théorique présente sur l'électrode est calculée à partir de l'équation suivante :

$$m_{th} = m(\text{électrode}) \times 0,3 \times \% \text{ métal (nanohybride)} \quad (\text{Eq I-16})$$

Le % métal (nanohybride) représente le pourcentage massique du métal dans le nanohybride ; il est déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ métal (nanohybride)} = \frac{m(\text{métal})}{m(\text{métal}) + m(\text{matrice})} \quad (\text{Eq I-17})$$

Le tableau I-9 donne des exemples de pourcentages massiques d'argent dans les différents nanohybrides synthétisés.

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

Tableau I-9 : Pourcentage massique de l'argent dans les nanohybrides en fonction du ratio et de la matrice inorganique.

| | % Ag (Ag-exRVc) | % Ag (Ag-exRVs) | % Ag (Ag-exChu) |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $R_{Ag} = 0,125$ | 7,9 | 6,7 | 11,7 |
| $R_{Ag} = 0,25$ | 14,7 | 12,6 | 20,7 |
| $R_{Ag} = 0,5$ | 25,7 | 22,5 | 34,3 |
| $R_{Ag} = 1$ | 40,9 | 36,7 | 51,1 |
| $R_{Au} = 1$ | 28,5 | 25,2 | 33,6 |

On rappelle que la quantité de Fe^{II} structural disponible est plus importante pour la chukanovite, 500 μmol contre 333 μmol pour la rouille verte.

1.6.2 Caractérisation des électrodes modifiées

Des analyses MEB ont été réalisées sur quelques électrodes modifiées. La Figure I-21 montre des images obtenues pour une électrode modifiée Ag-exRVc. On peut voir une morphologie de surface assez homogène et plutôt dense (à l'échelle de la photo). Sur la photo en mode rétrodiffusé (b), on peut distinguer les nanohybrides Ag-exRVc ou tout au moins les nanoparticules d'argent sur l'ensemble de la surface analysée, ce qui indique que notre méthode d'élaboration conduit à une bonne dispersion.

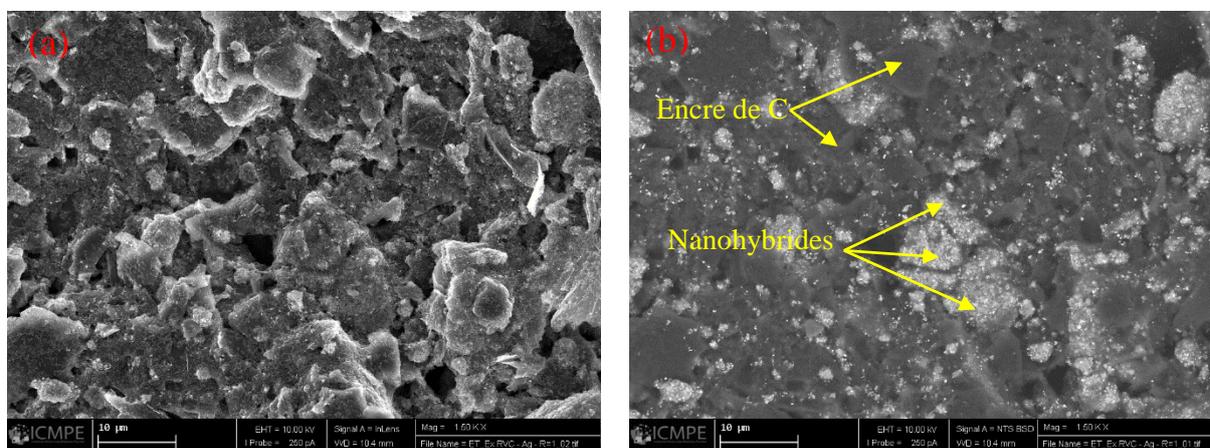


Figure I-21 : Clichés MEB de la surface de l'électrode modifiée avec les nanohybrides Ag-exRVc ($R_{Ag} = 1$) (a) en mode direct et (b) en mode rétrodiffusé.

1.6.3 Techniques et dispositifs électrochimiques

Tout au long de ce travail, le même montage à trois électrodes a été utilisé dans les études en voltammétrie cyclique et chronoampérométrie. Ce montage se compose d'une cellule électrochimique (environ 20 mL) à double enveloppe thermostatée qui comprend une électrode de référence Ag/AgCl, KCl 3M, une électrode auxiliaire grille inox et une électrode de travail,

Synthèse et caractérisation des nanohybrides métal-matrice inorganique

constituée par l'électrode modifiée, installée sur le bas de la cellule. La solution électrolytique utilisée est généralement le tampon phosphate 0,1M à $\text{pH} = 7$. L'ensemble est relié à un potentiostat OrigaFlex500 piloté par le logiciel OrigaMaster 5.

La température de la cellule est maintenue à 37°C à l'aide d'un polystat (5 Hp Bioblock Scientific) et un agitateur rotatif (Metrohm 801) est utilisé afin d'imposer un régime hydrodynamique « constant » pendant les mesures électrochimiques (Figure I-22).



Figure I-22 : Schéma du montage électrochimique utilisé pour la voltammétrie cyclique ou la chronoampérométrie.

▪ La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une méthode électrochimique basée sur la mesure du courant sous l'effet d'une variation linéaire de potentiel de l'électrode de travail entre deux valeurs extrêmes (E_i et E_f). Cette technique permet d'examiner la réactivité de l'électrode pour l'oxydation ou la réduction des composés présent aux interfaces et d'étudier la cinétique chimique des réactions et d'en extraire certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion ou la surface spécifique d'un matériau.

▪ La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer à un système électrochimique un potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et d'observer la variation du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation d'espèces électroactives à la surface d'électrodes lors d'une réaction électrochimique. Cette technique est largement utilisée à des fins analytiques, pour caractériser une électrode ou un dépôt et pour étudier des mécanismes réactionnels.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé d'abord les méthodes de synthèse des hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques ainsi que les nanohybrides métal noble-matrice inorganique. Ensuite, nous avons donné les résultats de leur caractérisation par différentes techniques d'analyse (FTIR, MEB) et nous avons montré que l'interaction entre les matrices inorganiques et les sels métalliques est une réaction d'oxydoréduction qui se fait à l'état solide. Finalement, nous avons présenté les techniques expérimentales utilisés durant ce travail pour élaborer et caractériser nos électrodes modifiées.

**Chapitre II : Cinétique et transfert
d'électrons lors des interactions matrice
inorganique Fe(II)/oxydants solutés**

Introduction

Nous avons précédemment détaillé la synthèse et la caractérisation des hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques, chukanovite et rouilles vertes carbonatée ou sulfatée. Dans ce deuxième chapitre, nous nous intéressons à la dynamique des transferts d'électrons à l'interface solide inorganique/liquide et au sein de ces composés, ainsi qu'aux processus réactionnels d'oxydoréduction. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties.

La première est consacrée à l'étude de la réactivité de ces composés ferreux et ferreux-ferriques, vis-à-vis de l'ion chromate et des cinétiques réactionnelles et à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Ce chrome hexavalent Cr(+VI) a été et est encore utilisé dans diverses industries et il peut occasionnellement être à l'origine de pollutions graves des milieux naturels. Notre choix s'est porté sur cet oxydant particulier du fait que sa réduction conduit à un produit Cr(+III) précipité présentant des propriétés de passivation, capables d'influencer les échanges d'électrons.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la réactivité des composés ferreux et ferreux-ferriques, sans ou avec modifications, vis-à-vis des ions de métaux nobles en solution, Ag^+ ou AuCl_4^- . La réduction de ces ions nécessite de récupérer, les électrons de la réaction Fe(II) solide/Fe(III) solide et conduit à la formation des nanoparticules métalliques supportées. L'objectif principal est d'étudier la cinétique des transferts d'électrons dans le solide inorganique et à l'interface solide inorganique/solution. Les modifications réalisées sont une oxydation partielle du solide par le dioxygène de l'air ou une passivation par les ions chromate.

Partie 1 : Réactivité des composés de fer vis-à-vis des ions chromate

2.1 Le chrome et l'environnement

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans l'industrie du fait de ses qualités telles que la dureté, la solidité et la résistance à la corrosion. Il est employé pour la fabrication de divers alliages (amélioration de la dureté et de la résistance à la corrosion et aux hautes températures), pour le chromage des métaux (revêtements protecteurs contre la corrosion et les attaques oxydantes), dans l'industrie du bois comme agent conservateur, dans la tannerie, dans la peinture et la teinture [53]. Il constitue un polluant largement répandu dans les sites industriels et les environnements naturels en raison des grandes quantités de résidus rejetées, suite à des mesures de précaution inadéquates, à un non-respect des lois en vigueur ou à des accidents [33,35]. Cet élément, dont l'isotope le plus abondant est ^{52}Cr , existe dans l'environnement principalement sous deux états d'oxydation stables : le Cr^{III} et le Cr^{VI} . Le chrome (VI), sous-produit de nombreux activités et rejets industriels, est très toxique à cause de ses propriétés cancérogènes et mutagènes, mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme, ce qui lui confère une grande mobilité dans l'écosystème [54,55]. Contrairement aux espèces hexavalentes, les espèces trivalentes sont cationiques ou de faible solubilité. En plus de sa stabilité, le chrome (III), en très faible quantité, est essentiel à la vie puisqu'il joue un rôle fondamental dans le métabolisme glucidique, comme activateur de l'insuline [56,57]. La réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} offre une alternative intéressante pour réduire sa mobilité et sa toxicité et limiter les impacts éco-toxicologiques.

2.2 Propriétés chimiques du chrome

Il existe sous plusieurs formes de valence variant de 0 pour l'espèce métallique à +VI pour la forme chromate la plus oxydée. Seuls les états d'oxydation +III et +VI sont observés dans l'environnement, le chrome (III) étant considéré comme la forme la plus stable. En solution aqueuse, le chrome (III) peut exister sous forme d'aqua- ou d'hydroxo-complexes Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (Figure III-1). A des concentrations élevées, ces ions donnent une coloration verte aux solutions. Avec un K_s égal à $10^{-30,2}$, c'est le précipité d'hydroxyde de chrome amorphe $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ qui prédomine entre pH 6 et 12 [58]. Dans le milieu aquatique, le chrome (III) est peu mobile en raison de la faible solubilité des précipités hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ et $(\text{Cr}, \text{Fe})(\text{OH})_{3(s)}$ ou oxyde $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ et de sa forte adsorption sur les solides minéraux [59]. A des potentiels d'oxydoréduction élevés, le chrome (VI) devient stable, sous forme d'anion dimère de couleur rouge-orangé (dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) pour des concentrations en $\text{Cr}(\text{VI}) > 10$ mM ou monomères (acide chromique H_2CrO_4 , hydrogéo-chromate HCrO_4^- et chromate CrO_4^{2-}), de

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

couleur jaune en solution lorsque la concentration en Cr(VI) < 10 mM [60]. Les pKa des couples $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{HCrO}_4^-$ sont égaux à 6,7 et 1,14 respectivement. La spéciation du chrome en solution est donc liée aux conditions physico-chimiques du milieu (potentiel et pH) illustrées par la figure II-1. La variation de ces conditions entraîne des changements d'états d'oxydation ou acido-basiques pour les espèces du chrome, avec de fortes conséquences sur leurs mobilités et leurs impacts.

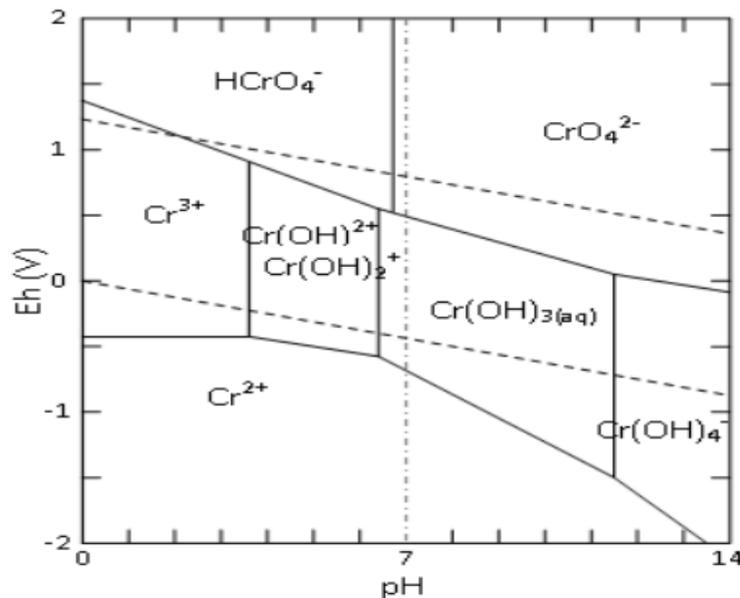


Figure II-1 : Diagramme potentiel-pH du système Cr-H₂O pour une concentration totale en chrome [Cr(aq)] totale $\leq 10^{-6}$ M et à 25°C d'après Beverskog et Puigdomenech [61].

2.3 Elimination du chrome (VI)

Le Cr^{VI} est un agent oxydant fort qui peut être facilement réduit en présence d'un réducteur. Le fer ou les composés ferreux, connus par leur pouvoir réducteur important, peuvent atténuer l'impact toxicologique de ce polluant et favoriser son immobilisation par précipitation [62,63]. Plusieurs études ont été menées sur la réduction des chromates et ont démontré la rapidité et l'excellente efficacité de la réduction du chrome (VI) par le fer zérovalent Fe⁰ [64,65] ou par le Fe^{II} contenu dans le réseau cristallin de phases minérales (magnétite, rouilles vertes, sulfures de fer ...) [66–68].

2.3.1 Réduction par le fer zérovalent

En raison de leur importante surface spécifique, leur réactivité élevée et leur dispersion facile, les particules de fer zérovalent (FZV) sont utilisées dans les barrières perméables réactives (BPR) pour la dépollution des sols et des eaux souterraines [54,69,70]. Au cours des dernières décennies, beaucoup de travaux de recherches ont porté sur cette technologie, afin d'identifier et comprendre

les processus d'oxydoréduction. Kim et al. [58] ont montré que des nanoparticules de fer zérovalent (NFZV) synthétisées en faisant réagir un sel de fer (II) ou (III) avec un réducteur (NaBH_4) en milieu anaérobie sont des candidats potentiels pour la réduction du Cr^{VI} grâce à leur haute réactivité et leur grande surface spécifique. Ils ont aussi montré que, outre les concentrations des espèces Fe^0 et Cr^{VI} , le pH avait une influence notable sur la vitesse de réaction. Les pHs pour lesquels les cinétiques de réactions sont les plus rapides sont compris entre 3 et 5 ; cette zone favorise un taux d'oxydation élevé, une conversion du Fe^0 en Fe^{2+} et l'adsorption des ions HCrO_4^- sur les particules dont les surfaces sont chargées plutôt positivement. Le mécanisme proposé est une précipitation réductive du Cr^{VI} sur les sites actifs générés à la surface des particules de Fe^0 . Cette réaction hétérogène, solution/phase solide aurait lieu selon un processus en 3 étapes :

1. Adsorption du Cr^{VI} sur les sites actifs de surface des nanoparticules
2. Réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} par les électrons provenant du Fe^0
3. Formation d'un précipité mixte de Fe(III)-Cr(III) sous forme d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde de fer, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$.

Les produits de la réaction précipitent alors sous la forme d'une phase riche en fer (III) et en chrome (III) (composantes des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ respectivement à 587,4 et 577,6 eV) qui passiverait progressivement la surface, rendant alors indisponibles les sites actifs et ralentissant le transfert et le passage d'électrons du Fe^0 au Cr^{VI} , ce qui entraîne une diminution de la vitesse de réduction (Figure II-2).

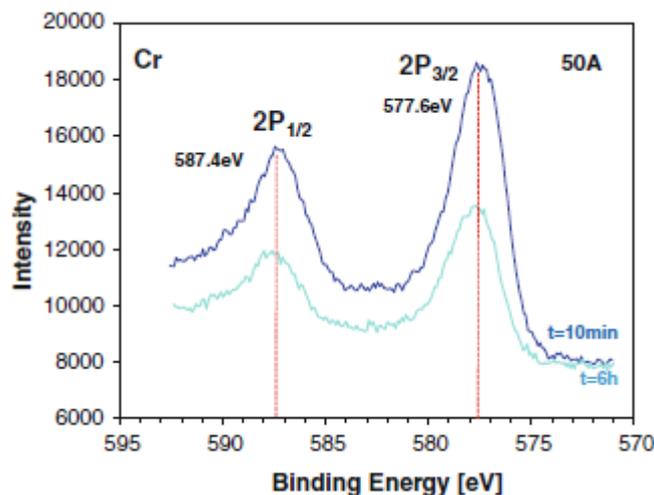
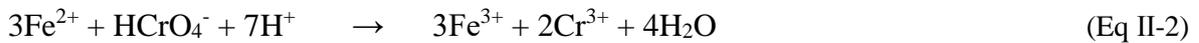
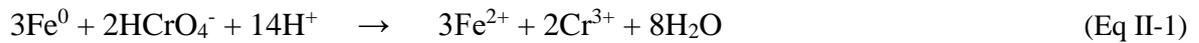


Figure II-2 : Spectre XPS élémentaire du Cr 2p après 10 min et 6h d'interaction avec les NFZV [58].

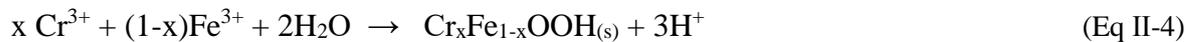
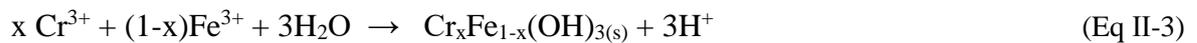
Zhou et al. ont également étudié la possibilité de réduire le chrome hexavalent en système batch par des nanoparticules de FZV obtenues par réaction des ions ferreux ou ferriques avec un agent

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

réducteur (NaBH_4) en milieu anaérobie en présence de citrate de sodium comme agent complexant et stabilisateur, et de biochar, un charbon d'origine végétale obtenu par pyrolyse de biomasse des matières organiques, jouant le rôle d'un support afin de contrôler la morphologie des nanoparticules et éviter leur agrégation [71]. Les résultats obtenus montrent que les NFZV (nano) présentent une excellente efficacité d'élimination du Cr^{VI} et sont considérés comme des puissants catalyseurs et agents réducteurs à température ambiante. La vitesse de réaction et ainsi la quantité de Cr^{VI} réduite sont fonction de la concentration initiale en chromate et du pH du milieu. En effet, à pH 7 et pour une concentration de NFZV égale à 0,1 g/L, l'élimination du chrome (VI) est rapide (moins de 60 minutes) et totale jusqu'à des concentrations initiales en Cr^{VI} de l'ordre de 20 mg/L (Figure III-3.a). Au-delà de 20 mg/L, le pourcentage du chrome (VI) réduit diminue fortement (de l'ordre de 56%) à cause de la saturation des sites surfaciques et l'accélération de la passivation de la surface du fer en raison du comportement du chrome agissant comme inhibiteur de corrosion. De même, l'efficacité d'élimination chute lorsque le pH augmente : le pourcentage du chrome (VI) réduit est de 100% et 99,7% à pH 5 et 7 respectivement, contre 67,3% à pH 9 (Figure II-3.b). Ceci a été attribué au pouvoir oxydant élevé du Cr^{VI} en milieu acide et à la présence d'ions H^+ favorisant l'oxydation du Fe^0 en Fe^{2+} (Eq III-1 et III-2).



L'analyse structurale des produits issus de l'oxydation du Fe^0 par le Cr^{VI} indique la formation d'une phase ferrique (FeOOH) et d'un précipité riche en fer (III) et chrome (III) selon deux mécanismes possibles :



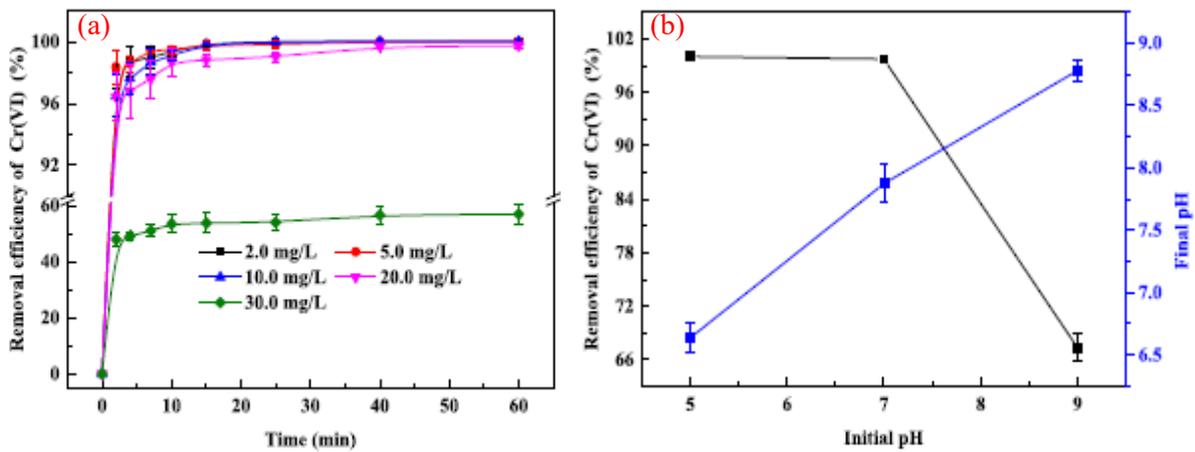


Figure II-3 : Effet de (a) la concentration initiale du Cr^{VI} et (b) le pH initial sur la réduction des ions chromate par le fer zéro-valent [71].

Feng et al. ont travaillé quant à eux sur l'amélioration de la réduction du Cr^{VI} par le fer zérovalent par l'utilisation d'un champ magnétique faible (« weak magnetic field » WMF) ($B_{max} < 20$ mT) au fond du réacteur contenant la réaction [72]. Leurs conclusions sont que l'activité catalytique augmente environ d'un facteur 6 grâce à l'application de ce champ magnétique, et que cette amélioration est plus significative à forte concentration en Cr^{VI} (10,4 mg/L) et à un pH compris entre 4,5 et 5, lorsque l'effet inhibiteur des couches passives formées à la surface est prépondérant (Figure II-4). Ces auteurs indiquent que le WMF accélère la génération d'ions Fe^{2+} , facilite le transfert de masse et la diffusion des ions chromate vers la surface du fer zérovalent et du Fe^{2+} généré depuis la surface vers la solution, et augmente le nombre de sites actifs pour réagir avec le Cr^{VI} .

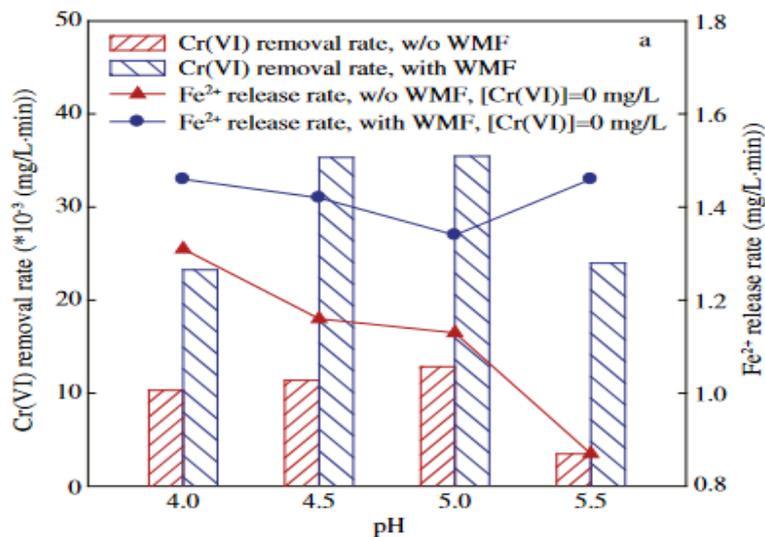


Figure II-4 : Effet du WMF sur le taux de réduction du Cr^{VI} par le FZV et sur le taux d'oxydation du Fe^0 (en absence de Cr^{VI}) à différents pH [72].

2.3.2 Réduction par des phases minérales porteuses de Fer (II)

Les produits de corrosion du fer métal tels que la rouille verte carbonatée, la rouille verte sulfatée ou la magnétite contiennent du Fe^{II} dans leur structure qui est également très réactif. Ces phases solides sont de puissants réducteurs et jouent un rôle significatif dans l'atténuation de contaminants réductibles dans les sols et les eaux polluées [73,74]. Dans ce cadre, des études ont été menées sur les interactions redox des espèces ferreuses avec les ions chromate [75,76]. Parmi les espèces réactives, les rouilles vertes sont les plus étudiées en raison de leur teneur élevée en Fe(II).

➤ Les rouilles vertes

Loyaux-lawniczak et al. ont étudié la réduction du Cr(VI) en présence de rouille verte sulfatée (RVs) et chlorurée (RVCl) synthétisées par oxydation partielle à pH = 8, et ont observé que les RV sont très réactives vis-à-vis du chrome (VI) et réduisent complètement et rapidement le Cr^{VI} en Cr^{III} plus stable et moins soluble [77]. L'analyse structurale par DRX et spectrométrie Raman des produits issus de l'interaction des RV avec le chrome pour un ratio Fe(II)/Cr(VI) = 3 indique la formation de la ferrihydrite-2-raies substituée chrome, un oxyhydroxyde ferrique mal cristallisé. Le mécanisme mis en jeu correspond à une réaction hétérogène entre une solution d'ions chromate et la RVs :



Alidokht et al. se sont aussi intéressés au rôle réducteur de la RVs et la RVCl, synthétisées par co-précipitation en condition anoxique à pH = 7,5, sur les ions chromate [78]. Il en ressort que le ratio Cr(VI)/Fe(II)_s (0,3, 0,6 ou 0,9) a une influence très importante sur la réaction de réduction et que les temps de disparition du Cr^{VI} sont d'autant plus courts que le ratio diminue (Figure II-5). Ces auteurs montrent également que pour un ratio d'oxydation Cr(VI)/Fe(II)_s égal à 0,6 et lorsque les données sont normalisées à la concentration en fer ferreux, la réduction du Cr^{VI} par la RVCl est 3 fois plus rapide que celle par de la RVs. Ceci est lié d'une part à la différence de rapport Fe^{II}/Fe^{III} dans les deux rouilles vertes : il est égal à 3/1 dans la RVCl (Fe₃^{II}Fe^{III}(OH)₈(Cl. 2H₂O)) alors qu'il est de 2/1 dans le cas de la RVs (Fe₄^{II}Fe₂^{III}(OH)₁₂(SO₄. 8H₂O)), et à la taille plus petite des particules de rouille verte chlorurée (0,2-0,5 μm pour la RVCl contre 0,7-1 μm pour la RVs) d'autre part.

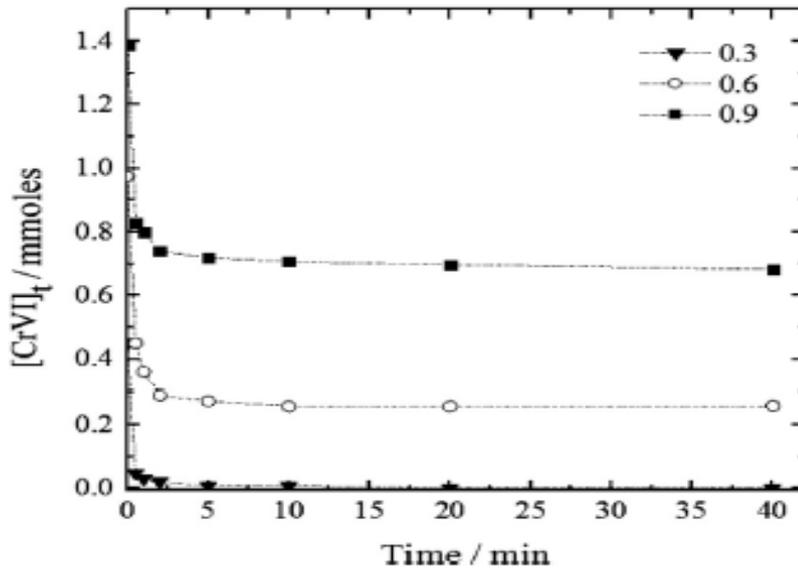


Figure II-5 : Evolution de la quantité d'ions chromate en fonction du temps d'interaction avec la RVs [78].

Dans une autre étude plus récente d'Alidokht et al. un mécanisme réactionnel de la réduction du chrome (VI) par la rouille verte sulfatée a été suggéré [79] : la première étape consiste en la diffusion et l'adsorption des ions chromate (sous forme de CrO_4^{2-}) préférentiellement sur la surface extérieure de la RVs et de façon moins importante à l'intérieur de l'espace interfoliaire. Ensuite, le Cr^{VI} est réduit rapidement en Cr^{III} par le $\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{s})}$ conduisant à un désordre progressif de la structure (Figure II-6). Finalement, un précipité brun rougeâtre d'hydroxyde de Fe(III) et Cr(III) est formé selon l'équation suivante :

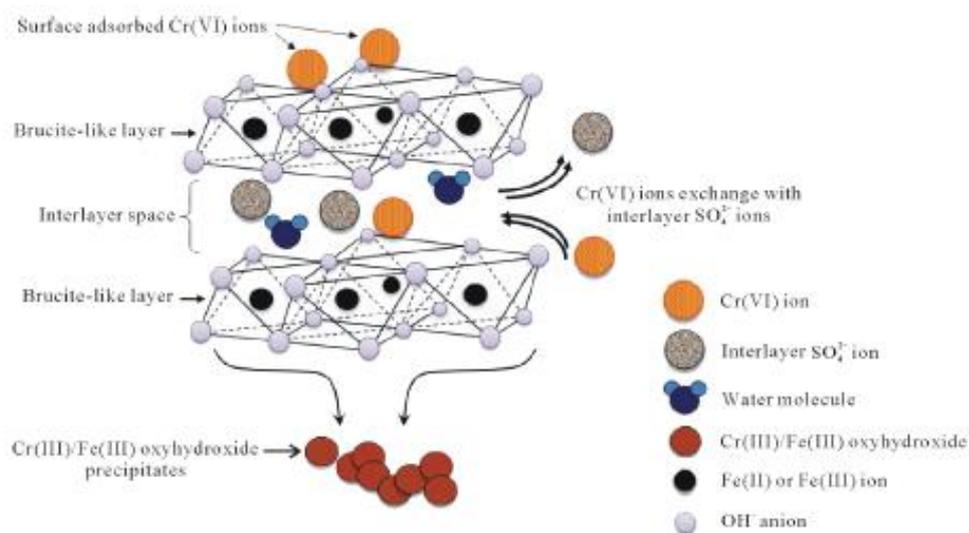
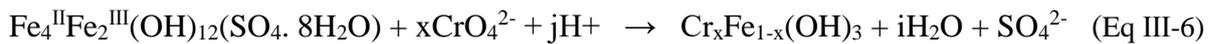
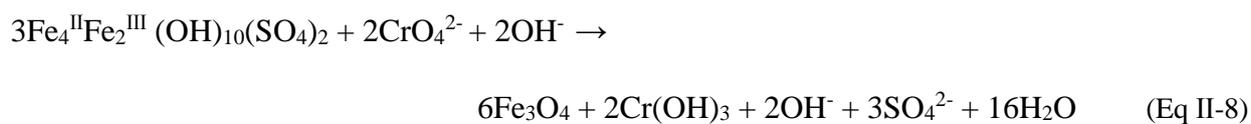


Figure II-6 : Mécanisme de réduction d'ions chromate par la RVs [79].

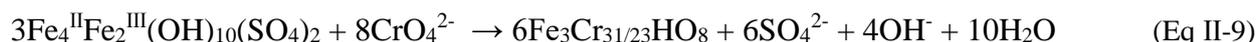
Une étude a été consacrée à la détermination de l'impact du pH du milieu réactionnel sur la réactivité de la rouille verte envers les ions chromate par Al Mamun et al [80]. Deux types de RVs

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

ont été préparés par co-précipitation à deux pH différents, à savoir pH 8,5 (RVs_{8,5}) et 7,5 (RVs_{7,5}), et ont été utilisées par la suite pour l'élimination du chrome (VI) à pH 5 et 9. Il apparaît que la RVs_{8,5} réduit plus efficacement le Cr^{VI} que la RVs_{7,5} et que le taux d'élimination est plus important à pH 5, pH qui contribue à un échange d'électrons plus efficace entre la RVs et le Cr^{VI} et permet d'éviter la compétition entre les ions chromate et les ions OH⁻ pour les sites d'adsorption. Ceci peut être expliqué par sa surface plus grande qui favorise une exposition plus élevée de Fe^{II} pour l'adsorption et la réduction des ions chromate. Les analyses des solutions et des phases solides après interaction ont permis de distinguer deux mécanismes réactionnels en fonction du pH de synthèse des RVs et du pH initial du milieu. Selon les auteurs de ce papier, la réduction du Cr^{VI} par la RVs_{8,5} aurait lieu à la surface du minéral selon un mécanisme d'oxydoréduction et conduit à la formation de la goethite (α -FeOOH) à pH = 5 (Eq II-7) tandis qu'à un pH = 9, la magnétite (Fe₃O₄) est le principal produit d'oxydation (Eq II-8).



En revanche, le Cr^{VI} est inséré dans le réseau cristallin de la RVs_{7,5} par substitution aux ions sulfates et ensuite réduit en Cr^{III} en transformant la rouille verte en ferrihydrite substituée chrome quel que soit la valeur de pH (Eq II-9).



En ce qui concerne l'étude de la réactivité de la rouille verte carbonatée (RVc) vis-à-vis du chrome (VI), celle-ci a été rarement abordée dans la littérature. On peut citer les travaux de Williams et Scherer [81], Bond et Fendorf [82] et Legrand et al [83].

Une étude sur la réduction du chrome (VI) par la rouille verte carbonatée (RVc) réalisée par Williams et Scherer propose une réduction hétérogène par les atomes de Fe(II) incorporés dans le réseau cristallin [81]. Le taux de réduction est proportionnel à la concentration en Cr^{VI} et à la teneur en rouille verte {RV}. La loi de vitesse proposée est la suivante :

$$v = -\frac{d[\text{Cr}^{\text{VI}}]}{dt} = k \times [\text{Cr}^{\text{VI}}] \times \{\text{RV}\} \quad (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq II-10})$$

Avec $\{\text{RV}\} = [\text{RV}] \times A \quad (\text{m}^2.\text{L}^{-1})$

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

Où [RV] et A sont respectivement la concentration massique (g. L⁻¹) et la surface spécifique de la RV (m². g⁻¹).

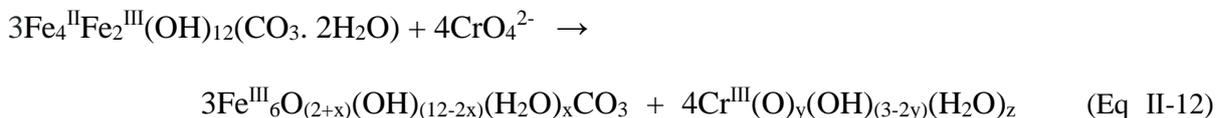
Pour des larges excès de rouille verte, la loi de vitesse peut être simplifiée comme suit, compte tenu de la dégénérescence de l'ordre :

$$v = - \frac{d[\text{Cr}^{\text{VI}}]}{dt} = k_{\text{app}} \times [\text{Cr}^{\text{VI}}] \quad (\text{Eq II-11})$$

Cette loi a été vérifiée pour une gamme de pH comprise entre 5 et 9, une concentration initiale en chromate inférieure ou égale à 192 µM et des teneurs en RV comprises entre 5,9 et 23,5 m². L⁻¹, soit entre 0,19 et 0,77 mM. Cette loi de vitesse n'est plus valable pour des concentrations en chromate supérieures à 192 µM puisque la vitesse d'élimination tend alors vers 0. La passivation de la surface par formation d'un solide peu soluble (précipité de Fe(III)-Cr(III)) ou l'approvisionnement de Fe^{II} en seraient à l'origine. La nature du produit issu de la réaction entre Cr^{VI} et la RVc n'a pas été discutée.

Les travaux de Bond et Fendorf [82] s'intéressent également à la cinétique de disparition du chrome (VI) par la RVc ainsi qu'à l'analyse de la phase solide. Pour une concentration en Cr^{VI} égale à 192 µM et à pH = 7, la loi de vitesse est analogue à celle proposée par Williams and Scherer. Les analyses effectuées par XANES et spectroscopie Raman montrent que le produit issu de l'oxydation de la RVc par les ions chromate est un mélange de magnétite et lépidocrocite.

Plus récemment, des travaux de recherches sur la cinétique et les mécanismes d'interaction entre les chromates et la rouille verte carbonatée ont été effectués dans notre équipe par Legrand et al [83]. A pH = 9,5 et pour une concentration initiale en chrome de 2220 µM, la réduction hétérogène du Cr^{VI} par la phase solide contenant le Fe^{II} met en jeu une oxydation à l'état solide de la RVc et conduit à la formation d'un oxyhydroxycarbonate ferrique exRVc et la précipitation concomitante de monocouches de chrome (III) à la surface des particules selon la réaction :



L'analyse des solides après interaction par spectroscopie de photoélectrons X a montré la présence de Cr^{III} et de Fe^{III} (Figure II-7.a). L'atténuation du pic Fe 2p_{3/2} et l'augmentation du pic Cr 2p_{3/2} avec le temps d'interaction confirme que le chrome (III) précipite à la surface des particules, ce qui aboutit à un « écrantage » du Fe(II) solide par passivation de la surface, avec pour conséquence une forte diminution de la vitesse de réaction. Legrand et al. ont établi un modèle général d'ordre

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

2 pour la réaction RVC/Cr^{VI} où la vitesse dépend de la concentration des ions chromate et du nombre de sites surfaciques libres pour former la monocouche de Cr(III) correspondante :

$$v = \sum k_i \times n(Cr^{VI}) \times \frac{(\{n_{i-1}\} - \{n_i\})}{n_0} = - dn(Cr^{VI})/dt \quad (Eq II-13)$$

Avec k_i la constante cinétique de formation de la monocouche i

$n(Cr^{VI})$ le nombre de moles de Cr^{VI} à l'instant t

$\{n_i\}$ le nombre de moles de Cr^{III} précipité à la surface dans la monocouche i

n_0 nombre de sites de surface disponibles pour la précipitation de Cr^{III}

Les taux de recouvrement θ_i sont exprimés comme suit :

$$\theta_1 = \frac{\{n_1\}}{\{n_0\}_{t=0}}, \theta_2 = \frac{\{n_2\}}{\{n_1\}}, \dots, \theta_i = \frac{\{n_i\}}{\{n_{i-1}\}}$$

Ce modèle est schématisé sur la figure II-7.b. La modélisation des résultats obtenus par intégration numérique indique une excellente corrélation entre les données modélisées et expérimentales et a permis de déterminer les valeurs des constantes cinétiques et d'en déduire les évolutions des taux de recouvrement au cours du temps (Figure II-8).

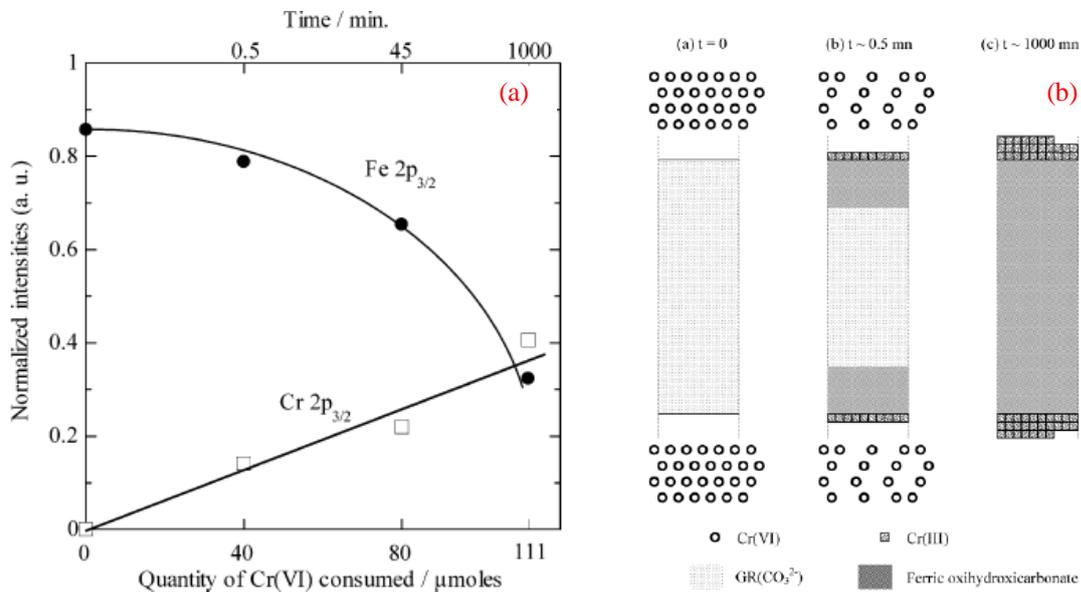
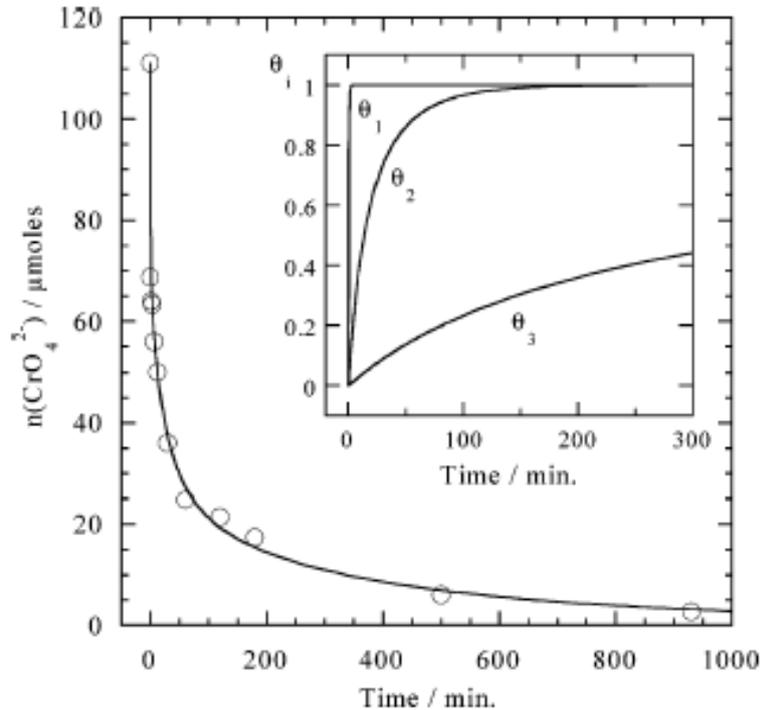


Figure II-7 : (a) Evolution des teneurs en surface de Fe^{III} et de Cr^{VI} déterminées par XPS et (b) représentation schématique du modèle d'interaction RVC/Cr^{VI} [83].



**Figure II-8 : Modélisation de l'interaction RVC/Cr^{VI} et comparaison avec les points expérimentaux.
Insert : taux de recouvrement calculés pour les monocouches de Cr(III) formées [83].**

Au cours de cette synthèse bibliographique, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome ainsi que les problèmes associés et les risques associés à son emploi du Cr(VI). Ensuite, nous avons cité quelques travaux publiés dans la littérature sur la réduction du Cr^{VI} par le fer métal et ses produits de corrosion, en exposant les modèles cinétiques adoptés. Cependant, il y a très peu d'études qui se sont intéressées à l'étude de la dynamique de transferts d'électrons à l'interface solide/liquide et les conversions redox au sein des composés ferreux ou ferreux-ferriques, plus particulièrement les rouilles vertes, et elles avaient souvent pour objectif de simplement identifier les produits d'oxydation et les phases précipitées, ou de montrer l'efficacité des espèces ferreuses à éliminer le chrome (VI). Par ailleurs, l'influence des paramètres expérimentaux (composition de l'interfeuillet, température et durée de synthèse, température d'interaction) sur la réaction de réduction du Cr^{VI} par les ions Fe^{II} n'a pas encore été abordée. Dans le but d'apporter plus d'informations et des réponses à ces questions, une étude approfondie de l'oxydation des phases minérales porteuses de Fe(II) par le Cr(VI) sera réalisée et présentée dans la suite de ce travail.

2.4 Réduction du chrome (VI) par les hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques

2.4.1 Contexte

Les rouilles vertes que nous avons synthétisées présentent des avantages certains pour l'élimination du Cr(VI), à savoir un pouvoir réducteur important du Fe^{II} structural, une morphologie de particules plates facilitant la réactivité redox et des synthèses faciles et de faibles coûts. Des modèles cinétiques plus ou moins validés ont surtout été proposés pour la RVc et dans une moindre mesure pour la RVs. Nous introduisons également la chukanovite comme nouveau composé ferreux d'intérêt pour cette application, compte tenu de sa morphologie de particules plates, de sa teneur élevée en Fe^{II} a priori accessible et de sa surface spécifique assez importante [7,24,48]. Néanmoins, la capacité de ce composé à réduire le chrome (VI) n'a pas encore été étudiée. Dans ce contexte, nos objectifs sont d'évaluer les capacités de ces différents hydroxydes à réduire le Cr^{VI}, d'identifier les effets de diverses conditions expérimentales sur l'efficacité d'élimination des ions chromate et d'expliquer ce processus hétérogène, en lien avec les quantités de sites de surface accessibles pour la précipitation du produit résultant Cr(III). Le modèle cinétique général établi par Legrand et al. a été utilisé pour modéliser les différentes courbes cinétiques d'élimination du Cr(VI) et sa validation a pu être étendue à la RVs et à la chukanovite [83]. Cette partie sera présentée avec une publication, suivie d'une discussion.

2.4.2 Article scientifique

The reaction of Fe^{II}-solids with chromate ions – A general kinetics model involving the progressive formation of blocking surface multilayers of Cr(III).

Mohamed Achraf Ben Njima, Ludovic Legrand*

Université Paris-Saclay, Univ Evry, CNRS, LAMBE, F-91025 Evry-Courcouronnes, France

*Corresponding author: Ludovic.legrand@univ-evry.fr

Abstract

In this study, we investigated the heterogeneous redox reaction between Fe^{II} solids and chromate ions. The reaction kinetics model that we have established earlier for carbonate green rust, has been considered here and we have demonstrated that it could also be applied to the other Fe(II) solids, sulphate green rust and chukanovite. The model implies the solid-state oxidation of Fe^{II} and the concomitant progressive formation of Cr^{III} monolayers which have different and decreasing k_i rate constants. From the comparison of k_1 , k_2 and k_3 values, the reactivity of our Fe^{II}-solids is assumed to be in the following way, GRs \approx GRc > Chu. The chromate removal efficiency is strongly dependent on n_0 , the saturation mole number of Cr^{III} in a monolayer, which is related to the total exposed surface area of the particles. The reaction rate increases with the interaction temperature. The activation energies for the formation of the second and third Cr^{III} monolayers were determined and the obtained values, $E_{a2} = 45,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $E_{a3} = 97,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, suggest that, the rate determining step is the transfer of electrons through the monolayers of Cr^{III}.

Keywords: green rust, chukanovite, chromate, kinetics, heterogeneous reaction.

1. Introduction

Chromium has various industrial applications (leather tanning, steel production, pigment manufacturing, etc.) which makes it a widely distributed contaminant metal in industrial sites and natural environments due to inadequate precautionary measures and accidental releases [77,84]. While chromium in very low amounts 'trace amounts', is essential for human life, repeated and regular exposure to chromium compounds can cause serious damage to health [56]. This element exists in the environment in two stable oxidation states: Cr(III) and Cr(VI). Hexavalent species are most often anionic (HCrO_4^- and CrO_4^{2-}) and highly soluble and mobile. They are known to be toxic and potentially carcinogens [85,86]. As for trivalent species, they are cationic and of low solubility. Different from Cr(VI), Cr(III) is less toxic and less mobile [87,88]. Thus, the reduction of Cr(VI) to Cr(III) offers an interesting alternative for reducing the mobility and toxicity of chromium species. In recent years, attention has been focused on the use of ferrous iron (Fe^{II}), in particular solids containing Fe^{II} ions, for the treatment of hexavalent chromium contaminated surface and subsurface waters or soils [34,67,77,89]. Indeed, under reducing conditions, Cr(VI) is converted to Cr(III) which readily sorbs to mineral surfaces and forms hydroxide solids of limited solubility. This is because iron oxidation is thermodynamically favorable and it can be coupled to the attenuation and treatment of redox-active compounds [90]. The reduction of Cr(VI) in the presence of aqueous or solid-bound Fe^{II} is a rapid process and produces Cr(III) species which precipitate as $\text{Cr}(\text{OH})_3$ or as a mixed Fe(III)-Cr(III) hydroxide solid solution ($\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}$)(OH)₃ [66,77,80].

Green rusts (GR) are a group of highly reactive Fe^{II} -bearing minerals, having intense bluish-green colors and brucite-like layered double-hydroxide structures [18,91]. They were initially discovered as corrosion products in steel and iron water distribution pipes [12]. GR are mixed ferrous/ferric (Fe^{II} - Fe^{III}) hydroxysalts characterized by a crystalline structure consisting in the alternation of positively charged $\text{Fe}(\text{OH})_6$ octahedral sheets with interlayers constituted by anions and water molecules. The structure of GR can be described by the general formula $\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2 [(x/n)\text{A}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, where x is the molar fraction of Fe^{III} , A^{n-} is the intercalated anion (mainly SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and Cl^-) and m is varying amount of interlayer water [22,92]. Specifically, the ideal composition of GRSO_4 , GRCO_3 and GRCl are respectively $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$, $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_1^{\text{III}}(\text{OH})_8(\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ [19]. The large reactive surface and interlayer which exchanges with anions, combined with the considerable reducing power of solid Fe^{II} species, make these compounds as strong reductants in soil and groundwater, and contribute to the treatment of contaminants such as selenate and selenite [37], nitrate [36,74], nitrite [93] and chromate [68,78].

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

Williams and Scherer found that the reduction rates of Cr(VI) were proportional to green rusts surface area concentrations and can be described with pseudo-first order kinetic with respect to Cr(VI) concentration [81]. But, this model matches quite well the experimental data when the GR concentrations are in large stoichiometric excess to the chromate species. Bond and Fendorf have demonstrated that the kinetics of GR/chromate reduction could be modelled by applying an overall second-order reaction, dependent on both the concentration of Cr(VI) and green rust [82]. The intercept of the rate coefficients k versus [GR] regression line, however, is different than zero, indicating that the reaction is governed by more complicated mechanisms. Later, a study on the reduction kinetics of chromate by GRCO_3 was carried out in our team by Legrand et al [83]. The obtained experimental results showed that the heterogeneous reduction of aqueous Cr(VI) by Fe^{II} -containing solid phase leads to the formation of ferric oxyhydroxycarbonate and the concomitant precipitation of Cr(III) monolayers at the surface of green rust particles resulting in depletion of accessible Fe^{II} and passivation of the surface, rendering thus iron (II) reactive surface sites unavailable. Legrand et al drew up then a general model for the carbonate green rust/chromate reaction where the rate is controlled by the accumulation of successive Cr(III) monolayers that precipitate at the surface of GR along with a decrease of chromate concentration in the solution [83]. The good correlation between the modelled and experimental data confirmed the suitability of the general model to describe the removal of Cr(VI) by GRCO_3 .

Chukanovite is a ferrous hydroxycarbonate mineral " $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ " that belongs to rosasite-malachite group, with a general formula $\text{M}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (M is a divalent cation) and presents a rosasite-like structure [44,94]. Chukanovite was initially identified as a corrosion product of carbon steels and more recently, it has been found in large amounts in the corrosion layers of iron archaeological artifacts excavated from soils presenting anoxic conditions [46,95]. Like GR, the Fe^{II} hydroxycarbonate $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ appears as platy particles that exhibit a large fraction of Fe^{II} , suggesting that this compound may have strong influences on the fate of environmental toxins such as chromate ions. By now and as far as we know, only a few studies reported the ability of chukanovite to reduce environmentally relevant toxins [50,51].

The based aim of this work is to evaluate and compare the reactivity of GRCO_3 , GRSO_4 and chukanovite with chromate ions by using the general kinetics model that we developed several years ago [83], and to get some new insights on the reaction mechanisms and the removal of chromate by these Fe^{II} solids.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals

Sodium bicarbonate NaHCO_3 , iron sulfate $\text{FeSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (>99%), sodium hydroxide NaOH (10 M solution), sodium chromate Na_2CrO_4 (>99%) were purchased from Sigma Aldrich. The solutions were prepared with 18 M Ω cm nanopure water.

2.2 Carbonate and sulfate green rust synthesis

Carbonate (GRc) or sulfate (GRs) green rust suspensions were obtained from the aerial oxidation of alkaline solutions containing ferrous species at 25°C according to the previous procedure [18,26]. For the synthesis of GRc, 50 ml of NaHCO_3 solution (0.4 M, pH = 9.5) is introduced into a cylindrical glass cell (about 50 mm diameter) and stirred (300 rpm). The solution is purged with argon for at least 15 minutes and then, 0.5 mL of 1 M FeSO_4 solution is introduced into the solution. Finally, argon bubbling is stopped and the cell is opened to air. The synthesis is monitored by recording the evolution of potential with time, using a platinum working electrode (Radiometer Tacussel) and a home-made Ag/AgCl , 3 M KCl reference electrode.

The experimental protocol used for the synthesis of GRs is similar to that presented for the synthesis of GRc. Briefly, 50 ml of Na_2SO_4 solution (0.4 M) is introduced into a cylindrical glass cell and stirred at 300 rpm under argon for 15 minutes. Then, 0.5 mL of 1 M FeSO_4 solution is introduced and 0.7 mL of 1M NaOH is added dropwise to fix the initial pH at 9. Next, argon bubbling is stopped and the cell is opened to air in the same time.

After about 18 ± 1 min for GRc and 30 ± 1 min for GRs, a sharp increase of potential is observed, indicating the complete formation of the green rust suspension. The Fe^{II} content was checked by a manganimetric titration (10^{-2} M KMnO_4) and after the complete solubilisation of the suspension by acidifying down to pH ~ 0.5 with 10M H_2SO_4 solution. The Fe^{II} values are close to the expected value, 333 μmoles , with a deviation less than 3 %.

2.3. Chukanovite synthesis

Suspensions of chukanovite (Chu) were obtained by ageing a mixture of FeSO_4 and NaHCO_3 solutions at 25°C according to the following procedure: 50 ml of NaHCO_3 (0.4 M, pH = 9.5) solution is purged with argon under stirring (300 rpm) for at least 15 minutes and thereafter, 0.5 ml of 1 M FeSO_4 solution is introduced. The cell is kept closed during the period of synthesis. After 2 hours, a very light grey suspension is obtained. The titrations of the solid suspension after separation by filtration and solubilisation in H_2SO_4 solution give Fe^{II} contents between 495 and 499 μmoles , i.e. close to the initial value of 500 μmoles .

After filtration and drying, the solids were weighted. Experimental mass values are consistent with theoretical values, indicating that all the iron is in the solid phase (Table 1)

Table 1 : Theoretical and experimental masses of inorganic matrices.

| Sample | Formula | M (g/mol) | Theoretical mass (mg) | Experimental mass (mg) |
|-------------|--|-----------|-----------------------|------------------------|
| GRc | $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ | 635.4 | 52.9 | 52.6 ± 2.0 |
| GRs | $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ | 779.5 | 64.9 | 63.0 ± 1.0 |
| Chukanovite | $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | 205.7 | 51.4 | 50.6 ± 2.0 |

2.4. Redox reaction with Cr^{VI} ions

Experiments were conducted at $T = 25^\circ\text{C}$ by adding respectively 111 μmoles or 167 μmoles of Cr^{VI} (from 0.111 M Na₂CrO₄ solution) to the green rust or chukanovite suspensions at the appropriate time under argon, in order to match the Fe^{II}/Cr^{VI} stoichiometric ratio at 3.

When the synthesis is done at temperature higher than 25°C , we wait for a transition time about 15 min. until the temperature of the solution drops to 25°C before starting the reaction with chromate ions. No significant change of pH was recorded during the oxidation experiments. At the chosen times, the solid suspension was separated by filtrating on 0.22 μm PVDF membrane under argon atmosphere. The resulting filtrated solution was then acidified with 10 M H₂SO₄ solution down to a pH around 0.5 and the remaining Cr^{VI} concentration was determined by potentiometric titration with 0.02 M FeSO₄ solution, by using the same electrodes and the same materials as above. The equivalence was revealed by a potential drop.

2.5. Characterization of solid products

After filtration, synthesized solid products were rinsed with 18 M Ω nano-pure water and then dried under argon before characterization. FTIR spectra were recorded on a Bruker IFS 28 spectrometer. Powder samples were pressed to pellets with KBr and analyzed by direct transmission mode. Scanning electron microscopy (SEM) examinations were performed by a LEO 1530 (Carl Zeiss AG) microscope using in-lens and backscattered electron modes.

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of inorganic matrices

3.1.1. FTIR analysis

Fig. 1 shows the infrared spectra of solid inorganic matrices obtained after filtration and drying under argon flow. The FTIR spectrum of GRc (Fig. 1a) exhibits bands at 1506 and 1350 cm^{-1} attributed to CO_3^{2-} stretching vibrational modes (ν_{CO_3}) and 850 and 785 cm^{-1} characteristic peaks for the bending modes of carbonate group (δ_{CO_3}). The 476 and 507 cm^{-1} bands are assigned to Fe-OH bending modes. The broad band at 3414 cm^{-1} corresponds to OH stretching vibration in water molecules and hydroxyl groups while the band at 1635 cm^{-1} corresponds to the bending vibration of water. The FTIR spectrum of GRs (Fig. 1b) displays O-H stretching mode at 3410 cm^{-1} , H_2O bending vibration at 1640 cm^{-1} , SO_4^{2-} stretching bands (ν_{SO_4}) at 1140, 1111 and 988 cm^{-1} , SO_4^{2-} bending vibrations (δ_{SO_4}) at 706 and 620 cm^{-1} , and finally, Fe-OH modes at 900, 784, 510 and 477 cm^{-1} . The third spectrum (Fig. 1c) corresponds to chukanovite. It is characterised by an intense band at 840 cm^{-1} assigned to CO_3^{2-} stretching mode and sharp band at 950 cm^{-1} attributed to δ OH bending mode.

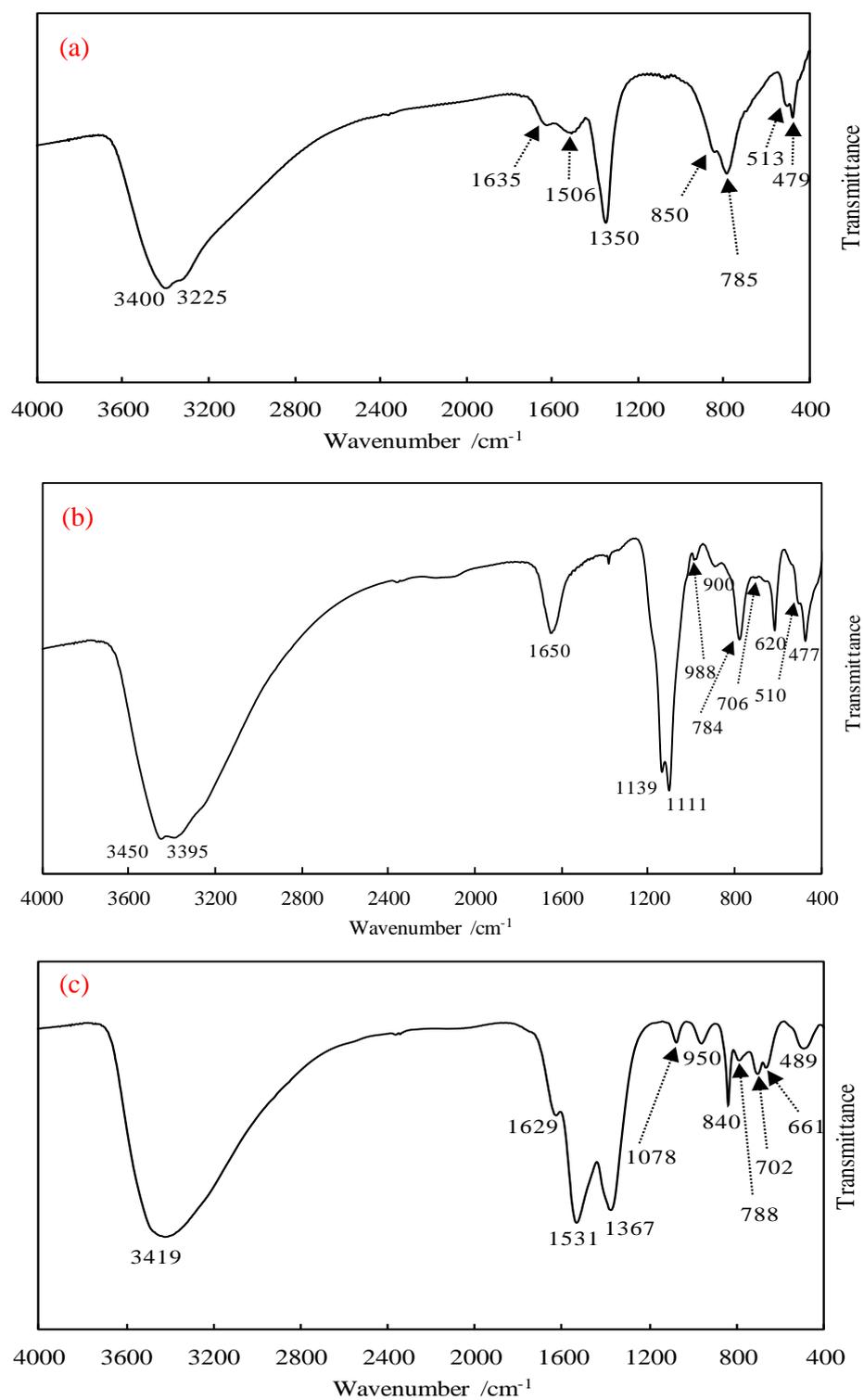


Fig.1 : FTIR spectra of (a) carbonate green rust, (b) sulphate green rust and (c) chukanovite.

3.1.2. SEM analysis

In order to determine the morphology of inorganic matrices, in-lens mode SEM analysis was performed. On both pictures (a) and (b) of Fig. 2, carbonate and sulfate green rust appear as platy hexagonal particles of several hundred nanometers in diameter (about 100 to 200 nm for GRs and 100 to 300 nm for GRc) and few tens nanometers in thickness (20 ± 3 nm for GRc and 6 ± 2 nm for GRs). Figure. 2c shows rather flat platelets; this shape is specific to chukanovite. The size is found to be around 100-300 nm in diameter and 14 ± 3 nm in thickness. Inorganic particles size and thickness distributions were determined by analysing 5 to 10 images of each sample using ImageJ software.

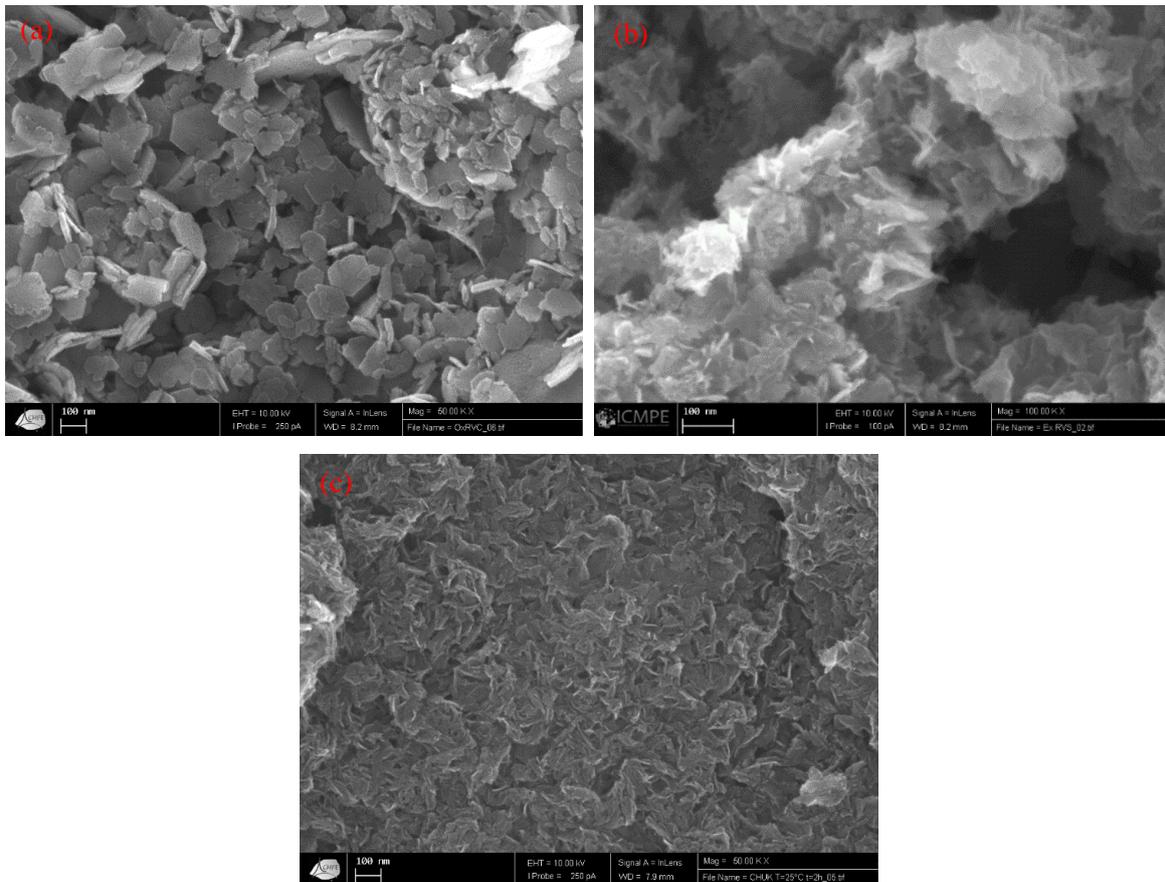


Fig. 2 : In-lens SEM pictures of (a) carbonate green rust, (b) sulphate green rust and (c) chukanovite.

3.2. Influence of synthesis temperature

Synthesis were performed following the same protocols but at higher temperatures than 25°C, chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ at 70 and 90°C and sulfate green rust at 55°C. The FTIR spectra in Fig. SI-1 indicate that same main bands of chukanovite or sulphate green rust are obtained, with a slightly improved resolution (band shape and narrowness) which may suggest a better crystallinity. The SEM micrographs of chukanovite presented in Fig. SI-2 exhibit the same

morphology: flat particles of 100-350 nm in diameter whatever the synthesis temperature. The average thickness increases a little bit with temperature, 14 ± 3 nm at $T = 25^\circ\text{C}$, 24 ± 2 nm at $T = 70^\circ\text{C}$ and 32 ± 3 nm at $T = 90^\circ\text{C}$. Similar trends were obtained with GRs [23].

3.3. Influence of synthesis time duration

Synthesis of chukanovite were performed at 25°C with different time durations. Fig.3 reports the FTIR spectra of the solids sampled at 0.5, 1, 2 and 5h. The X-axis is enlarged in the $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ domain (there were no significant modifications in the νOH zone). The spectrum (a) at 0.5h does not show the characteristic band of chukanovite at 950 cm^{-1} . The three other spectra obtained at 1, 2 or 5h, display this characteristic band, in addition to the bands at 840, 1080, 1400 and 1546 cm^{-1} attributed to carbonate modes, suggesting that chukanovite is predominant beyond about 1h at 25°C . The slight shoulder at 840 cm^{-1} may be assigned to carbonate ions adsorbed on chukanovite surface.

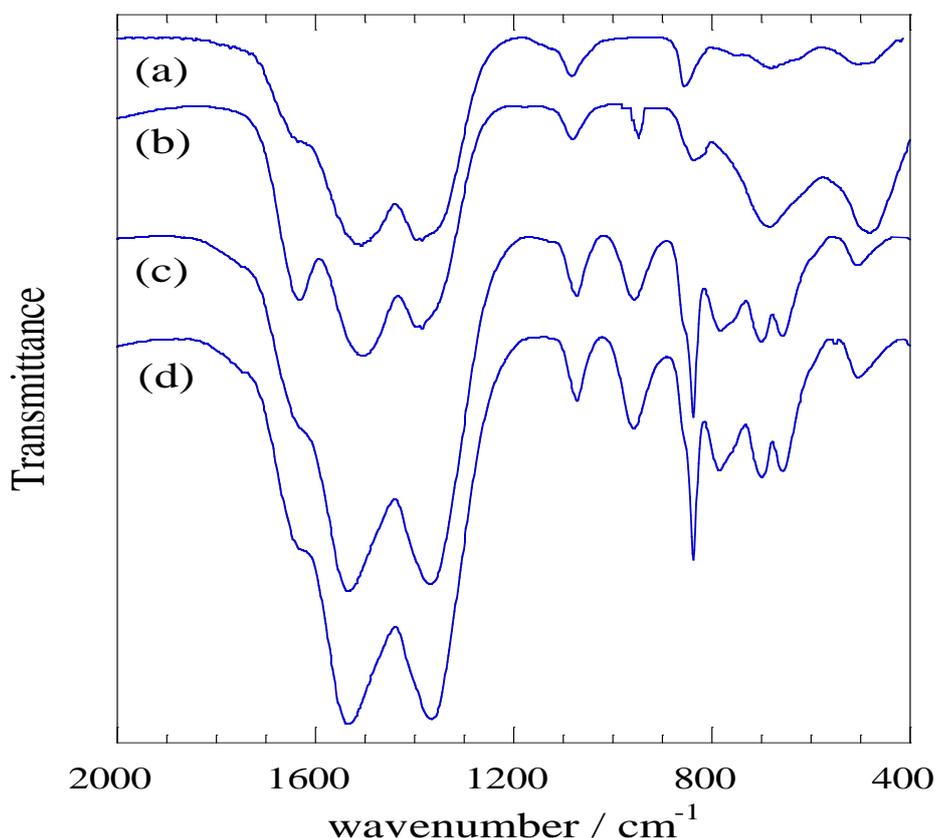


Fig. 3 : FTIR spectra of chukanovite samples obtained at 25°C and different synthesis times : (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h and (d) 5h.

Fig. 4 displays SEM images of the samples synthesized at 25°C for 0.5h, 1h and 2h. The initial material formed had a gel-like consistency and appeared as larger aggregates with rough surface. After 1h, chukanovite particles appear as very thin sheets of about 9 ± 2 nm in thickness and 100-

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

300 nm in diameter. At 2h time, agglomerated plate-shaped crystals are obtained, with thickness of 14 ± 3 nm and diameter of 100-300 nm as mentioned above.

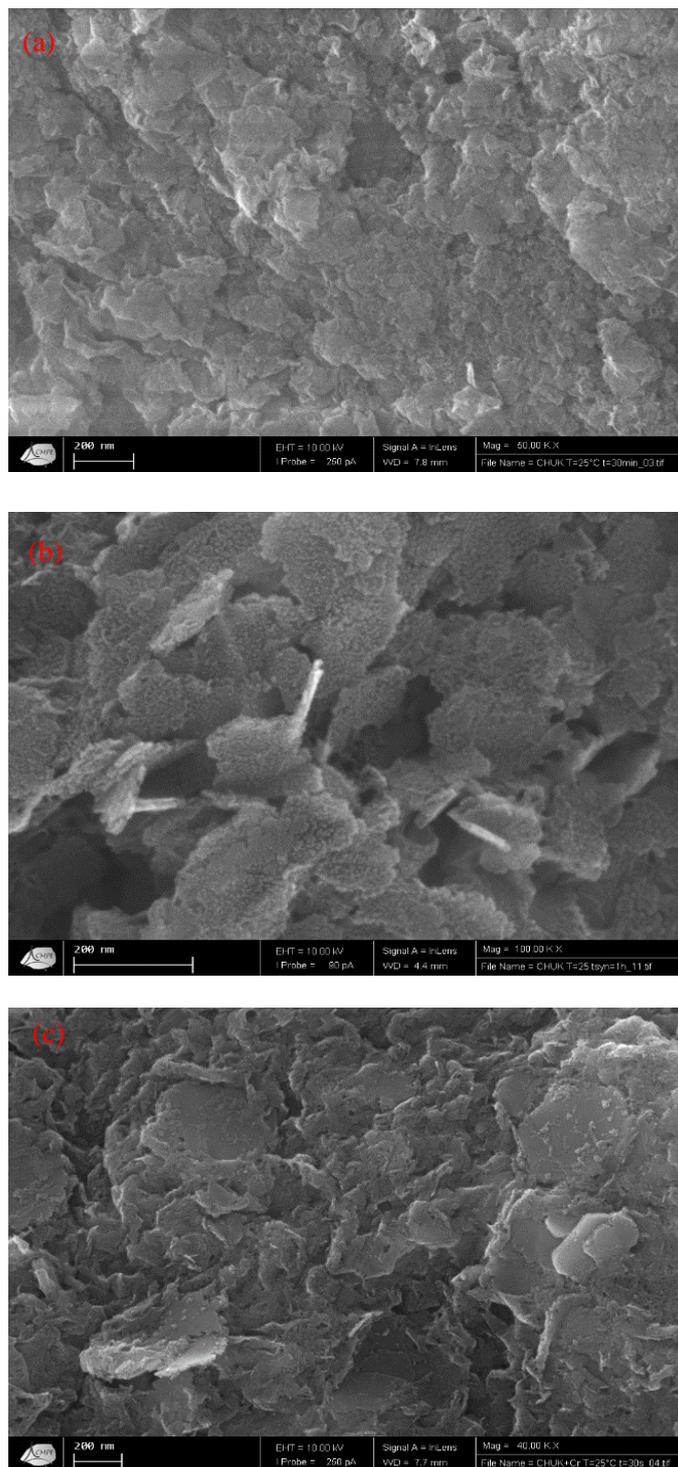


Fig. 4 : In-lens SEM pictures of chukanovite samples obtained at (a) 0.5h, (b) 1h and (c) and 2h.

3.4. Kinetics of Cr(VI) reduction by Fe^{II} solids

The heterogeneous reduction of aqueous Cr^{VI} in the presence of solid-bound Fe^{II} (i.e. structural iron) at ambient temperature can be described by the general formula:



The reaction kinetics can be well approximated by a general model that takes into account both the accumulation of successive monolayers of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitate at the surface of particles and the concentration of chromate ions [83]:

$$v = \sum k_i \times n(\text{Cr}^{\text{VI}}) \times \frac{(\{n_{i-1}\} - \{n_i\})}{n_0} = -dn(\text{Cr}^{\text{VI}})/dt \quad (\text{Eq 2})$$

Where k_i is the rate coefficient of Cr^{III} monolayer i , $\{n_{i-1}\} - \{n_i\}$ represents the amount of free surface sites and n_0 is the saturation mole number of precipitated Cr^{III} in a monolayer.

Fig.5 reports the Cr^{VI} removal as a function of the interaction time with green rusts or chukanovite. A similar evolution is displayed whatever the source of ferrous iron; Cr^{VI} moles decreases rapidly with reaction time in the outset and very slowly toward the end of the reaction. The initial rapid drop of chromate mole number indicates that the reaction is very favoured as the electrons are efficiently collected by chromate ions at the matrice/solution interface. This leads to the filling of the surface sites by the resulting Cr^{III} species, which corresponds to the formation of the first monolayer, almost up to completion at n_0 . Thereafter, the consumption of the remaining chromate moles is very slowed down due to the passivation effects and more difficult electron transfer induced by the Cr^{III} monolayer and, may be in the very less extend, by the accumulation of Fe^{III} in replacement of Fe^{II} in the solid structure.

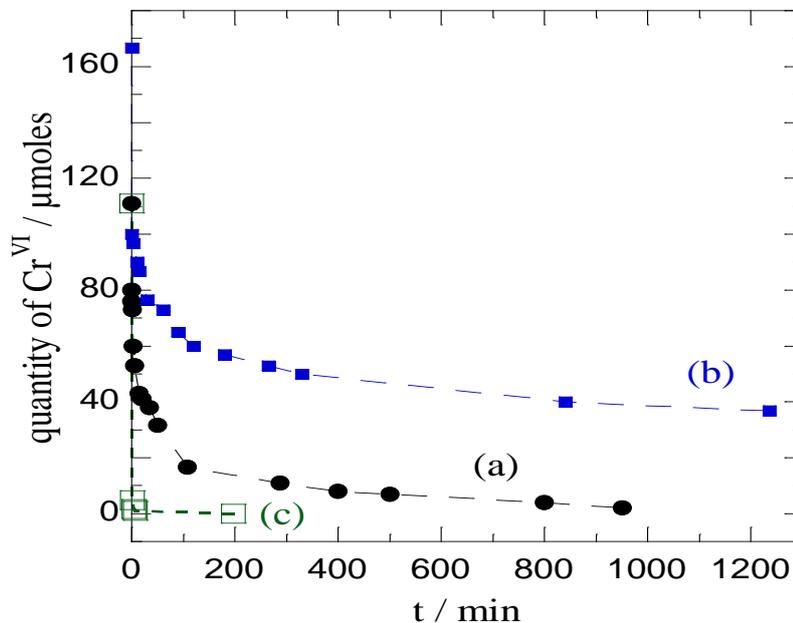


Fig. 5 : Evolution of remaining Cr^{VI} mole number as a function of the interaction time with (a) GRc, (b) Chu 25°C 2h and (c) GRs 25°C. Interaction temperature is 25°C.

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

The experimental data were then fitted by using the general kinetic model given in Eq 2. Table 2 summarizes the obtained rate coefficients of formation of Cr^{III} monolayers k_i , the saturation mole number of precipitated Cr^{III} in a monolayer n_0 and the specific surface area A .

Table 2 : Parameters used for fitting experimental data with kinetic model given in Eq 2. Ratio 3:1.

| Expt | k_1 (min ⁻¹) | k_2 (min ⁻¹) | k_3 (min ⁻¹) | n_0 (μmoles) | Number of Cr ^{III} monolayers at completion | A (m ² g ⁻¹) |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|--|--|
| GRc/Cr ^{VI} | 1.35 | 0.0360 | 0.0060 | 40 ± 1 | 2.78 | 39.6 |
| GRs/Cr ^{VI} | 3.5 | - | - | 135 ± 5 | 0.82 | 109.8 |
| Chu/Cr ^{VI} | 2 | 0.009 | 0.00025 | 64 ± 2 | 2.61 | 110.2 |

For the interactions chromate/inorganic matrices, the complete filling of a Cr^{III} monolayer at the GRc, GRs and Chu surfaces corresponds to the removal of 40 ± 1 μmoles, 135 ± 1 μmoles and 64 ± 2 μmoles of chromate ions from the solution, respectively. Both GRc and GRs are constituted of planar sheets of Fe(OH)₆ octaedra and the unit cell parameter a is 0.319 nm and 0.551 nm, respectively. By taking into account the shortest Fe-Fe distance of 0.319 nm and the angle value $\alpha = 120^\circ$, the surface area of a precipitation site σ is determined as 0.088 nm².

Chukanovite appears as flat platelets and crystallizes in a monoclinic system with the following cell parameters: $a = 1.239$ nm; $b = 0.940$ nm and $c = 0.321$ nm. the surface area of a precipitation site σ is equal to 0,145 nm².

Assuming that one Cr^{III} occupies one surface sites σ , the specific surface area A can be expressed as:

$$A = \frac{n_0 \times N_a \times \sigma}{m_{GR\ or\ chu}} \quad (\text{Eq 3})$$

With n_0 the saturation mole number of precipitated Cr^{III} in a monolayer, N_a the Avogadro number, σ the surface area of a precipitation site and $m_{GR\ or\ Chu}$ the mass of the inorganic matrice.

For the same Cr^{VI}/Fe^{II} ratio (3:1), the rate of Cr^{VI} reduction by sulfate green rust is significantly faster than the reduction rates observed for chukanovite or carbonate green rust. The higher removal performances exhibited by GRs suggest that its surface area is much larger and that the structural class based on the intercalated anion, planar or tridimensional, may affect the reactivity towards chromate.

The theoretical curves drawn according to the parameters values in Table 2 and the experimental data are reported in Fig. 6. The k_1 values for GRc and chukanovite are about 40 and 220-fold higher than k_2 values, respectively, which are about 5 and 35-fold higher than k_3 values. This

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

result is consistent with the progressive passivation of solid particles caused by the precipitation of successive Cr^{III} monolayers.

The evolutions of monolayers as function of time shows that a Cr^{III} monolayer can start to form even if the previous monolayer is not yet finished; this is clearly observed for the second and third Cr^{III} monolayers of GRc or Chukanovite samples.

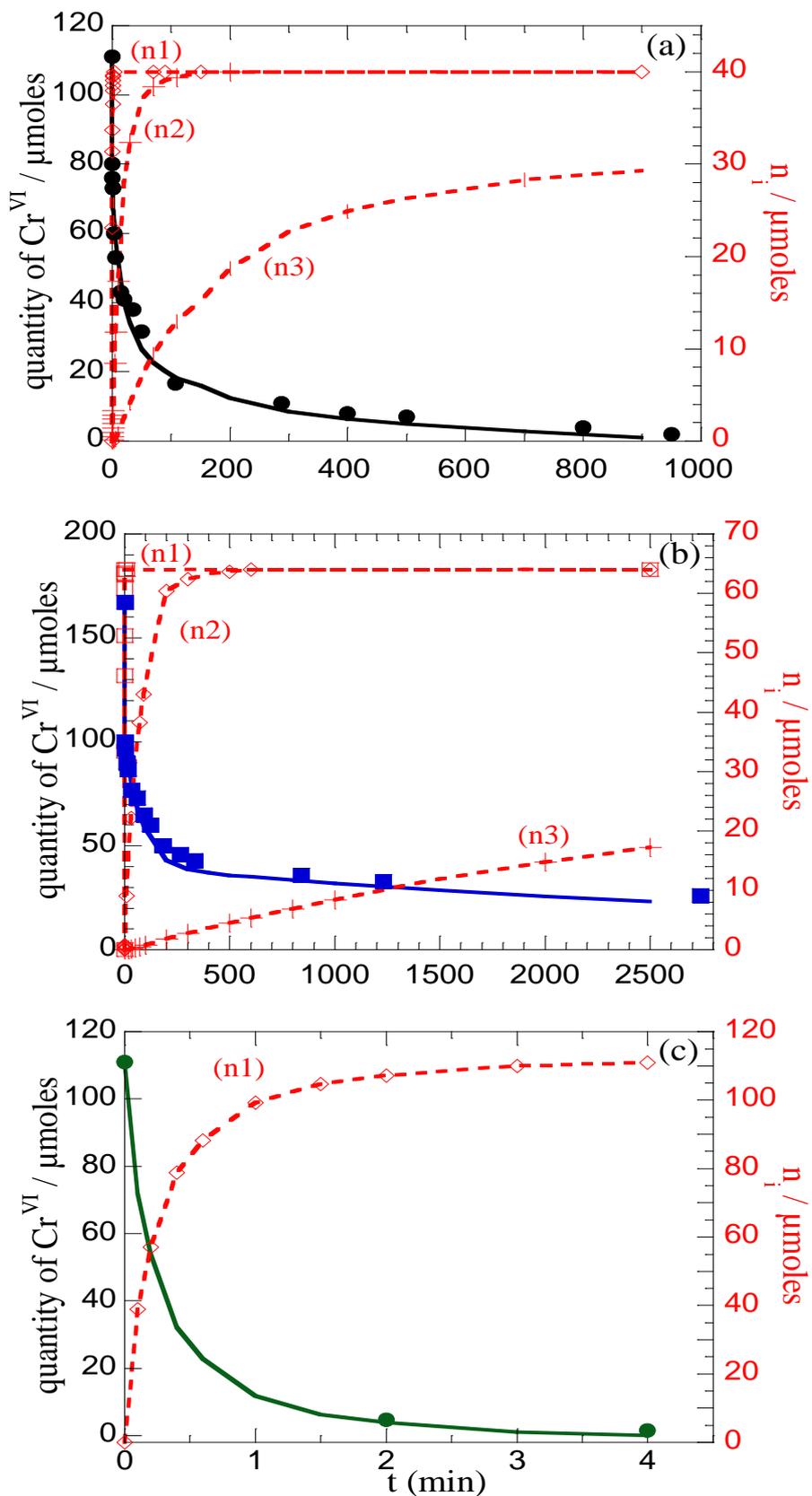


Fig. 6 : $\text{Cr}^{\text{VI}}-t$ theoretical curves drawn according to the model given in eq. 2, as compared with the experimental data for (a) GRC, (b) Chu 25°C 2h and (c) GRs 25°C. Right axis is for the evolution of Cr^{III} monolayers n_i with interaction time.

3.5. Effect of synthesis temperature and time

The temperature or the time duration of the synthesis protocols of chukanovite or sulfate green rust were varied in order to get different morphology of particles (thickness and surface area) and therefore different values of reaction rate for Cr^{VI} reduction. Chukanovite samples were synthesized for 2h at $T = 25, 70$ or 90°C , and at 25°C for 1h, 2h or 5h. Sulphate green rust samples were synthesized at 25 or 55°C . The effect of synthesis temperature is presented in Fig. 7. The extent of Cr^{VI} reduction for both chukanovite and GRs decreases as the synthesis temperature is increased. As an example, after an interaction time of 90 minutes, the removal efficiencies of Cr^{VI} by chukanovite are 61%, 41% and 29% for synthesis temperature of 25°C , 70°C and 90°C , respectively. Similar trends were observed for Cr^{VI} reduction by GRs (98% and 59% removal after 3 min for synthesis temperature of 25°C and 55°C , respectively).

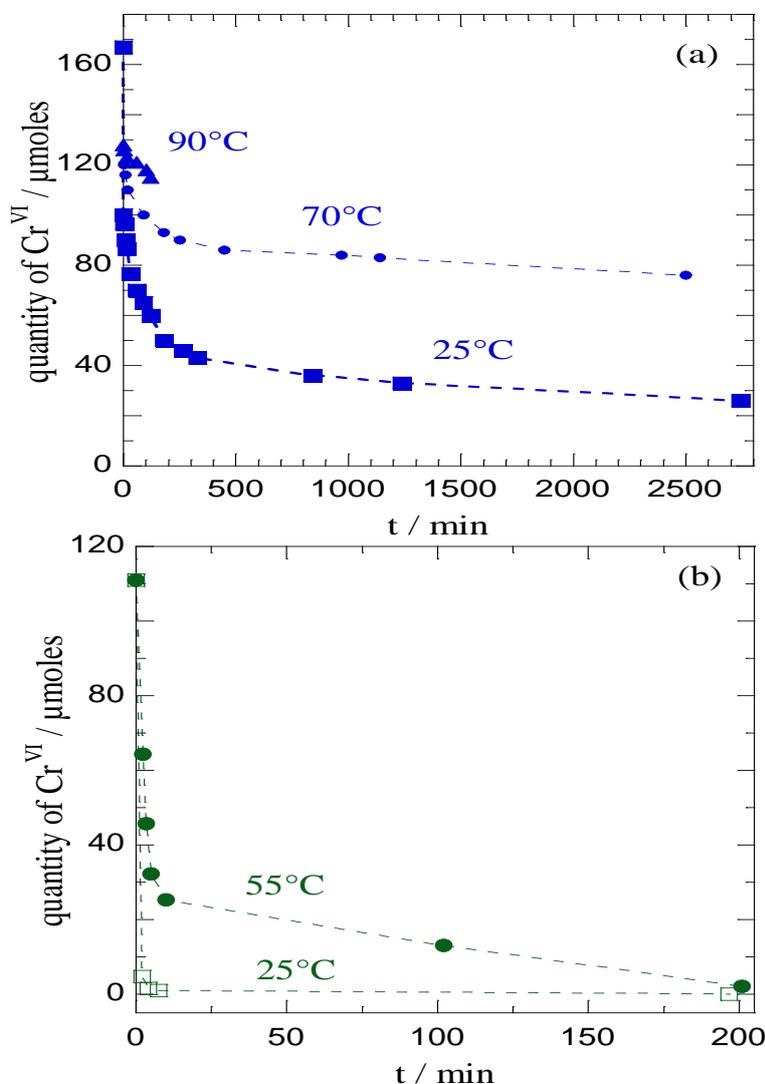


Fig. 7 : Evolution of remaining Cr^{VI} mole number as a function of the interaction time with solids synthesized at different temperatures : (a) Chukanovite 2h 25°C or 70°C or 90°C and (b) GRs 25°C or 55°C .

The effect of synthesis time on the reduction of Cr^{VI} by chukanovite (synthesis temperature = 25°C) was also investigated and the experimental results are shown in Fig. 8. After an interaction time of 90 minutes, the removal efficiencies of Cr^{VI} are 90%, 61% and 46% for synthesis time of 1h, 2h and 5h, respectively. The decrease of the removal efficiency suggests that the reactive solid surface decreases as the synthesis time duration increases, similarly to Ostwald ripening phenomenon.

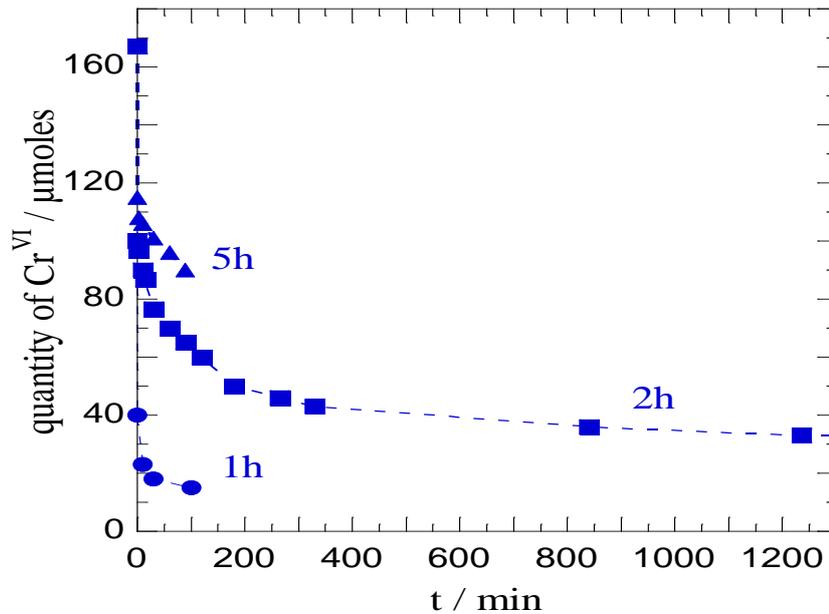


Fig. 8 : Evolution of remaining Cr^{VI} mole number as a function of the interaction time with Chukanovite 25°C synthesized at different times : 1h or 2h or 5h. Interaction temperature is 25°C .

Experimental data were modelled by using the kinetic model given in Eq 2 and the kinetics constants k_i of table 2 (note that we used the additional value of $k_2 = 0,02 \text{ min}^{-1}$ for the GRs sample synthesized at 55°C). The theoretical curves were adjusted by very slightly varying k_i parameters and finally, the values of n_0 , the saturation mole number of Cr^{III} in a monolayer could be determined for the different samples. In Fig. 9, the values of n_0 are plotted as a function of the synthesis time and each data is indexed with the sample name and the synthesis temperature. For the chukanovite at 25°C , a drastic transition occurs between 1 and 2 h, in agreement with the results of the previous FTIR and MEB analysis (paragraph 3.3) that pointed out some differences in infrared bands and in the morphology and thickness of particles. Beyond 2h, a very slight diminution of n_0 is observed. As the synthesis temperature is increased, the values of n_0 decrease, 64 to 35 μmoles for chukanovite and 135 to 79 μmoles for sulphate green rust.

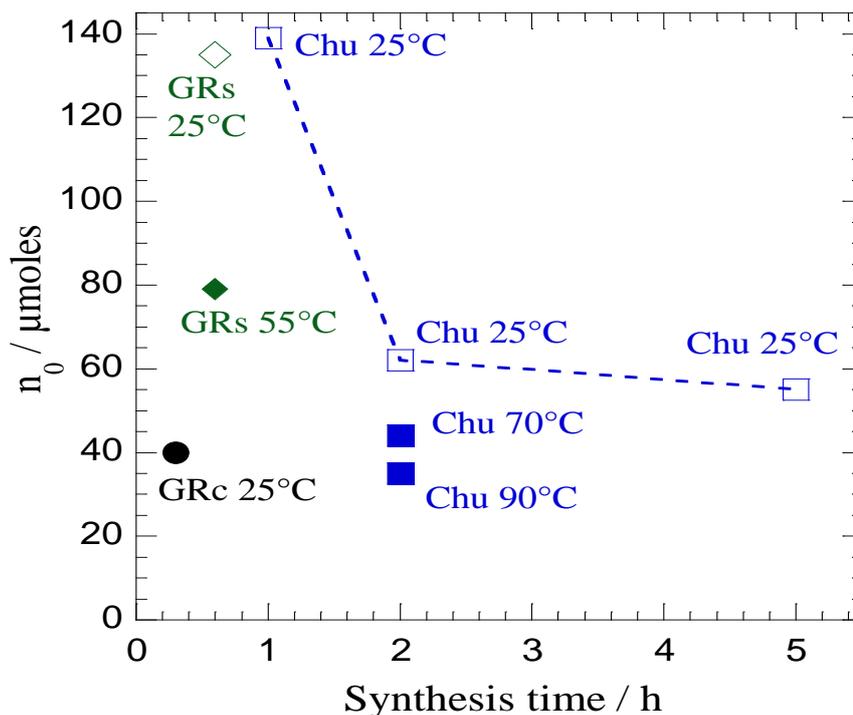


Fig. 9 : Plot of n_0 values for the different solid samples investigated above. n_0 is the saturation mole number of Cr^{III} in a monolayer.

On the whole, increasing synthesis temperature and/or time duration will favour thicker and better-crystallized particles and will therefore diminish the reactive solid surface. The consequence is a lower efficiency for Cr^{VI} removal. Indeed, a lower and lower amount of Cr^{VI} is implied in the formation of the first monolayer and therefore, a larger and larger quantity of remaining Cr^{VI} will have to be removed under unfavourable transfer of electrons between solid Fe^{II} and chromate ions due to Cr^{III} passivating effects.

3.6. Effect of temperature during the reduction of Cr^{VI} by Fe^{II}

In this part, we investigated the effect of the temperature during the reaction reduction of Cr^{VI} and solid Fe^{II} . For this, we chose chukanovite as Fe^{II} solid as we previously showed that this compound is stable within the 25°C-90°C temperature range. Samples of chukanovite were synthesized at 70°C and 2h. At the end of the synthesis, a transition time about 15 min was applied to adjust the temperature of the further reaction with Cr^{VI} , at 70°C or 45°C or 25°C. Then, 167 μmoles of chromate ions were added and the removal of Cr^{VI} was measured. Fig. 10 reports the evolution of remaining Cr^{VI} as a function of time at different reaction temperatures. The Cr^{VI} removal efficiency significantly increases with reaction temperature. After an interaction time of 90 minutes, the removal efficiencies are 41%, 52% and 74% for reaction temperature of 25°C, 45°C and 70°C, respectively.

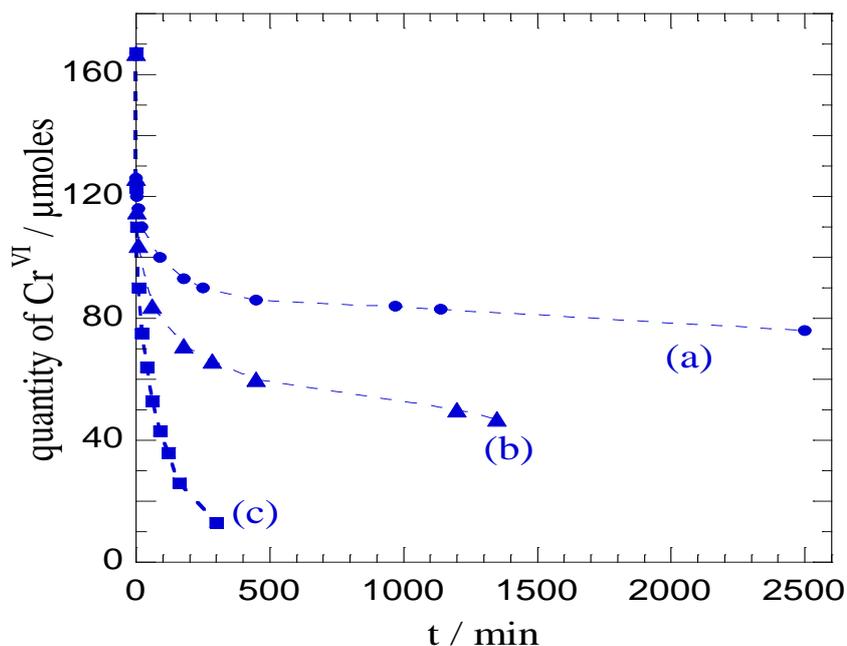


Fig. 10 : Evolution of remaining Cr^{VI} mole number as a function of the interaction time at different interaction temperatures : (a) 25°C, (b) 45°C and (c) 70°C. Solid sample Chu 2h 70°C.

The data of experiments were modeled by using the kinetic model (Eq 2) and the value $n_0 = 43 \mu\text{moles}$. The obtained kinetic parameters are gathered in table 3 and the theoretical curves drawn according to these parameters as compared with the experimental data are represented in Fig. SI-3.

Table 3 : Parameters used for fitting experimental data with kinetic model given in Eq 2.

| Interaction temperature (°C) | k_1 (min^{-1}) | k_2 (min^{-1}) | k_3 (min^{-1}) | n_0 (μmoles) | Number of Cr^{III} monolayers |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 25 | 2 | 3.5×10^{-3} | 5×10^{-5} | 43 ± 1 | 3.8 |
| 45 | 2 | 1.5×10^{-2} | 9×10^{-4} | 43 ± 1 | 3.8 |
| 70 | 2 | 4×10^{-2} | 9×10^{-3} | 43 ± 1 | 3.8 |

Not surprisingly, rate coefficients k_2 and k_3 increase as the interaction temperature increases. Note that it was very difficult to adjust properly k_1 rate constant, it was assessed around 2 min^{-1} for the three curves. We did not consider k_4 for the modelled representations as we assumed that the filling of the fourth Cr^{III} monolayer was very negligible. Fig. 11 reports the Arrhenius plots of the rate constants k_2 and k_3 indicated in table 3.

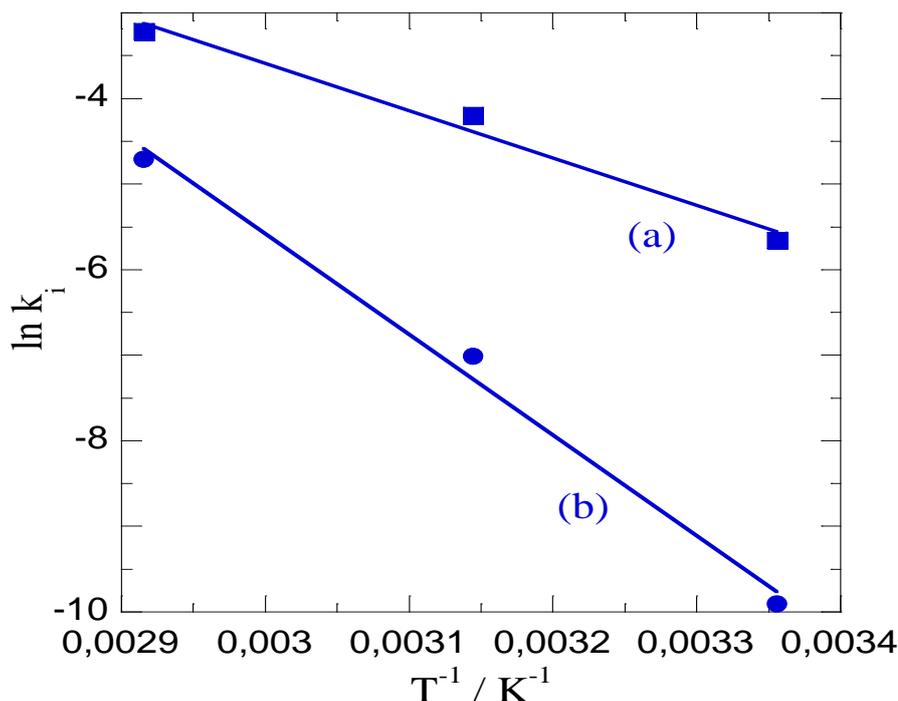


Fig. 11 : Arrhénius plots of (a) k_2 and (b) k_3 rate constants. Solid sample Chu 2h 70°C.

Linear transients are obtained and from the slopes, the values of activation energy can be worked out, $E_{a2} = 45.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $E_{a3} = 97.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Both activation energies correspond to a process that basically involves the transfer of electrons from structural Fe^{II} located in the bulk, to chromate ion located at the solid-solution interface. The process is accompanied by the progressive conversion of structural Fe^{II} to structural Fe^{III} and the formation of Cr^{III} monolayers at the interface. The formation of a complete Cr^{III} monolayer (43 μmoles) requires the conversion of 129 μmoles of structural Fe^{II} , i.e. 26% with respect to the initial Fe^{II} amount. For the process ($k_2 - E_{a2}$), the transfer of electrons occurs (i) through a $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ solid matrix with molar ratio varying from about 74%/26% to 48%/52% and (ii) across one Cr^{III} monolayer. For the process ($k_3 - E_{a3}$), the $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ molar ratio varies from about 48%/52% to 22%/78% and the electrons have to cross two Cr^{III} monolayers. The fact that the value of E_{a3} is twice that of E_{a2} suggests that the rate determining step for the interaction global process is the transport of electrons across the interfacial layer of Cr^{III} . The transport of electrons within the iron matrix should remain at a significant rate despite the progressive enrichment in Fe^{III} at the expense of Fe^{II} . This assumption is supported by the possibility of performing the very fast (less than 1 min) and complete oxidation of chukanovite by the soluble oxidizing species, AuCl_4^- , which is transformed to metal nanoparticles and then does not imply any passivating effects [52].

3.7. Efficiency for chromate removal

In our previous work [83], we studied the reaction of chromate ions with only the carbonate green rust. In the present study, we show that our general kinetics model is also validated for sulphate green rust and chukanovite. Indeed, those Fe^{II} solids have a reactivity towards chromate and the kinetics is also strongly affected by the accumulation of surface Cr^{III} monolayers. As suggested previously, the efficiency of chromate removal is mainly related to the first monolayer (short reaction time) and the value of n_0 (amount of precipitated Cr^{III} in a monolayer). From Fig. 9, sulphate green rust GRs 25°C should appear as an interesting candidate for this purpose, but it displays some issues such as the difficult filtration (clogging of the membrane pores during filtration due to low size of particles) and the low stability (possible conversion to magnetite during storage) [28]. The chukanovite sample Chu 25°C and 2h is a good compromise with its n_0 value of 64 μ moles (high specific surface), its facile synthesis and its good stability. Considering the formation of an uncompleted first Cr^{III} monolayer at 50% of coverage and therefore the negligible formation of second and third monolayers, 0.05 g of chukanovite suspension may be able to treat 99% of a solution containing 32 μ moles of chromate within 2.5 min, at 25°C. The observation of chukanovite as an iron corrosion product is increasingly report and therefore, its significance in removing environmental relevant pollutants may address more consideration [43,96].

4. Conclusion

In this study we have confirmed the suitability and the effectiveness of the synthesised green rusts (GRc and GRs) and Chukanovite (Chu) to reduce and immobilise toxic Cr(VI). The kinetic model developed earlier in the laboratory by Legrand et al for carbonate green rust was also validated for chukanovite and sulphate green rust [83]. This model involves the solid-state oxidation of Fe(II) to Fe(III) and the reduction of chromate ions to progressively form Cr^{III} passivating monolayers. The large diminution of the reaction rates after the formation of the first Cr^{III} monolayer is due to the passivation effects which slow down electron transfer at the solid/solution interface and hinder the reduction of chromate ions by the bulk Fe^{II}. The kinetics of Cr^{VI} removal were measured under various experimental conditions such as synthesis time and temperature or interaction temperature, and all the data could be modeled with our kinetic model. k_i rate coefficients, especially k_2 and k_3 , are suitable parameters to compare the reactivity of the Fe^{II}-solids for chromate removal, this reactivity ranges as follows, GRs \approx GRc $>$ Chu. n_0 values are indicative of the quantity of chromate that would be quickly removed by the Fe^{II}-solid. n_0 has highest values for GRs 25°C and Chu 25°C 1h, and it tends to decrease as the synthesis time and synthesis temperature increase. Finally, from the k_2 and k_3 rate constants of Chu 70°C determined at various interaction temperature, two activation energy values could be determined and the “single to double” obtained values, $E_{a2} = 45.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $E_{a3} = 97.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, nicely demonstrate the progressive slow-down of the reaction caused by the accumulation of Cr^{III} surface monolayers.

Supporting informations

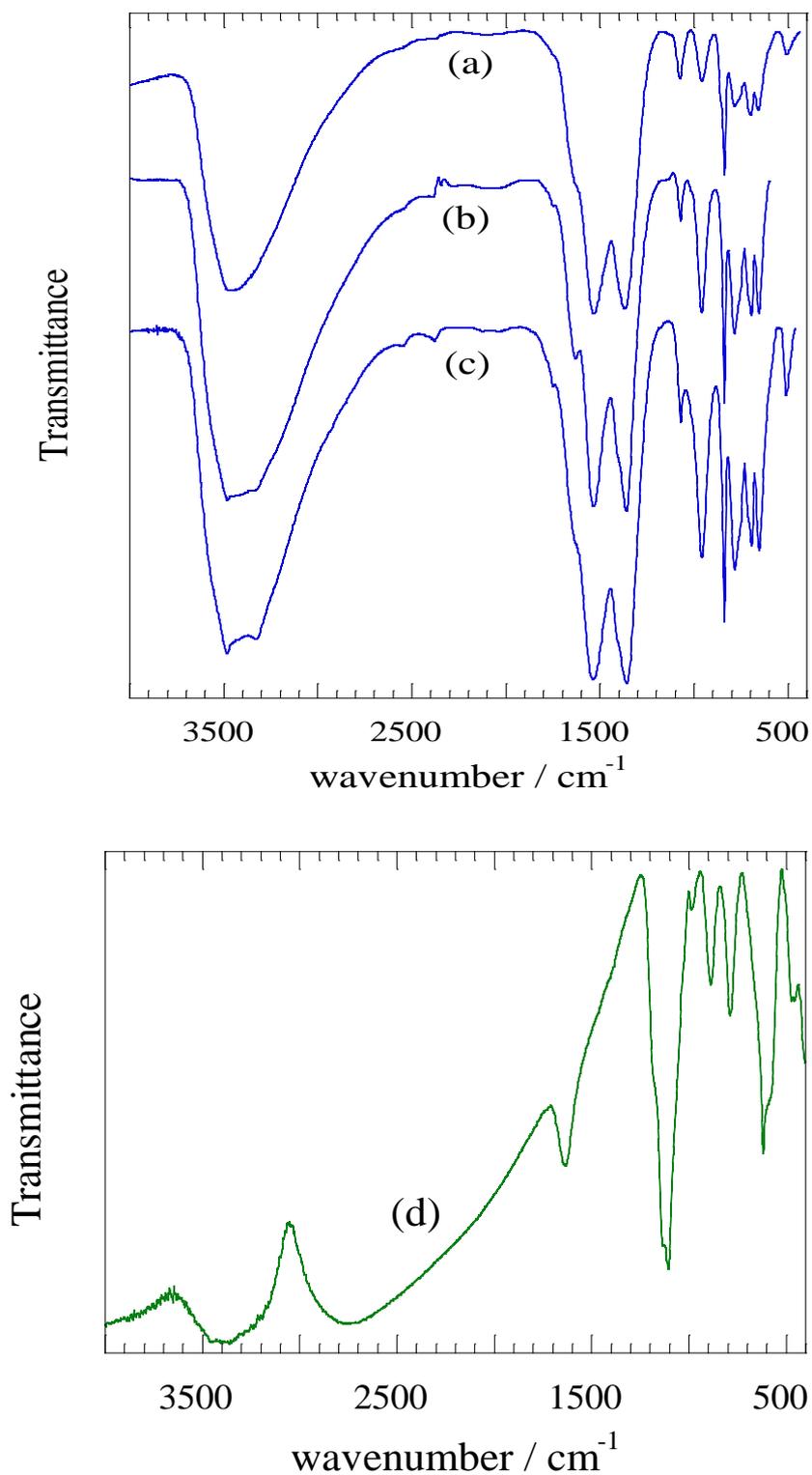


Fig. SI-1 : FTIR spectra of chukanovite samples obtained at different synthesis temperatures : (a) 25°C, (b) 70°C and (c) 90°C. Synthesis time duration is 2 h. (d) FTIR spectra of sulphate green rust synthesized at 55°C.

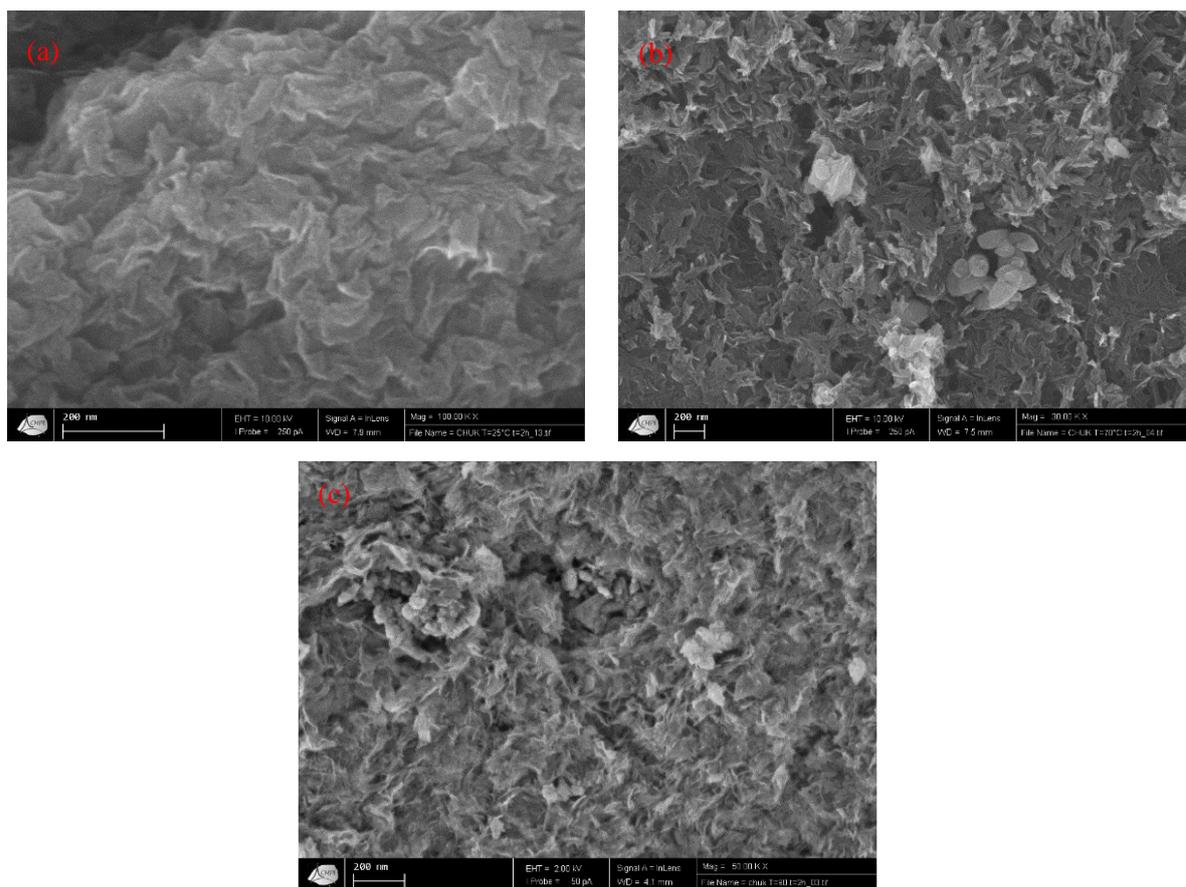


Fig. SI-2 : SEM images of chukanovite samples obtained at different synthesis temperatures : (a) 25°C, (b) 70°C and (c) 90°C. Synthesis time duration is 2 h.

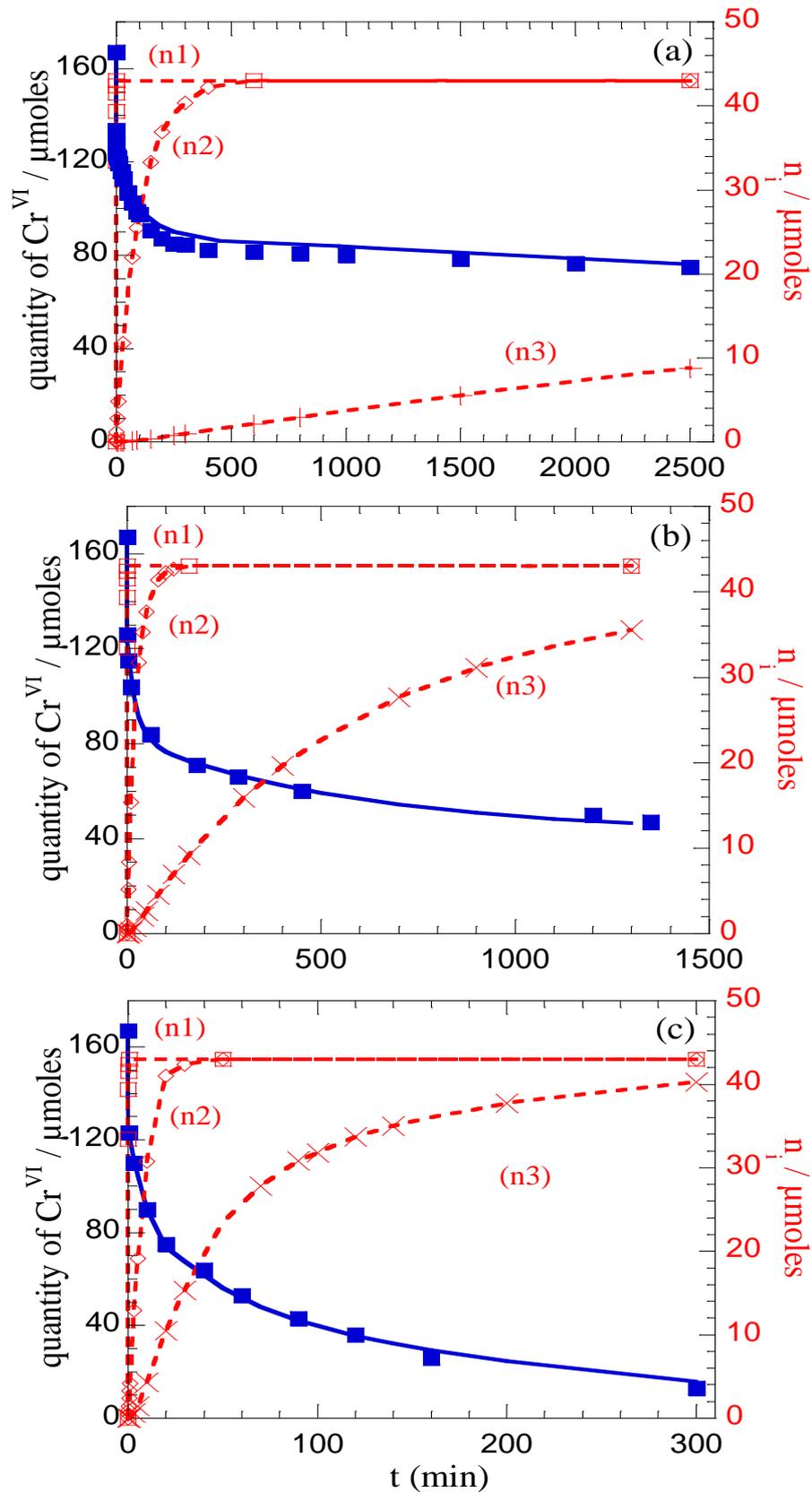


Fig. SI-3 : Cr^{VI} - t theoretical curves drawn according to the model given in Eq 2, as compared with the experimental data for solid sample Chu 2h 70°C and interaction temperatures : (a) 25°C, (b) 45°C and (c) 70°C

2.4.3 Discussion

L'étude que nous avons réalisée a permis de confirmer, de façon générale, l'aptitude des hydroxydes ferreux ou ferreux-ferriques synthétisés, chukanovite et rouilles vertes, pour la réduction du chrome (VI), à pH environ 9. Les tracés cinétiques mettent en évidence un ralentissement important au cours du temps, lié à une passivation de la surface des particules par le produit chrome (III). Le modèle cinétique qui avait été développé au laboratoire par Legrand et al. pour la rouille verte carbonatée a été validé également pour la chukanovite et la rouille verte sulfatée [83]. Ce modèle implique l'oxydation à l'état solide du fer (II) en fer (III) et la réduction du chrome (VI) pour former progressivement des monocouches passivantes de chrome (III). Les paramètres cinétiques (constante de vitesse k_i , nombre de sites de surface disponibles pour la précipitation de Cr^{III} n_0 , nombre de monocouches, énergies d'activation) ont pu être revérifiés ou complétés pour la rouille verte carbonatée, ou nouvellement déterminés pour la chukanovite et la rouille verte sulfatée.

La chukanovite présente une réactivité vis-à-vis du chrome (VI) un peu moins forte que les rouilles vertes. Les constantes cinétiques ($k_2 = 0,009 \text{ min}^{-1}$ et $k_3 = 0,00025 \text{ min}^{-1}$) sont 4 et 24 fois moins élevées que celles obtenus avec la rouille verte carbonatée. Cela peut provenir de la différence de caractéristiques structurales (structure fermée de RVc vs une structure ouverte de la Chu) et peut-être de propriétés électroniques (conductivité de la RVc favorisée en raison de la présence de Fe^{II} et Fe^{III}) des deux composés.

➤ Passivation à 99% de la surface des particules de rouille verte carbonatée

A partir du modèle cinétique et des valeurs de k_i , les temps de formation des monocouches de $\text{Cr}(\text{III})$ (n_1, n_2, n_3, \dots) pour une quantité initiale de chromate peuvent être établis (Figure II-9.a). A partir de ce type de tracé, nous pouvons suivre la formation progressive des monocouches 1, 2 ou 3, ce qui permet de mesurer la passivation progressive de l'interface solide inorganique/solution. Nous avons choisi un critère de passivation à 99% avec un temps de passivation correspondant à la formation de 99% de la monocouche 1 ($t_{99\%}(n_1)$). Par exemple, pour la RVc, dont la valeur de n_0 est égale à $40 \pm 1 \mu\text{moles}$, n_1 correspond à $39,6 \mu\text{moles}$ de Cr^{III} . Pour les conditions de la figure II-9.a ($n_{\text{initial}} \text{Cr}^{\text{VI}} = 70 \mu\text{moles}$), le temps correspondant $t_{99\%}(n_1)$ est égal à 3 min. Les mêmes déterminations ont été réalisées pour d'autres quantités initiales de Cr^{VI} et la Figure III-9.b a été tracée. Cette figure montre qu'avec une quantité stœchiométrique de Cr^{VI} ($111 \mu\text{moles}$), il faut environ 1,4 min pour obtenir une passivation à 99%. Pour des valeurs de plus en plus faibles de chromate, une forte augmentation du temps $t_{99\%}(n_1)$ est observée et

nous pouvons prévoir que la passivation deviendra très difficile (temps très long) ou impossible pour des quantités initiales en dessous de 50 μmoles .

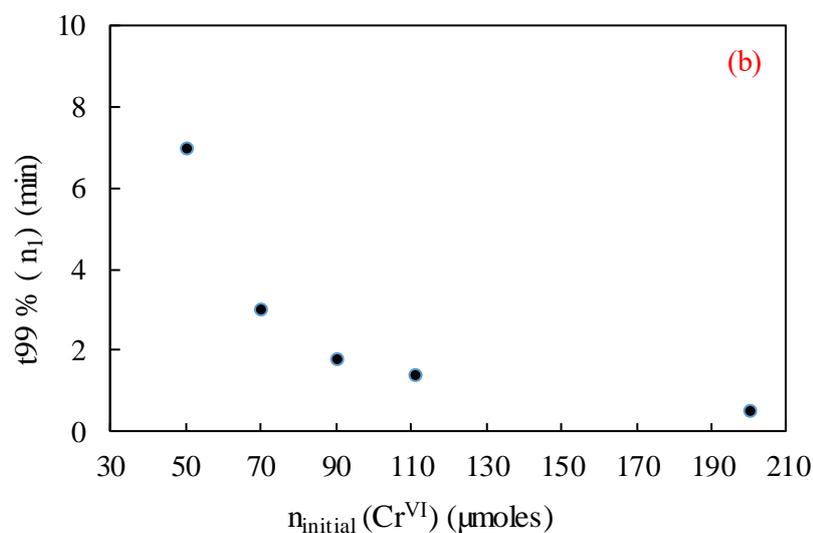
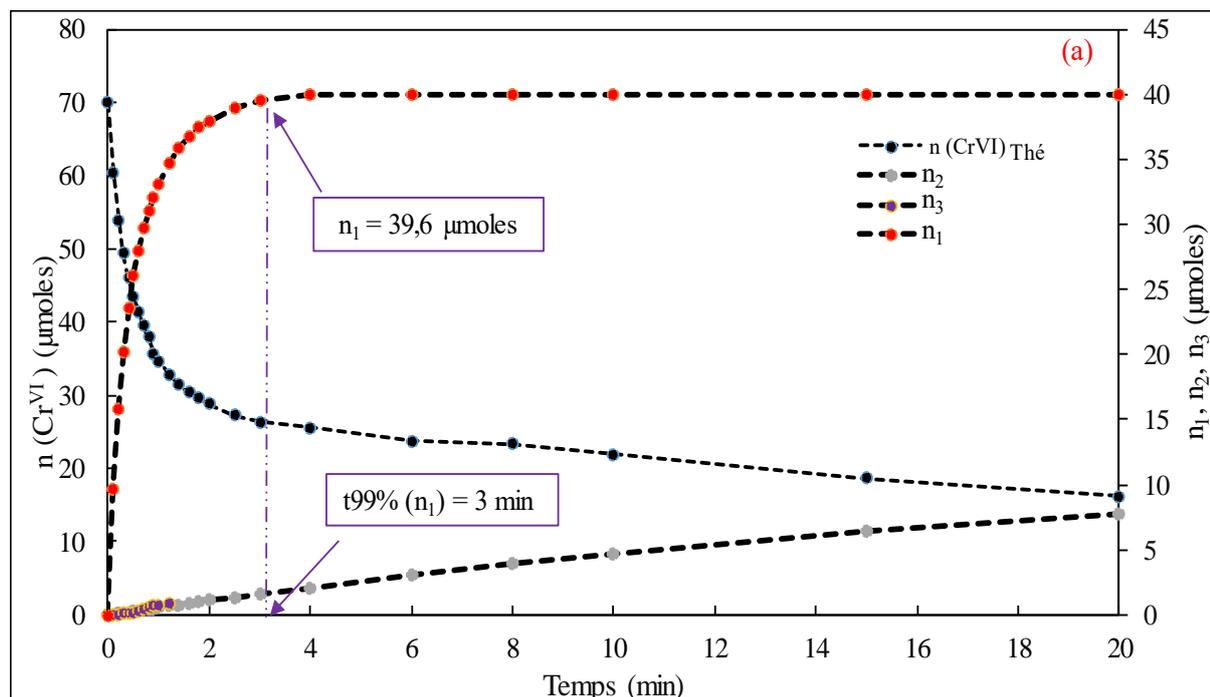


Figure II-9 : (a) Modélisation de l'interaction $\text{RVc}/\text{Cr}(\text{VI})$ pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$ avec $k_1 = 1,35 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,036 \text{ min}^{-1}$ et $k_3 = 0,006 \text{ min}^{-1}$ et (b) évolution du temps de formation de 99% de la première couche n_1 en fonction de la quantité initiale d'ions chromate.

Partie 2 : Réactivité des composés de fer vis-à-vis d'un ion de métal noble

Introduction

Cette partie est consacrée à la compréhension de la réactivité redox des matrices ferreuses ou ferreuses ferriques vis-à-vis d'oxydants sous forme de solutés, ainsi qu'à l'étude de la cinétique de transfert d'électrons, principalement à l'interface solide/soluté. Les oxydants utilisés sont les ions chromate dont la forme réduite Cr(III) présente une solubilité très faible, et les ions tétrachloroaurate AuCl_4^- et argent Ag^+ qui se réduisent en nanoparticules d'or et d'argent métalliques. D'abord, nous allons étudier l'interaction matrice inorganique/sel métallique soluble (AuCl_4^- et Ag^+). Ensuite, nous procéderons à une oxydation partielle de la matrice inorganique par l'air (O_2), et nous étudierons son influence sur l'interaction entre les particules inorganiques partiellement oxydées et les ions Au^{III} et Ag^{I} . Enfin, une passivation à 99% de la surface des solides inorganiques avec le Cr(III) est effectuée et son influence sur la réactivité des particules envers les sels de métaux nobles sera évaluée.

Pour le reste de notre étude, nous allons nous focaliser essentiellement sur la rouille verte carbonatée comme matrice inorganique, du fait de sa stabilité et sa facilité de synthèse.

2.1 Interaction matrice inorganique/sel métallique

2.1.1 Réaction entre une suspension de matrice inorganique et un sel métallique

Une première série d'expérience est réalisée en faisant réagir une suspension de rouille verte carbonatée ou de chukanovite, formée dans les mêmes conditions que celles reportées précédemment (chapitre 1, partie 2, paragraphe 1.1), par aération sous agitation au contact de l'air ou par vieillissement. Les quantités de Fe^{II} contenues par ces suspensions sont de 333 pour la RVc et de 500 μmoles pour la Chu. La figure II-10 montre les courbes de suivi potentiométrique de l'interaction des matrices inorganiques avec le sel d'or pour un ratio d'oxydation $R_{\text{Au}} = \frac{3n(\text{Au}^{\text{III}})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})}$ = 1. A la fin de la synthèse des suspensions, ce qui correspond à un temps d'environ 19 min et 2 heures pour la RVc et la Chu respectivement, une quantité stœchiométrique d' Au^{III} ($R_{\text{Au}} = 1$), sous forme d'une solution de KAuCl_4 0,05 M est ajoutée ($V_{\text{ajouté}} = 2,22$ mL pour la RVc et 3,33 mL pour la Chu). Suite à l'ajout, le potentiel augmente très rapidement et forme un plateau en moins d'une minute, avec une valeur de potentiel stabilisée autour de 200 et 400 mV/Ag /AgCl pour la RVc et la Chu, respectivement. Plusieurs dosages du Fe^{II} restant par KMnO_4 ont été effectués (après acidification de la suspension à $\text{pH} = 0,5$) à différents temps d'interaction, de 30 s à 20 min. Le volume équivalent trouvé après chaque interaction est égal à 0 indiquant que tout

le Fe^{II} structural a été consommé au bout de 30 s et suggérant un transfert d'électrons très rapide entre le Fe^{II} dans les deux types de matrices inorganiques et le précurseur métallique.

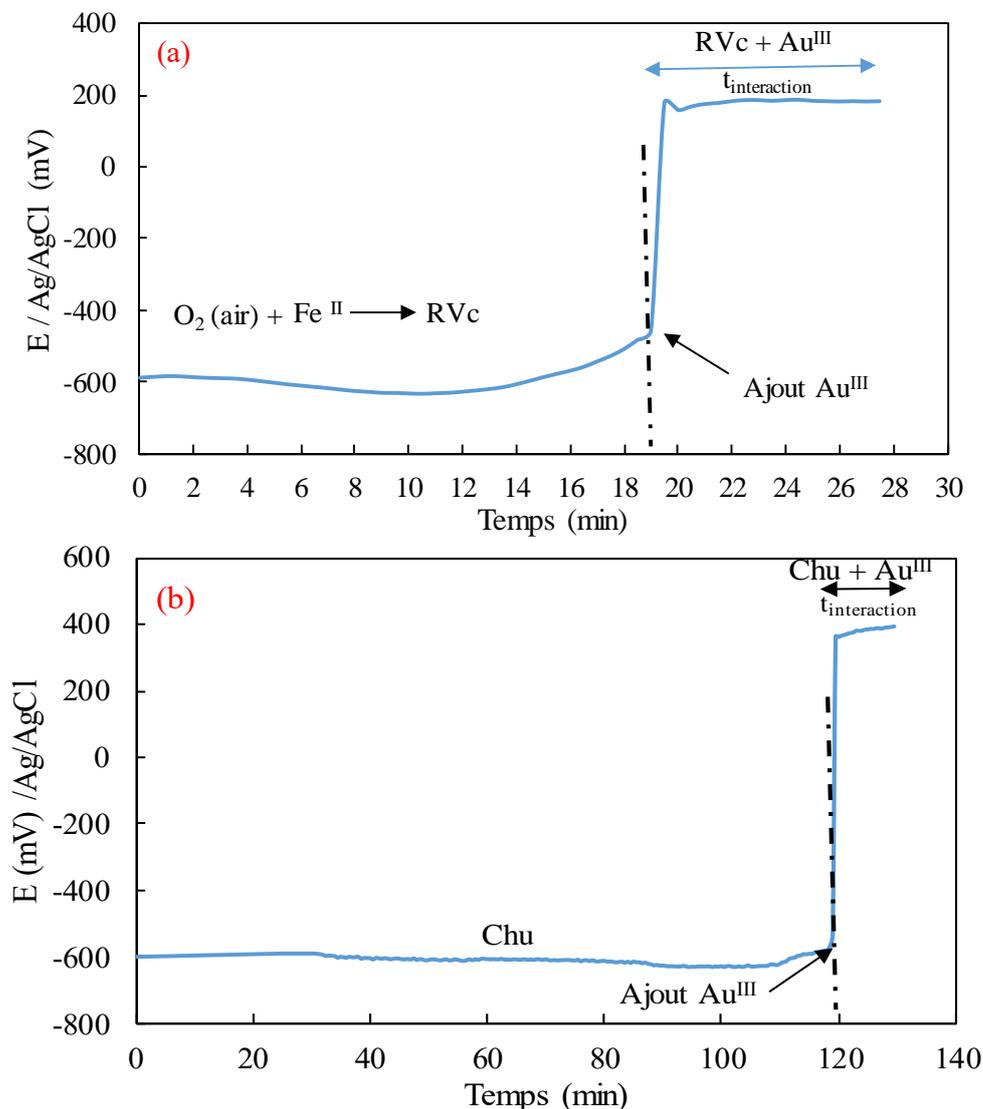


Figure II-10 : Suivi potentiométrique de l'interaction des ions Au^{III} ($R_{Au} = 1$) avec (a) la RVC et (b) la Chu.

Les masses expérimentales des nanohybrides Au-exRVC et Au-exChu obtenues après 30 s d'interaction sont très proches des valeurs théoriques comme le montre le tableau II-1, ce qui confirme que la réaction est complète et quasi instantanée.

Tableau II-1 : Comparaison des masses théoriques avec celles expérimentales des nanohybrides.

| Nanohybrides | $R_{\text{m\u00e9tal}} = \frac{n(\text{m\u00e9tal})}{n(\text{FeII})}$ | Masse th\u00e9orique (mg) | Masse exp\u00e9rimentale (mg) |
|--------------|---|---------------------------|-------------------------------|
| Au-exRVC | 1 | 74,4 | 72,5 ± 3,0 |
| Au-exchu | 1 | 84,5 | 82,2 ± 1,1 |
| Ag-exRVC | 1 | 88,9 | 86,9 ± 2,0 |

Des résultats similaires ont été obtenus lors d'une étude comparative réalisée en présence du sel d'argent afin d'évaluer l'influence du métal sur la cinétique d'oxydation des hydroxydes ferreux ou ferreux-ferriques (Figure II-11) : la quantité de Fe^{II} restant après 30 s d'interaction entre la RVc et les ions Ag^I est nulle et la masse expérimentale obtenue à la fin de la réaction est très proche de celle attendue (Tableau II-1), confirmant la totalité et la rapidité de l'interaction Fe^{II}(s)/sel métallique.

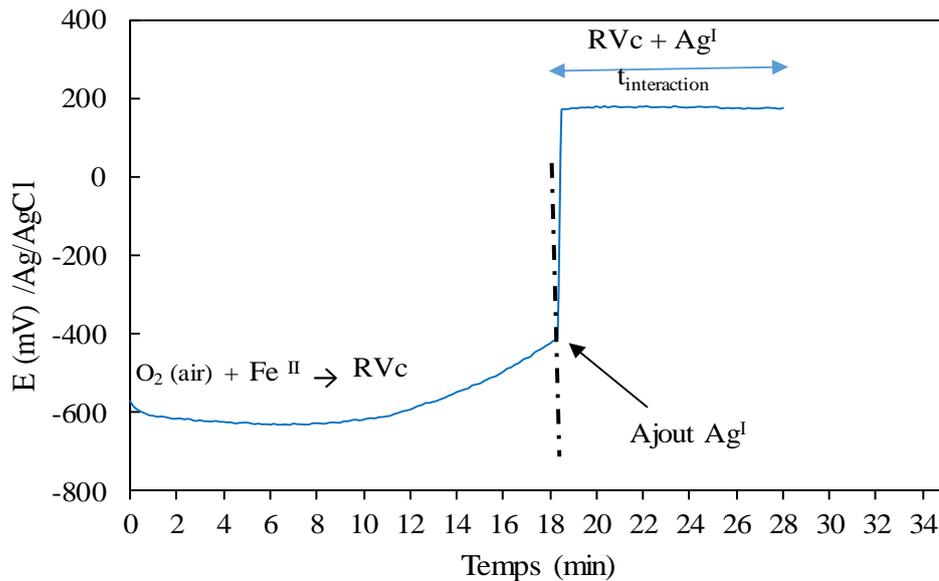


Figure II-11 : Suivi potentiométrique de l'interaction de la RVc avec les ions Ag^I ($R_{Ag} = 1$).

Une simple estimation de la vitesse moyenne de consommation des ions Fe^{II} contenus dans la RVc par exemple est donnée par l'équation suivante :

$$v_{FeII} = \frac{n(FeII)_{cons}}{t} = \frac{333}{0,5} = 666 \mu\text{moles min}^{-1} \quad (\text{Eq II-14})$$

Toutefois, il est difficile de déterminer la valeur exacte de la constante cinétique avec des approches expérimentales classiques vu la rapidité de la réaction. Afin d'essayer de répondre à cette problématique, nous avons eu recours à la microbalance électrochimique à cristal de quartz dans le but de suivre in situ l'interaction de la RVc avec les ions tétrachloroaurate AuCl₄⁻.

2.1.2 Réaction entre un film mince de RVc et les ions Au^{III}

2.1.2.1 Microbalance à cristal de quartz électrochimique

Ce dispositif permet de suivre la variation de fréquence de résonance d'une fine lame de quartz qui supporte l'électrode de travail lors de la formation d'un dépôt à sa surface. Le déplacement de fréquence de résonance de la microbalance, Δf , peut être lié à la variation de masse de dépôt, Δm , par l'équation de Sauerbrey [97] :

$$\Delta f = \frac{-2f^2}{A \cdot \sqrt{\rho \cdot c}} \times \Delta m \quad (\text{Eq II-15})$$

Où ρ , c , A et f représentent respectivement la masse volumique du quartz (g cm^{-3}), module de cisaillement du quartz ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$), la surface (cm^2) et la fréquence du résonance du quartz (Hz). Pour cela, nous avons commencé d'abord par synthétiser la RVc sous forme d'un film mince sur un quartz d'or.

2.1.2.2 Synthèse d'un film mince de rouille verte carbonatée

➤ Protocole expérimental

Le protocole de synthèse d'un film mince de RVc est le suivant : 50 mL d'une solution de NaHCO_3 (0,4 M, $\text{pH} = 9,5$) sont introduits dans une cellule en verre dont la température est fixée à 25°C grâce à un bain thermostaté et agités (300 rpm). La solution est désaérée pendant 15 min par bullage d'argon, puis 0,5 mL d'une solution de FeSO_4 à 1M sont ajoutés à travers un septum. Ensuite, à l'aide d'une seringue, on prélève 2 mL de cette solution que l'on introduit dans la cellule électrochimique adaptée, préalablement mise sous flux d'argon (Figure II-12). Cette cellule comprend une électrode de travail constituée par le quartz de la microbalance (quartz d'or de surface $S = 0,4 \text{ cm}^2$), une électrode de référence Ag/AgCl séparée de la solution par un verre fritté et une contre électrode d'or.

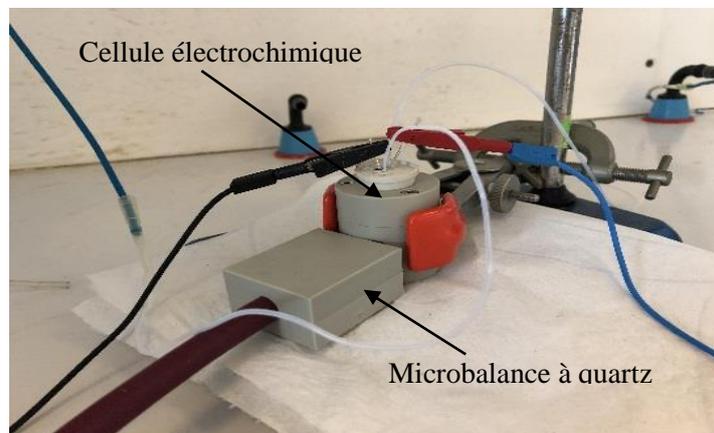


Figure II-12 : Dispositif expérimental utilisé pour les suivis gravimétriques.

Pour synthétiser les films minces de RVc, on impose à l'aide d'un potentiostat, un courant de $20 \mu\text{A}$ pendant 250 s et on enregistre l'évolution $\Delta m = f(t)$. Des valeurs théoriques de masse peuvent être déterminées à partir de la réaction électrochimique schématisée et de l'équation suivante :



$$m_{\text{RVc}} = \frac{Q \cdot M}{2F} = \frac{i \times t \times M}{2F} \quad (\text{Eq II-17})$$

Où m , masse déposée en $\mu\text{g cm}^{-2}$, Q , quantité d'électricité en C cm^{-2} , F , constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), M , masse molaire de la RVc (636 g mol^{-1}).

Pour une valeur de $Q = 12,5 \text{ mC cm}^{-2}$, la masse théorique du film déposé est égal à $41,3 \mu\text{g cm}^{-2}$.

➤ Suivi gravimétrique de la synthèse du film mince de RVc

La figure II-13 présente le suivi in situ de la prise de masse de l'électrode en fonction de la quantité d'électricité. Pour comparaison, la variation de la masse théorique a été présentée. Au début du dépôt ($Q < 0,002 \text{ C.cm}^{-2}$), la prise masse de la couche de rouille verte carbonatée ne suit pas la même tendance que l'évolution attendue, elle est environ 5 fois plus importante. Cette différence est probablement en rapport avec une morphologie très poreuse de dépôt (Figure II-15), qui favorise le contact solution/particule et l'adsorption d'espèces en surface ainsi que l'insertion et le piégeage du solvant dans le film pendant sa formation, conduisant par conséquent à une surévaluation de la masse. Au-delà de $0,002 \text{ C.cm}^{-2}$, la masse varie linéairement avec la quantité d'électricité mise en jeu et elle prend la même pente que celle théoriquement attendue. Par ailleurs, la masse finale expérimentale, $76 \mu\text{g cm}^{-2}$, est très supérieure à la masse théorique de $41,3 \mu\text{g cm}^{-2}$.

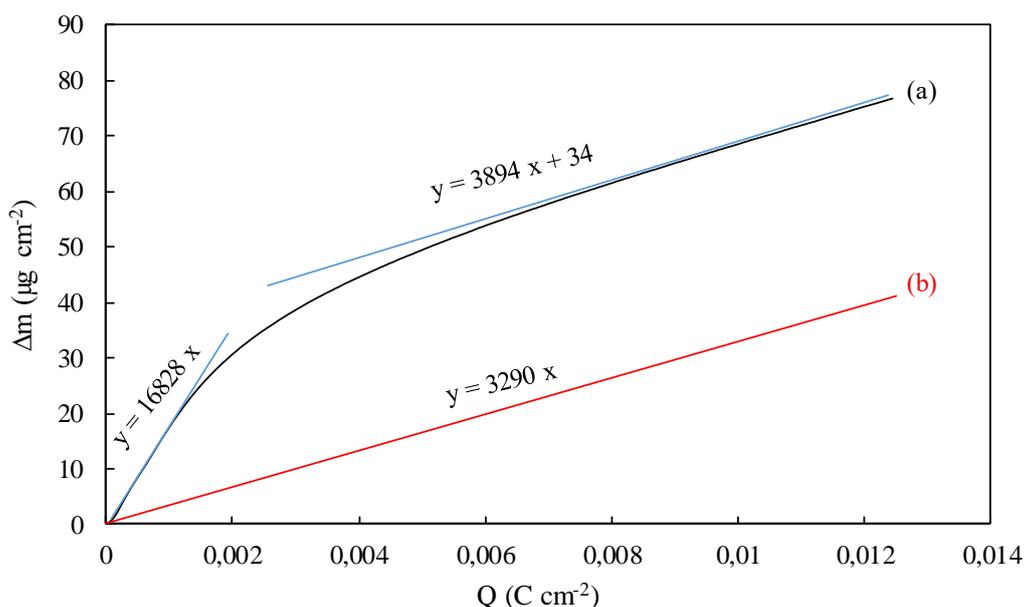


Figure II-13 : Variation de la masse (a) expérimentale et (b) théorique en fonction de la quantité d'électricité.

2.1.2.3 Suivi gravimétrique de l'interaction du film mince de RVc avec les ions Au^{III}

➤ Protocole expérimental

Une fois le film de RVc synthétisé, l'électrolyte est évacué en utilisant le tuyau de sortie d'argon et plusieurs rinçages sont effectués à l'aide d'une solution désaérée de NaHCO_3 (0,4 M, $\text{pH} =$

9,5). Ensuite, 2 mL de cette solution sont introduits dans la cellule puis le sel métallique est injecté via le circuit d'argon pour provoquer l'interaction avec un ratio R_{Au} ($=3n(Au^{III})/n(Fe^{II})$) égal à 50.

➤ **Suivi de l'interaction**

La figure II-14 donne les évolutions (a) du potentiel de l'électrode, E, et (b) de la variation de la masse, Δm , en fonction du temps d'interaction. Dès l'ajout du sel d'or, la masse augmente linéairement avec le temps de réaction pour se stabiliser autour de $4,5 \mu\text{g cm}^{-2}$. Cette prise de masse est inférieure à la prise de masse théorique ($15,7 \mu\text{g cm}^{-2}$) calculée comme suit :



$$m_{Au} = \frac{1}{3} n(\text{Fe}^{II}) \times M_{Au} = \frac{1}{3} \times 4n(\text{RVc}) \times M_{Au} \quad (\text{Eq II-19})$$

Cette différence peut être expliquée par :

- une réactivité moindre de la RVc en film mince en comparaison d'une suspension, avec des particules de taille plus élevée et une moins bonne accessibilité,
- une possibilité d'oxydation partielle du film par l'oxygène lors des rinçages,
- une déviation de la réponse de la microbalance à cause de la position particulière des nanoparticules en surface externe du film (voir photos MEB ci-après), ce qui diffère grandement d'un dépôt compact d'or,

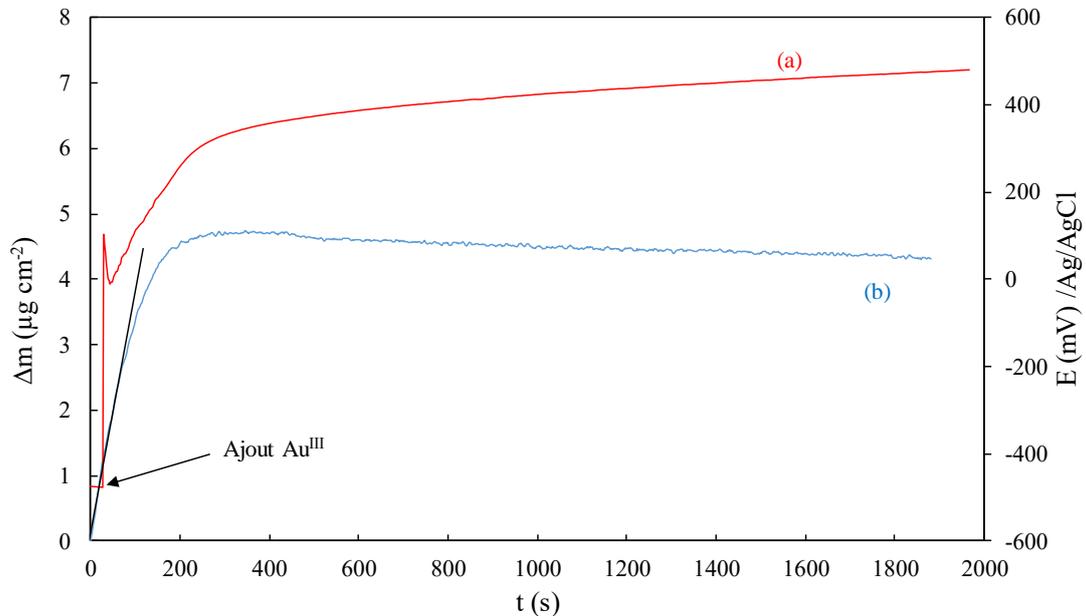


Figure II-14 : (a) Evolution du potentiel E et (b) variation de la masse lors de l'interaction du film mince de RVc avec les ions Au^{III} .

Nous avons utilisé la courbe de prise de masse pour faire une étude cinétique. L'interaction se faisant entre le Fe^{II} de la RVc et les ions Au^{III} , nous pouvons considérer la loi de vitesse :

Cinétique et transfert d'électrons lors des interactions matrice inorganique Fe(II)/oxydants solutés

$$v = - \frac{dn(\text{AuIII})}{dt} = k \times n(\text{AuIII})^\alpha \times n\{\text{FeII}\}^\beta \quad (\text{Eq II-20})$$

Le sel d'or étant en large excès, sa concentration est considérée comme constante et la loi de vitesse peut être simplifiée :

$$v = - \frac{dn(\text{AuIII})}{dt} = k_{\text{app}} \times n(\text{FeII})^\beta \quad (\text{Eq II-21})$$

Avec $K_{\text{app}} = k \times n(\text{AuIII})^\alpha$

La courbe $\Delta m = f(t)$ est quasi-linéaire entre 0 et 100 s, puis tend à se stabiliser. Cette évolution linéaire indique donc une réaction d'ordre 0 et une vitesse constante :

$$v = - \frac{dn(\text{AuIII})}{dt} = k_{\text{app}} \times n(\text{FeII})^0 = k_{\text{app}} \quad (\text{Eq II-22})$$

La valeur de la constante cinétique apparente k_{app} , déduite de la pente, est égale à $0,038 \mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, soit $0,0116 \mu\text{moles}_{\text{AuIII}} \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$. En divisant par la masse expérimentale du film mince de RVc, $0,076 \text{mg cm}^{-2}$, et considérant le rapport stœchiométrique entre AuIII et FeII , on calcule une vitesse moyenne de $0,46 \mu\text{moles}_{\text{FeII}} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ($0,84 \mu\text{moles}_{\text{FeII}} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ si on calcule avec la masse théorique du film mince RVc). Cette valeur est beaucoup plus faible que celle qu'on obtient pour une suspension de RVc, $12,66 \mu\text{moles}_{\text{FeII}} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ($666 \mu\text{moles}_{\text{FeII}} \text{min}^{-1}$ divisé par $52,6 \text{mg}$, la masse de suspension RVc), ce qui représente une différence d'un facteur 28.

➤ **Caractérisation MEB des nanohybrides Au-exRVc**

La figure II-15 présente des clichés MEB du film de rouille verte carbonatée après interaction avec AuIII . On distingue bien les particules plates de RVc de forme hexagonale. Elles sont entremêlées, avec leurs faces plutôt perpendiculaires au plan de l'électrode. Leurs tailles varient approximativement entre $0,5$ et $1 \mu\text{m}$ et leurs épaisseurs entre 50 et 100nm . Ces valeurs sont 3 à 5 fois plus grandes que pour les particules d'une suspension, ce qui représenterait une différence de volume entre 27 et 125 fois. Les nanoparticules d'or sont dispersées sur la surface du film et se déposent sous forme d'ilots hémisphériques d'environ $100 \pm 50 \text{nm}$, composés de nanocristallites de taille moyenne $30 \pm 5 \text{nm}$. Par ailleurs, on note que les AuNPs ont des tailles plus importantes que leurs équivalentes synthétisées en suspension ($D_{\text{moy}} = 85 \pm 5 \text{nm}$). De plus, elles semblent se former préférentiellement sur les arêtes des particules inorganiques en position externe du film mince, ce qui correspond aux parties exposées en premier au flux d'ions AuIII ; la nucléation puis la croissance y seraient donc privilégiées, ce qui inhiberait le développement des AuNPs dans les zones internes du film mince.

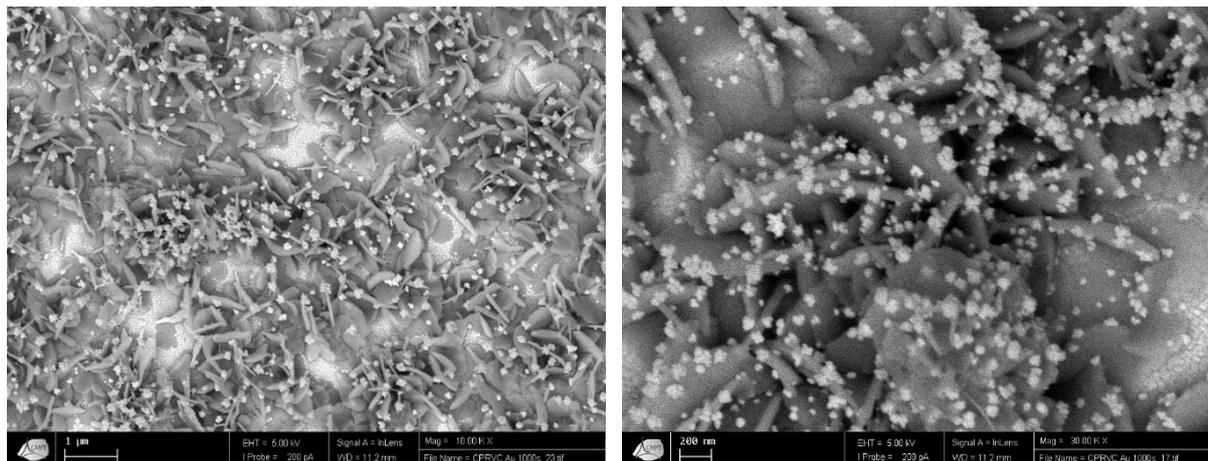


Figure II-15 : Clichés MEB des nanohybrides Au-exRVC obtenus par interaction d'un film mince électrodéposé de RVC et les ions Au^{III}.

➤ Discussion

Grâce à la microbalance à quartz, il nous a été possible de suivre in situ la formation du film mince de RVC, puis son interaction avec les ions Au^{III}. A partir des variations de masse, nous avons pu déterminer une valeur de vitesse moyenne d'interaction Fe^{II} avec Au^{III}. L'écart entre les valeurs pour un film mince électrodéposé et pour une suspension correspond à un facteur d'environ 28. Cela indique un ralentissement significatif dans une des étapes du processus global. L'apport d'ions Au^{III} ne doit pas être limitant compte tenu du ratio $R_{Au} = 50$ choisi. La limitation devrait donc plutôt provenir du transfert d'électrons dans les particules de rouille verte qui serait moins facile compte tenu des taille, épaisseur et volume plus importants pour un film mince par rapport à une suspension.

Il convient néanmoins de préciser que cette méthodologie souffre pour le moment de certaines limitations : mise en œuvre et utilisation délicate du montage expérimental, acquisition difficile des résultats et problème de répétabilité. Du travail reste à faire pour améliorer ces premiers résultats.

2.2 Interaction matrice inorganique partiellement oxydée par l'air (O₂) / sel métallique

Une seconde série d'expérience est réalisée en partant d'une suspension de rouille verte partiellement oxydée par l'air. L'objectif est d'évaluer l'influence de cette oxydation partielle sur la cinétique de réduction de Au^{III} et donc sur le transfert d'électrons dans les particules et à travers l'interface solide/solution.

➤ Protocole expérimental

Le protocole utilisé consiste à oxyder partiellement une suspension de rouille verte carbonatée par agitation à l'air libre pendant des durées bien déterminées. Pour cela, on commence par synthétiser une suspension de RVC comme expliqué précédemment. Ensuite, l'apport d'air est maintenu à l'intérieur de la cellule électrochimique afin d'oxyder, par O₂, une partie des ions ferreux contenu dans la RVC en ions ferriques. Les temps d'oxydation (t₂) choisis sont : 8, 30 et 50 min et correspondent respectivement à des pourcentages du Fe^{II} restant de 58, 42 et 26 %. Après avoir remis sous barbotage d'argon, une quantité appropriée du précurseur métallique est ajoutée à la suspension selon les proportions stœchiométriques et selon la quantité de Fe^{II} restant, estimée à partir de la courbe b mise en superposition sur la Figure III-16. Le potentiel augmente de façon brutale et atteint une valeur maximale de 200 mV/Ag/AgCl.

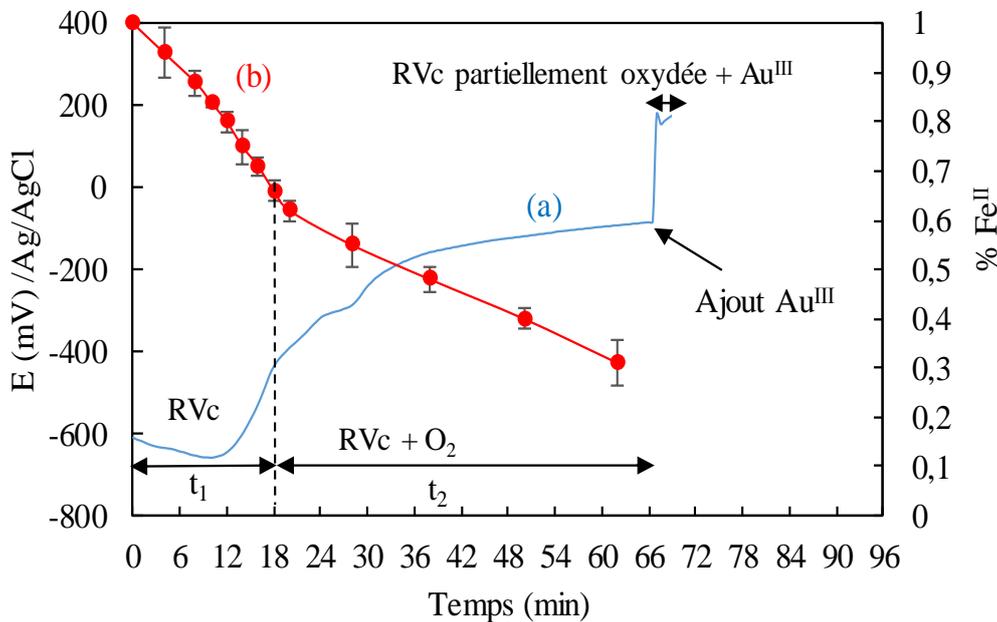


Figure II-16 : (a) Suivi potentiométrique de l'interaction d'une suspension de RVC partiellement oxydée avec le sel d'or ($R_{Au} = 1$) et (b) évolution du pourcentage de Fe^{II}. t₁ : temps de synthèse de la RVC et t₂ : temps d'oxydation partielle de la RVC (t₂ = 50 min dans cette expérience).

➤ **Evolution de la masse**

Les interactions entre la RVC partiellement oxydée et les ions Au^{III} sont arrêtées après 30 s et les suspensions sont filtrées, rincées plusieurs fois avec l'eau permutée et séchées à l'air libre. Nous comparons, par la suite, les masses expérimentales aux masses théoriques qu'on devrait obtenir. Les valeurs de masses théoriques des nanohybrides Au-exRVC ($R_{Au} = 1$) ont été calculées à partir de la masse de la matrice et en tenant compte de la quantité du métal ajoutée.

Le calcul se fait comme suit :

$$m_{th} = m_{matrice\ inorganique} + R_{m\acute{e}tal} \times m_{th\ max\ du\ m\acute{e}tal} \tag{Eq II-23}$$

$$m_{th} = 0,0526 + 1 \times \left(\frac{\% Fe^{II} \times n_0(Fe^{II})}{3} \right) \times M_{Au} \quad (\text{Eq II-24})$$

Avec $n_0(Fe^{II})$: nombre de moles initial de Fe^{II} dans la RVc avant oxydation (500 μ moles).

$\% (Fe^{II})$: pourcentage de Fe^{II} restant dans la RVc après un temps d'oxydation t_2 et déterminé à partir de la figure III-16.b.

La figure II-17 présente les évolutions des masses des nanohybrides en fonction de t_2 , temps d'oxydation partielle de la RVc. La valeur (0,0747 g), prise à $t_2 = 0$, correspond à la masse des nanohybrides préparés par interaction avec une rouille verte carbonatée non oxydée. On remarque que les masses expérimentales obtenues suivent bien le segment des masses calculées ; les écarts sont très faibles, moins de $2 \cdot 10^{-3}$ g, ce qui confirme que nous arrivons à déposer tout le métal sur le solide en moins de 30 s.

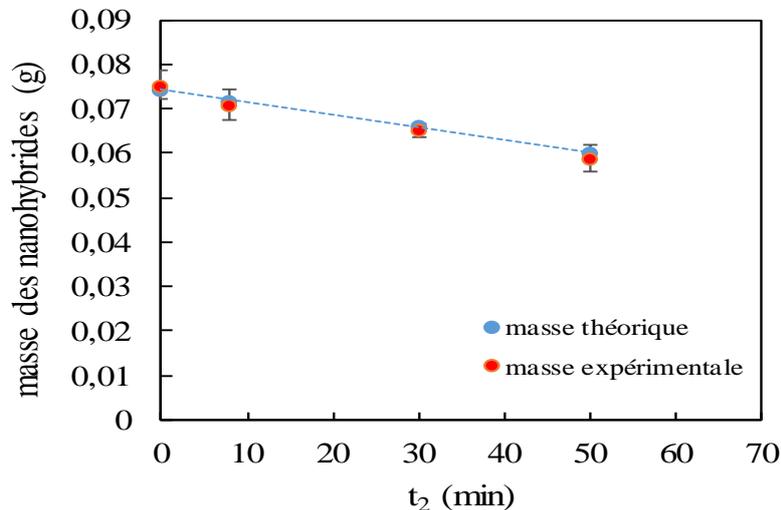


Figure II-17 : Evolution de la masse des nanohybrides Au-exRVc en fonction du temps d'oxydation de la RVc.

➤ Discussion

Les résultats obtenus dans cette partie sont similaires à ceux de l'étude précédente (RVc sans temps d'oxydation) suggérant que le transfert d'électrons reste facile et rapide au sein des particules inorganiques et à l'interface particule inorganique/solution. L'oxydation partielle au préalable de la RVc n'affecte donc pas ou très peu la cinétique de réaction ; la vitesse de consommation des ions Fe^{II} reste du même ordre de grandeur que précédemment, $666 \mu\text{moles min}^{-1}$. Nous proposons le mécanisme réactionnel schématisé dans la figure II-18. Lorsqu'on augmente t_2 , la quantité de zones Fe^{III} ou la présence de zones de plus en plus riches en Fe^{III} , augmentent. Les électrons provenant de la conversion du Fe^{II} en Fe^{III} peuvent malgré tout être transférés vers l'interface sans rencontrer une notable résistance supplémentaire, même quand t_2 atteint 50 min et que la proportion de Fe^{III} dans

la matrice atteint près de 70%. En l'état actuel, il est difficile de donner une localisation plus précise des zones Fe^{III} : à proximité de l'interface (le lieu de réduction de l'oxygène) ou réparties de façon homogène dans toute la matrice ?

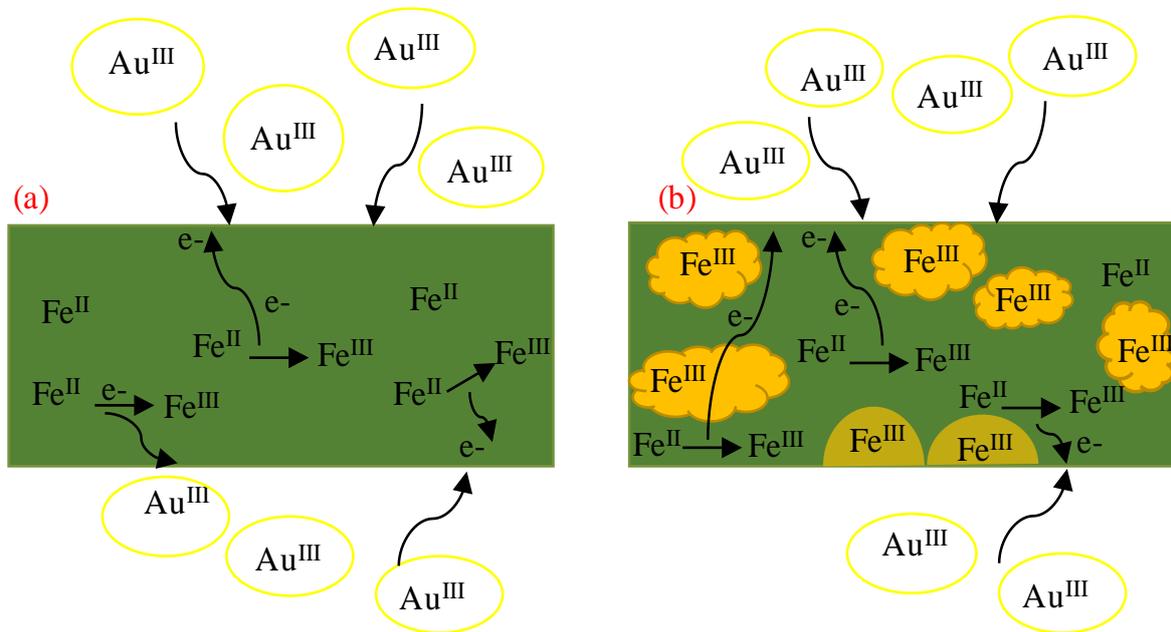


Figure II-18 : Représentation schématique du transfert d'électrons lors de la réaction du sel d'or avec (a) la RVC et (b) la RVC partiellement oxydée.

2.3 Interaction matrice inorganique passivée avec le Cr(III)/sel métallique

2.3.1 Modification de la surface des particules inorganiques

Avec l'objectif de tenter de ralentir significativement le transfert de charges lors de l'interaction entre les particules inorganiques et les ions métalliques, une troisième série d'expérience est réalisée en utilisant une matrice inorganique passivée en surface après interaction redox avec du Cr(VI). Cette passivation est liée à la formation d'une ou plusieurs couches de passivation à base de Cr(III), de type Cr(OH)₃, qui pourraient gêner l'accès des ions métalliques à la surface et le passage des électrons des ions Fe^{II} du solide vers les ions métalliques solutés présents en surface, limitant ainsi la vitesse globale du processus d'interaction.

Comme nous l'avons montré dans l'article, pour notre suspension de RVC ayant un nombre de sites de précipitation surfacique n_0 égal à 40 ± 1 μ moles et pour une quantité initiale de chrome (VI) de l'ordre de 111 μ moles, la formation de la première monocouche de Cr(III) nécessite un temps très court, de l'ordre de 1,4 min, et engage la réduction d'environ 40 μ moles de Cr^{VI}. Nous avons essayé alors dans un premier temps de passiver la surface des particules inorganiques en utilisant une quantité de Cr^{VI} égale à 40 μ moles avant d'ajouter les ions Au^{III}.

2.3.2 Interaction matrice inorganique partiellement passivée avec le Cr(III)/Au^{III}

➤ **Protocole expérimental**

Une suspension de RVc est préparée par le même protocole expérimental cité précédemment, puis on ajoute 40 μmoles de Cr^{VI} et on laisse réagir sous argon pendant 1,4 min (t₂). La quantité complémentaire d'Au^{III}, 71 μmoles, est ensuite ajoutée à la suspension de RVc passivée et on laisse interagir pendant des temps t₃ variables : 0,5, 3, 10, 20 et 30 minutes (figure II-19).

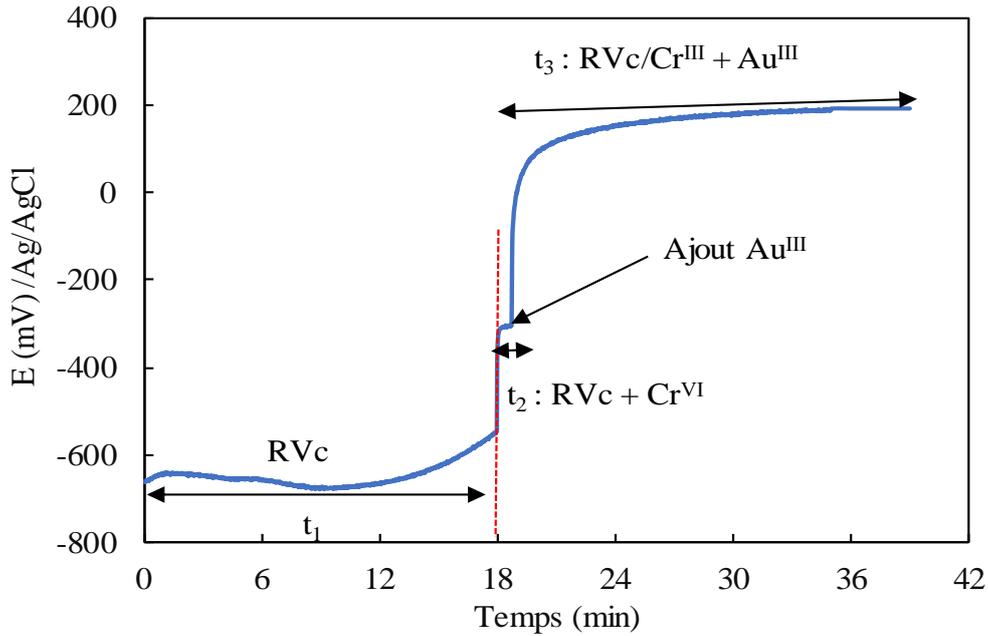


Figure II-19 : RVc passivée avec $n_{initial}(Cr^{VI}) = 40 \mu moles$ - Suivi potentiométrique de la synthèse de la RVc (t₁), de la passivation (t₂) et de l'interaction ($R_{Au} = 1$) avec le sel d'or (t₃ = 20 min dans cette expérience).

➤ **Evolution de la masse**

Après différents temps d'interaction t₃, les suspensions sont filtrées, rincées plusieurs fois avec l'eau permutée et séchées à l'air libre. 0,0567 g est la masse théorique du composé RVc/ Cr(III) calculée de la façon suivante :

$$m_{th} = m_{matrice\ inorganique} + (n_{initial}\ Cr^{VI} \times M_{Cr(OH)_3}) \tag{Eq II-25}$$

$$m_{th} = 0,0526 + (40.10^{-6} \times 103)$$

La valeur théorique de masse des nanohybrides (0,0707 g) pour un ratio d'oxydation $R_{Au} = 1$ est calculée à partir de l'équation Eq III-25 en admettant une réaction totale entre le sel d'or et le Fe^{II} des particules de RVc passivée.

$$m_{th} = m_{matrice\ inorganique} + (n_{initial}\ Cr^{VI} \times M_{Cr(OH)_3}) + (n\ Au^{III} \times M_{Au}) \tag{Eq II-26}$$

$$m_{th} = 0,0526 + (40.10^{-6} \times 103) + (71.10^{-6} \times 197)$$

La figure II-20 présente les évolutions de masses des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 pour $n_{\text{initial}} \text{Cr}^{\text{VI}} = 40 \mu\text{moles}$. Pour un temps $t_3 = 0$, c'est-à-dire sans ajout d' Au^{III} , la masse expérimentale trouvée du composé RVc/Cr(III) est inférieure à celle attendue (Eq II-25). La différence entre masse théorique (0,0567 g) et expérimentale (0,0543 g) correspondrait à la formation de seulement 18 μmoles de Cr^{III} , soit 22 μmoles de Cr^{VI} restantes en solution. Pour les expériences avec l'ajout de l'or et des temps d'interaction t_3 différents, on constate que la masse expérimentale des nanohybrides se rapproche rapidement de la valeur 0,0707 g : elle est égale à 0,0690 et 0,0697 g au bout de 30 s et 3 min de réaction entre la RVc/Cr(III) et l'or, respectivement.

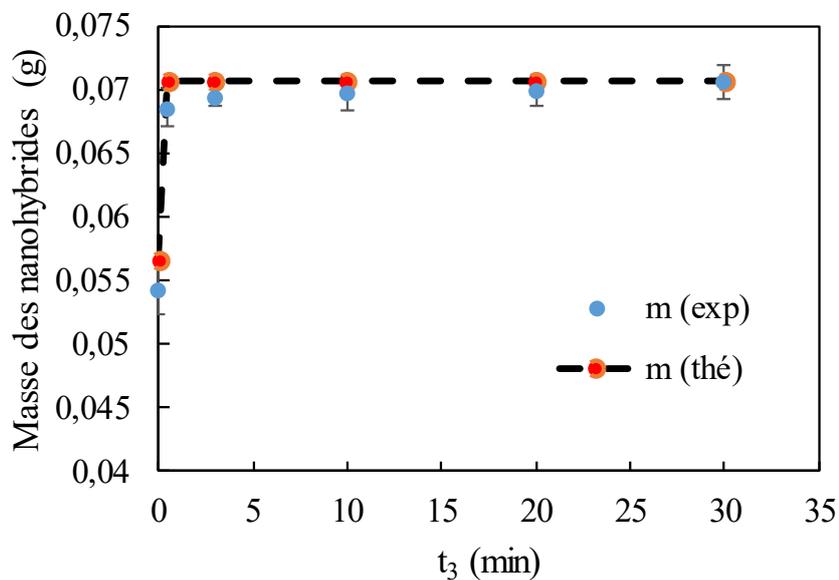


Figure II-20 : Evolution de la masse des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 .

Le dosage du Cr(VI) restant à la fin de l'interaction au temps court $t_3 = 30 \text{ s}$ indique la présence de 16 μmoles dans le filtrat, ce qui indique que les particules de RVc ne sont que très partiellement recouvertes par le Cr(III). Le nombre de moles de Au^{III} consommé peut-être déterminé par l'équation suivante :

$$n(\text{Au}^{\text{III}}) = \frac{m_{\text{exp}} - m_{\text{RVc}} - (n_{\text{CrVI}} \times M_{\text{Cr(OH)3}})}{M_{\text{Au}}} \quad (\text{Eq II-27})$$

$$n(\text{Au}^{\text{III}}) = \frac{0,0690 - 0,0526 - ((40-16) \cdot 10^{-6} \times 103)}{197} = 70,70 \mu\text{moles}$$

Le nombre de moles d' Au^{III} consommé est très proche de celui introduit initialement (71 μmoles), ce qui signifie que la réduction de Au^{III} sur les particules de RVc partiellement passivées reste très rapide et quasi-totale en moins de 30s.

➤ **Caractérisation par MEB**

La figure II-21 présente des images MEB des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) résultants après un temps d'interaction $t_3 = 3$ min. En plus des nanoparticules d'or hémisphériques de taille variant entre 90 et 120 nm et similaires à celles observées dans les suspensions de nanohybrides Au-exRVc sans passivation (chapitre 1, partie 2, paragraphe 1.5.2), l'échantillon met en évidence ponctuellement des chapelets de nano-cristallites d'or de diamètre autour de 15-20 nm. Cette morphologie particulière suggère que nucléation et croissance des AuNPs sont en partie influencées par l'excès d'ions chromate restants en solution (22 μ moles) ; ceux-ci peuvent se réduire en Cr^{III} sur une nanoparticule d'Or en cours de formation, gêner de plus en plus sa croissance et induire à un moment donné une nouvelle nucléation, et on recommence la même séquence.

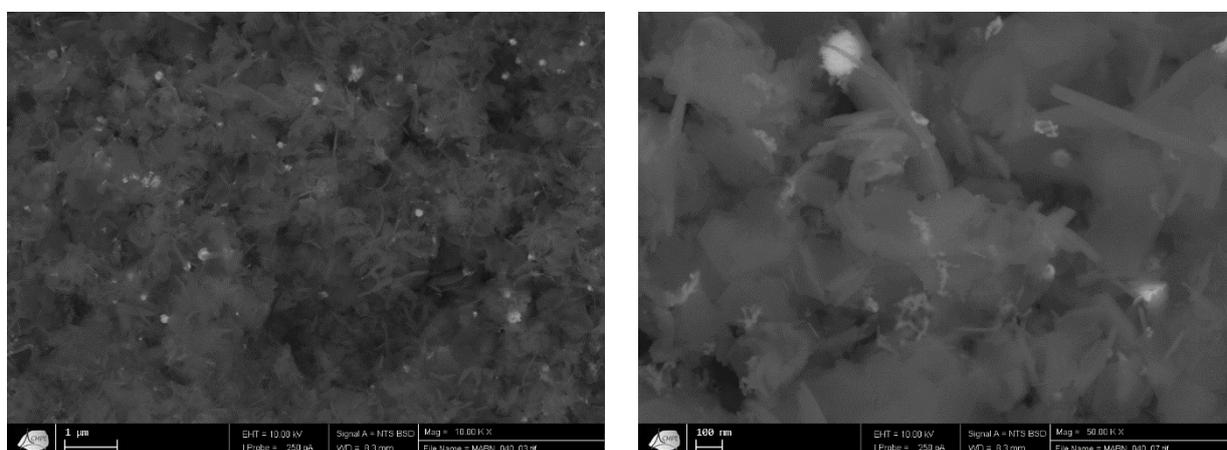


Figure II-21 : Clichés MEB des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) obtenus après un temps d'interaction t_3 de 3 min.

➤ **Discussion**

En utilisant les valeurs de constantes cinétiques k_1 , k_2 et k_3 déterminées précédemment, la modélisation cinétique de la réaction RVc/Cr(VI) pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 40$ μ moles met en évidence la formation principalement de deux monocouches : une première qui, au bout de 30 minutes recouvre 95% de la surface des particules inorganiques (38 μ moles de Cr^{VI}), et une deuxième, n_2 , qui commence à apparaître dès les premiers instants de formation de la couche n_1 et qui met en jeu environ 2 μ moles au bout de 30 minutes (figure II-22). Ces résultats montrent donc que si on veut atteindre au moins 99% de recouvrement pour la première monocouche de Cr(III), il convient d'utiliser des quantités initiales de Cr(VI) bien supérieures à 40 μ moles.

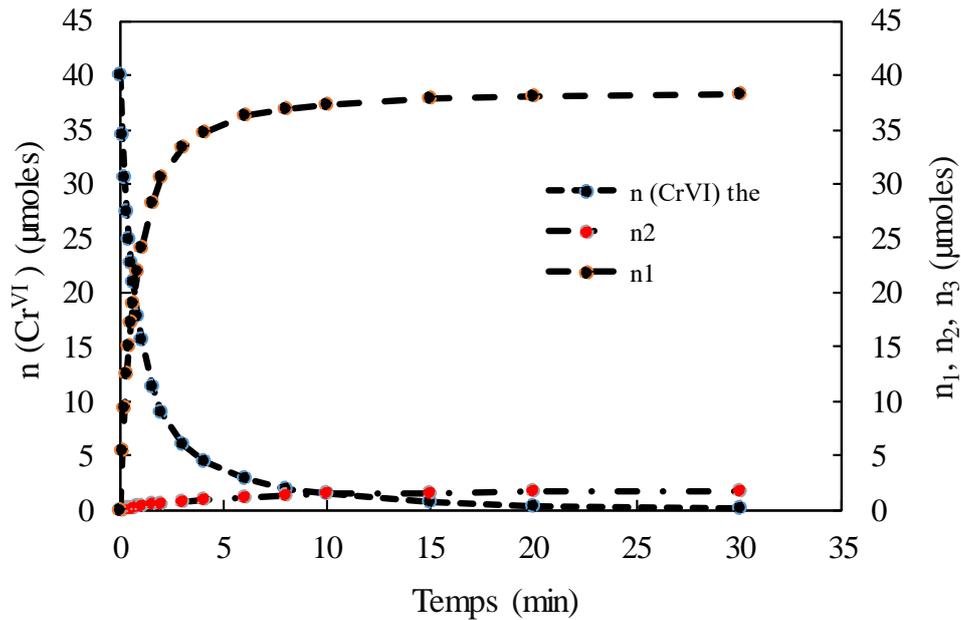


Figure II-22 : Modélisation de l'interaction Rvc/Cr(VI) pour $n_{initial}(Cr^{VI}) = 40 \mu\text{moles}$ avec $k_1 = 1,35 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,036 \text{ min}^{-1}$ et $k_3 = 0,006 \text{ min}^{-1}$.

2.3.3 Interaction matrice inorganique passivée à 99%/sel métallique

Dans cette partie, notre objectif est d'atteindre une passivation plus importante de la surface avec la formation de 99% de recouvrement pour la première monocouche de Cr(III). Nous étudierons ensuite l'effet de cette modification sur la réactivité vis-à-vis des ions Au^{III} .

➤ Protocole expérimental

Dans cette partie d'expériences, nous avons choisi des quantités initiales de Cr(VI) de 50 et 70 µmoles ; ces quantités pas trop élevées permettent de laisser une quantité raisonnable d'ions ferreux dans la structure solide pour la réaction suivante avec les ions Au^{III} . Les temps t_2 permettant d'atteindre 99% de recouvrement pour la monocouche 1 sont déterminés à partir de la figure II-23, 7 min pour 50 µmoles et 3 min pour 70 µmoles.

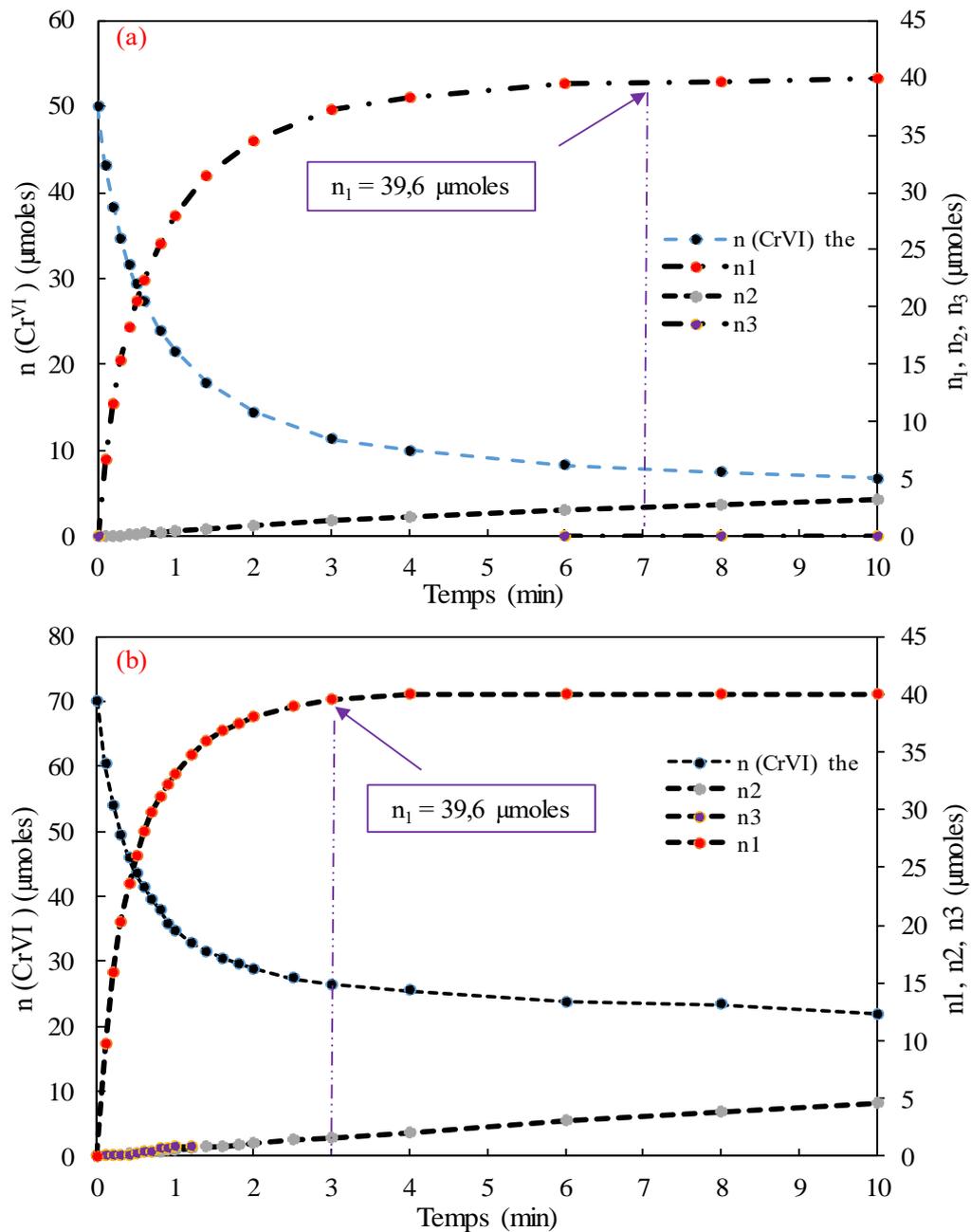


Figure II-23 : Modélisation de l'interaction RVC/Cr(VI) pour (a) $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50 \mu\text{moles}$ et (b) $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$.

Après ces temps t_2 , les ions Au^{III} sont ajoutés selon le ratio stœchiométrique $R_{\text{Au}} = 1$. La suspension de RVC/Cr(III) est laissée au contact des ions Au^{III} pendant différents temps d'interaction (t_3). La figure II-24 présente ces différentes étapes, synthèse de la RVC, formation des monocouches de Cr^{III} (t_2) et réaction avec les ions Au^{III} (t_3). 7 expériences avec les temps t_3 suivants : 0,5, 3, 10, 20, 30, 60 et 170 min, ont été réalisées.

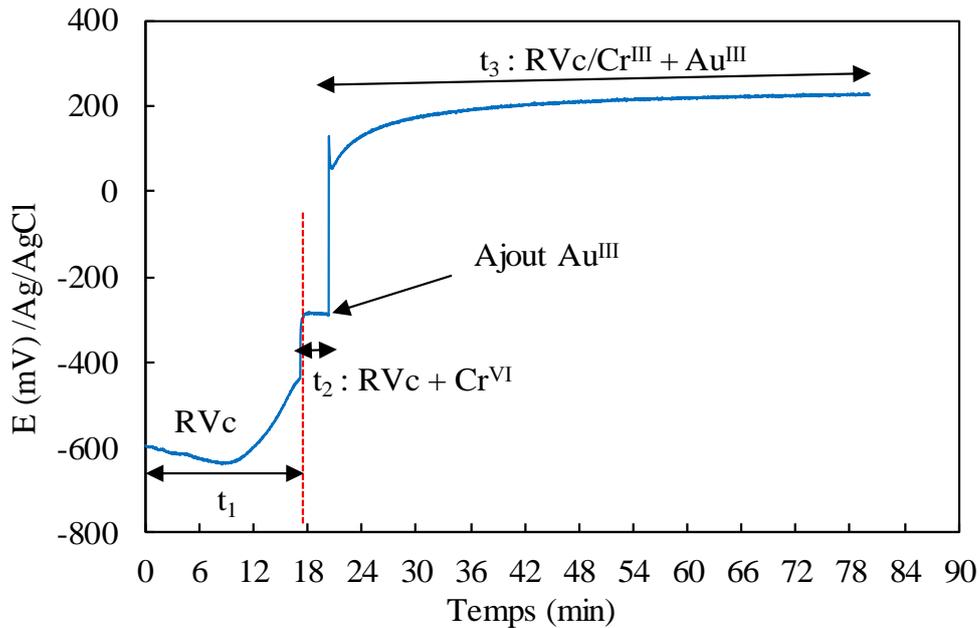


Figure II-24 : RVc passivée à 99% avec $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$ - Suivi potentiométrique de la synthèse de la RVc (t_1), de la passivation ($t_2 = 3 \text{ min}$) et de l'interaction ($R_{\text{Au}} = 1$) avec le sel d'or ($t_3 = 60 \text{ min}$ dans cette expérience).

Le tableau II-2 donne les quantités de Cr^{III} formées dans les monocouches, de $\text{Cr}(\text{VI})$ en solution, de Fe^{II} structural et de Au^{III} à ajouter à t99% (n_1) (ou $t_3 = 0$).

Tableau II-2 : Récapitulatif des quantités de Fe^{II} , Cr^{III} et Au^{III} impliquées dans les expériences.

| $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}})$ | 50 μmoles | 70 μmoles |
|--|----------------------|----------------------|
| $t_2 = t_{99\%} (n_1) (\text{min})$ | 7 | 3 |
| $n(\text{Cr}^{\text{III}}) \text{ formé } (n_1) (\mu\text{moles})$ | 39,6 | 39,6 |
| $n(\text{Cr}^{\text{III}}) \text{ formé } (n_2) (\mu\text{moles})$ | 2,8 | 2,9 |
| $n(\text{Cr}^{\text{VI}}) \text{ en solution à } t_{99\%} (\mu\text{moles})$ | 7,6 | 27,5 |
| $n(\text{Fe}^{\text{II}}) \text{ structural à } t_{99\%} (\mu\text{moles})$ | 205,8 | 205,5 |
| $n(\text{Au}^{\text{III}}) \text{ introduit à } t_3 = 0 (R_{\text{Au}} = 1) (\mu\text{moles})$ | 68,6 | 68,5 |

➤ **Evolution de la masse**

A la fin de ces 7 expériences, les nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) obtenus ont été filtrés, séchés et pesés. Les valeurs de masses expérimentales sont comparées aux valeurs théoriques calculées de la façon suivante. Tout d'abord, on détermine la masse théorique du composé RVc/Cr(III) obtenue à $t_2 = t_{99\%} (n_1)$ ou $t_3 = 0$ en supposant qu'il est constitué de RVc et de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$, on a :

$$m_{\text{RVc/Cr(III)th}} = m_{\text{RVc}} + (n \text{ Cr}^{\text{III}}_{(t_2)} \times M_{(\text{Cr}(\text{OH})_3)}) \quad (\text{Eq II-28})$$

$$m_{\text{th}} = 0,0526 + ((39,6 + 2,9) \cdot 10^{-6} \times 103) = 0,0569 \text{ g.}$$

La masse théorique maximale du nanohybride Au-RVc/Cr(III), 0,0704 g, est déterminée en considérant que les 68,5 μmoles d'ions Au^{III} réagissent avec tout le Fe^{II} pour donner les nanoparticules d'Au métal :

$$m_{th} = m_{RVc} + (n_{Cr^{III}}(t_2) \times M_{(Cr(OH)_3)}) + (n_{Au^{III}} \times M_{Au}) \quad (\text{Eq III-29})$$

$$m_{th} = 0,0526 + ((42,5) \cdot 10^{-6} \times 103) + (68,5 \cdot 10^{-6} \times 197)$$

La figure II-25 montre les évolutions de masses des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 pour une quantité initiale de chrome (VI) de 50 et de 70 μmoles. Les masses expérimentales sont éloignées de la masse théorique maximale. Une durée d'interaction d'au moins 170 min est nécessaire pour tendre vers cette valeur maximale, ce qui montre un ralentissement important de la réaction entre les ions Au^{III} et le Fe^{II} structural avec le recouvrement à 99% de la surface des particules de rouille verte carbonatée.

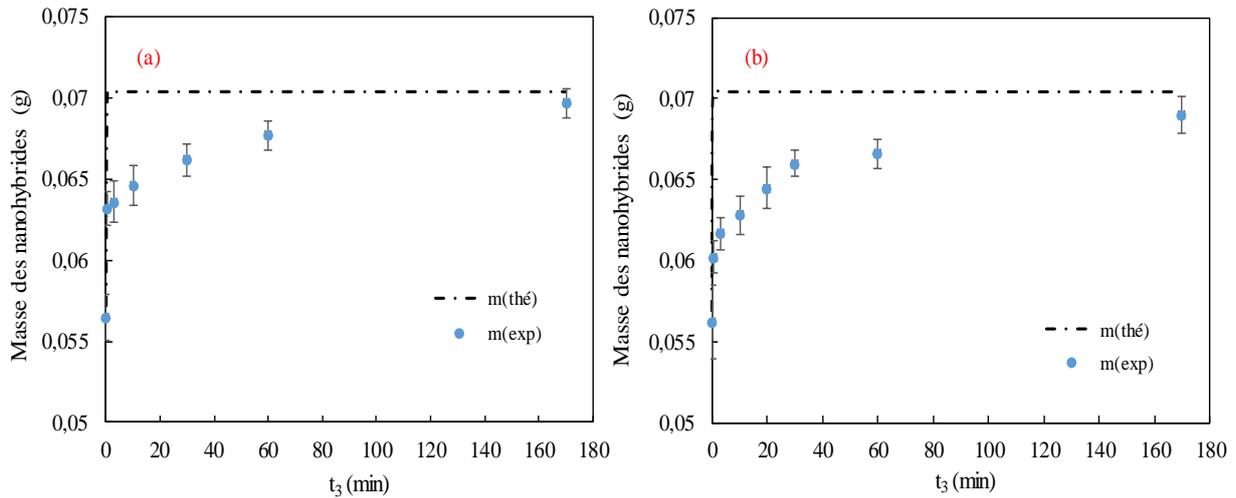


Figure II-25 : Evolution de la masse des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50 \mu\text{moles}$ et (b) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 70 \mu\text{moles}$.

A partir des résultats présentés sur la figure II-25, nous avons déterminé les variations de masses des nanohybrides (Δm) en fonction du temps d'interaction t_3 . La valeur de Δm pour une valeur de t_3 donné est calculée comme suit :

$$\Delta m = m_{exp}(t_3) - m_{exp}(t_3 = 0) \quad (\text{Eq II-30})$$

Les deux courbes $\Delta m = f(t_3)$ montrent une allure similaire, qui peut être assez bien ajustée par une fonction logarithmique (Figure II-26).

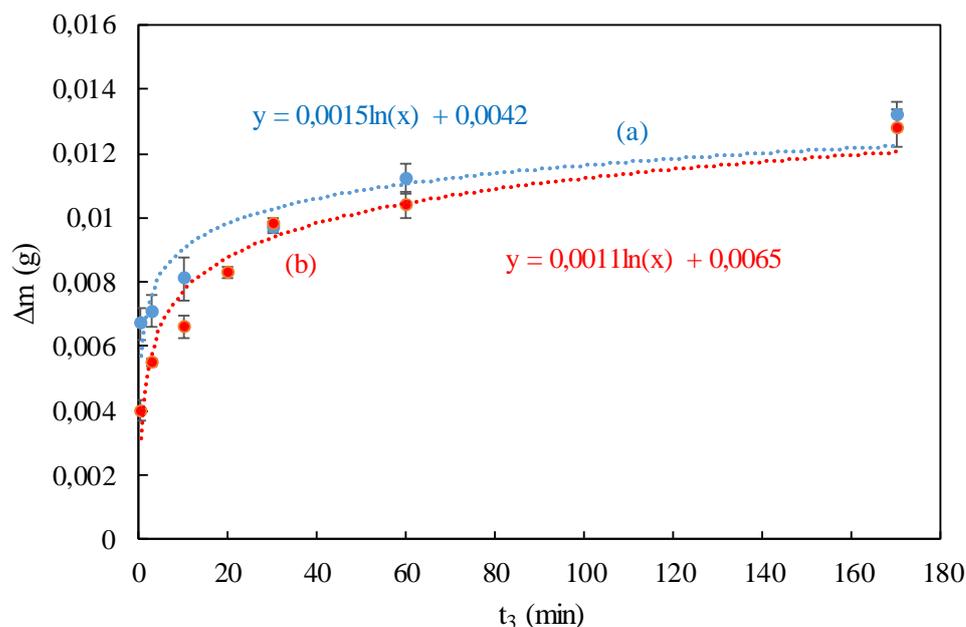


Figure II-26 : Variation de masse des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50 \mu\text{moles}$ et (b) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 70 \mu\text{moles}$.

2.3.4 Etude quantitative de l'or (III) et du chrome (VI) restants

➤ Mode opératoire

Les filtrats récupérés après les 7 expériences mentionnées précédemment ont été répartis en deux volumes qui ont été utilisés pour doser les ions Cr^{VI} et les ions Au^{III} restants par deux techniques différentes. Le dosage des ions Cr^{VI} se fait par la méthode de titrage potentiométrique déjà utilisée (chapitre 1, partie 1, paragraphe 1.3.1). Le dosage des ions Au^{III} est réalisé par voltammétrie cyclique selon le protocole suivant. Le filtrat est acidifié par l'acide chlorhydrique 10 M jusqu'à un pH égal à 0,5. On utilise une électrode de travail en platine ($S = 0,28 \text{ cm}^2$), un fil d'argent recouvert d'un dépôt de AgCl comme électrode de référence et un fil d'or comme électrode auxiliaire. On mesure le courant du pic de réduction obtenu par balayage du potentiel entre 700 mV et -200 mV à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Le nombre de moles d'ions Au^{III} est déterminé à partir d'une courbe d'étalonnage établie préalablement à partir de solutions étalons HCl 1M/ Au^{III} (Figure II-27).

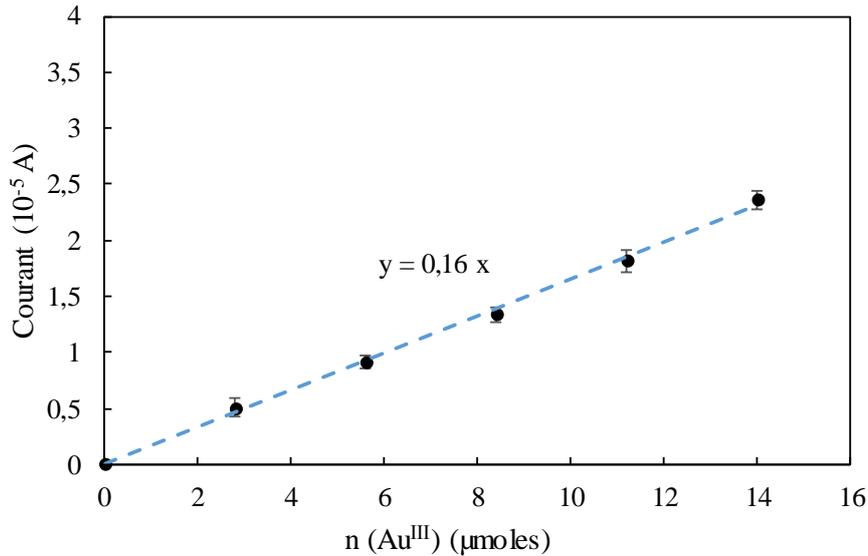


Figure II-27 : Courbe d'étalonnage du dosage des ions Au^{III} restants.

➤ **Résultats et discussion**

• **Dosage du chrome (VI) restant**

La figure II-28 montre les évolutions des quantités de Cr(VI) en fonction du temps d'interaction t_3 pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50$ et $70 \mu\text{moles}$. On constate que la quantité d'ions Cr^{VI} en solution continue de diminuer pendant la période correspondant au temps t_3 . Cette quantité atteint des valeurs basses au bout d'environ 80 min pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50 \mu\text{moles}$ (Figure II-28.a), et au-delà de 200 min pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$ (Figure II-28.b). On remarque également que l'évolution du nombre de moles d'ions chromate, dans les deux cas, suit assez bien la courbe de décroissance théorique du Cr^{VI} calculée avec les constantes cinétiques données précédemment (Figure II-23). Ceci conforte notre modèle d'interaction $\text{RVc}/\text{Cr}^{\text{VI}}$ et démontre que ce processus se déroule également même en présence d'un autre oxydant en solution, les ions Au^{III} , et avec des nanoparticules d'or métal sur la surface.

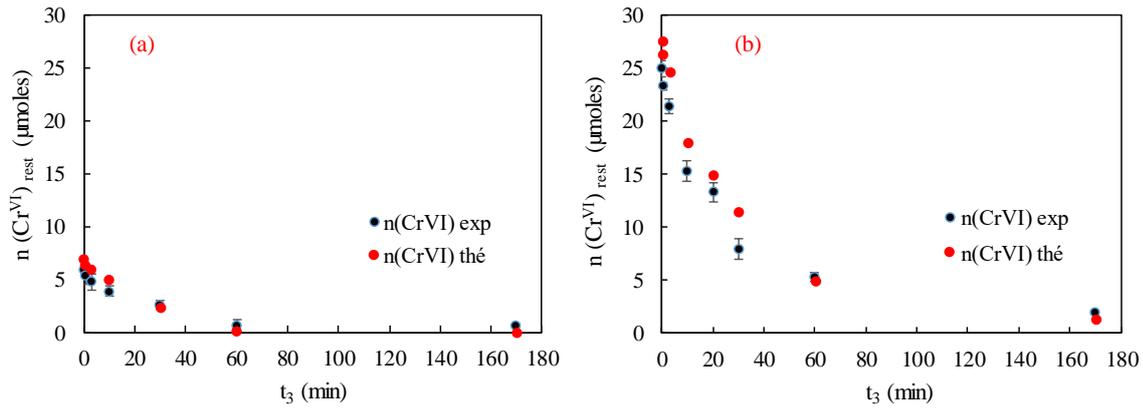


Figure II-28 : Evolution de la quantité d'ions chromate restants en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50 \mu\text{moles}$ et (b) $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$.

- **Dosage de Au^{III} restant**

Les résultats de détection de l'or sont représentés sur la figure II-29. On constate une chute rapide de la quantité restante d'Au^{III} dès les premiers instants ($t_3 \sim 30$ s) puis la diminution est de moins en moins importante. La quantité d'or restant à la fin de l'interaction est d'environ 8 et 25 μmoles d'Au^{III} pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50$ et 70 μmoles respectivement. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'étude précédente (paragraphe 2.3.3) dans laquelle nous avons montré que la réaction n'est plus quasi-instantanée en passivant 99% de la surface des particules de RVC avec le Cr(III), et qu'elle n'arrive à son terme qu'au-delà 170 min environ, signifiant que tout le Fe(II) présent dans la structure de la matrice inorganique est oxydé en Fe(III). On note aussi que la quantité de Au^{III} consommée pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$ est moins importante que pour $n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 50 \mu\text{moles}$. Cette différence est liée à l'excès de chrome (VI) présent en solution à $t_3 = 0$: 25 contre seulement 6 μmoles de Cr^{VI} restant, comme nous l'avons présenté sur la figure II-28, qui vont entrer en compétition avec les ions Au^{III} dans l'interaction avec le Fe(II).

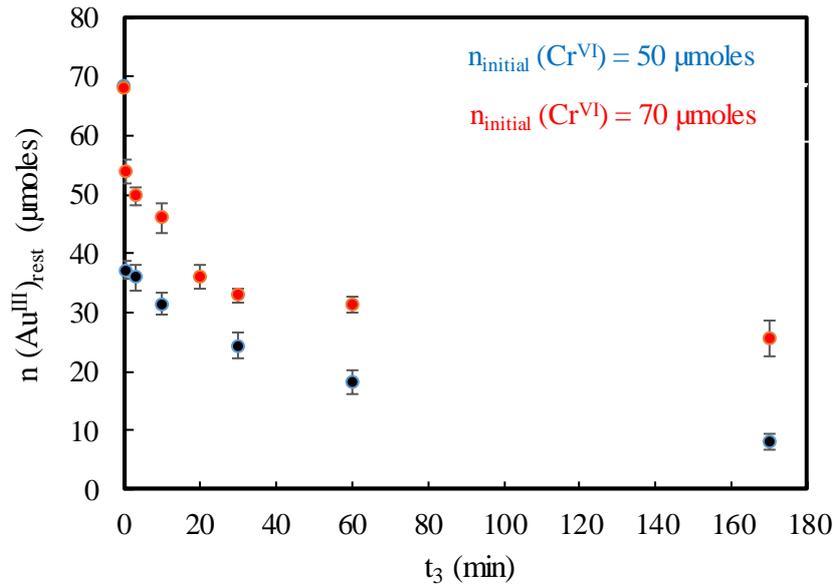


Figure II-29 : Evolution de la quantité d'ions Au^{III} restants en fonction du temps d'interaction t₃ pour n_{initial}(Cr^{VI}) = 50 µmoles et 70 µmoles .

Le tableau II-3 résume les quantités de Cr(III) formées dans les monocouches (n₁ + n₂), de Cr(VI) en solution, de Au formé et de Au^{III} en solution, à t₃ = 170 min.

Tableau II-3 : Récapitulatif des quantités expérimentales des espèces métalliques restant à t₃ = 170 min.

| n _{initial} Cr ^{VI} | n (Cr ^{III}) formé (µmoles) | n (Cr ^{VI}) en solution (µmoles) | n (Au) formé (µmoles) | n (Au ^{III}) en solution (µmoles) |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------|---|
| 50 µmoles | 49,4 | 0,60 | 60,6 | 8 |
| 70 µmoles | 68 | 2 | 43 | 25,5 |

• **Détermination des masses attendues des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III)**

Après une analyse quantitative des espèces métalliques, nous avons fait la détermination des masses attendues des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) formés et les avons comparées aux valeurs expérimentales obtenues par pesée (paragraphe 2.3.3). L'ensemble des masses attendues des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) pour un ratio R_{Au} = 1 et pour un temps d'interaction t₃ donné a été calculé selon l'équation suivante :

$$m_{att} = m_{RVc} + (n_{cons} Cr^{VI} \times M_{(Cr(OH)3)}) + (n_{cons} Au^{III} \times M_{Au}) \quad (Eq II-31)$$

Avec n_{cons} Cr^{VI} et n_{cons} Au^{III} correspondant respectivement aux quantités de Cr(VI) et Au(III) consommées après un temps d'interaction t₃ et déterminée à partir des figures III-28 et III-29.

A titre d'exemple, pour t₃ = 170 min et n_{initial}(Cr^{VI}) = 50 µmoles :

$$m_{att} = 0,0526 + (49,4 \cdot 10^{-6} \times 103) + (60,6 \cdot 10^{-6} \times 197)$$

$$m_{att} = 0,0697 \text{ g.}$$

Dans la figure II-30, les masses attendues (dosages) et expérimentales (pesée) présentent des allures très proches, ce qui démontre la pertinence des résultats de dosages des espèces métalliques (Au^{III} et Cr^{VI}).

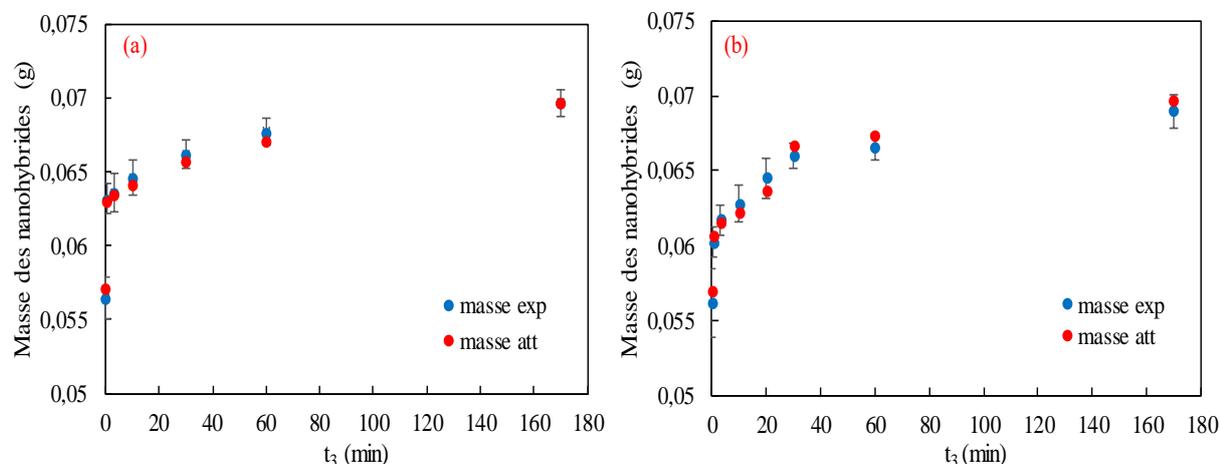


Figure II-30 : Evolution des masses attendues et expérimentales des nano-hybrides Au-exRvc/Cr(III) en fonction du temps d'interaction t₃ pour (a) n_{initial}(Cr^{VI}) = 50 µmoles et (b) n_{initial}(Cr^{VI}) = 70 µmoles.

2.3.5 Etude cinétique de l'interaction de la Rvc passivée à 99% par Cr(III) avec les ions Au^{III}

A partir des résultats de dosage, nous avons cherché à estimer la vitesse de consommation des ions Fe^{II} au cours de l'interaction de la Rvc passivée à 99% avec les ions Au^{III}. Le nombre de moles de Fe(II) oxydé au bout d'un temps t₃ donné peut être déterminé par l'équation suivante :

$$n_{\text{cons}}(\text{Fe}^{\text{II}}) = (n \text{Cr}^{\text{III}} + n \text{Au})_{\text{formé}} \times 3 \quad (\text{Eq II-32})$$

Avec (n Cr^{III} + n Au)_{formé}, les quantités de Cr^{III} et Au formées après un temps d'interaction t₃.

Les évolutions des quantités de Fe(II) oxydées sont représentées sur la Figure III-31. V_{0,5 min} et V_{100 min} représentent les vitesses moyennes d'oxydation du Fe^{II} déterminées entre les temps 0 et 0,5 min, et à partir de la pente de la tangente au temps 100 min.

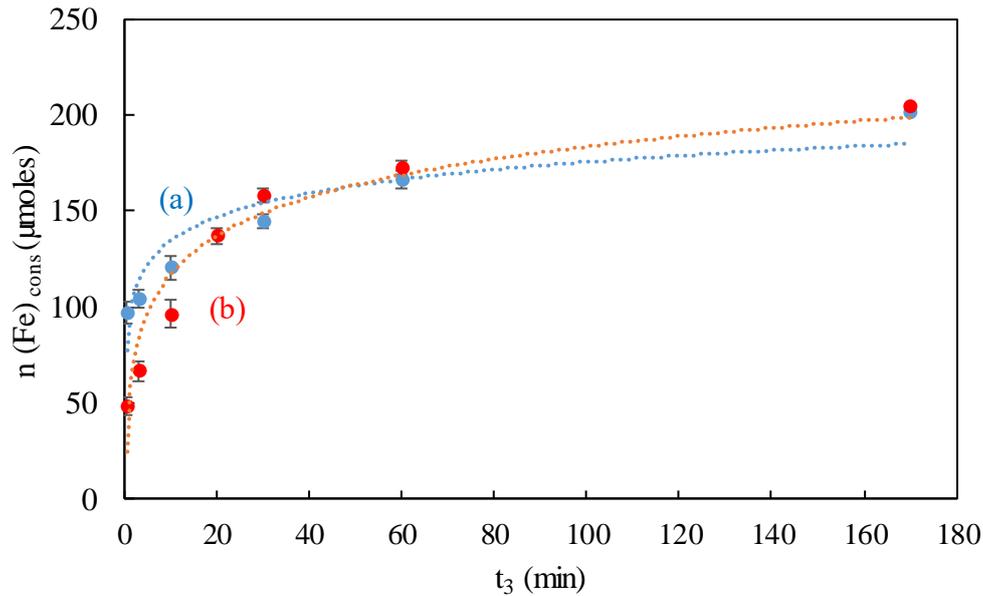


Figure II-31 : Evolution du nombre de moles de Fe(II) oxydé en fonction du temps d'interaction t_3 pour (a) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50 \mu\text{moles}$ et (b) $n_{initial}(Cr^{VI}) = 70 \mu\text{moles}$.

La vitesse d'oxydation de Fe^{II} est un peu plus élevée pour $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50 \mu\text{moles}$ au début, car il y a moins d'ions chromate, comme mentionné précédemment. Le tableau II-4 rassemble les vitesses d'oxydation de Fe^{II} par Au^{III} pour la RVC sans modification et avec une passivation 99% pour $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50 \mu\text{moles}$ et $70 \mu\text{moles}$.

Tableau II-4 : Vitesse d'oxydation de Fe^{II} par Au^{III} pour la RVC sans modification et avec une passivation à 99% pour $n_{initial}(Cr^{VI}) = 50$ et $70 \mu\text{moles}$.

| $n_{initial} Cr^{VI}$ (μmoles) | $V_{0,50 \text{ min}}$ ($\mu\text{moles min}^{-1}$) | $V_{100 \text{ min}}$ ($\mu\text{moles min}^{-1}$) |
|---|---|--|
| 0 | 666 | - |
| 50 | 195 | 0,2 |
| 70 | 96 | 0,25 |

Dans les tous premiers instants, on note que les vitesses sont un peu plus faibles que pour la RVC non modifiée, d'un facteur 3 à 6. Cette différence est expliquée principalement par la diminution de l'interface réactive, suite à la passivation. Les vitesses diminuent ensuite très fortement au cours du temps ; les valeurs de vitesse à 100 min sont 0,20 et 0,25 $\mu\text{moles min}^{-1}$, et ceci est relié à la diminution progressive de la concentration de Cr^{VI} et de la quantité de Fe^{II}, mais aussi peut-être à d'autres phénomènes de morphologie ou de transport. Parmi ceux-ci, on peut mentionner le transfert nécessaire des électrons sur de plus longues distances pour trouver une zone d'interface non passivée et la tendance des AuNPs à se développer sous forme de chapelets en présence de chromate (voir MEB), ce qui multiplie les résistances de contact.

2.3.6 Caractérisation des matrices de RVc passivées à 99% par Cr(III) après interaction avec Au^{III}

Nous avons mis en œuvre la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage pour caractériser les nanohybrides synthétisés.

➤ Caractérisation par FTIR

La figure II-32 présente les spectres FTIR de la rouille verte carbonatée décrite précédemment et son produit d'interaction avec le chrome (VI) et l'or (III) pour un temps d'interaction $t_3 = 170$ min. Les bandes du spectre correspondent bien au composé ferrique exRVc-Fe^{III} résultant de l'oxydation à l'état solide de la RVc [18,22,26].

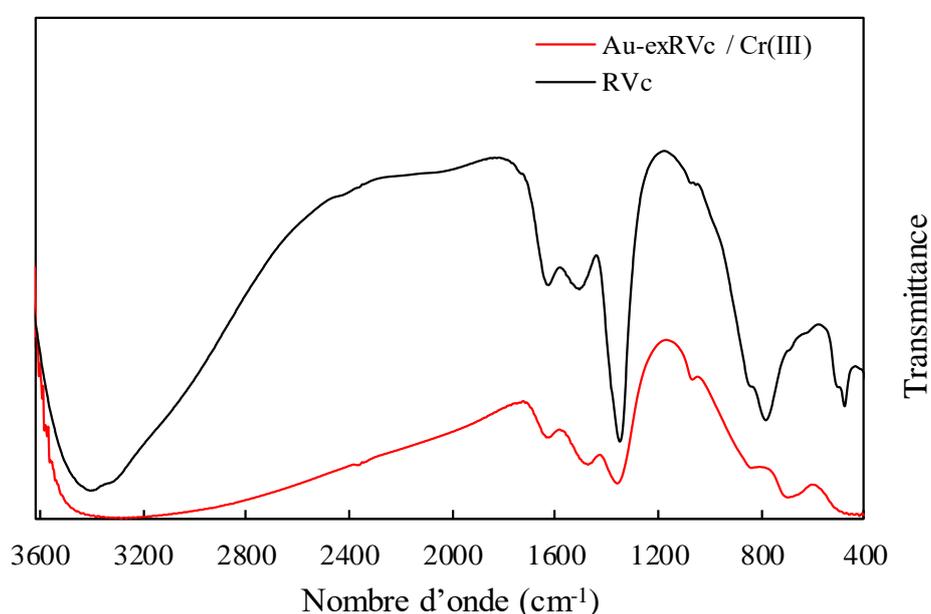


Figure II-32 : Spectres FTIR de la RVc et du nanohybride Au-exRVc/Cr(III) obtenu à $t_3 = 170$ min ($n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$).

➤ Caractérisation par MEB

Des analyses MEB ont été réalisées afin d'acquérir des informations sur la taille et la morphologie des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) et d'évaluer l'influence de la passivation à 99% sur la formation des AuNPs. Pour un temps d'interaction $t_3 = 30$ min (Figure II-33.a et b), les nanoparticules d'or sont réparties de façon hétérogène sur la surface et apparaissent sous forme de chapelets composés de petites particules de diamètre autour de 15-20 nm, ce qui est différent des îlots hémisphériques d'environ 80-100 nm obtenus lors de l'interaction de la RVc avec Au(III) en absence de chrome. Cette morphologie particulière a été observée auparavant avec des particules de RVc passivée partiellement avec Cr(III) (paragraphe 2.3.2). En augmentant le temps d'interaction jusqu'à $t_3 = 170$ min (Figure II-33.c et d), des chapelets de nano-cristallites d'or de diamètre autour de 20-25 nm et s'étendant sur plusieurs centaines de nanomètres sont également

observés. Cette croissance particulière de l'or métal est donc vraiment liée à la présence des ions chromate en solution et à la précipitation sur les AuNPs de Cr(III).

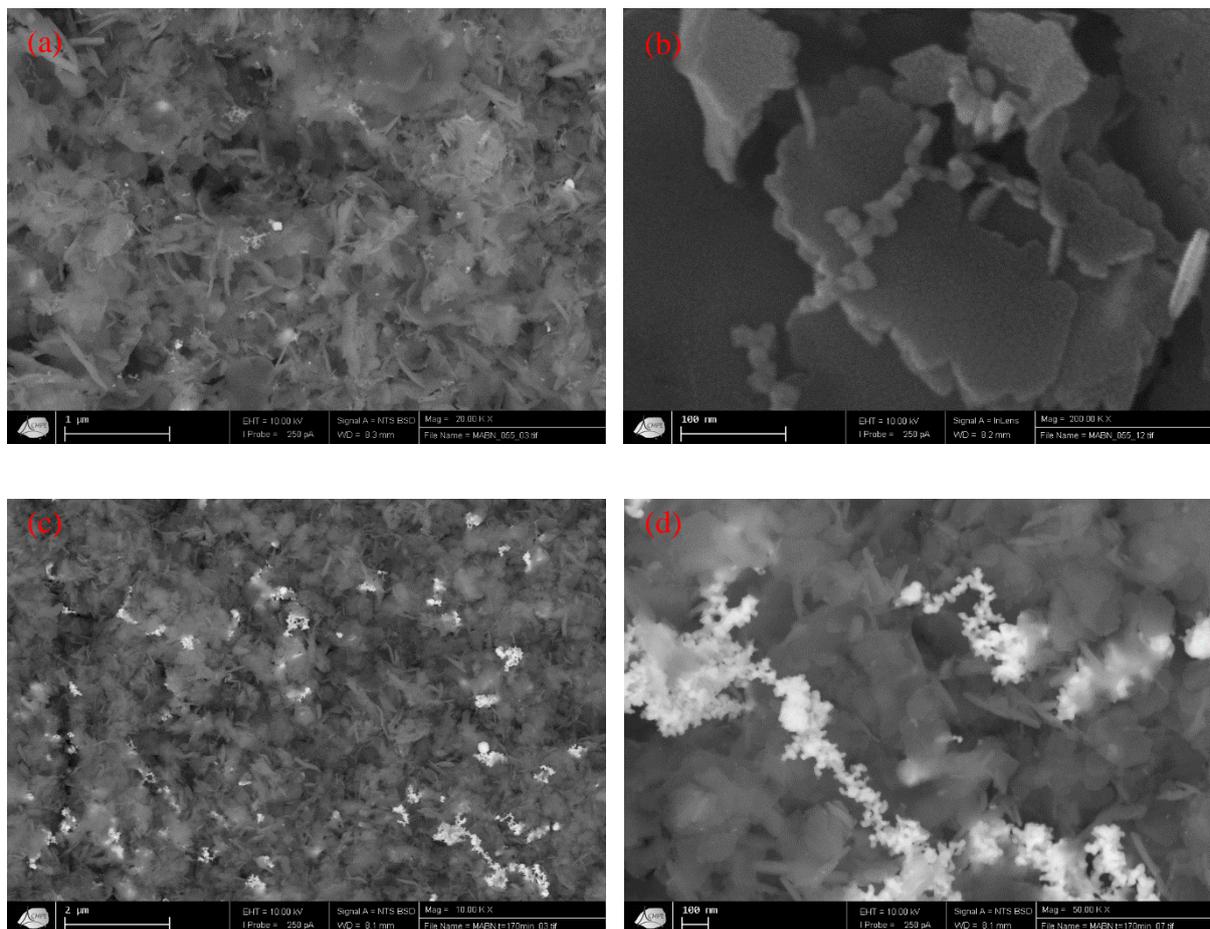


Figure II-33 : Clichés MEB des nanohybrides Au-exRVc/Cr(III) ($n_{\text{initial}}(\text{Cr}^{\text{VI}}) = 70 \mu\text{moles}$ et $R_{\text{Au}} = 1$) obtenus après un temps d'interaction t_3 de (a) et (b) 30 min et (c) et (d) 170 min.

2.4 Conclusion

Les hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques sont des matrices particulièrement réactives vis-à-vis des espèces oxydantes solubles. Dans les différents cas étudiés dans ce chapitre, l'interaction met en jeu une oxydation à l'état solide du Fe(II) en Fe(III), l'échange d'électrons à l'interface solide/solution et la précipitation en surface du produit réduit, monocouches de Cr^{III} ou nanoparticules métalliques.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés aux ions chromate. Les matrices que nous avons synthétisées, chukanovite, rouilles vertes carbonatée et sulfatée, ont montré leur efficacité et leur aptitude à réduire les ions chromate et à les immobiliser sous la forme chrome (III). Des études cinétiques de l'interaction redox de ces composés avec le chrome (VI) ont été réalisées. Le modèle général d'interaction de Legrand et al, proposé pour la RVc, a été validé également pour

la Chu et la RVs dans le présent travail. Ce modèle considère une diminution de la cinétique d'interaction par formation progressive de monocouches passivantes de Cr^{III}. La comparaison des constantes cinétiques k_i permet de classer les composés selon leur réactivité, $RV_s \approx RV_c > Chu$.

Ce modèle permet également de déterminer le paramètre caractéristique n_0 , nombre de sites de surface disponibles pour la précipitation de Cr^{III}, qui peut être relié à la surface spécifique. Les valeurs de n_0 sont maximales pour la chukanovite et la RVs synthétisés à 25°C et avec un temps court de synthèse. Lorsque la température et le temps de synthèse sont augmentés, n_0 diminue, ce qui entraîne une diminution de la réactivité.

Les énergies d'activation du transfert d'électrons à travers une monocouche et 2 monocouches de Cr^{III} ont été déterminées à partir des constantes cinétiques k_i et leurs valeurs, du simple au double, $E_{a2} = 45,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_{a3} = 97,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, confirment que l'étape cinétiquement déterminante pour le transfert d'électrons du Fe^{II} vers l'ion chromate, est le passage à travers les monocouches de Cr^{III}.

L'application du modèle nous a permis de déterminer les conditions pour aboutir à une passivation de 99% de la surface de la matrice inorganique.

La deuxième partie a concerné la réactivité de la matrice contenant le Fe(II) vis-à-vis d'ions métalliques donnant des nanoparticules supportées après interaction redox. Nous avons mesuré ou essayé de mesurer les vitesses de réaction du Fe^{II} avec Au^{III} pour la RVc non modifiée, pour la RVc partiellement oxydée par l'air et pour la RVc passivée avec du Cr(III). Les cinétiques restent très rapides dans la majeure partie des cas, ce qui sous-entend des transferts d'électrons très rapides dans la matrice inorganique et à l'interface solide/solution. Mais, avec une passivation à 99%, nous avons pu obtenir un très fort ralentissement de l'interaction, et nous avons constaté une modification de la morphologie des dépôts d'or, plutôt sous forme de chapelets, qui a été reliée à la présence en solution de Cr(VI).

Chapitre III : Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal- matrice inorganique

Introduction

Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ est un agent chimique vital largement employé dans divers domaines tels que l'industrie alimentaire, l'industrie textile, la recherche pharmaceutique, l'analyse environnementale, les agents antiseptiques et désinfectants [98,99]. Il joue aussi un rôle important dans plusieurs événements biologiques et mécanismes intracellulaires et représente un sous-produit des réactions biochimiques des enzymes telles que la glucose oxydase ou la lysine oxydase. En tant qu'agent oxydant puissant, le peroxyde d'hydrogène peut être également impliqué dans les réactions de synthèse organique [100,101]. Dans tous ces contextes, une détermination rapide et sélective de H₂O₂ est d'une grande importance. De nos jours, il existe des méthodes physico-chimiques pour la quantification de cette substance, telles que la spectrophotométrie [102], la fluorométrie [103] et la chromatographie liquide à haute performance [104]. Ce sont des techniques fiables et précises, cependant elles nécessitent un appareillage complexe, onéreux, volumineux et parfois difficile à mettre en œuvre. Les techniques électrochimiques utilisant des électrodes chimiquement modifiées en tant que capteurs se posent alors comme une alternative prometteuse aux méthodes conventionnelles pour l'analyse de H₂O₂, en raison de leur fonctionnement simple, pratique, économique et rapide, et leur sensibilité et sélectivité remarquables [105–107].

3.1 Capteurs électrochimiques

3.1.1 Généralités

Au cours de ces dernières décennies, un intérêt grandissant a été porté à l'élaboration de nouveaux capteurs électrochimiques présentant des caractéristiques de haute sensibilité, forte spécificité, temps de réponse court et faible coût. En conséquence, ils sont amenés à occuper une position majeure dans de nombreux domaines comme la santé, les diagnostics médicaux et les analyses industrielles et environnementales [108,109].

3.1.2 Définition et principe de fonctionnement

Les capteurs électrochimiques sont des dispositifs d'analyse qui fournissent des informations sur la composition d'un système, et permettent de détecter quantitativement la présence d'une espèce chimique ou biologique en convertissant un signal chimique ou biochimique en un signal physique mesurable, souvent une tension ou un courant [110]. Le principe de fonctionnement repose sur le couplage direct d'une couche sélective de reconnaissance (enzyme, polymères, espèce chimique électroactive, etc.) à un transducteur (électrode, quartz, etc.). La couche de reconnaissance interagit avec l'analyte cible et l'énergie chimique de l'interaction sélective est convertie en un

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

signal électrique lié à la concentration de ce dernier [111,112]. Le choix de la couche sensible utilisée est fonction de plusieurs critères tels que sa spécificité, sa stabilité et la nature de l'analyte à analyser. La figure III-1 présente le principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique permettant d'obtenir des informations sur l'espèce à quantifier dans l'échantillon.

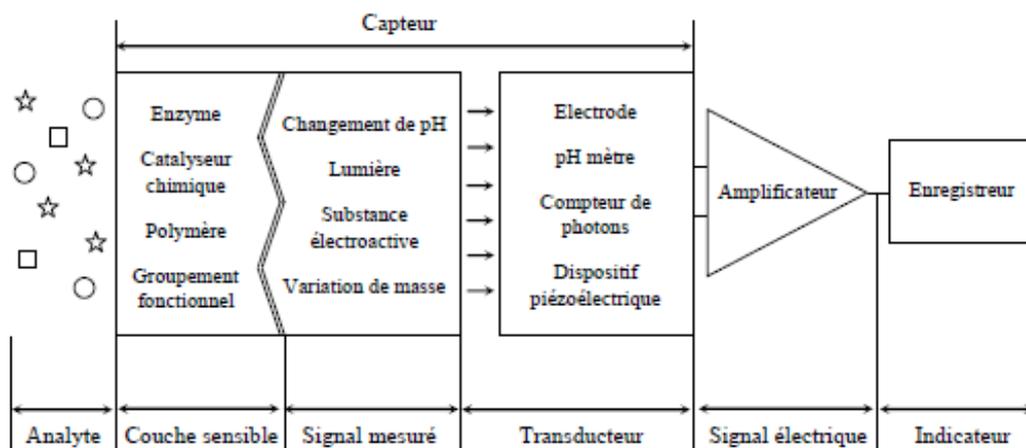


Figure III-1 : Représentation schématique du fonctionnement d'un capteur électrochimique [113].

3.1.3 Capteurs ampérométriques

Les capteurs électrochimiques peuvent être divisés principalement en trois types selon leurs modes de transduction : ampérométrique, potentiométrique et conductimétrique. Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement aux capteurs ampérométriques qui font l'objet de ce travail. Les capteurs ampérométriques sont basés sur la mesure du courant produit par une réaction d'oxydation ou de réduction d'une espèce électroactive dans une cellule soumise à un potentiel imposé. Les mesures sont effectuées en appliquant un potentiel constant entre l'électrode de travail (capteur) et une électrode de référence dans un montage électrochimique à 3 électrodes (Figure III-2) : l'électrode de travail est l'électrode sur laquelle se déroule la réaction électrochimique, l'électrode de référence (par exemple ECS ou Ag/AgCl) fournit un potentiel stable et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel de l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (par exemple le platine, l'inox ou le graphite) boucle le circuit électrique, et donc le passage d'électrons dans la cellule électrochimique. Dans cette méthode, le courant résultant est une mesure directe du taux de transfert électronique et est lié à la concentration de l'analyte oxydé ou réduit à la surface de l'électrode.

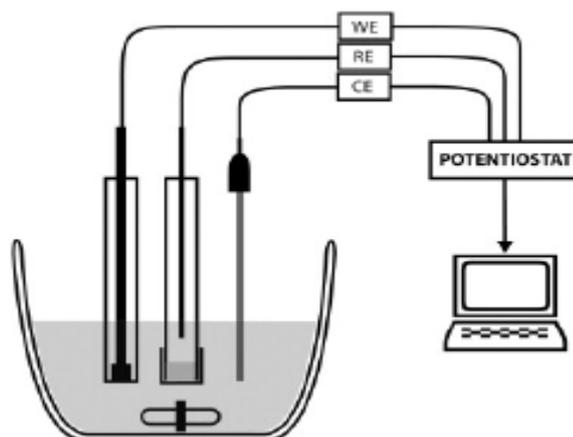


Figure III-2 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée lors des mesures ampérométriques. Les trois électrodes sont connectées au potentiostat pour visualiser la réponse obtenue [114].

Le choix du potentiel appliqué dépend d'un certain nombre de facteurs, à savoir le matériau de l'électrode, l'espèce électroactive et les conditions environnementales (température, pH, force ionique, etc.).

3.2 Electrodes chimiquement modifiées

3.2.1 Introduction

Grace aux récents progrès en nanosciences et nanotechnologies, de nombreux travaux scientifiques ont porté sur la modification des électrodes conventionnelles (par exemple électrode de carbone ou électrodes de métaux nobles) par l'addition de nanomatériaux électroactifs à leurs surfaces dans le but d'améliorer les performances analytiques des dispositifs de détection et d'accroître l'activité électrocatalytique vis-à-vis des espèces ciblées [115,116]. Les matériaux utilisés fréquemment dans la construction des capteurs sont les nanoparticules métalliques (AuNPs, AgNPs, PtNPs, etc.) [106,117–120], les nanomatériaux d'oxydes métalliques (oxyde de cobalt, oxyde de cuivre, etc.) [121,122], les nanotubes de carbone [123,124] et les polymères conducteurs (polyaniline, polypyrrole, etc.) [125,126]. Le choix de ces matériaux dépend d'un certain nombre de paramètres tels que le domaine d'électroactivité, la conductivité électrique, le comportement électrochimique en présence de l'analyte, la stabilité, etc.

3.2.2 Intérêts de la modification d'électrodes en électroanalyse

L'attractivité de ces nanostructures réside non seulement dans leur aptitude à construire des capteurs efficaces, stables et sélectifs, mais aussi dans leur taille nanométrique, leur grande surface spécifique, leur haute réactivité, leur porosité, leur biocompatibilité et leur capacité à améliorer le

transport de masse et les transferts électroniques à la surface des électrodes. La modification chimique des électrodes permet également d'augmenter la stabilité de la surface de l'électrode et de modifier les propriétés physico-chimiques afin d'élargir le domaine d'applicabilité [127].

3.2.3 Electrodes modifiées pour la détection de H₂O₂

Comme précédemment mentionnée, le peroxyde d'hydrogène est une molécule très fréquente et sa détection est d'une grande importance. Dans les milieux biologiques, H₂O₂ est impliqué dans plusieurs réactions biochimiques catalysées par des enzymes comme l'oxydation du glucose par la glucose oxydase [128,129]. Ainsi, l'élaboration de biocapteurs électrochimiques intégrant des enzymes (cytochrome c, peroxydase de Raifort (HRP), etc.) comme éléments de reconnaissance moléculaire a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [128,130,131]. Bien que ces capteurs enzymatiques montrent une bonne sélectivité et des sensibilités remarquables, ils présentent beaucoup d'inconvénients qui entravent leurs applications. Premièrement, le protocole expérimental d'immobilisation et de stabilisation de l'enzyme est très compliqué. Deuxièmement, l'activité du biocatalyseur est affectée par la température du milieu, le pH, les produits chimiques toxiques, etc, ce qui résulte en une mauvaise stabilité et une médiocre reproductibilité. Troisièmement, le coût de fabrication de ces biocapteurs est assez élevé à cause du prix des enzymes. Récemment, de nombreux efforts ont été consacrés à la détection électrochimique non-enzymatique de H₂O₂ par réduction ou oxydation directe de cette substance sur des électrodes ayant des propriétés catalytiques intéressantes, afin d'éviter les inconvénients des biocapteurs d'une part, et d'améliorer la stabilité et la sensibilité des électrodes modifiées d'autre part [132–134].

➤ Electrodes modifiées à base de métaux nobles

En raison de leur taille nanométrique et de leurs propriétés physiques et chimiques uniques, les nanoparticules métalliques, et plus particulièrement les nanoparticules de métaux nobles (Pt, Ag, Au), ont attiré une attention considérable dans divers types de capteurs et biocapteurs et ont été sélectionnées pour élaborer des capteurs non-enzymatiques de H₂O₂ [118,135].

▪ L'argent

Les nanoparticules d'argent présentent une excellente conductivité électrique, une grande surface active et une bonne activité électrocatalytique ; cela constitue des avantages potentiels et des caractéristiques intéressantes en vue de les incorporer dans des capteurs de H₂O₂ [136,137].

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Paulraj et al. ont développé un capteur ampérométrique, à partir d'un nanocomposite PANI-Ag déposé sur une électrode de carbone vitreux (GCE) [138]. Ce nanocomposite a été préparé, sous forme de suspension, en dispersant des nanosphères d'argent sur des nanofibres de polyaniline (PANI). Le PANI est un polymère conducteur préparé par polymérisation du monomère aniline en présence d'AgNO₃ jouant à la fois le rôle du précurseur métallique et d'ion dopant, et qui est à l'origine du changement des propriétés du polymère (bonnes propriétés électriques et mécaniques, grande stabilité). L'électrode modifiée par les nanocomposites PANI-Ag présente, dans la solution tampon phosphate PBS (0,1 M, pH = 7), un pic de réduction de H₂O₂ à environ -0,6 V, par rapport à un fil Ag trempant directement dans la solution (Figure III-3). Des pics d'oxydation et de réduction de Ag sont également observés dans la zone de potentiels -0,2 V à +0,3 V. Des tests chronoampérométriques ont montré une efficacité pour l'électrocatalyse de H₂O₂ à un potentiel de fonctionnement de -0,46 V. Les auteurs expliquent que l'intégration des nanoparticules d'Ag dans la matrice polymère favorise une surface électrochimique élevée de contact électrode/électrolyte et un transfert d'électrons entre les centres redox à la surface de l'électrode.

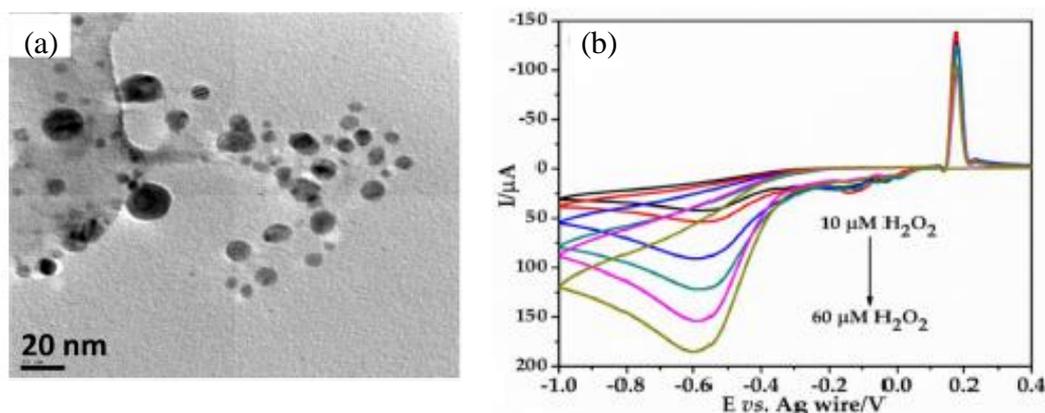


Figure III-3 : (a) Image MEB des nanocomposites PANI-Ag et (b) courbes voltampérométriques enregistrées sur l'électrode Ag-PANI/GCE en présence de différentes concentrations de H₂O₂ dans une solution de 0,1 M PBS à pH = 7 [138].

Zhang et al. ont synthétisé des nanoparticules d'argent supportées sur une matrice inorganique de type oxyhydroxyde ferrique (goethite α -FeOOH) par interaction du sel d'argent avec le NaBH₄, en présence de particules de FeOOH préparées préalablement via une méthode hydrothermale [139]. Ils les ont utilisés pour la réduction électrochimique de H₂O₂ après immobilisation sur une électrode de graphite de type crayon (PGE = pencil graphite electrode). L'électroréduction du peroxyde d'hydrogène commence à -0,2 V à toutes les concentrations testées (Figure III-4), et le courant cathodique augmente avec la concentration de H₂O₂ ce qui démontre que l'électrode Ag-FeOOH/PGE présente une bonne activité électrocatalytique pour la réduction de H₂O₂.

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Le capteur proposé a un domaine de linéarité étendu de 0,03 à 15 mM, une limite de détection de 22,8 μM et un temps de réponse rapide ~ 3 s, mais sa sensibilité est faible ; elle est de l'ordre de 8 mA M⁻¹ cm⁻².

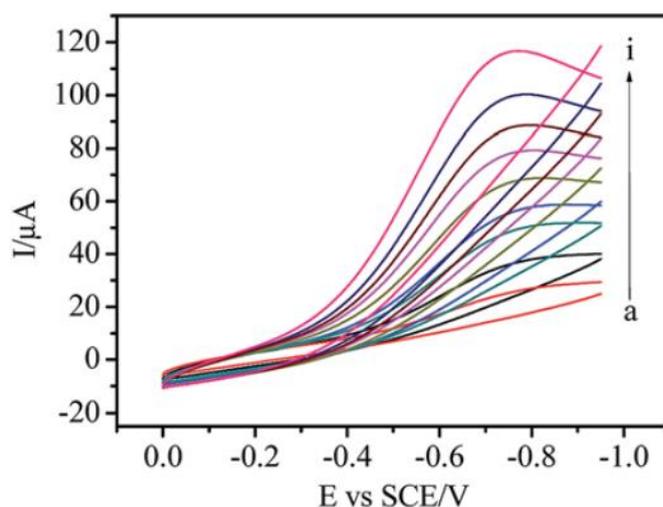


Figure III-4 : Réponse voltampérométrique de l'électrode Ag-FeOOH/PGE à différentes concentrations de H₂O₂ dans une solution de 0,1M PBS à pH = 6,5 [139].

Le mécanisme suggéré par les auteurs est le suivant :



Dans un autre exemple, Polecienniczak et al. ont rapporté les résultats d'un nouveau capteur ampérométrique à base de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNT) décorés par des nanoparticules d'argent via une synthèse assistée par les lignosulfonates (LS) [140]. Les lignosulfonates sont des polymères polyphénoliques conducteurs qui contiennent, dans leurs unités structurales, des groupements donneurs (groupements méthoxyles, carbonyles et phénoliques), qui interagissent avec le sel d'argent pour former des nanoparticules d'Ag de taille moyenne d'environ 11 nm. En solution PBS (0,05 M, pH = 7,4), ces nanohybrides montrent les pics de réduction et d'oxydation des AgNPs (0,2 V et 0,4 V), ainsi que ceux des lignosulfonates adsorbés (faibles processus à 0,1 V et 0,2 V) (Figure III-5). En présence de H₂O₂, le voltammogramme cyclique relatif à l'électrode LS-MWCNT/GCE ne montre pas de réponse significative de réduction de H₂O₂ (Figure III-5.A). Le courant de réduction commence à augmenter à partir de -0,2 V. Sous les mêmes conditions, le voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode Ag-LS-MWCNT/GCE est caractérisé par une augmentation notable du courant cathodique (Figure III-5.B). Au balayage retour, on peut noter une persistance de courant cathodique jusqu'à un potentiel assez élevé de +0,3 V (retraversée de l'axe des abscisses, courant

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

nul). Ces résultats ont été reliés à l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode qui résulte de la déposition des nanoparticules d'argent sur la matrice polymérique et aux propriétés électrocatalytiques des AgNPs. Le capteur modifié avec ces entités présente de bonnes performances pour la détermination de H₂O₂, avec une plage linéaire de détection de 6 à 486 μM, une limite de détection de 1,17 μM et une sensibilité de 252 mA M⁻¹ cm⁻².

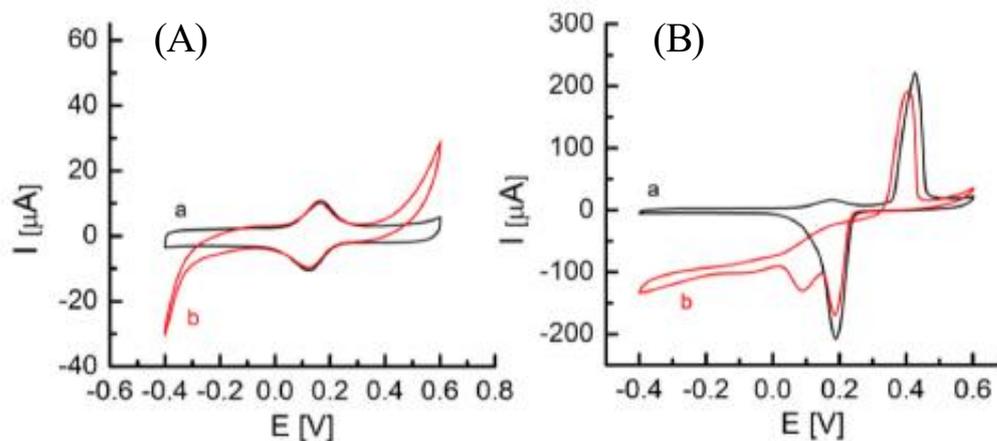


Figure III-5 : Courbes voltampérométriques des électrodes (A) LS-MWCNT/GCE et (B) Ag-LS-MWCNT/GCE (a) en absence et (b) en présence de 5 mM de H₂O₂ [140].

▪ L'or

Les nanoparticules d'or ont également été largement utilisées au cours de ces dernières années, en tant que matériaux dans les capteurs électrochimiques, en raison de leur activité électrocatalytique et de leur excellente biocompatibilité [141].

Berbec et al. ont réalisé un capteur ampérométrique de H₂O₂ à base de nanoparticules d'or synthétisées en présence de polyoxométallates (POM), jouant à la fois le rôle de réducteur et de stabilisant [142]. Les nanohybrides Au/POM ont été par la suite électrodéposés sur la surface d'une électrode de carbone vitreux par voltampérométrie cyclique et recouverts par une couche d'oxyde de graphène réduit par voie électrochimique (ERGO). L'électrode ainsi modifiée a montré une meilleure sensibilité et stabilité que celles contenant seulement les AuNPs ou seulement l'oxyde de graphène réduit (Figure III-6). L'amplification des performances catalytiques a été attribuée aux effets de synergie entre ces deux matériaux par l'augmentation de la surface spécifique, à l'amélioration des propriétés électriques de l'électrode et à l'élévation du nombre de sites catalytiques d'adsorption des molécules de H₂O₂.

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

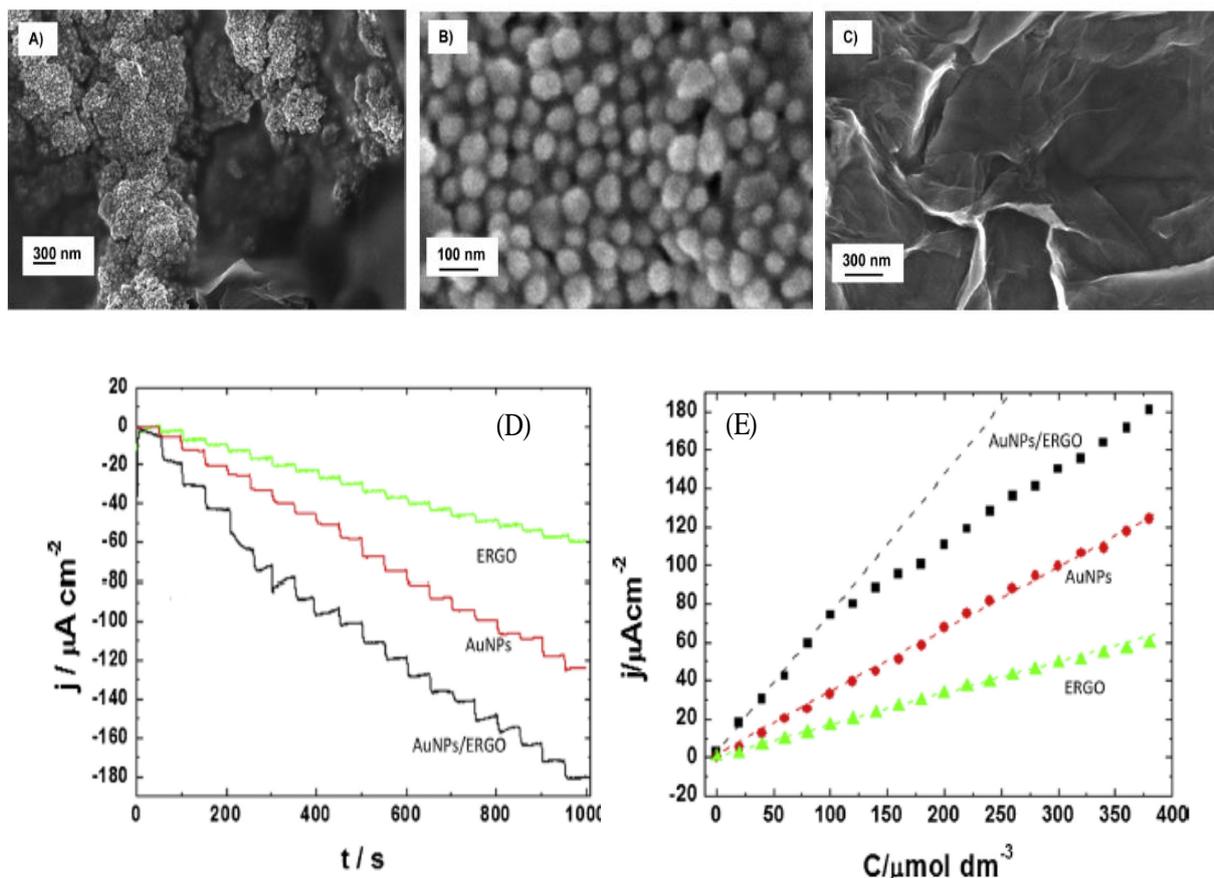


Figure III-6 : Images MEB de (A) Au-POM-ERGO, (B) Au-POM et (C) ERGO, (D) réponses ampérométriques des électrodes ERGO/GCE, Au-POM/GCE et Au-POM-ERGO/GCE obtenues après additions successives de H₂O₂ dans un tampon PBS à pH = 6 (potentiel appliqué = -0,4 V vs ECS) et (E) droites d'étalonnage correspondantes [142].

Zhu et al. ont étudié la réactivité des nanoparticules d'or décorées par des quantum dots de graphène (GQD) et déposées sur une électrode d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), vis-à-vis de la réduction de H₂O₂ [143]. La polydopamine (PDA), un polymère conducteur aux propriétés adhésives remarquables, a été employé afin d'adsorber les GQD sur les AuNPs, d'éviter leur aggrégation, d'assurer une bonne conductivité entre ces deux composants et de fournir plus de sites actifs pour la fixation de H₂O₂. Ce procédé conduit au final à un capteur présentant plusieurs avantages tels qu'une réponse rapide (~2 s), une large plage de détection (0,1 à 40 μM et 40 à 20000 μM), une faible limite de détection (0,0058 μM), une sensibilité égale à 48,6 et 8,05 mA M⁻¹ cm⁻² et des stabilité et reproductibilité acceptables (Figure III-7).

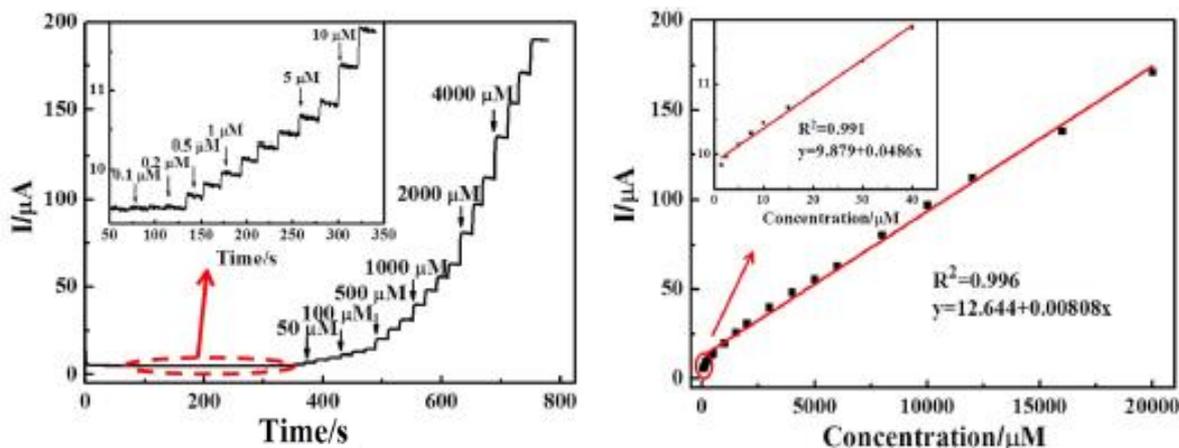


Figure III-7 : Courbe de réponse ampérométrique de l'électrode Au-PDA-GQD/ITO suite à l'addition successive de différentes concentrations de H₂O₂ dans 0,1 M PBS à pH = 7 et courbe d'étalonnage correspondante (potentiel appliqué = -0,1 V vs ECS) [143].

▪ **Le platine**

Récemment, les électrodes à base de nanoparticules de platine ont été utilisées pour la détection non-enzymatique du peroxyde d'hydrogène en raison de leur efficacité électrocatalytique et leur sélectivité pour le H₂O₂ [144]. Li et al. ont préparé un nanohybride PPy-Pt par dispersion de nanosphères creuses de platine sur des nanofils de polypyrrole (PPy), un polymère conducteur obtenu par polymérisation du pyrrole, et l'ont utilisé comme matériau de détection après immobilisation sur une GCE. Ce capteur présente un temps de réponse rapide (~3 s) et une certaine performance pour la quantification de H₂O₂, avec un large domaine de linéarité jusqu'à 9,9 mM et une limite de détection de 1,2 μM (Figure III-8). Cette électrode a montré aussi une réponse hautement sélective pour la détection de H₂O₂ par rapport à différents interférents tels que l'acide acétique, l'acide ascorbique, le glucose, l'éthanol et la L-cystéine.

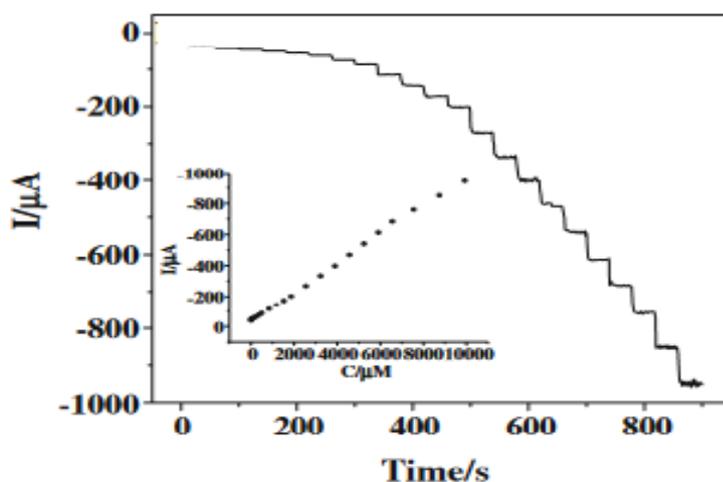


Figure III-8 : Réponse ampérométrique de l'électrode Pt-PPy/GCE obtenue après des additions successives de H₂O₂ dans 0,1 M PBS à pH = 7 (potentiel appliqué = -0,3 V vs ECS) [144].

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Cette étude bibliographique nous a permis d'introduire les capteurs électrochimiques en rappelant d'abord leur principe de fonctionnement et les avantages du développement d'un tel dispositif. Nous avons ciblé ensuite quelques travaux publiés dans la littérature concernant l'utilisation des nanomatériaux pour la modification chimique des électrodes et leurs applications dans les capteurs électrochimiques de H₂O₂. Ces études ont montré que les nanoparticules métalliques de métaux nobles (or, argent, platine) catalysent la réaction de réduction de H₂O₂ et que leur incorporation dans des matrices organiques ou inorganiques conduit à l'amélioration de la sensibilité, la stabilité et les propriétés électrocatalytiques des électrodes modifiées. Toutefois, certaines méthodes d'élaboration de nanomatériaux souffrent de quelques limitations : utilisation de composés chimiques nocifs pour l'environnement et la santé, difficulté de récupération des nanoparticules, coût de fabrication élevé et complexité de synthèse. Pour remédier à ces problèmes, il a été envisagé d'utiliser des composés solides verts jouant à la fois le rôle de réducteur pour le précurseur métallique et de support pour les NPs formées.

3.3 Elaboration de capteurs électrochimiques métal-matrice inorganique pour la détection de H₂O₂

3.3.1 Contexte

Les nanohybrides métal-matrice inorganique ferrique nous avons synthétisés sont obtenus à partir d'une voie de synthèse propre, rapide et très simple. De plus, ils contiennent des nanoparticules métalliques (AgNPs et AuNPs) et peuvent ainsi constituer des matériaux d'électrodes potentiellement intéressants et efficaces pour diverses applications technologiques. Dans ce contexte, nous envisageons le développement d'un nouveau capteur électrochimique nanohybride-encre de carbone/acier inoxydable, doté de propriétés électroanalytiques intéressantes pour la détection de H₂O₂ à savoir, une grande activité catalytique, une réactivité électrochimique en solution, une excellente capacité de transfert de charges et une stabilité chimique et électrochimique dans un large domaine de potentiel. L'originalité de notre capteur réside dans : (i) l'utilisation de matrices réactives d'oxyhydroxydes de fer (exRVc, exRVs et exChu), (ii) la mise en évidence de la synergie entre les propriétés redox du couple Fe^{III}/Fe^{II} et les propriétés électrocatalytiques intéressantes des nanoparticules d'argent et (iii) le large domaine de potentiel où la détection du peroxyde d'hydrogène peut être opérée (Figure III-9). Cette partie sera présentée sous forme d'article publié dans le journal of Electroanalytical Chemistry (<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116015>).

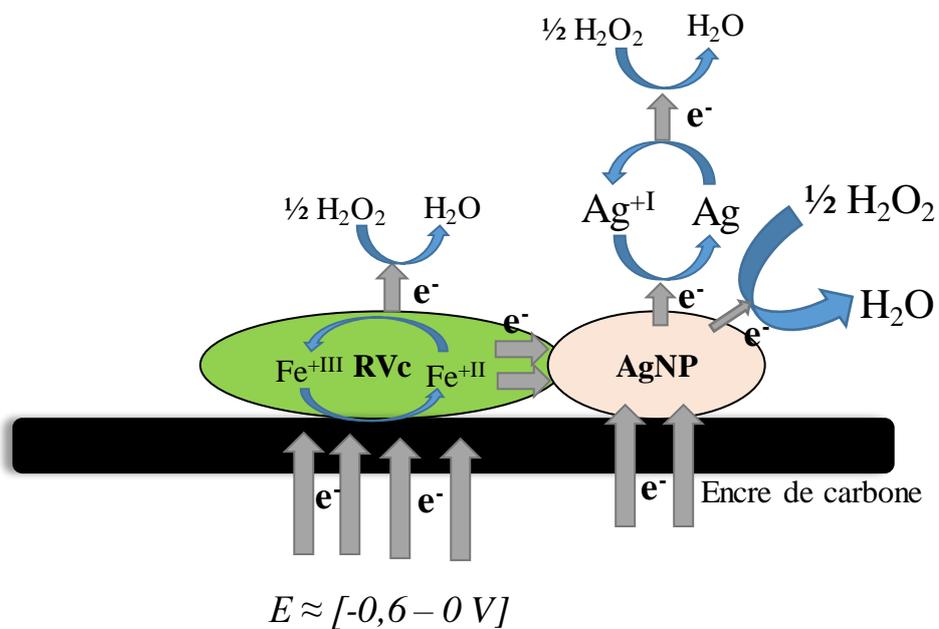
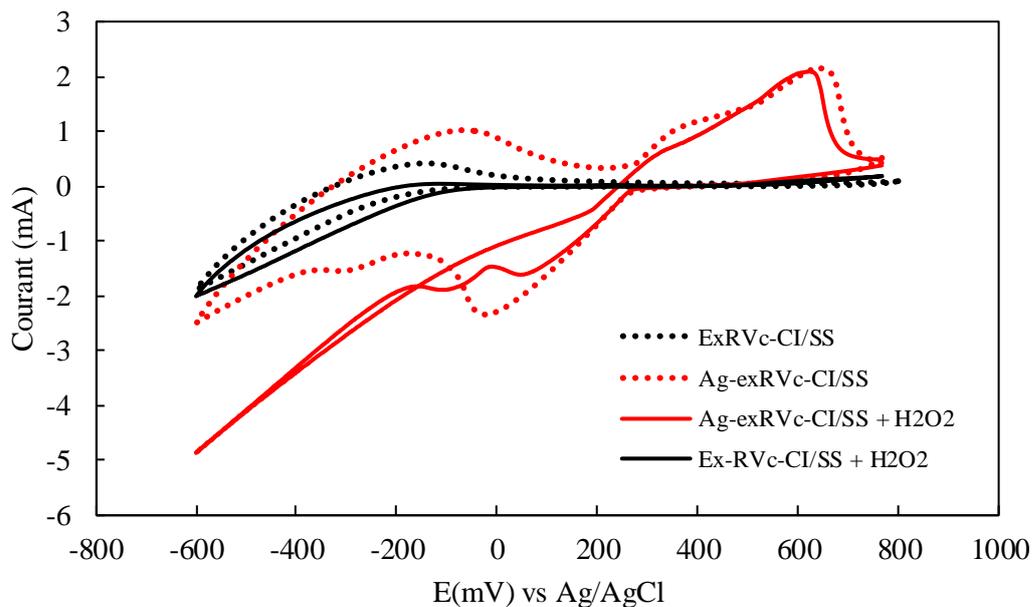


Figure III-9 : Courbes voltampérométriques des capteurs exRVc-encre de carbone/innox et Ag-exRVc-encre de carbone/innox sans et avec H₂O₂ en milieu PBs (0,1 M, pH =7). Représentation schématique de la réduction électrocatalytique de H₂O₂.

3.3.2 Article scientifique

Ag nanoparticles-oxidized green rust nanohybrids for novel and efficient non-enzymatic H₂O₂ electrochemical sensor

Mohamed Achraf Ben Njima, Ludovic Legrand*

Université Paris-Saclay, Univ Evry, CNRS, LAMBE, F-91025 Evry-Courcoronnes, France

*Corresponding author: Ludovic.legrand@univ-evry.fr

Abstract

In this study, we report a novel electrochemical hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles supported on oxidized carbonate green rust particles. This nanohybrid was prepared by two successive steps in ‘one pot’, synthesis of carbonate green rust suspension followed by its redox reaction with a soluble metal Ag^{+I} precursor. Sensors with various total masses and Ag amounts were fabricated by a simple painting of carbon ink/nanohybrids mixture with a brush on stainless steel disk. Their performances were evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. CVs recorded in PBS solution evidenced the electrochemical activity of Ag nanoparticles and exGRc inorganic matrix. In the presence of H₂O₂, the very efficient Ag-catalysis allowed to obtain a significant reduction response at a starting potential from +0.25V vs Ag/AgCl. At lower potential, a large increase of the catalytic current suggests that the reduction of H₂O₂ is favoured by the good synergism between Fe^{III}/Fe^{II} redox couple and silver nanoparticles. From chronoamperometry studies at -0.2V, it was found that these sensors exhibit good electrocatalytic performances towards H₂O₂ detection, with very high sensitivity (115 mA.mol⁻¹. L⁻¹.cm⁻²), 0.1-8 mM linear range, low limit of detection (5 μM), low response time (< 30 s) and very low sensitivity to interfering species.

Keywords : Ag nanoparticles, green rust, nanohybrid, H₂O₂ reduction, electrochemical sensor

1. Introduction

Hydrogen peroxide (H₂O₂) is a vital chemical agent widely used in biomedical application, food industry, environmental and industrial manufacture [101,145]. Also, it is a significant byproduct of biochemical reactions of enzymes, which potentially causes some serious disorder diseases as cardiovascular, cancer, and Alzheimer [146]. Thus, developing a stable, efficient, and sensitive H₂O₂ sensor is required for human health and industrial processes [125]. Several sensing technologies for H₂O₂ have been proposed including classical titrimetry [147], spectrophotometry [148,149], chemiluminescence [150], and electrochemical methods [134,151,152]. Among these methods, electrochemical detection has been widely discussed and applied because of simple necessities, easy operation, low cost, rapidness, and high sensitivity [153]. Recently, many enzymes were employed to fabricate electrochemical biosensors detecting H₂O₂ [124,154]. Unfortunately, their low stability, high-cost, and complicated immobilization limit the applications of enzyme-based biosensors [137,155]. As a result, the development of enzyme-free sensors has great significance [156,157]. One of the most promising alternatives is to develop simple, stable and miniaturized devices with equivalent characteristics in terms of reliability, selectivity, speed and cost. Thus, different types of sensors have been created and are increasingly in demand, such as electrochemical sensors, which are particularly attractive because of their remarkable sensitivity, simplicity of implementation and different specificities [158–161].

Metal nanoparticles have been utilized as electro-catalyst to construct new electrochemical sensing platforms toward H₂O₂ reduction, since these materials exhibit high surface area and enhanced electrochemical properties compared to the corresponding bulk ones [132,162]. Among these materials, silver nanoparticles (AgNPs) are highly preferred for the determination of H₂O₂ owing to their good activity and stability, high conductivity, and low cost [25,26]. Furthermore, AgNPs act as nanoelectrocatalyst and show excellent activity to H₂O₂, which could be applied as electrochemical sensors [118,125,165,166]. Generally, AgNPs were synthesized from the reduction of silver ions by a soluble reducing agent such as borohydride, hydrazine and citrate in presence of stabilizing species to restrict the size of NPs or prevent self-aggregation [125,167–169]. However, the use of organic solvents, reducing agents, and additional reagents such as templates or surfactants may introduce heterogeneous impurities and exhibit environmental toxicity or biological hazards. With the growing emphasis on environmentally friendly and sustainable resources and processes, the “green synthesis” of AgNPs attracted considerable attention [133,170,171]. Solids containing Fe^{II} ions are green, safe, and environmentally friendly. As the oxidation of Fe^{II} occurs in a very cathodic potential domain, the transfer of electrons to numerous oxidants is therefore possible. Green rust (GR) are mixed ferrous/ferric (Fe^{II}-Fe^{III})

hydroxysalts characterized by a crystalline structure consisting in the alternation of positively charged Fe(OH)₆ octahedra sheets with interlayers of anions and water molecules [18,22]. Carbonate green rust Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂(CO₃, 2H₂O) and sulphate green rust Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂(SO₄, 8H₂O) are the main representatives of this family of compounds [19]. Ayadi et al [27] have developed a simple, new, and fast one-pot synthesis of supported metal nanoparticles, for which a green rust reactive particle is used as a micro-reactor acting as both the reducing agent and the solid support for the resulting nanoparticles. Green rusts GR are oxidized to “exGRc” through a solid-state transformation (oxidation of Fe^{II} to Fe^{III} associated to a loss of protons). The concomitant formation of AgNPs was evidenced by X-ray diffraction and TEM microscopy.

In this work, we used this one-pot synthesis method and obtained stable metal-inorganic nanohybrids constituted of Ag nanoparticles supported on oxidized carbonate green rust particles (Ag-exGRc). The constructed nanomaterials displayed advantages including low cost, simple synthesis, high specific surface area and good conductivity [140]. In order to test the catalytic properties of the synthesized Ag-exGRc nanohybrids towards H₂O₂ reduction, we used nanohybrids/carbon ink (CI)-modified stainless steel (SS) electrodes. Cyclic voltammetry experiments were performed to study the redox systems involved in the presence of Ag-exGRc nanohybrids and H₂O₂. Chronoamperometry was used to determine the parameters of our H₂O₂ sensors such as sensitivity, linear range, detection limit and time response. The results were compared to those obtained with gold-carbonate green rust (Au-exGRc), silver-sulphate green rust (Ag-exGRs) or silver-chukanovite (Ag-exChu) nanohybrids, and to a set of data from the literature. The present study introduces the novelty of combining redox properties of nanohybrid with the catalytic surface activity of metal nanoparticles for the sensing of H₂O₂.

2. Experimental

2.1. Chemicals and materials

Sodium bicarbonate NaHCO₃, iron sulfate FeSO₄·10H₂O, silver nitrate AgNO₃, potassium tetrachloroaurate KAuCl₄, sodium dihydrogen phosphate NaH₂PO₄, and sodium hydroxide NaOH (10 M solution) were obtained from Sigma-Aldrich. Hydrogen peroxide (H₂O₂) and D-(β)-glucose, were purchased from VWR. The solutions were prepared with 18 MΩ.cm nanopure water.

2.2. Synthesis of nanohybrids

Silver-oxidized carbonate green rust (Ag-exGRc) nanohybrids were synthesized in ‘one pot’ from two successive steps [26] : the first one is the synthesis of carbonate green rust (GRc). Briefly, 50 mL of 0.4 M NaHCO₃ solution (pH = 9.5) is introduced into a cylindrical glass cell (about 50 mm diameter), stirred (300 rpm), and thermostated at 25°C during the chemical procedure. The solution is purged with argon for at least 15 minutes and then, 0.5 ml of 1 M FeSO₄ solution is introduced into the solution. Argon bubbling is stopped, and the cell is opened to air. The synthesis is monitored by recording the evolution of potential with time, using a platinum working electrode (Radiometer Tacussel) and a home-made Ag/AgCl, 3 M KCl reference electrode. After about 18 min (potential jump), a green rust suspension containing 333 μmoles of Fe^{II} is obtained.

The second step is the reaction of GRc with metallic ions. It is conducted by adding, under anaerobic conditions (cell closed and Ar bubbling), an appropriate volume of 0.1 M AgNO₃ (Ag^I), expressed as a stoichiometric ratio R_{Ag}; $R_{Ag} = \frac{n(Ag^I)}{n(Fe^{II})}$. The color of the solution quickly turns from green to black, confirming the formation of AgNPs. The suspension is left under stirring for about 10 min before filtration and drying at RT. For the preparation of Au-exGRc nanhybrid, 0.05 M KAuCl₄ solution was used and $R_{Au} = \frac{3 \cdot n(Au^{III})}{n(Fe^{II})}$

The procedure used for the synthesis of silver-oxidized sulphate green rust (Ag-exGRs) is similar to that of Ag-exGRc : 50 mL of 0.4 M Na₂SO₄ solution are thermostated at 25 °C and stirred at 300 rpm under argon for 15 min. Then, 0.5 mL of 1 M FeSO₄ solution is introduced and 0,7 mL of 1 M NaOH is added dropwise to fix the initial pH at 9. Next, argon bubbling is stopped and the cell is opened to air in the same time. After about 30 min, i.e. the time corresponding to the formation of the sulphate green rust suspension, the appropriate quantity of Ag^I is added. The suspension is left under stirring for about 10 min and then filtrated and dried at RT.

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Suspensions of chukanovite were obtained by ageing a mixture of Fe^{II} (0,5 mL, 1M) and NaHCO₃ (50 mL, 0.4 M) solutions at 25 °C and at initial pH = 9.5 for 2 hours under anaerobic conditions (cell closed under argon). Silver-oxidized chukanovite (Ag-exChu) nanohybrids were generated after the addition of an appropriate quantity of 0,1 M AgNO₃ solution into the suspension and about 10 min of stirring, followed by filtration and drying at RT.

2.3. Preparation of modified stainless steel (SS) electrodes

Prior to modification, the stainless steel (SS) disk (2 cm²) was polished with sand paper grade 500, then rinsed with distilled water and ultrasonicated in acetone solution (15 min) to remove any trace impurities. In the next step, we prepared a blend of nanohybrids or carbonate green rust (30 wt %) and carbon ink (CI, 70 wt %) along with few drops of acetone to homogenize the mixture and adjust its viscosity. The resulting slurry was painted with a brush on the SS electrode followed by drying at 50 °C for 30 min.

2.4. Instrumentation and Electrochemical characterizations

The morphologies and the composition of the resulting metal-inorganic nanohybrids were examined using a scanning electron microscope (LEO 1530, Carl ZEISS) and FT-IR spectrometer (BRUKER IFS 28).

Electrochemical measurements were performed on an ORIGAFLEX in Ar-saturated 0,1 M PBS (pH = 7), using a three-electrode cell with the Ag-exGRc-CI/SS working electrode, a SS grid counter electrode, and an Ag/AgCl reference electrode. The temperature of the electrochemical double-wall cell was maintained at 37°C by using a Polystat (5 hp Bioblock Scientific). For both cyclic voltammetry and chronoamperometry, a Metrohm 801 stirrer rotator was used to control mass transport while performing electrochemical measurements.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the synthesized nanohybrids

Fig. 1a reports the FTIR spectrum of GRc, Fe₄^{II}Fe₂^{III}(OH)₁₂(CO₃, 2H₂O). In the region corresponding to O-H stretching vibrations, two main bands are observed at 3400 and 3325 cm⁻¹. The carbonate vibrations region shows four bands at 1506, 1350, 850, and 785 cm⁻¹. The band at 1635 cm⁻¹ is assigned to H₂O bending vibration. Below 600 cm⁻¹, bands are attributed to Fe-OH bending modes [22]. The FTIR spectrum of the oxidation product is presented in Fig. 1b. This spectrum exhibits bands at 3390, 1630, 1503, 1355, 845, 785, 650, and 470 cm⁻¹ that are consistent with those reported for the ferric product exGRc(Fe^{III}), with the general formula Fe^{III}₆O₁₄H₁₂CO₃ [18,27]. Then, in our conditions, the oxidation of GRc by Ag^I ions involves a solid-state oxidation of lattice Fe^{II} to Fe^{III}, the deprotonation of OH⁻ ions and interlayer water molecules to satisfy the electrical neutrality of the whole structure, and the formation of Ag nanoparticles [18,22].

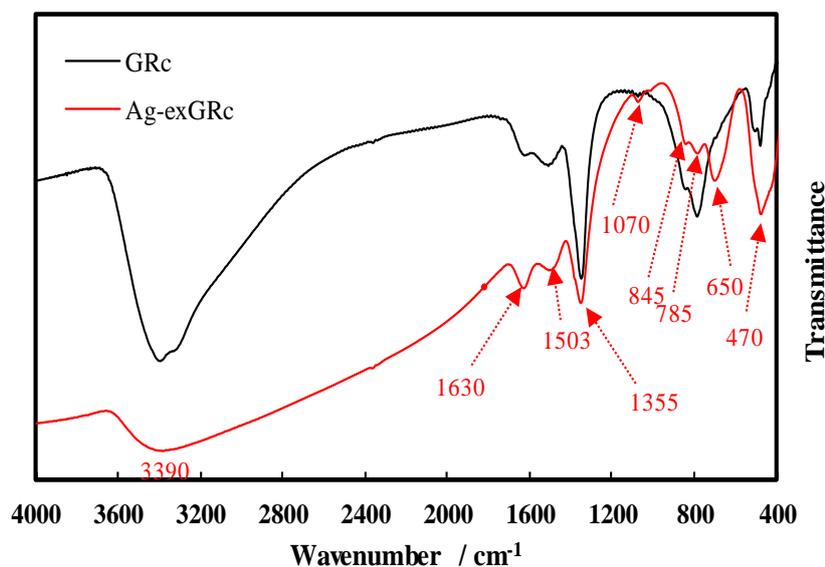


Fig. 1. FTIR spectra of GRc and Ag-exGRc (R_{Ag} = 1).

The surface morphology of the resulting Ag-exGRc samples obtained from different Ag^I / Fe^{II} ratios (R_{Ag}) was characterized using SEM analyses. The micrographs in Fig. 2 show damaged hexagonal platelets of several hundred nanometers in diameter and a few tens nanometers in thickness: this shape is specific to carbonate green rust and confirms its solid-state oxidation. Silver nanoparticles are not well discernible from the inorganic particles when we use in-lens mode (Fig. 2a). The backscattered mode allowed us to better highlight the metallic nanoparticles by electron density contrast effect (Fig. 2b). AgNPs appear as spherical aggregates (bright areas) deposited onto the flat faces of inorganic particles (dark areas). The average diameter size increases with R_{Ag}, 30 ± 5 nm for R_{Ag} = 0.25 and 55 ± 6 nm for R_{Ag} = 1, suggesting that increasing the initial Ag^I concentration favors the growth of particles at the expense of nucleation. Particles

size distributions were determined by analyzing 5 to 10 images of each sample using ImageJ software.

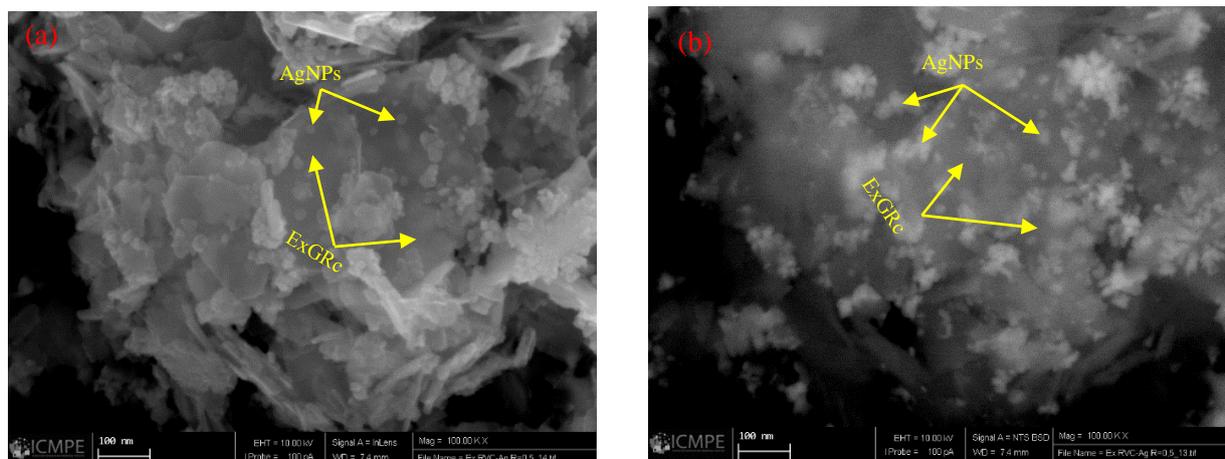


Fig. 2. SEM images of Ag-exGRC nanohybrid obtained at molar ratio R_{Ag} of 0.25 (a) In-lens mode and (b) Backscattered electrons mode.

3.2. Characterization of the modified electrodes

In order to study the electrochemical behaviour of Ag nanoparticles, cyclic voltammograms were recorded in 1M KI solution for SS electrodes modified with different masses of Ag-exGRC nanohybrid and carbon ink (CI). As we can see in the inset of Fig. 3, the characteristic oxidation peak ($Ag \rightarrow AgI_s$) at -0.24 V and the corresponding reduction peak at -0.44 V are well-defined, suggesting that Ag nanoparticles and stainless steel current collector are in good electrical contact with each other. The mean peak potential $(E_{pa}+E_{pc})/2$ is ~ -0.35 V/Ag/AgCl, a value in agreement with the potential of $AgI_{(s)}/Ag$ couple according to the reaction:



The electrochemically accessible quantities of silver can be calculated from the integration of anodic peak or cathodic peak currents and can be compared with the theoretical quantities introduced for the manufacture of the electrode. Theoretical masses of silver are determined according to Eq 2:

$$m(Ag) = m(\text{electrode}) \times 0.3 \times \%Ag (\text{nanohybrid}) \quad (\text{Eq 2})$$

$\%Ag$ (nanohybrid) is the mass percentage of silver in the nanohybrid which is theoretically determined from Eq 3:

$$\%Ag (\text{nanohybrid}) = \frac{m(Ag)}{m(Ag)+m(GRC)} = \frac{1}{1 + \frac{m(GRC)}{R_{Ag} \cdot n(FeII) \cdot M(Ag)}} \quad (\text{Eq 3})$$

With $m_{GRC} = 0.0526$ g

The theoretical %Ag values are: 7.9, 14.7, 25.7 and 40.9 for R_{Ag} 0.125, 0.25, 0.5 and 1, respectively.

Electrochemical detections were performed on electrodes with different masses (2 - 13 mg) and ratios (R_{Ag} = 1, and R_{Ag} = 0.25); results are given in Fig.3. The percentage of detected silver decreases when the mass of Ag is increased, especially when it exceeds 0.7 mg. If we consider the four black and red dots on the left of Fig. 3, we can see that very similar detected silver % values close to 100 are obtained. This may suggest that the whole quantity of Ag in the electrode layer is electrochemically converted to silver iodide AgI_(s) for Ag masses in the 0 – 0.6 mg range, whatever the total mass electrode (between 2.2 and 12.0 mg). Beyond, the diminution of detected Ag is due to the blocking coverage of Ag nanoparticles and to the clogging of the electrode porosity by accumulation of AgI_(s) oxidation product (volume expansion during Ag-to-AgI_(s) transformation), rather than to the progressive insulating of Ag nanoparticles as electrode mass increases.

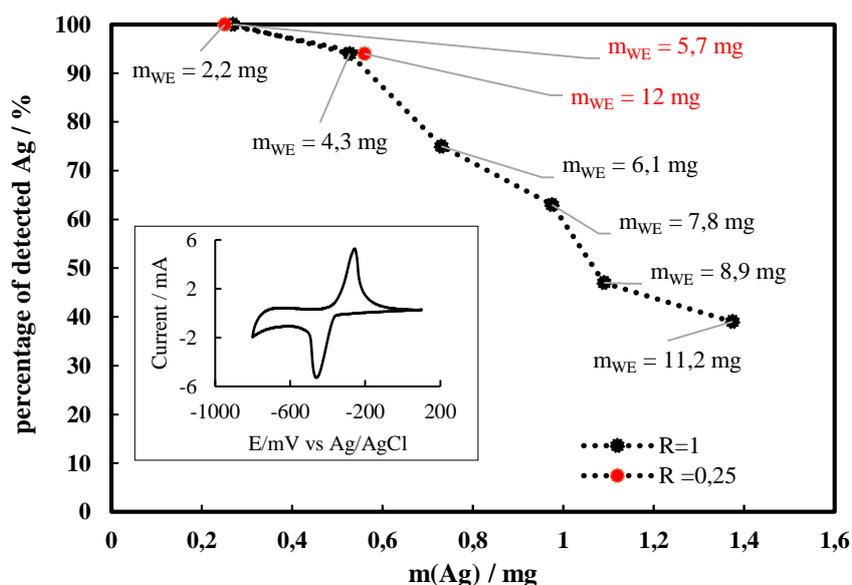


Fig. 3. Variation of the percentage of electrochemically detected silver as a function of its mass in the working electrode (WE), 1M KI electrolyte. Insert: typical cyclic voltammogram displaying AgI_(s)/Ag anodic and cathodic peaks.

The electrochemical characterization of exGRc-CI/SS and Ag-exGRc-CI/SS electrodes was also investigated in Ar-saturated 0.1M PBS under stirring conditions (600 rpm) (Fig. 4). exGRc-CI/SS electrode exhibits an oxidation-reduction process with midpoint potential of ~ -0.35 V, corresponding to Fe^{III}/Fe^{II} redox couple transformation. The CV curve of Ag-exGRc-CI/SS presents, in addition to the inorganic matrix response, two anodic processes (A1 and A2) between 0.30 and 0.65 V, which may correspond to the transport-limited oxidation of Ag to Ag₃PO_{4(s)} due to slight passivation and the further occurrence of another Ag^I/Ag redox system. This passivation

slightly hinders the transfer of electrons and delays therefore the complete oxidation of Ag nanoparticles. During the reverse scan, a main cathodic peak (C1) is observed. The A1/C1 redox system has a potential about 0.25 V and can be described by the following equation:



The very weak peak C2 occurs at a more cathodic potential and may be attributed to the reduction of some AgCl traces. Thus, CVs recorded in PBS solution confirmed the electrochemical activity of exGRc inorganic matrix and Ag nanoparticles at the modified-electrode surface.

Unlike AgNPs, no characteristic oxidation and reduction of Au nanoparticles were observed in the explored potential range. Only slight Fe^{III}/Fe^{II} redox transformations are visible.

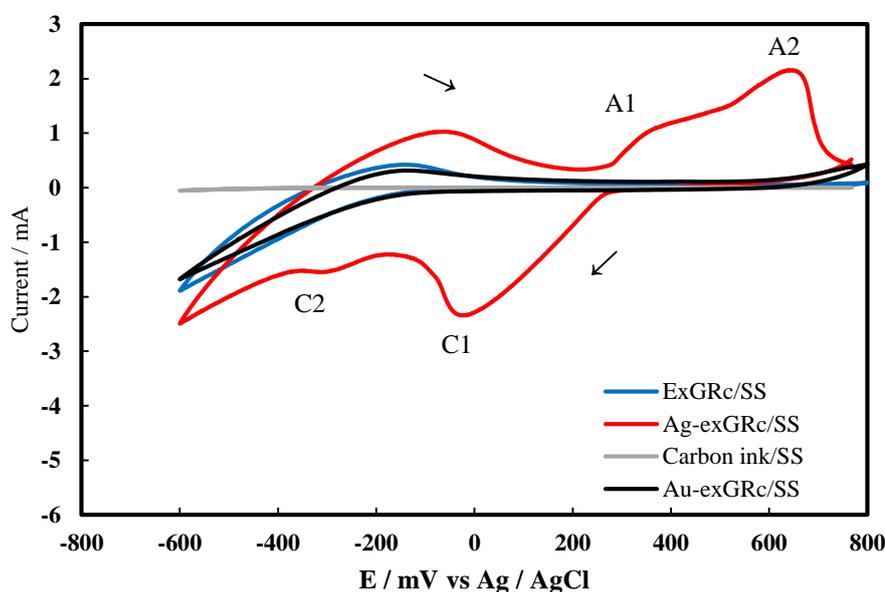


Fig. 4. Cyclic voltammograms of CI/SS, exGRc-CI/SS, Ag-exGRc-CI/SS, and Au-exGRc-CI/SS electrodes in Ar-saturated 0.1 M phosphate buffer solution (pH = 7) at a scan rate of 5 mV/s. Stirring 600 rpm.

3.3. Electrocatalytic reduction and detection of H₂O₂

3.3.1. Voltammetric measurements

Noble metal nanoparticles, especially silver, are well-known catalysts for the electroreduction of H₂O₂ [140]. It would therefore be of interest to explore the electrocatalytic behaviour of Ag-exGRc toward H₂O₂. The cyclic voltammograms obtained at CI/SS, exGRc-CI/SS and Ag-exGRc-CI/SS electrodes in the presence of 5 mM H₂O₂ are displayed in Fig. 5.

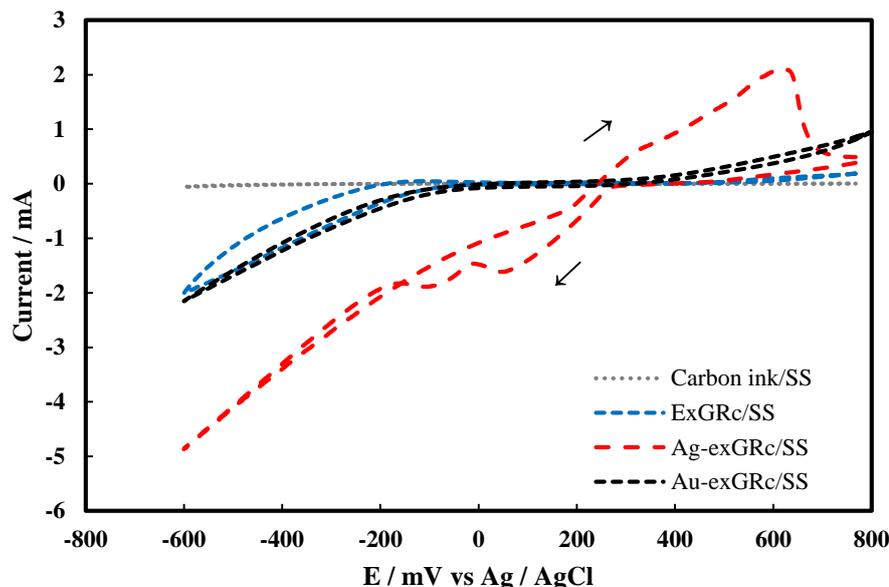


Fig. 5. Cyclic voltammograms of CI/SS, exGRC-CI/SS, Ag-exGRC-CI/SS, and Au-exGRC-CI/SS electrodes in Ar-saturated 0.1 M phosphate buffer solution (pH = 7) with 5 mM H₂O₂ at a scan rate of 5 mV/s. Stirring 600 rpm.

The electrode with only carbon ink does not show any significant electrochemical response. For exGRC/SS electrode, both a small cathodic current increase and a decrease of the oxidation process in the reverse cathodic scan are observed in the presence of H₂O₂, suggesting that Fe^{III}/Fe^{II} redox system can catalyse the reduction of hydrogen peroxide at negative potentials. In this potential range, the electrons coming from the external circuit are transferred to Fe^{III} in the inorganic matrix, provoking the electrochemical reduction to Fe^{II}:



The following reaction of Fe^{II} and H₂O₂ is displayed below:



The strong stirring implies that H₂O₂ is efficiently transported in the electrolyte and is continuously reacting with Fe^{II}. In these conditions, there is less or no Fe^{II} left for the electrochemical oxidation, explaining the diminution or vanishing of the anodic process during the reverse scan of CV curve.

The overall reduction reaction of H₂O₂ is assumed to be the sum of the two surface steps [142] :



For Ag-exGRC/SS electrode, the parts of CV curves with or without H₂O₂ are very similar beyond 0.25 V (Ag oxidation). In the beginning of the forward cathodic scan, we can see the reduction

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

processes of Ag. In the presence of H₂O₂, an intense reduction process remains during the reverse scan, corresponding to the catalytic reduction of H₂O₂.

Two parts with higher cathodic current increase can be distinguished in this global catalytic process: the first part starting at 0.25 V and the second part at lower potential, and a transition zone around 0 V between both catalytic steps. The first process occurs in the same range as Ag^I/Ag redox couple transformation (in this potential range, the formation of Fe^{II} should not take place). The second process is observed at low potential, a range where both Fe^{III}/Fe^{II} and Ag^I/Ag redox transformations may be considered. When the potential is below 0 V, a strong amplification of the reduction current may indicate a good synergism between the redox properties of Fe^{III}/Fe^{II} and the electrocatalytic activity of AgNPs, as they improve H₂O₂ adsorption and electron transfer between the SS electrode, the inorganic particles and the electrolyte. Fig. 6 gives a schematic representation of the two electrocatalytic processes and their potential domains.

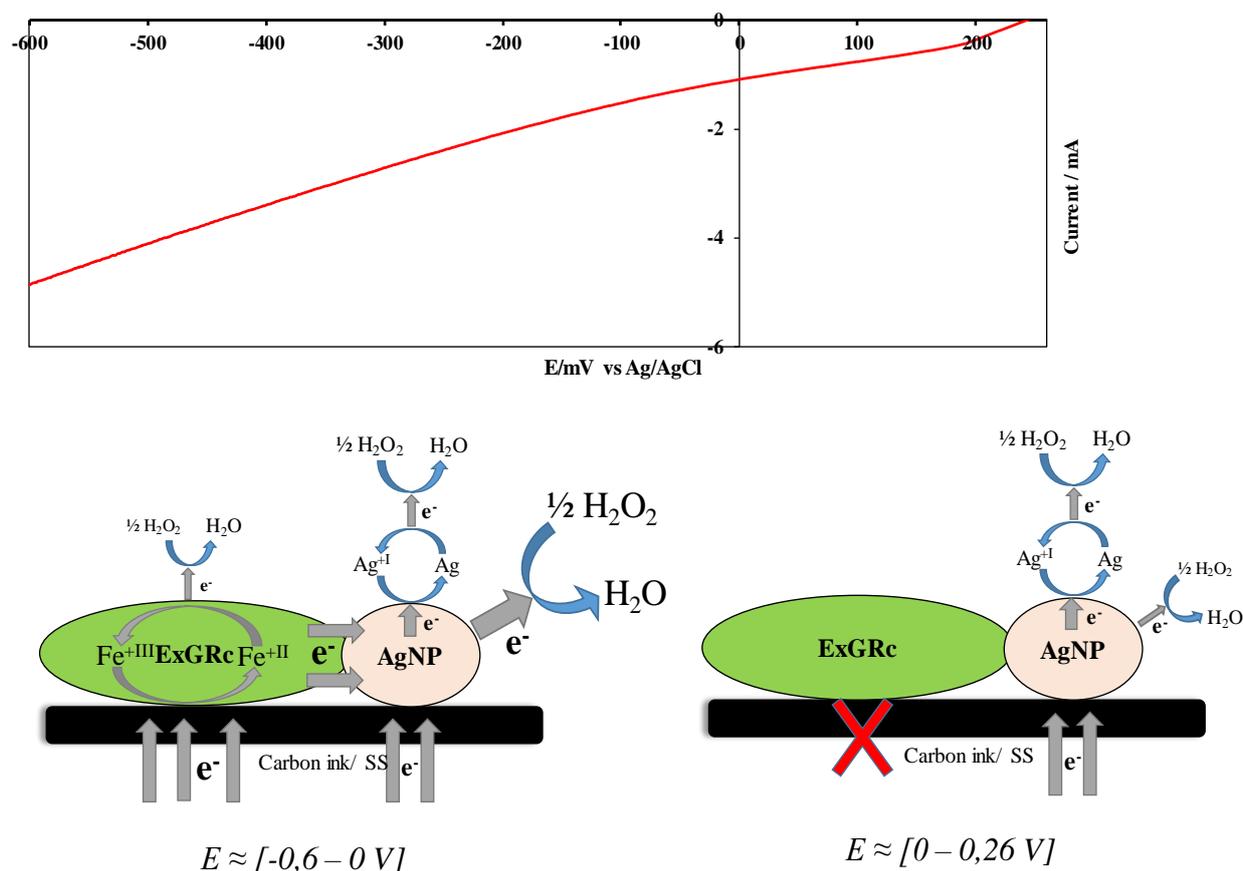


Fig. 6. Schematic representation of the electrocatalytic reduction of H₂O₂ at Ag-exGRC-CI/SS electrode.

The electrochemical activity of Au-exGRC-CI/SS modified electrode was also examined under the same experimental conditions in the presence of H₂O₂. As seen in Fig. 5, Au nanoparticles exhibit much lower response toward H₂O₂ reduction compared to AgNPs (i.e. weak cathodic

current increase, no redox peak), which could indicate that AuNPs are not very efficient to catalyse hydrogen peroxide within the potential range of -0.6 to 0 V.

These results suggest that silver nanoparticles supported on inorganic Fe solids are materials of choice for electrochemical determination of hydrogen peroxide. The iron oxihydroxi-carbonate or -sulphate, exGRc, exGRs or exChu, are reactive compounds due to their low size, flat morphology and Fe^{III}/Fe^{II} redox properties. Ag NPs are common materials for the catalytic reduction of H₂O₂. Our particular synthesis gives nanohybrids that associate at a very close vicinity, the reactive inorganic matrix and Ag NPs. This improved contact makes the electron transfer very efficient for H₂O₂ sensing. Moreover, in PBS, the redox activity of Ag is located just above that of the iron matrix.

3.3.2. H₂O₂ Amperometric sensors

To investigate the electrocatalytic performance of Ag-exGRc as amperometric sensors toward the reduction of H₂O₂, I-t studies were conducted with the successive additions of H₂O₂ into a stirred phosphate buffer solution (20 mL, PBS 0.1 M, pH 7.0) at an applied potential of -0.2 V (this potential value was chosen as it corresponds to a zone of high reduction currents). As shown in Fig. 7, each addition of H₂O₂ gives rise to an increase in cathodic current and the steady-state is observed after 20-30s, which demonstrates good sensing properties of Ag-exGRc-CI/SS electrode. Amperometric response (inset of Fig. 7) has a linear relationship with H₂O₂ concentration up to 8 mM, with a sensitivity of 74 mA.M⁻¹.cm⁻² (6 times higher than that of exGRc-CI/SS electrode), a correlation coefficient of 0.992, and a low detection limit of 5 μM estimated at S/N = 3. At higher concentrations (beyond 8 mM), the deviation from linearity suggests that some transport or accessibility or surface limitations interfere with the conversion of H₂O₂. Characteristics and catalytic performances of the modified SS electrodes for H₂O₂ detection are summarised in Table 1 (first and second rows).

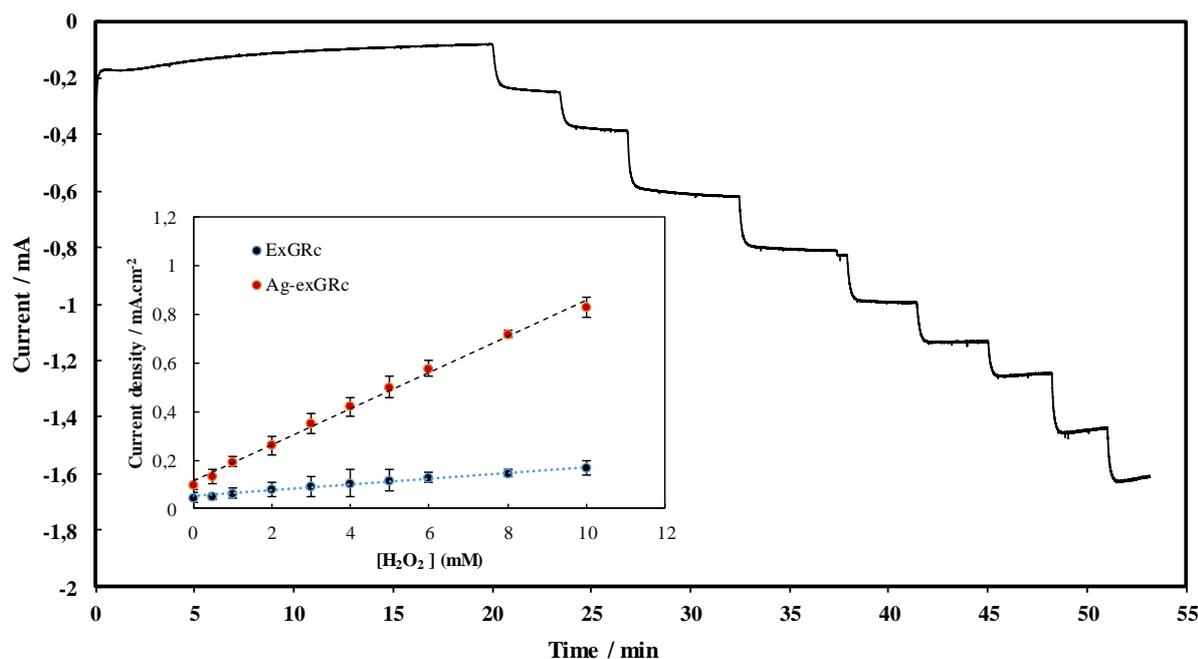


Fig. 7. Amperometric responses upon successive addition of H₂O₂ in Ar-saturated 0.1 M phosphate buffer (pH = 7) at E = -0.2 V. The inset shows the current density vs H₂O₂ concentration of exGRc-CI/SS and Ag-exGRc-CI/SS electrodes.

The improvement of sensing performances toward H₂O₂ reduction may be due to the good combination between active AgNPs and Fe^{III}/ Fe^{II} redox sites. We state that Ag-exGRc nanohybrids are suitable materials for the fabrication of high-performance H₂O₂ amperometric sensors. The nature and pH of electrolyte were briefly investigated ; The CA results obtained in 0.1M Na₂SO₄ pH 7 and in NaCH₃COO 0.1M pH 5.5, are summarized in table 1. They show that the quantification of H₂O₂ can also be done in these media.

Table 1 : Comparison of electrochemical sensing properties of the modified electrodes (R_{metal} = 1).

| Working electrode (WE) | mWE (mg) | m _{metal} (mg) | m _{matrix} (mg) | m _{CI} (mg) | Sensitivity (mA.M ⁻¹ .cm ⁻²) | Linear range (mM) | Detection limit (μM) |
|------------------------|----------|-------------------------|--------------------------|----------------------|---|-------------------|----------------------|
| ExGRc-CI/SS | 6.4 | 0 | 1.92 | 4.48 | 12 | 0.1 - 8 | 30 |
| Ag-exGRc-CI/SS | 6.1 | 0.75 | 1.08 | 4.27 | 78 | 0.1 - 8 | 5 |
| Au-exGRc-CI/SS | 10.5 | 0.94 | 2.20 | 7.36 | 43 | 0.1 - 6 | 12 |
| Ag-exGRc-CI/SS | 14.1 | 1.73 | 2.80 | 8.97 | 115 | 0.1 - 8 | 5 |
| Ag-exGRc-CI/SS* | 8.0 | 0.981 | 1.42 | 5.60 | 91 | 0.1 - 4 | 10 |
| Ag-exGRc-CI/SS& | 5,5 | 0,675 | 0,975 | 3,85 | 37 | 0.1 - 8 | 68 |

*: In Na₂SO₄ electrolyte (0.1 M, pH = 7)

&: In CH₃COONa electrolyte (0.1 M, pH = 5,5)

3.3.3. Optimization of parameters for H₂O₂ reduction

Parameters such as electrode mass, molar ratio R, nature and mass of inorganic matrix, nature and mass of noble metal catalyst were varied in order to get an idea about the highest sensitivity values (Fig. 8). Fig. 8a shows that the sensitivity increases with electrode mass in the 2-10 mg range and then eventually forms a plateau.

By varying the mass of the electrode and the stoichiometric ratio R_{Ag}, the amounts of AgNPs and inorganic matrix are changed each time. It was observed that the mass of silver has a significant effect on the sensitivity of our sensors (Fig. 8b). The electrochemical reduction of H₂O₂ is a surface reaction whose kinetics (rate constant k) depends upon the number of active surface sites on the catalyst. Increasing Ag mass introduces a larger and larger number of nanoparticles, leading in an enlargement of the surface area and an increase in catalytic sites. The S-m(Ag) linear relationships in Fig. 8b for the different R values are consistent with the previous assumption. The difference in slope values might be due to the difference in nanoparticles size distributions, which vary with R. For a given R value, following the linear increasing transient, the sensibility reaches a plateau. The transition takes place for a critical Ag surface area, which is the minimal amount required to reduce the entire hydrogen peroxide flux. The value of this critical Ag surface area is identical whatever the value of R but occurs at different m (Ag) values for the four curves due to the difference in size distribution, as already mentioned.

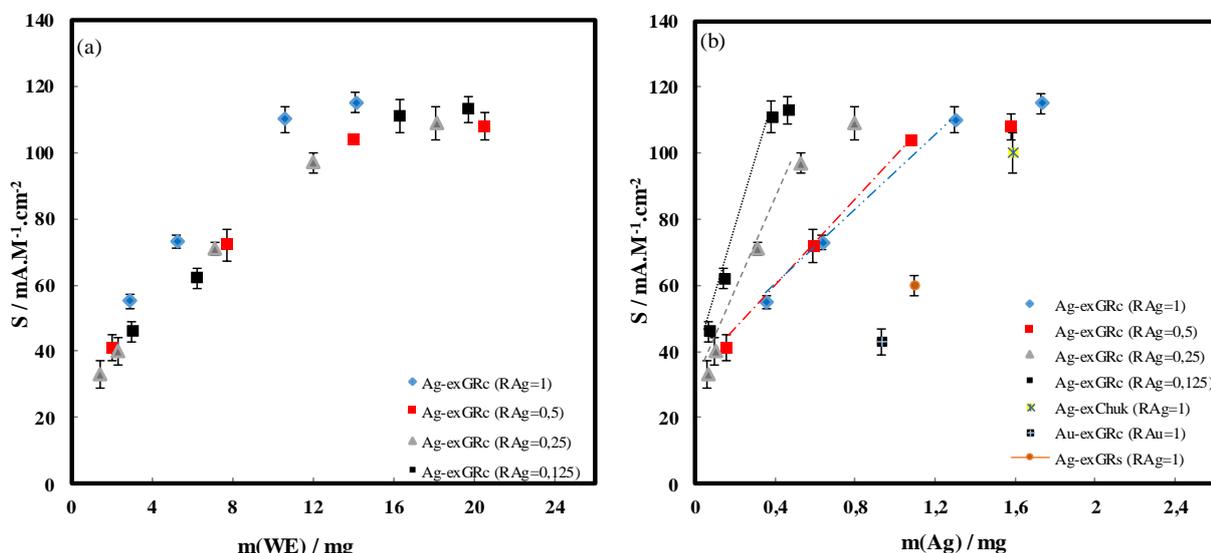


Fig. 8. Sensitivity for H₂O₂ sensor vs (a) mass of working electrode and (b) mass of silver.

We also carried out some experiments with two other inorganic matrices, exGRc and exChu and another metal, Au; the sensitivity values are reported in Fig. 8 (b) (as a function of Ag or Au mass). It can be found that Ag-exChu gives catalytic performances for H₂O₂ electro-sensing as high as those obtained with Ag-exGRc (sensitivity values beyond 100 mA.M⁻¹.cm⁻²). A lower

sensitivity value is obtained with Ag-exGRs (oxydized sulphate green rust) and this may be explained by the difference in intercalated anion, sulphate for exGRs and carbonate for exGRs or exChu or by the difference in morphology. The replacement of Ag by Au in the exGRc nanohybrid results in a lower value of sensitivity. This significant drop may be due to the large difference in density (10.5 g.cm⁻³ for Ag and 19.3 g.cm⁻³ for Au), to the bigger average size of AuNPs (85 nm) as compared to AgNPs (55 nm) at R_{Ag} = R_{Au} = 1, and to the tendency of AuNPs to agglomerate much more easily than AgNPs.

The amperometric response of Ag-exGRc/SS modified electrode was also studied at a less cathodic applied potential, +0.1 V. As shown in Fig. 9 and predicted by the voltammetric curve in Fig. 5, lower electrocatalytic current density values are obtained at 0.1V, as compared to -0.2 V. This is consistent with our proposed mechanistic scheme, which involves Ag^I/Ag as the main redox system and exclude a significant occurrence of Fe^{III}/Fe^{II} at this potential. Despite these lower values, the chronoamperometric curve displays a very linear response up to at least 8 mM, stating on the possible choice of this value of applied potential for our H₂O₂ sensor. An improvement is even noted since the intercept of the linear transient to Y-axis is very close to zero.

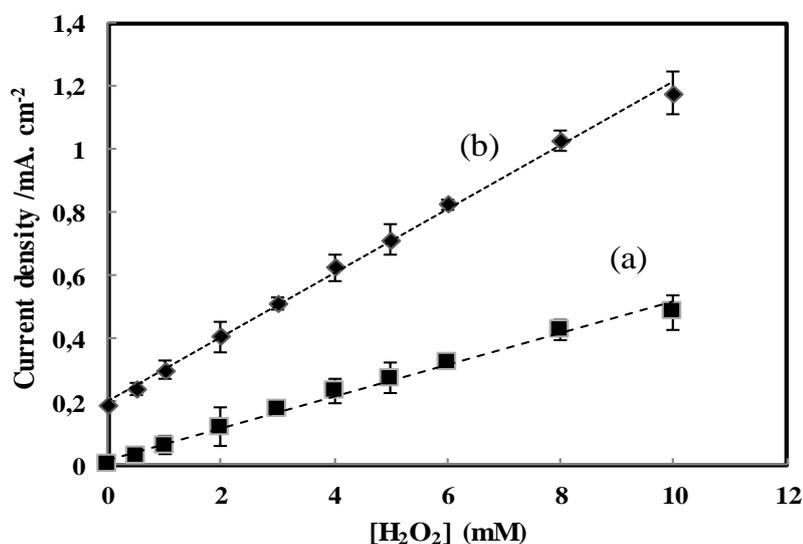


Fig. 9. Current density vs H₂O₂ concentration transients of Ag-exGRc-CI/SS electrode obtained from amperometric responses at applied potential of (a) +0.1 V and (b) -0.2 V.

Table 2 displays a comparative study of the obtained parameters with those of other H₂O₂ sensors reported in the literature. Our study on Ag-exGRc-CI/SS electrodes reports sensor performances that are comparable or higher than those of other materials cited here. The advantages of our system are the simple, fast, low-cost and « green » synthesis of the nanohybrids and electrodes, the possibility of miniaturizing and the possibility to perform the detection of H₂O₂ from a high

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

potential, about +0.2 V, and below. A lot of studies reported a H₂O₂ catalytic reduction at low potentials about -0.5 V and amperometric measurements with low applied potentials (-0.65 V as an example).

Table 2 : Comparison of several non-enzymatic H₂O₂ sensors.

| Electrode | Applied potential (V/Ag/AgCl) | Detection limit (μM) | Linear range (μM) | Sensitivity (mA M ⁻¹ .cm ⁻²) | Ref |
|---|-------------------------------|----------------------|-------------------|---|-----------|
| Ag/MWCNT/LS/GCE | -0.2 | 1.17 | 6-486 | 252 | [140] |
| AgY/CPE | -0.65 | 1.4 | 10-5000 | 650.7 | [153] |
| Ag/Na-ZSM-5/CPE | -0.35 | 2.5 | 30-14000 | 71 | [172] |
| AgNCs/PVP/GCE | -0.3 | 0.18 | 50-70000 | - | [164] |
| PANI-Ag/GCE | -0.6 | 0.23 | 10-90 | - | [138] |
| Ag NW array | -0.2 | 29.2 | 100-3100 | 26.6 | [173] |
| Ag/Cu ₂ O/ITO | -0.42 | 0.1 | 500-3000 | 50.2 | [171] |
| Ag/AlOOH-rGO/GCE | -0.3 | 1.8 | 5-4200 | 115.4 | [174] |
| Ag/TiO ₂ NW/GCE | -0,3 | 1.7 | 100-60000 | - | [175] |
| Ag/PPy/Fe ₃ O ₄ /GCE | -0.2 | 1.7 | 5-11500 | - | [165] |
| Ag/FeOOH/Au | -0.2 | 10.8 | 30-11000 | 29,6 | [139] |
| Ag/FeOOH/PGE | -0.2 | 22.8 | 30-15000 | 8.07 | [139] |
| Ag-exGRc-CI/SS (R _{Ag} = 1, m _{WE} = 14.1 mg) | -0.2 | 5 | 100-8000 | 115 | This work |

3.3.4. Study of interfering species

For evaluating the selectivity of the Ag-exGRc/SS sensor, the interfering effects of Glucose (Glu), citric acid (CA), formic acid (FA), ascorbic acid (AA) and ethanol (EtOH) on the electrochemical detection of H₂O₂ were investigated using the amperometric measurements in 0,1 M PBS (pH = 7) with applied potential of -0.2 V (Fig. 10). It can be seen that none of these compounds give any distinguishable current response. On the contrary, a rapid and large reduction current response is observed after a new addition of 0.5 mM H₂O₂, revealing that our Ag-exGRc-CI/SS electrode displays very good selectivity and that H₂O₂ can be determined even in solutions containing such interfering species.

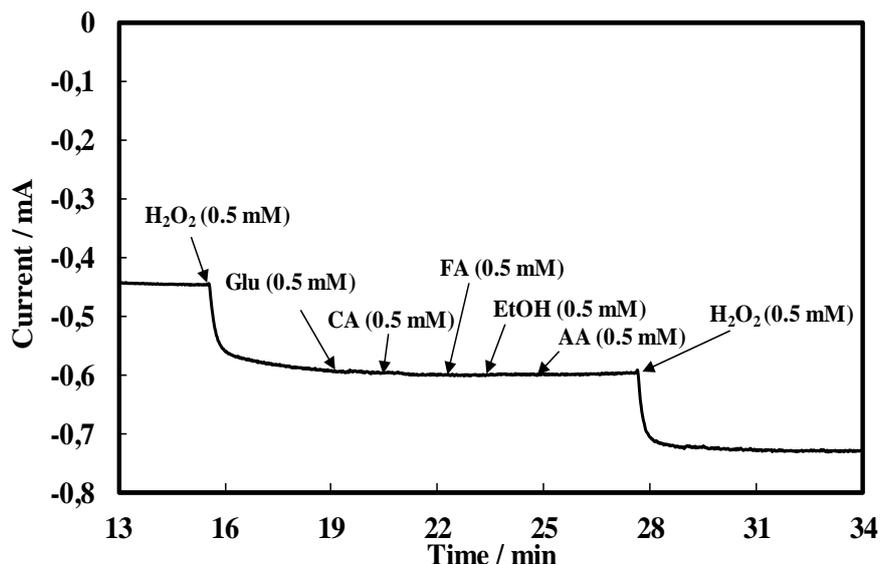


Fig. 10. Amperometric response of Ag-exGRc-CI/SS to H₂O₂ in the presence of interfering species (Glu, CA, FA, EtOH, AA) in Ar-saturated 0.1 M phosphate buffer (pH = 7) at E = -0.2 V.

3.3.5. Stability and repeatability of the sensor

The stability of Ag-exGRc/SS modified electrode was studied by measuring the CV current response in 0.1 M PBS containing 5 mM H₂O₂. After three weeks of storage in air at room temperature, the electrode gave an almost similar voltammetric response, indicating a very good stability of Ag-exGRc/SS for H₂O₂ sensing. Furthermore, the repeatability of the sensor was examined by comparing the voltametric or amperometric responses on several Ag-exGRc/SS electrodes having similar characteristics (ratio, total mass, silver mass). The obtained amperometric results showed no obvious varying to H₂O₂, demonstrating an excellent repeatability.

4. Conclusions

In this work, we developed new amperometric H₂O₂ sensors based on carbon ink and nanohybrids constituted of silver nanoparticles deposited on ferric inorganic matrices, oxidized green rust or oxidized Chukanovite. For amperometric measurements at applied potential of -0.2V, these modified electrodes make it possible to combine the redox activity of the ferric matrix with the redox activity and surface catalysis of silver nanoparticles. This good synergism (electron transfer) arises from the particular synthesis way and it provides enhanced performances as compared to only Ag nanoparticles. The consequence is an enlarged domain of potentials for sensing and high sensitivity values about 115 mA.M⁻¹.cm⁻². At this time, this sensitivity value seems to correspond to a maximum, which is obtained as soon as the critical Ag surface area (Ag

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

mass) value is made over. Hence, the Ag-exGRC-CI/SS electrode shows high performances making it a promising candidate for the fabrication of H₂O₂ sensors.

3.3.3 Discussion

Dans ce travail, nous avons décrit un procédé de préparation de capteur ampérométrique à H₂O₂, de type métal noble-matrice inorganique, présentant plusieurs avantages : la simplicité, une excellente sensibilité et un faible coût pour une application pratique (contrôles en industries agroalimentaires, pharmaceutiques, etc.). Dans une solution tampon phosphate à pH = 7, une large plage linéaire de détection de H₂O₂ a été obtenue, jusqu'à 8 mM, avec une faible limite de détection de 5 μM. Nous avons aussi optimisé les paramètres expérimentaux (nature du métal, masse du métal, nature de la matrice inorganique, etc.) afin d'obtenir les meilleures performances de détection et assurer une stabilité et reproductibilité satisfaisantes.

➤ Surface d'argent et sensibilité

A partir des résultats exposés dans la figure 8 de l'article montrant l'évolution de la sensibilité de l'électrode modifiée Ag-exRVc-CI/SS en fonction de la masse d'argent, nous avons cherché à déterminer la surface électrochimique critique d'Ag qui correspond à la surface minimale requise pour détecter la totalité du flux de H₂O₂. De ce fait, en connaissant la masse d'Ag sur chaque électrode et la taille moyenne des AgNPs pour chaque ratio d'oxydation R_{Ag}, nous avons pu calculer la surface active en considérant l'argent comme des nanoparticules hémisphériques ($S_{Ag} = \frac{1}{2} 4\pi R^2$) et représenter, par la suite, la variation de la sensibilité en fonction de la surface trouvée (Figure III-10). La sensibilité augmente linéairement avec la surface d'argent indiquant une augmentation de la quantité de H₂O₂ réduite à la surface du capteur, puis elle atteint une valeur maximale et se stabilise autour de 115 mA.M⁻¹.cm⁻². Cette valeur permet de déterminer une surface critique égale à 120 cm². Sur la figure, deux points sont marqués avec leurs coordonnées à peu près égales à [120 cm² ; 115 mA M⁻¹ cm⁻²], pourtant, ils correspondent à deux électrodes très différentes, de masses totales 14 mg (R_{Ag} = 0,25) et 10,6 mg (R_{Ag} = 1), de ratios R_{Ag} = 0,25 et R_{Ag} = 1 et de masse d'argent 0,61 mg et 1,3 mg. Cette constatation est un argument supplémentaire pour cette relation entre sensibilité et surface d'argent. L'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées ($S_{Ag} = 0$ cm²) donne une sensibilité de 24 mA.M⁻¹.cm⁻², valeur proche de celle trouvée avec l'électrode ExRVc-CI/SS ($S = 15$ mA.M⁻¹.cm⁻²).

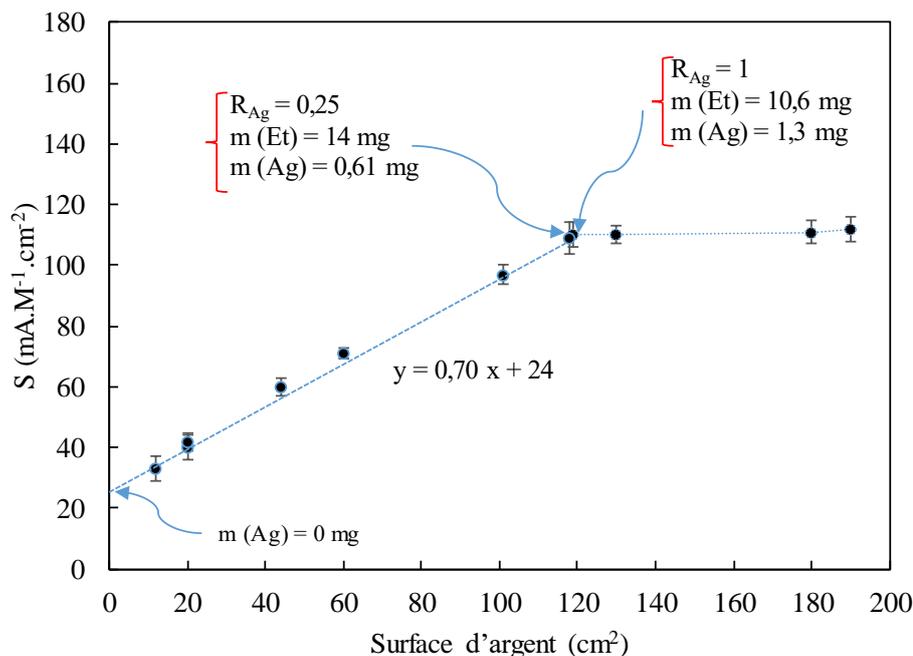


Figure III-10 : Evolution de la sensibilité en fonction de la surface d'argent pour les capteurs Ag-exRVc-CI/SS.

La même représentation a été réalisée avec des électrodes Ag-exChu-CI/SS et une allure similaire est obtenue (Figure III-11).

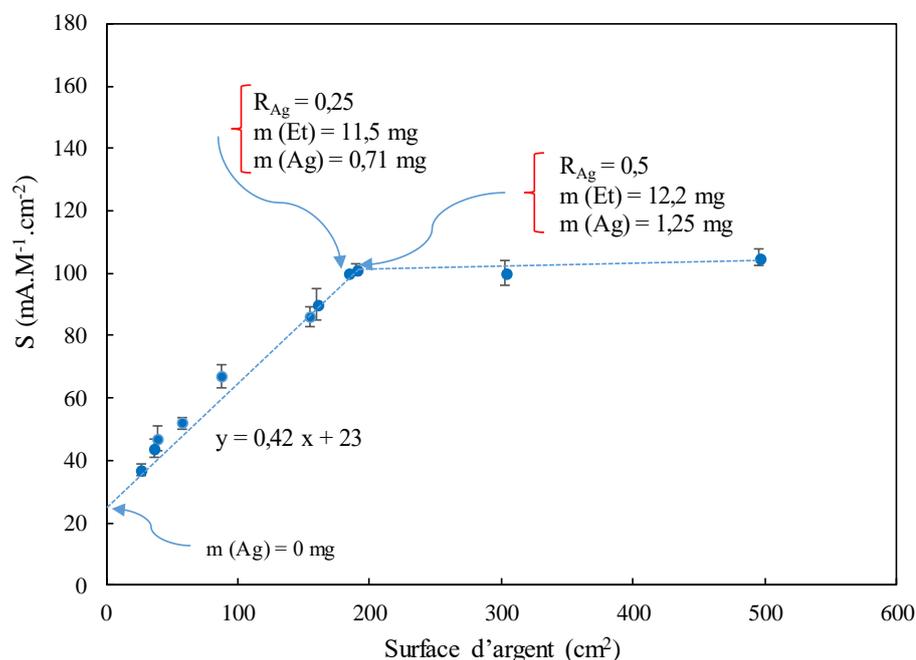


Figure III-11 : Evolution de la sensibilité en fonction de la surface d'argent pour les capteurs Ag-exChu-CI/SS.

La sensibilité atteint une valeur maximale de 105 mA.M⁻¹.cm⁻² pour une surface critique d'environ 180 cm². Malgré la taille plus petite des AgNPs dans le cas de la chukanovite (chapitre 1, partie 2, paragraphe 1.5.2), la surface critique trouvée est plus élevée que pour la RVc. Ceci peut

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

provenir d'une tendance plus marquée des AgNPs à s'agréger ou d'une moins bonne connexion électrique des AgNPs dans les nanohybrides Ag-exChu (Figure III-12).

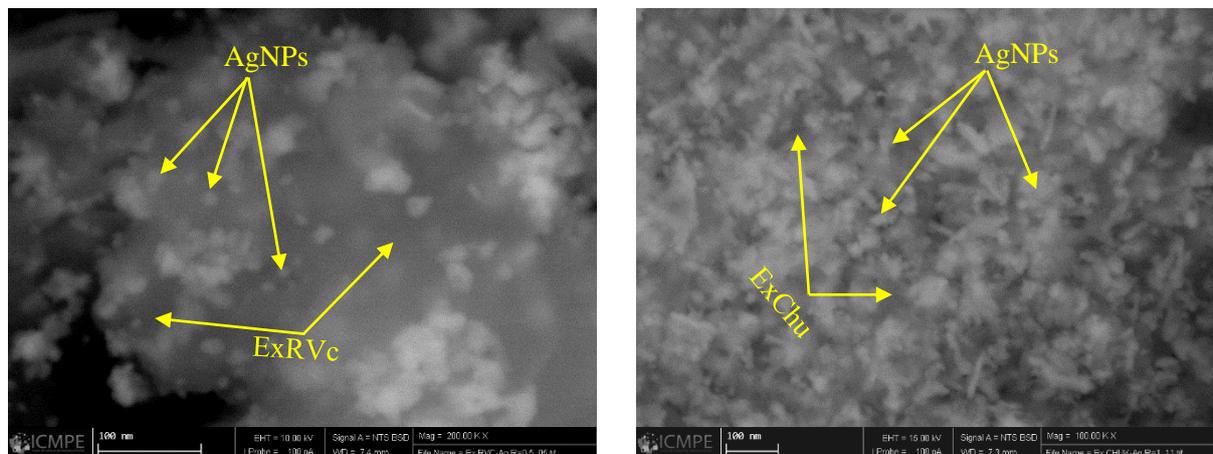


Figure III-12 : Clichés MEB des nanohybrides (a) Ag-exRVc et (b) Ag-exChu obtenus avec un ratio d'oxydation $R_{Ag} = 0,25$.

A partir des résultats, nous pouvons déterminer les paramètres opératoires qui nous apparaissent optimaux pour l'utilisation de ces capteurs et leur intégration dans des dispositifs de contrôle par exemple (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Récapitulatif des caractéristiques optimales.

| Electrode | Masse de l'électrode (mg) | Masse d'argent (mg) | Ratio d'oxydation R_{Ag} | Sensibilité maximale ($\text{mA.M}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) | pH | Température d'étude ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|--|----|--|
| Ag-exRVc-CI/SS | 13 - 16 | 0,6 - 0,7 | 0,25 | 115 | 7 | 37 |
| Ag-exChu-CI/SS | 10 - 14 | 0,7 - 0,8 | 0,25 | 105 | 7 | 37 |

3.4 Traitement thermique des nanohybrides Ag-exRVc

3.4.1 Introduction

Les oxydes de fer (III) (magnétite Fe₃O₄, maghémite γ -Fe₂O₃ et hématite α -Fe₂O₃) sont un peu plus stables que les composés de type hydroxydes et ils présentent des propriétés magnétiques, optiques, électriques ou catalytiques qui les rendent intéressants et appropriés pour des applications dans le biomédical, le traitement des eaux, la catalyse et les capteurs de gaz [176–180]. Parmi ces oxydes, l'hématite a attiré beaucoup d'attention en raison de sa grande abondance, sa grande stabilité chimique, sa non toxicité et son faible coût [181,182]. Dans cette optique, nous envisageons l'intégration de ce matériau dans nos capteurs ampérométriques, avec l'idée d'augmenter l'activité catalytique pour l'électroréduction de H₂O₂.

3.4.2 Hématite

L'hématite (α -Fe₂O₃) est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement et il est souvent le produit final de transformation des hydroxydes ou d'oxyhydroxydes de fer, en particulier dans des conditions de température élevée par voie sèche ou humide [183,184]. Ce composé de Fe(III) cristallise dans le système rhomboédrique (composé de référence α -Al₂O₃) et ses paramètres de maille sont $a = b = 5,038 \text{ \AA}$ et $c = 13,766 \text{ \AA}$ [185]. La structure est composée d'un empilement compact d'anions O²⁻ dans lequel les cations Fe³⁺ occupent 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation est alors entouré de six anions O²⁻ (Figure III-13). L'hématite est considérée aussi comme un oxyde semi-conducteur qui possède une énergie de bande interdite de 2,2 eV.

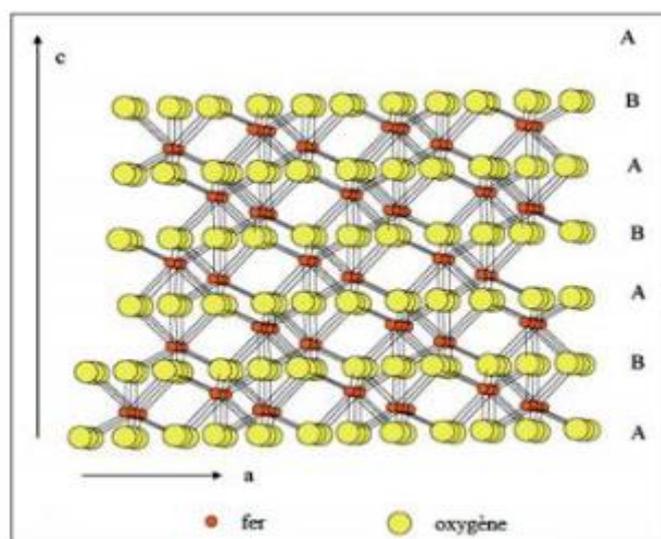


Figure III-13 : Structure cristalline de l'hématite [185].

Une des méthodes de synthèse de ce composé est la décomposition thermique d'un sel de fer (III) ou d'un oxyde de fer à haute température. Dans notre équipe, Ayadi et al. ont reporté la préparation de nanocomposites à base d'hématite (Au-hématite) par traitement thermique à 250 °C de

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

nanohybrides Au-exRVc [52]. Les analyses IR et DRX effectuées sur l'échantillon obtenu ont confirmé la conversion de la matrice ferrique exRVc-Fe^{III} en hématite α -Fe₂O₃ nanocristalline (raie de diffraction à $2\theta = 35,70^\circ$), sans dégrader les nanoparticules métalliques (Figure III-14).

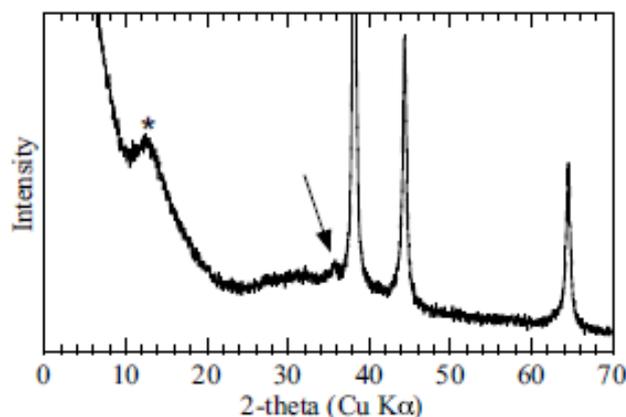


Figure III-14 : Diffractogramme des nanohybrides Au-exRVc après traitement thermique à 250°C pendant 24 h [52].

3.4.3 Synthèse et caractérisation de l'hématite α -Fe₂O₃

➤ Synthèse

La synthèse de nanoparticules d'hématite se fait par traitement thermique et consiste à décomposer une matrice ferrique sous air à $T = 250^\circ\text{C}$ et pendant 24 heures. La rouille verte carbonatée oxydée (exRVc-Fe^{III}) a été choisie comme matrice inorganique car comme mentionné dans l'article, elle permet d'obtenir les meilleures performances catalytiques pour la détection de H₂O₂ quand elle est utilisée comme matrice avec les nanoparticules d'argent en tant que capteurs électrochimiques. Pour la mise en œuvre de la synthèse, 20 à 30 mg du précurseur sont broyés et mis dans un vial en verre, qui est à son tour placé dans un four tubulaire chauffé à 250°C. La couleur de la poudre vire du marron clair au rouge brique et on note une perte de masse de l'ordre de 15 %, qui peut être liée à l'élimination de molécules d'eau ou de dioxyde de carbone par décomposition thermique.

➤ Caractérisation

La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin de caractériser le produit solide de la conversion de la exRVc (Figure III-15). Le spectre infrarouge du composé formé présente deux bandes à 453 et 538 cm⁻¹ qui correspondent respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation de la liaison Fe-O, caractéristiques de l'hématite. La bande située à 3430 cm⁻¹ est associée à la vibration d'élongation de la liaison O-H et celle à 1635 cm⁻¹ est attribuée à l'eau δ (H₂O). Les bandes des carbonates (1544, 1320 et 1071 cm⁻¹) sont de plus faibles intensités, ce qui est cohérent avec le mécanisme de décomposition thermique ; des groupements carbonate peuvent subsister dans la

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

structure ou sous forme adsorbée. La bande à 1388 cm⁻¹ correspond au groupement adsorbé de type NO₃.

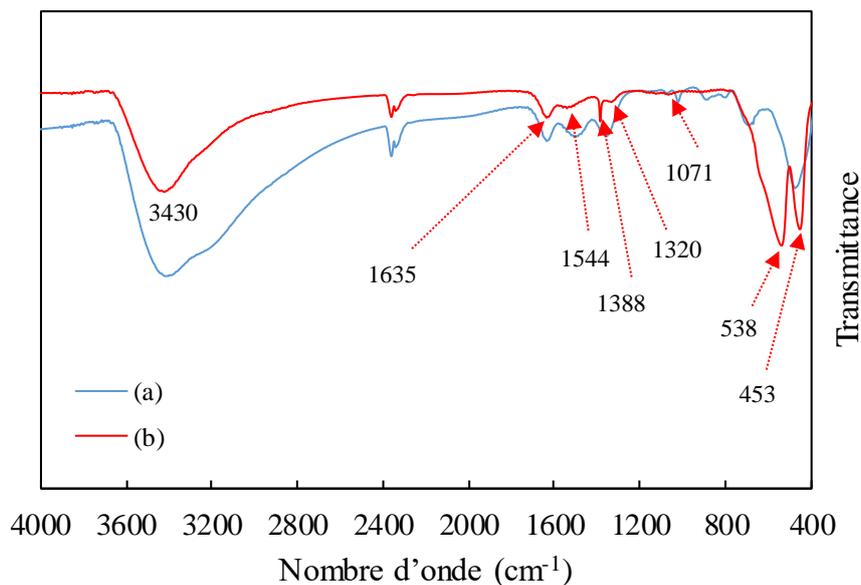


Figure III-15 : Spectres FTIR de la matrice exRVc-Fe^{III} (a) avant et (b) après traitement thermique à 250°C pendant 24 h.

La figure III-16 présente des clichés MEB de l'exRVc avant et après décomposition thermique à 250 °C pendant 24 h. On constate que ce traitement n'affecte pas beaucoup la morphologie des particules qui gardent leur forme hexagonale, mais les surfaces semblent plus rugueuses, ce qui pourrait indiquer une conversion en une multitude de petits îlots d'hématite restant agglomérés.

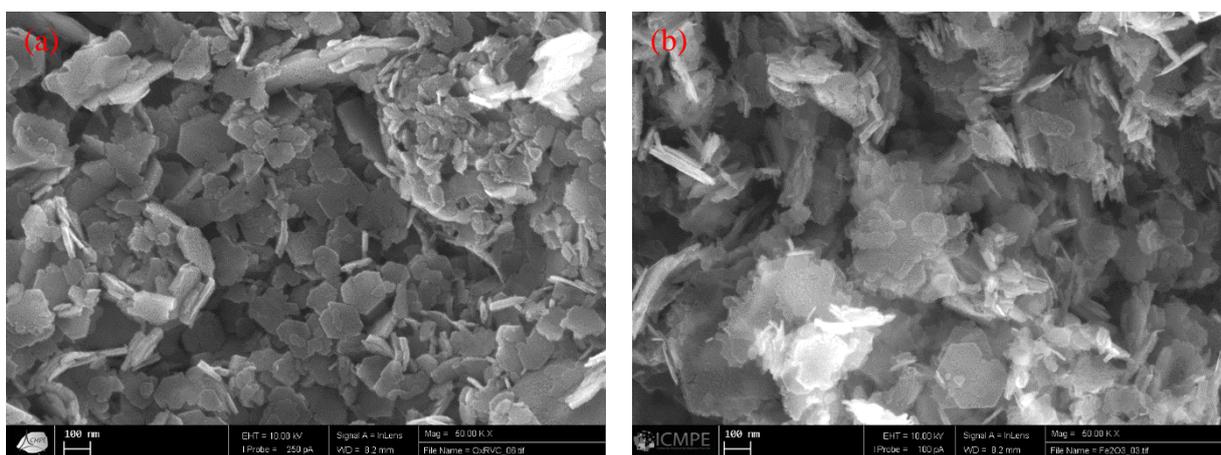


Figure III-16 : Clichés MEB de la matrice exRVc-Fe^{III} (a) avant et (b) après traitement thermique à 250°C pendant 24 h.

3.4.4 Synthèse et caractérisation des nanohybrides Ag-Hématite (Ag- α -Fe₂O₃)

➤ Synthèse

Les nanohybrides Ag- α -Fe₂O₃ ont été synthétisés par décomposition thermique de l'échantillon Ag-exRVc de la même façon que décrite précédemment. Ce traitement conduit également à un changement de couleur de la poudre du vert foncé vers le rouge brique, caractéristique de l'hématite, ainsi qu'à une perte de masse de 10 %.

➤ Caractérisation

Les nanohybrides Ag- α -Fe₂O₃ ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge. Le spectre FTIR obtenu (Figure III-17) montre la conversion de la matrice ferrique exRVc en hématite α -Fe₂O₃. Les deux bandes d'absorption intenses à 445 et 562 cm⁻¹ caractéristiques des liaisons Fe-O de l'hématite sont bien observées. Les bandes de faibles intensités observées à 1548, 1320, 1057 et 857 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations des carbonates, éventuellement adsorbés sur la surface. La bande située à 1385 cm⁻¹ est associée aux groupements NO₃.

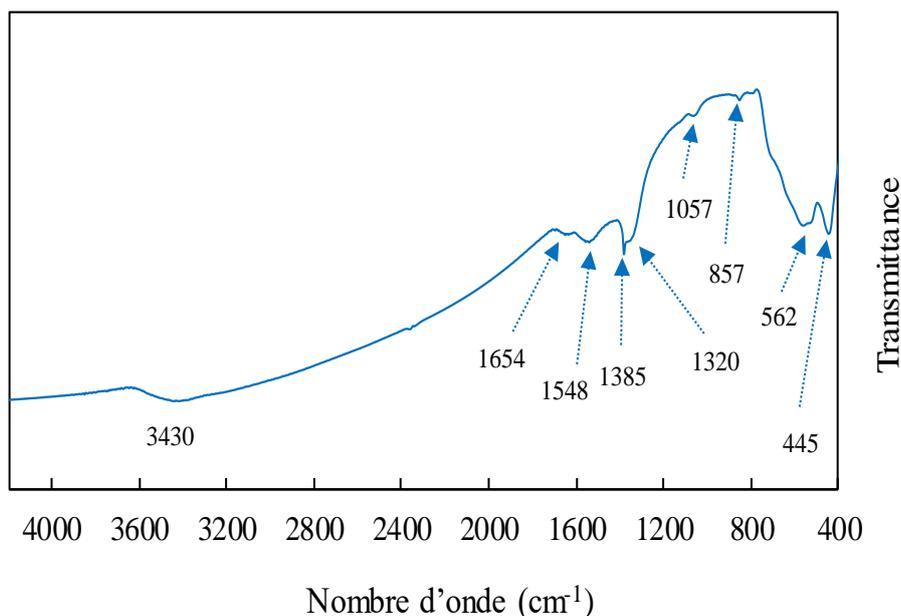


Figure III-17 : Spectre FTIR du nanohybride Ag- α -Fe₂O₃ (R_{Ag} = 1).

La microscopie électronique à balayage a été utilisée ensuite pour déterminer l'effet de la calcination sur la morphologie des nanohybrides obtenus et sur les nanoparticules métalliques (Figure III-18). Les images MEB des nanohybrides Ag- α -Fe₂O₃ révèlent la présence d'une partie inorganique formée de particules ayant un diamètre compris entre 100 à 200 nm et une épaisseur variant de 20 à 25 nm. Les nanoparticules d'argent sont toujours dispersées sur la surface des particules inorganiques et apparaissent comme des hémisphères de taille $\sim 55 \pm 6$ nm pour un ratio R_{Ag} = 1.

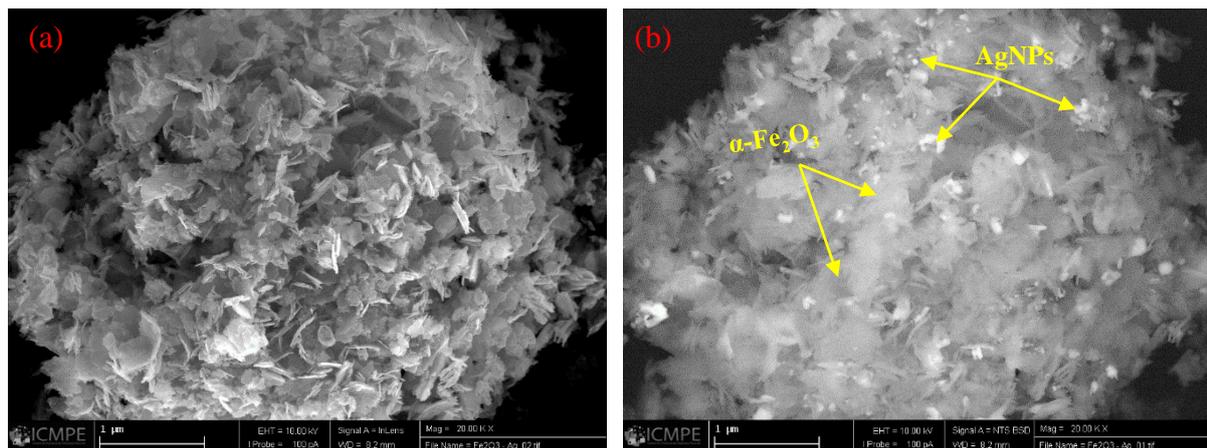


Figure III-18 : Clichés MEB du nanohybride Ag- α -Fe₂O₃ ($R_{Ag} = 1$) (a) en mode direct et (b) en mode rétrodiffusé.

3.4.5 Capteurs électrochimiques à base de nanohybrides Ag- α -Fe₂O₃ pour la détection de H₂O₂

3.4.5.1 Préparation des électrodes modifiées

La préparation des électrodes modifiées est réalisée en suivant le même protocole expérimental présenté dans le paragraphe 1.6 du chapitre I. En bref, 20 à 30 mg des nanohybrides Ag- α -Fe₂O₃ ($R_{Ag} = 0,25$) sont mélangés dans un verre de montre avec de l'encre de carbone en proportions massiques 70% - 30%. Des petites quantités d'acétone sont ajoutées pour homogénéiser le mélange, puis, à l'aide d'un pinceau, quelques couches du mélange sont étalées sur le disque d'acier inox et séchées à 50°C pendant 30 min. Des électrodes de masses variant entre 10 et 16 mg ont été élaborées.

3.4.5.2 Etude préliminaire en voltammétrie cyclique

Les électrodes élaborées sont tout d'abord étudiées par tracé des courbes voltampérométriques dans un milieu tampon phosphate (0,1 M, pH = 7 et T = 37°C) en absence et en présence de H₂O₂ à une concentration de 5 mM (Figure III-19). Le voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS montre une allure similaire à celui obtenu avec l'électrode Ag-exRVc-CI/SS : un processus d'oxydoréduction centré aux alentours de -0,35 V vs Ag/AgCl correspondant à la transformation du couple redox Fe^{III}/Fe^{II}, ainsi que deux pics associées autour de 0,25 V vs Ag/AgCl attribués à l'oxydation et la réduction de l'argent dans le couple (Ag₃PO₄/Ag). En outre, nous pouvons également constater que les nanohybrides Ag- α -Fe₂O₃ présentent une bonne connexion à l'électrode et une conductivité satisfaisante puisqu'on arrive à les détecter électrochimiquement. En présence de H₂O₂, on observe toujours le système redox de l'argent autour de 0,2V. Dans la zone de potentiel de 0 mV à -600 mV, l'augmentation du courant cathodique est reliée à la réduction de H₂O₂ en H₂O. Au balayage retour, le pic de réoxydation de

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Fe^{II} en Fe^{III} est quasi-inexistant, ce qui indique un couplage de catalyse redox avec la réaction de réduction de H₂O₂ : le Fe^{III} de la matrice inorganique est réduit en Fe^{II} et celui-ci est réoxydé en Fe^{III} par le H₂O₂. L'amplification de la réponse de l'électrode est due aux effets synergiques de la combinaison de deux matériaux matrice ferrique et nanoparticules d'argent conduisant à l'augmentation de la surface active et un transfert électrique plus facile. De +200 mV à 0 mV environ, la réduction électrochimique de H₂O₂ implique surtout la surface et les propriétés redox des nanoparticules d'argent ; à partir de -100 mV environ, la catalyse redox Fe^{III}/Fe^{II} intervient. Dans la zone anodique, au balayage retour, on peut remarquer que le H₂O₂ est détecté sous forme d'une pseudo-vague retrouvant le zéro de courant vers +350 mV. La réaction correspondante est l'oxydation de H₂O₂ en O₂ sur la surface des nanoparticules d'argent, réaction à 2 électrons pour un H₂O₂. Le courant limite anodique, ~0,4 mA, beaucoup plus faible que les valeurs de courant enregistrées dans la zone cathodique, plusieurs mA, confirme les couplages electrocatalytiques qui interviennent pour la réduction électrochimique de H₂O₂. Les nanohybrides Ag- α -Fe₂O₃ présentent donc des caractéristiques intéressantes pour le développement de capteurs électrochimiques de H₂O₂.

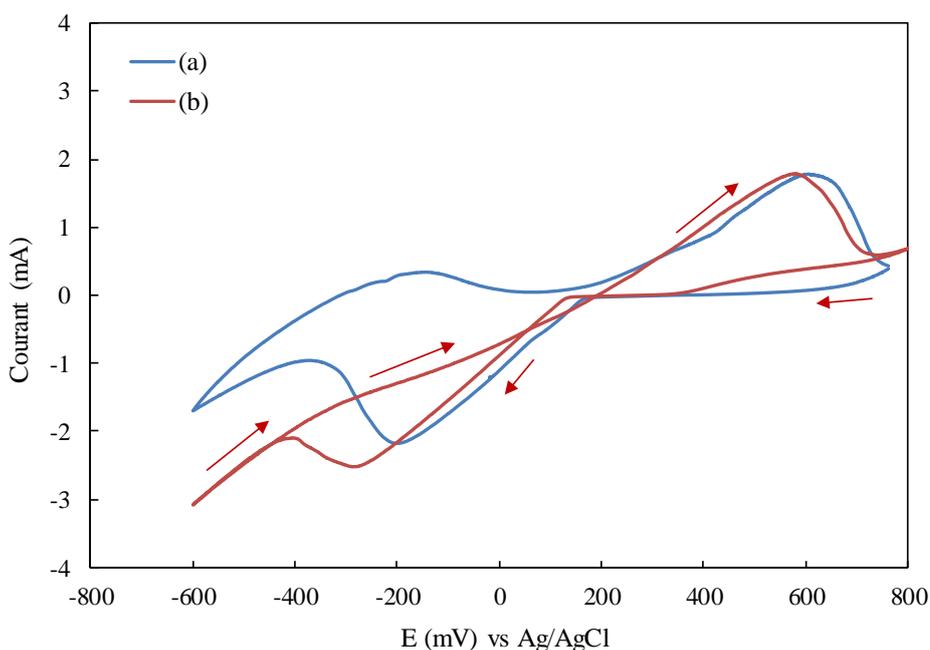


Figure III-19 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode Ag- α -Fe₂O₃- CI/SS enregistés dans le tampon phosphate (a) en absence et (b) en présence de 5 mM de H₂O₂. Vitesse de balayage = 5 mV/s.

3.4.5.3 Etude en chronoampérométrie

Afin de valider que ce type de capteur puisse être utilisé pour le dosage de H₂O₂, des ajouts successifs de H₂O₂ ont été effectués dans une solution tampon PBS (0,1 M, pH = 7 et T = 37°C) agitée (600 rpm) dans laquelle est immergée l'électrode Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS (Figure III-20). L'étude par chronoampérométrie est réalisée à -0,2 V vs Ag/AgCl, potentiel qui correspond à une zone de forts courants de réduction. Pour comparaison, une électrode α -Fe₂O₃-CI/SS a été préparée de la même manière que Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS. Nous constatons que les réponses ampérométriques des électrodes sont stables et rapides (90 % de la réponse est atteint en moins de 25 s) et que l'intensité du courant de réduction augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la solution. Il est à noter que l'électrode Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS permet d'avoir des intensités du courant beaucoup plus élevées du fait de l'effet électrocatalytique des nanoparticules d'argent, comme démontré précédemment. Par ailleurs, une variation très importante du courant est observée pour les deux électrodes lors des deux premiers ajouts du peroxyde d'hydrogène, puis des variations moins intenses sont obtenues lors des ajouts suivants. Un tel comportement n'avait pas été constaté avec le capteur ampérométrique Ag-exRVc-CI/SS (voir figure 7 de la Publication).

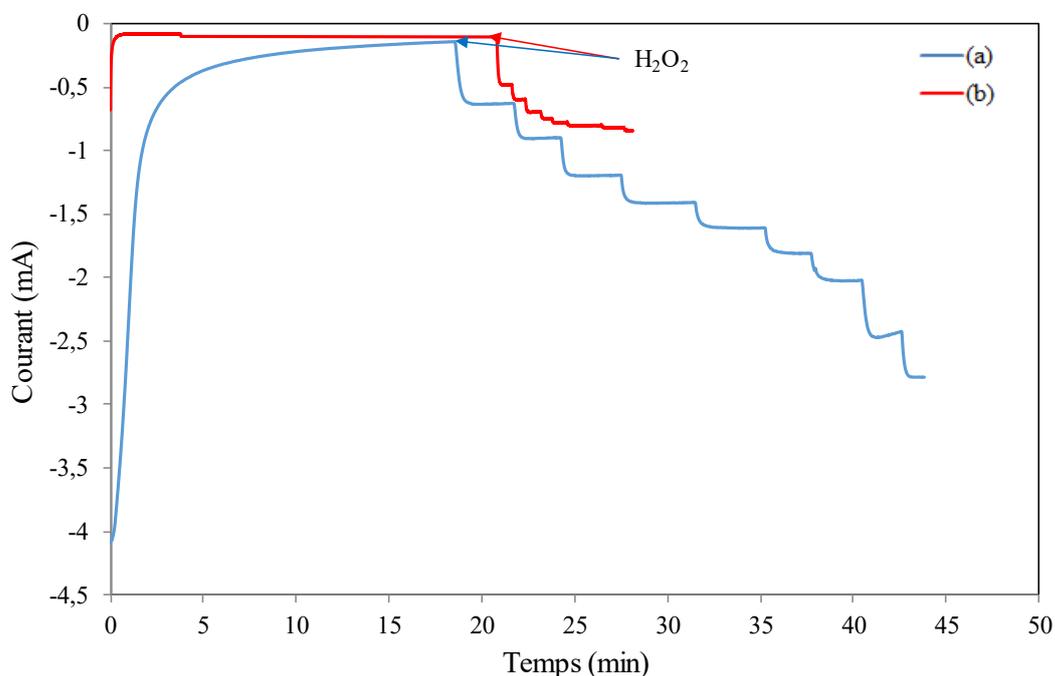


Figure III-20 : Réponses ampérométriques à un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl suite à des additions successives de différentes concentrations de H₂O₂ dans un tampon PBS pour les électrodes (a) Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS et (b) α -Fe₂O₃-CI/SS.

La figure III-21 montre les courbes de calibration des capteurs élaborés présentant la variation de la densité de courant de réduction en fonction de la concentration de H₂O₂. Pour comparaison, les droites obtenues avec une électrode exRVc-CI/SS et avec une électrode optimisée Ag-exRVc-

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

CI/SS, fabriquées et testées précédemment (Article) ont été représentées. La courbe d'étalonnage de l'électrode α -Fe₂O₃-CI/SS met en évidence deux domaines de linéarité dans lesquels la réponse en densité de courant est proportionnelle à la concentration du peroxyde d'hydrogène ; le premier variant de 0 à 1 mM et le deuxième de 1 à 8 mM, de sensibilités égales à 337 et 14 mA.M⁻¹.cm⁻² respectivement. La réponse ampérométrique du capteur Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS présente une allure similaire à celle obtenue avec α -Fe₂O₃-CI/SS. A des concentrations inférieures à 1 mM, ce capteur montre une sensibilité très élevée de l'ordre de 374 mA.M⁻¹.cm⁻², comparable à celle trouvée avec les particules α -Fe₂O₃ seules, suggérant que cette amélioration est liée à la modification de la matrice inorganique. L'explication suivante peut être proposée. Par le traitement thermique, on favorise l'apparition de défauts de surface et l'augmentation de la porosité. Ces défauts constituent des nouveaux sites accessibles au sein des nanohybrides Ag- α -Fe₂O₃ et possèdent une activité catalytique plus élevée, si on considère la valeur de pente (sensibilité).

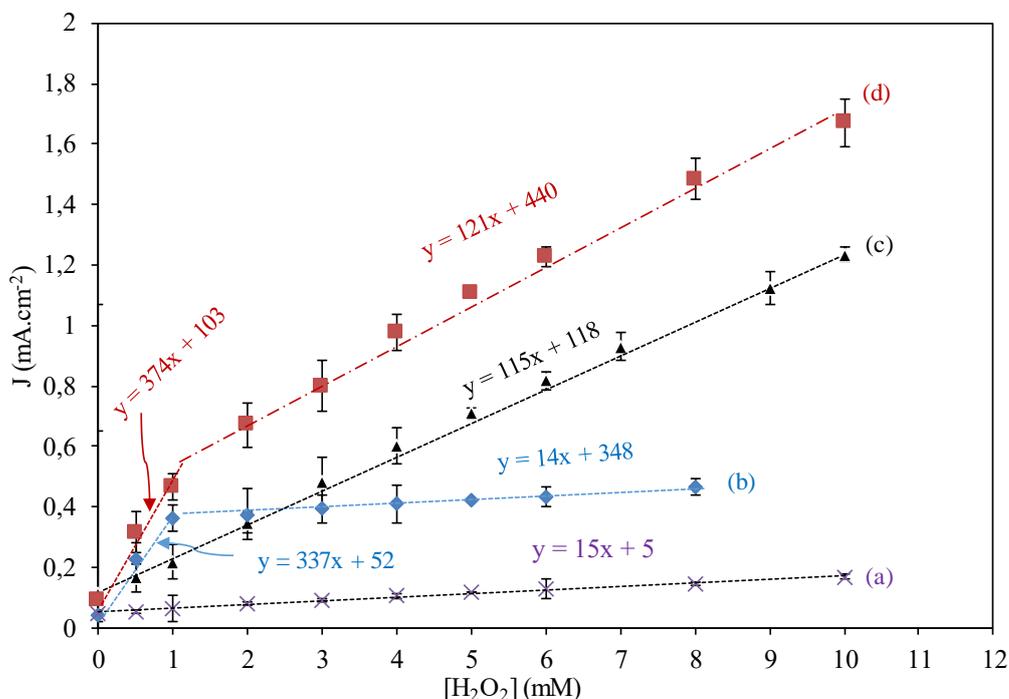


Figure III-21 : Courbes de calibrations des réponses des capteurs (a) exRVc-CI/SS, (b) α -Fe₂O₃-CI/SS, (c) Ag-exRVc-CI/SS et (d) Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS.

La plus grande activité de ces sites par rapport aux sites de surface des nanoparticules d'Ag ne peut pas être expliquée par une plus grande rapidité électrochimique car les voltammogrammes sans et avec traitement thermique sont comparables (Figure III-22). La transition observée vers 1 mM pourrait indiquer une saturation de ces nouveaux sites réactifs, on repasserait ensuite sur le même fonctionnement que l'électrode optimisée Ag-exRVc-CI/SS, avec une valeur de sensibilité de 121 mA.M⁻¹.cm⁻².

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

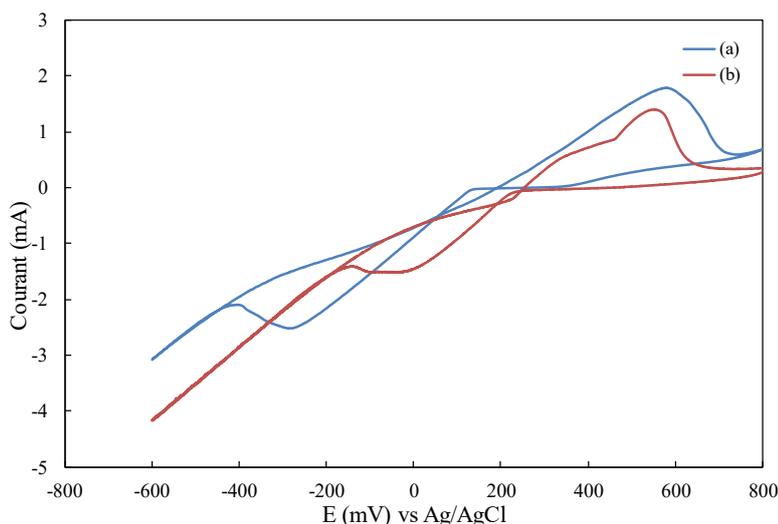


Figure III-22 : Voltammogrammes cycliques des électrodes (a) Ag- α -Fe₂O₃- CI/SS et (b) Ag-exRVC-CI/SS enregistés dans le tampon phosphate en présence de 5 mM de H₂O₂. Vitesse de balayage = 5 mV/s.

Nous avons étudié de nouveau la réponse chronoampérométrique d'une autre électrode Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS, en s'intéressant plus particulièrement à la zone des faibles concentrations en H₂O₂. Pour cela, de faibles quantités de H₂O₂ ont été introduites dans la solution, correspondant à des incréments de concentration de 0,05 puis 0,1 puis 0,2 mM. Une réponse linéaire dans la gamme de concentration de H₂O₂ allant de 0 à 1,5 mM est obtenue, avec une très faible limite de détection de 1 μ M (III-23).

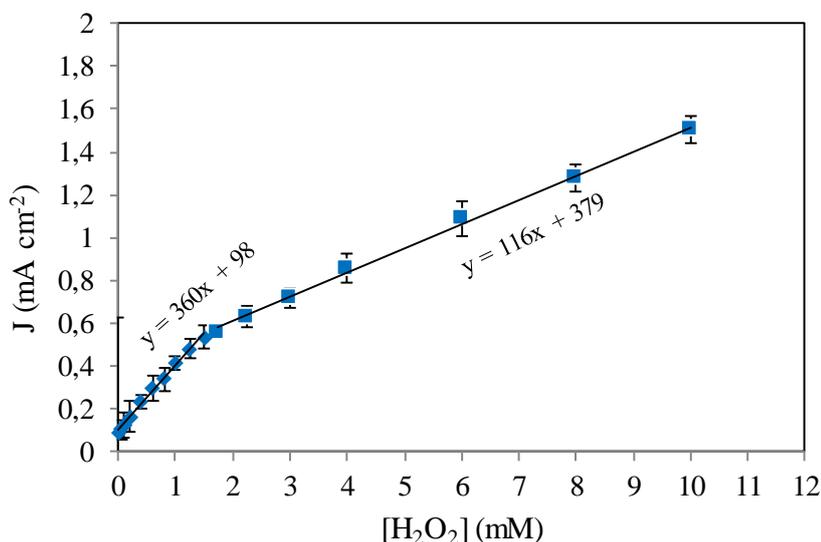


Figure III-23 : Courbe de calibration de la réponse du capteur Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS.

Le tableau III-2 donne une comparaison des caractéristiques de détection des capteurs développés.

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Tableau III-2 : Comparaison des performances analytiques des différents capteurs développés.

| Matériau de l'électrode | Masse de l'électrode (mg) | m (Ag) (mg) | Sensibilité (mA.M ⁻¹ .cm ⁻²) | Domaine de linéarité (mM) | Limite de détection (µM) | Temps de réponse (s) |
|---|---------------------------|-------------|---|---------------------------|--------------------------|----------------------|
| Ag-exRVc-CI-SS | 15,1 | 0,66 | 115 | 0,1 – 8 | 5 | 25 |
| Ag-αFe ₂ O ₃ -CI-SS | 14,6 | 0,64 | 360 et 116 | 0,05 - 1,5 et 1,5 - 8 | 1 | 27 |

L'analyse de l'ensemble de ces résultats montre que les nanohybrides Ag-α-Fe₂O₃ permettent d'avoir une meilleure activité électrocatalytique et donnent au capteur résultant des performances analytiques plus intéressantes que dans le cas des nanohybrides Ag-exRVc.

Les caractéristiques électrocatalytiques de notre capteur Ag-α-Fe₂O₃-CI/SS ont été comparées à celles d'autres électrodes modifiées à base d'hématite rapportées dans la littérature pour la détermination de H₂O₂, comme le montre le tableau III-3.

Tableau III-3 : Comparaison des performances électrocatalytiques pour la détection de H₂O₂ du capteur Ag-α-Fe₂O₃-CI/SS et d'autres capteurs utilisant α-Fe₂O₃.

| Matériau de l'électrode | Potentiel appliqué (V) vs Ag/AgCl | Sensibilité (mA.M ⁻¹ .cm ⁻²) | Domaine de linéarité (mM) | Limite de détection (µM) | Réfs |
|--|-----------------------------------|---|---------------------------|--------------------------|------------|
| rGO- α-Fe ₂ O ₃ /GCE | -0,22 | 126,9 | 0,005 – 4,495 | 1 | [186] |
| Mn ₂ O ₃ - α-Fe ₂ O ₃ -CFs/GCE | -0,4 | 0,79 | 0,01 – 15,4 | 0,60 | [187] |
| MA- α-Fe ₂ O ₃ /GCE | -0,17 | 422 | 0,05 – 3,145 | 22 | [188] |
| FePO ₄ - α-Fe ₂ O ₃ /FTO | -0,3 | 181 | 0,006 – 2,5 | 1,3 | [182] |
| Ag-αFe ₂ O ₃ -CI-SS | -0,2 | 360 et 116 | 0,05 - 1,5 et 1,5 - 8 | 1 | Ce travail |

rGO : reduced graphene oxide, *GCE* : glassy carbon electrode, *CFs* : carbon fibers, *MA- α-Fe₂O₃* : mesoporous aligned hematite, *CI* : carbon ink

Comme le montre ce tableau, notre capteur Ag-α-Fe₂O₃-CI/SS se place très bien parmi ceux de la littérature, avec une très bonne sensibilité, des domaines de linéarité assez étendus et une limite de détection très basse.

4.5.5.4 Reproductibilité et stabilité de la réponse du capteur

La reproductibilité du capteur Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS pour le dosage de H₂O₂ a été étudiée pour trois électrodes de même type préparées séparément en respectant les mêmes conditions d'élaboration. Ces dernières ont été utilisées pour la détection de 3 concentrations différentes de H₂O₂ en chronoampérométrie (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Reproductibilité de la réponse du capteur Ag- α -Fe₂O₃-CI/SS obtenue avec trois électrodes séparées et avec trois concentrations différentes de peroxyde d'hydrogène.

| Electrode Ag- α -Fe ₂ O ₃ -CI/SS, R _{Ag} = 0,25 | Concentration du peroxyde d'hydrogène | | |
|--|---------------------------------------|----------|----------|
| | 0,5 mM | 1 mM | 2 mM |
| 1 | -0,63 mA | -0,93 mA | -1,34 mA |
| 2 | -0,61 mA | -0,92 mA | -1,30 mA |
| 3 | -0,65 mA | -0,96 mA | -1,33 mA |
| RSD | 1,63 % | 1,55 % | 1,60 % |

Les écarts-types relatifs de mesure pour les 3 électrodes sont faibles, ce qui signifie une reproductibilité très satisfaisante.

La stabilité du capteur vis-à-vis de sa réponse au peroxyde d'hydrogène a été également étudiée immédiatement après élaboration, puis après stockage pendant 3 semaines à température ambiante. L'intensité du courant de réduction en chronoampérométrie en présence de 5 mM ne dévie que d'environ 3 % (de 2,21 mA à 2,14 mA) indiquant une excellente stabilité à long terme de notre capteur.

3.5 Biocapteurs ampérométriques à base d'enzyme et nanohybride métal-matrice inorganique

Comme il a été évoqué précédemment, nos nanohybrides métal-matrice inorganique, particulièrement ceux constitués d'argent, montrent une forte activité catalytique et possèdent une conductivité électrique élevée. Associées à une bonne biocompatibilité, cela les rend très intéressants pour la conception de biocapteurs électrochimiques. Nous cherchons à mettre au point un biocapteur enzymatique à glucose basé sur l'immobilisation de l'enzyme glucose oxydase (GOx) sur les nanohybrides Ag-exRVC et à examiner par la suite sa réactivité vis-à-vis de l'analyte ciblé, le glucose. L'activité enzymatique vis-à-vis du glucose est suivie par le dosage du peroxyde d'hydrogène.

3.5.1 Généralités

3.5.1.1 Définition et principe de fonctionnement de biocapteur électrochimique

Un biocapteur est un dispositif analytique permettant la détection et le dosage de molécules d'intérêts biologique. Il combine un composant biologique appelé « biorécepteur » et un « transducteur » physico-chimique. Le biorécepteur assure la reconnaissance d'une cible spécifique (peptides, anticorps, ADN ou substrat) grâce à des sites spécifiques, conduisant à des changements physiques ou chimiques. Le transducteur permet d'analyser et transformer cette interaction en un signal mesurable qui constitue la réponse du biocapteur [189,190]. La figure III-24 schématise le fonctionnement d'un biocapteur. Si le mode de transduction est ampérométrique, le signal mesuré est le courant d'oxydation ou de réduction qui circule dans le circuit extérieur suite à l'imposition d'un potentiel à l'électrode de travail (biocapteur) [191]. Pour la mise au point du biocapteur, on cherche à rendre ce courant proportionnel à la concentration du substrat analysé.

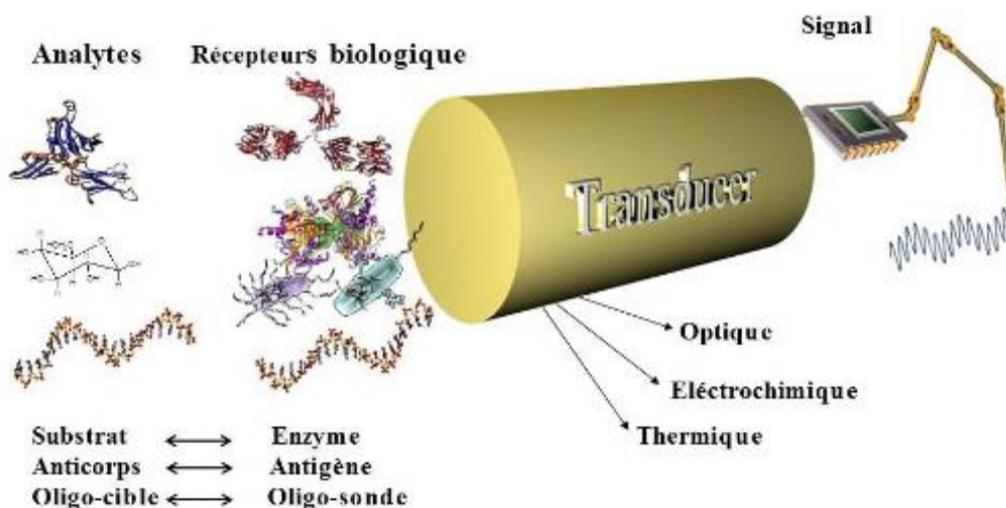


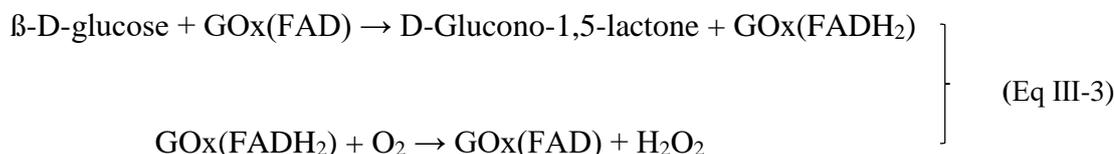
Figure III-24 : Représentation schématique du fonctionnement d'un biocapteur .

3.5.1.2 Biocapteur ampérométrique à glucose

De nos jours, ce type de capteur est parmi les capteurs les plus étudiés, notamment dans le domaine médical, du fait de l'importance des contrôles de glycémie pour les personnes qui souffrent d'un diabète ou encore pour les tests de grossesse [189,191,192]. Dans le principe de fonctionnement du biocapteur, le biorécepteur est la glucose oxydase (GOx) qui est une enzyme de type oxydo-réductase, et qui catalyse l'oxydation du glucose en présence d'oxygène dissous dans le milieu pour former la gluconolactone et le peroxyde d'hydrogène. C'est ce H₂O₂ qui va être quantifié au niveau du transducteur, par électrochimie [189,193]. La glucose oxydase possède un centre redox de type FAD/FADH₂, Flavine Adénine Dinucléotide. Sous sa forme oxydée FAD, ce centre est actif pour l'oxydation du glucose en gluconolactone [194]. La réaction d'oxydoréduction avec le

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

glucose conduit à la formation de la forme réduite FADH₂. La régénération pour redonner la forme oxydée FAD est réalisée par l'action du dioxygène O₂ dissous qui se réduit en peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (Eq III-3).



Cette information chimique liée au glucose, est transmise au transducteur et est convertie en un signal de courant électrique généré à partir du H₂O₂ produit. Pour cela, il est nécessaire que les molécules de peroxyde d'hydrogène soient transportées efficacement entre le site enzymatique et la surface du transducteur (électrode modifiée par des nanomatériaux) pour être détectées quantitativement, par réduction ou oxydation électrochimique (Eq III-4 et III-5).



Nous avons démontré précédemment l'efficacité catalytique de nos nanohybrides contenant des nanoparticules d'argent, pour l'électroréduction de H₂O₂. Nous envisageons de les intégrer comme transducteur électrochimique dans un biocapteur utilisant la glucose oxydase et de faire l'analyse quantitative du glucose par la réaction d'électroréduction de H₂O₂ (Figure III-25)

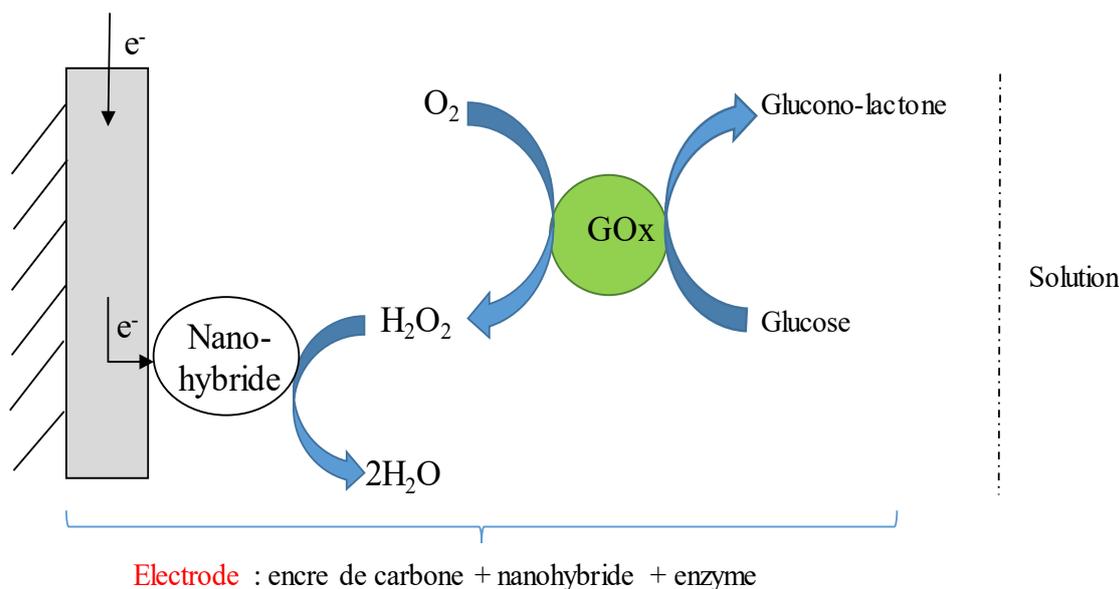


Figure III-25 : Principe de fonctionnement de notre biocapteur à glucose avec détection électrochimique de H₂O₂.

3.5.2 Fabrication du biocapteur à glucose

La conception de notre biocapteur se fait en deux étapes : la première consiste à préparer l'électrode modifiée avec les nanohybrides à base d'Ag par le même protocole expérimental décrit précédemment et la seconde, à incorporer l'enzyme au sein des nanohybrides. Pour cela, 100 µL d'une solution de GOx à 24 mg/L dissous dans du PBS (0,1 M, pH = 7) sont déposés sur l'électrode Ag-exRVc-CI/SS puis mis à sécher à 40°C pendant 30 min. Afin de limiter le passage en solution de l'enzyme au cours de l'utilisation, une réticulation de glutaraldéhyde GA (12,5 mg mL⁻¹) avec l'albumine de Sérum Bovin BSA (20 mg mL⁻¹) est réalisée, pour former une membrane protectrice à la surface de l'électrode. Pour cela, 25 µL du mélange des solutions GA et BSA avec un rapport volumique de 1:3 sont déposés sur la surface ; puis, le tout est séché à 40°C pendant 30 min (Figure III-26). L'intérêt de ce couplage est la présence de multiples fonctions chimiques au sein du GA, leur permettant de former des pontages covalents « enzyme-enzyme » par réaction avec les fonctions amines présents à la surface de la GOx. La BSA, protéine inactive (P), permet de stabiliser le réseau tridimensionnel formé par co-réticulation avec l'enzyme (E).

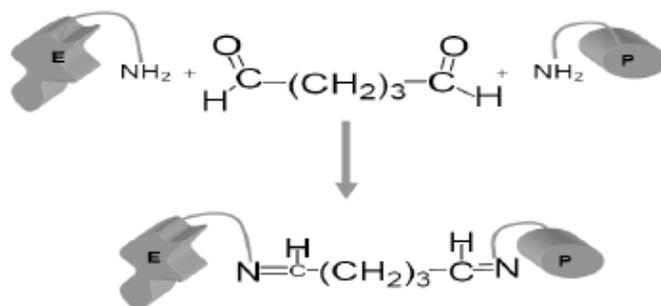


Figure III-26 : Représentation schématique de la réticulation de la GOx avec le GA.

Le biocapteur, qu'on notera par la suite Ag-exRVc-CI-GOx/SS, est stocké à 4°C, et avant chaque utilisation, il est laissé pendant 30 min dans une solution tampon phosphate (pH = 7) portée à la température de travail (T = 37°C) pour activer l'enzyme.

3.5.3 Réponse électrochimique du biocapteur en présence de glucose

3.5.3.1 Etude préliminaire en voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique du biocapteur a été étudié par voltammétrie cyclique dans un milieu tampon phosphate (0,1 M, pH = 7 et T = 37°C) en absence et en présence de glucose à une concentration de 0,4 mM (Figure III-27). Le voltammogramme de l'électrode Ag-exRVc-CI-GOx/SS montre une allure comparable à celle d'une électrode Ag-exRVc-CI/SS (sans GOx). On retrouve la présence des processus Ag^I/Ag et Fe^{III}/Fe^{II}. En présence de glucose, on observe une augmentation du courant cathodique, qu'on peut relier à la réduction du H₂O₂ produit par la GOx

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

sur la surface du biocapteur. Ceci suggère que les électrodes Ag-exRVc-CI-GOx pourraient être envisagées pour la construction de biocapteurs électrochimiques de glucose.

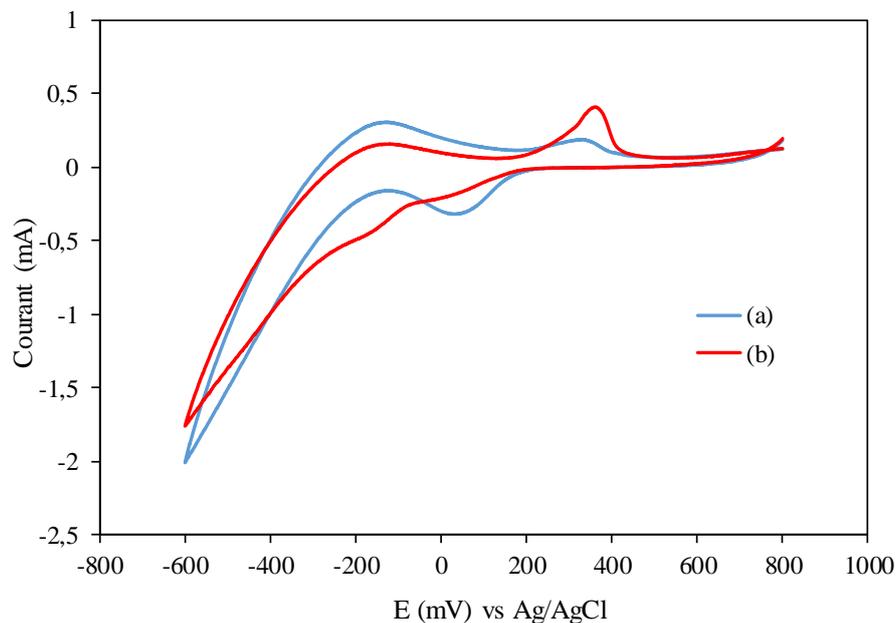


Figure III-27 : Voltammogrammes cycliques du biocapteur Ag-exRVc-CI-GOx/SS enregistrés dans le tampon phosphate (a) en absence et (b) en présence de 0,4 mM de glucose. Vitesse de balayage = 5 mV/s.

3.5.3.2 Etude en chronoampérométrie

Des électrodes Ag-exRVc-CI-GOx ont été testées en chronoampérométrie pour évaluer leurs performances en tant que biocapteur ampérométrique pour le dosage de glucose. Nous avons alors mesuré les valeurs de courant de réduction du peroxyde d'hydrogène à un potentiel appliqué de -0,2 V vs Ag/AgCl pour des ajouts successifs de glucose dans une solution tampon PBS (0,1 M, pH = 7 et T = 37°C) agitée. La figure III-28.b représente la courbe ampérométrique pour des concentrations successives de glucose entre 0 et 2 mM. On constate que les réponses obtenues sont stables et que chaque ajout de glucose s'accompagne d'une augmentation du courant de réduction, ce qui signifie un bon fonctionnement et une bonne activité et stabilité de la glucose oxydase au sein des nanohybrides. On remarque également qu'à partir d'une concentration de glucose de 0,8 mM, la courbe tend vers un plateau et ne montre plus d'incrément visibles au moment des ajouts de glucose. Ceci peut traduire soit une saturation des sites actifs des AgNPs et de l'enzyme immobilisée à la surface de l'électrode par accumulation de l'eau et l'acide gluconique, soit un apport limitant du dioxygène O₂ dissous vers la GOx ou même des problèmes de transport (diffusion du glucose, de H₂O₂, transfert des charges électroniques). En absence de l'enzyme, les ajouts de glucose n'occasionnent aucun incrément et seul le courant résiduel est enregistré, indiquant l'absence de production de H₂O₂.

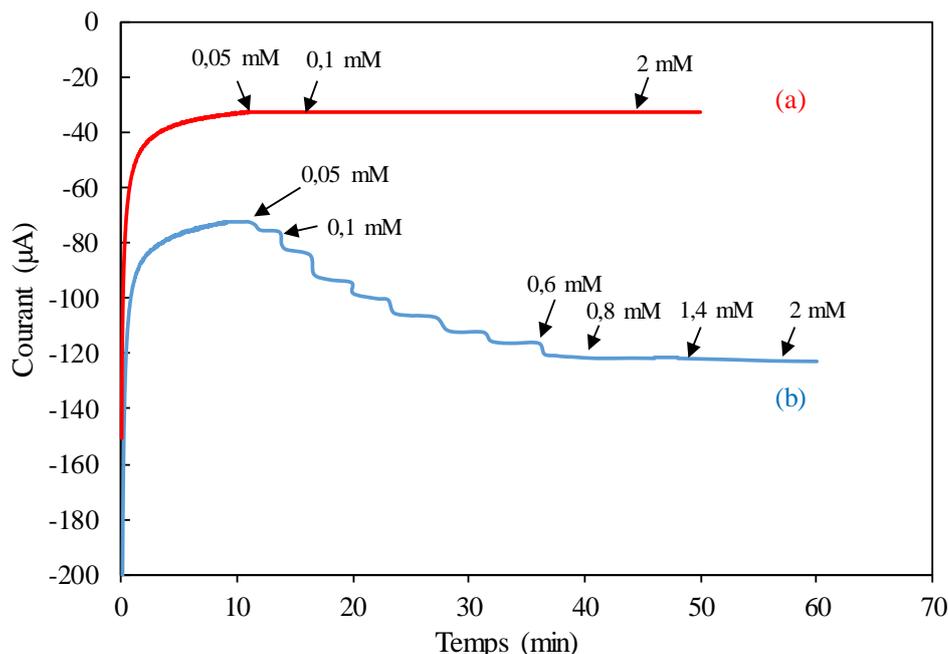


Figure III-28 : Réponses ampérométriques à un potentiel de $-0,2$ V vs Ag/AgCl avec additions successives de différentes concentrations de glucose dans un tampon PBS pour (a) Ag-exRVc-CI/SS et (b) Ag-exRVc-CI-GOx/SS.

A partir de la courbe b, nous traçons le courant de réduction en fonction de la concentration de glucose (Figure III-29). Comme on peut le voir, la densité de courant de réduction augmente graduellement avec la concentration de glucose dans la gamme variant entre 0,05 et 0,6 mM. Au-delà, un phénomène de saturation est observé. La réponse linéaire entre 0,05 et 0,6 mM montre que le suivi de l'activité enzymatique de la glucose oxydase via la détection électrochimique de H₂O₂ est possible sur l'électrode modifiée Ag-exRVc-CI-GOx/SS. De plus, ce biocapteur a une très faible limite de détection de 10 µM et un temps de réponse court (28 s). La sensibilité qui correspond à la pente de la partie linéaire est égale à 38 mA.M⁻¹.cm⁻². Il est important de noter que les quantités de H₂O₂ mises en jeu ici sont nettement moins importantes que lors de l'étude précédente car elles sont issues seulement de l'activité enzymatique de la GOx, ce qui explique les faibles valeurs de courants trouvées.

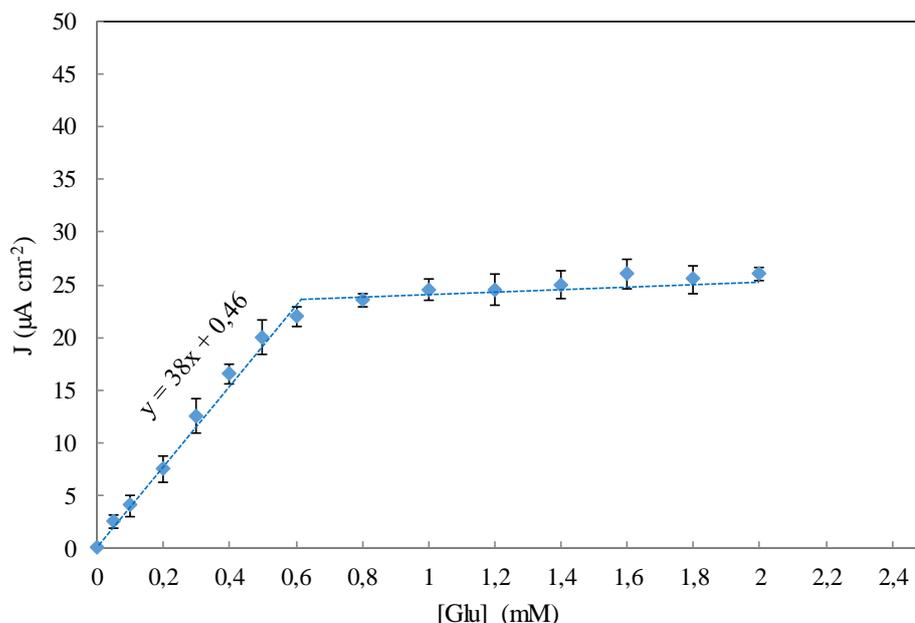


Figure III-29 : Courbe de calibration de la réponse du biocapteur Ag-exRVc-CI-GOx/SS (il est à noter que les valeurs de densité de courant ont été normalisées par rapport à la ligne de base).

3.5.3.3 Rappel théorique sur la cinétique enzymatique

La vitesse de la réaction catalysée par la glucose oxydase dépend de la concentration du substrat S (glucose). L. Michaelis et M. Menten ont établi un modèle enzymatique simplifié qui prévoit deux étapes de réaction [195] : la première traduit la formation d'un complexe enzyme-substrat (E-S), et la deuxième correspond à la transformation du complexe en un produit P avec régénération de l'enzyme à son état initial :

La vitesse est définie par l'équation suivante :



$$V = \frac{V_{max} [S]}{K_M + [S]} \quad (\text{Eq III-7})$$

Où V_{max} représente la vitesse maximale de la réaction traduisant la saturation de l'enzyme et K_M est la constante de Michaelis-Menten traduisant l'affinité de l'enzyme envers son substrat.

L'interprétation graphique de l'équation III-7 permet de suivre l'évolution de la vitesse de la réaction enzymatique en fonction de la concentration en substrat spécifique (Figure III-30). En effet, lorsque la concentration en substrat devient suffisante pour saturer l'enzyme, la vitesse de la réaction est indépendante de la quantité de substrat fournie et atteint une valeur limite :

$$V_{max} = K_2 \times [E]_{tot} \quad (\text{Eq III-8})$$

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Inversement, quand la concentration du substrat est faible devant K_M , la vitesse de la réaction dépend alors de sa concentration et suit une évolution linéaire avec $[S]$. La vitesse initiale de la réaction s'écrit sous la forme suivante :

$$V_0 = \frac{K_2 [E]_{\text{tot}} [S]}{K_M} \quad (\text{Eq III-9})$$

Enfin, la constante de Michaelis-Menton s'exprime en fonction des différentes constantes cinétiques régissant la réaction enzymatique :

$$K_M = \frac{K_{-1} + K_2}{K_1} \quad (\text{Eq III-10})$$

Plus la valeur de K_M est faible, plus l'activité enzymatique maximale est atteinte pour une faible concentration en substrat. L'affinité de l'enzyme envers le substrat est donc forte.

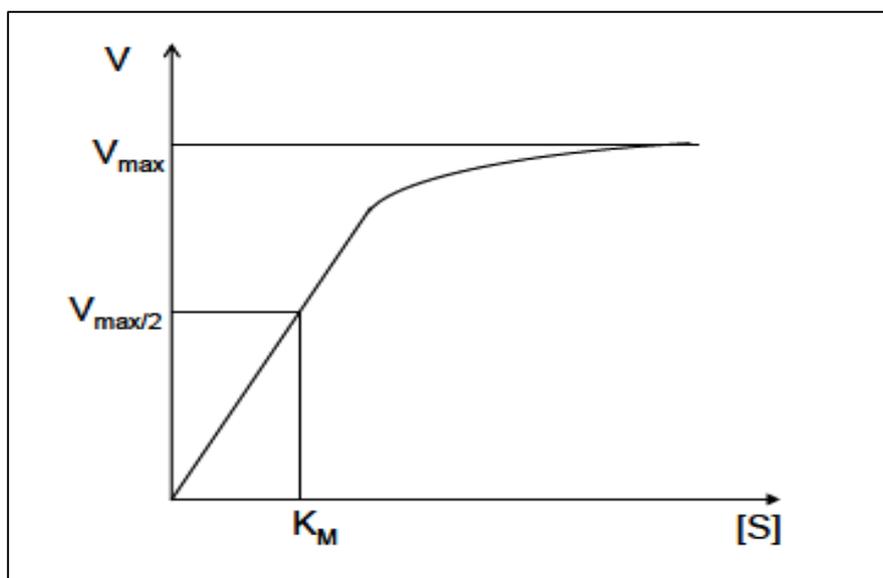


Figure III-30 : Evolution de la vitesse d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration en substrat.

Pour obtenir une détermination précise des paramètres V_{max} et K_M , une linéarisation de l'équation de Michaelis-Menton a été proposée par Lineweaver-Burk et conduit à l'équation suivante [196] :

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{\text{max}}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\text{max}}} \quad (\text{Eq III-11})$$

La représentation graphique $1/V = f(1/[S])$ est une droite de pente K_M/V_{max} (Figure III-31).

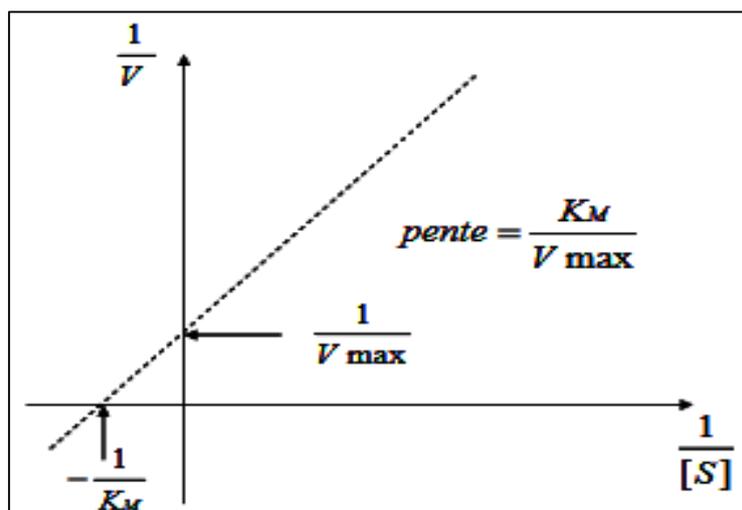


Figure III-31 : Représentation graphique de la linéarisation de l'équation de Michaelis-Menton.

Sachant que $J = \frac{i}{S} = \frac{n \cdot F \cdot V}{S}$ (Loi de Faraday), il est possible d'exprimer la densité de courant en fonction de la concentration en substrat :

$$\frac{1}{J} = \frac{K_M}{J_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{J_{\max}} \quad (\text{Eq III-12})$$

A partir des données recueillies à l'aide de la figure III-29, une modélisation de la réponse du biocapteur a été réalisée à l'aide de la représentation de Lineweaver-Burk (Figure III-32). Le tracé de cette droite a conduit à l'obtention de l'équation suivante :

$$y = 0,0145x + 0,024 \quad (\text{Eq III-13})$$

De cette équation, on peut déterminer la constante Michaelis-Menton K_M et la densité de courant maximale J_{\max} . Les valeurs suivantes ont été obtenues :

$$J_{\max} = 45 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \text{et} \quad K_M = 0,7 \text{ mM}$$

La valeur de la constante K_M de la GOx immobilisée sur l'électrode est largement inférieure à celle de l'enzyme en solution (33 mM) [197,198], c'est-à-dire que l'affinité est plus grande dans le cas de l'enzyme immobilisée. Cet abaissement du K_M a été observé aussi par d'autres auteurs auparavant [199,200]. L'hypothèse d'explication peut être que le fait qu'on utilise des nanoparticules métalliques, on augmente considérablement la quantité d'enzyme immobilisée ainsi que la quantité de co-substrat (O₂) consommée. De ce fait, lors du fonctionnement du biocapteur, le glucose et le dioxygène vont être rapidement consommés à l'interface électrode modifiée/solution. L'apport en O₂ étant limitée par la diffusion, un gradient de concentration peut

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

alors se créer entre la solution et l'enzyme provoquant une diminution de la concentration en co-substrat au niveau de la glucose oxydase, et par conséquent un abaissement du K_M.

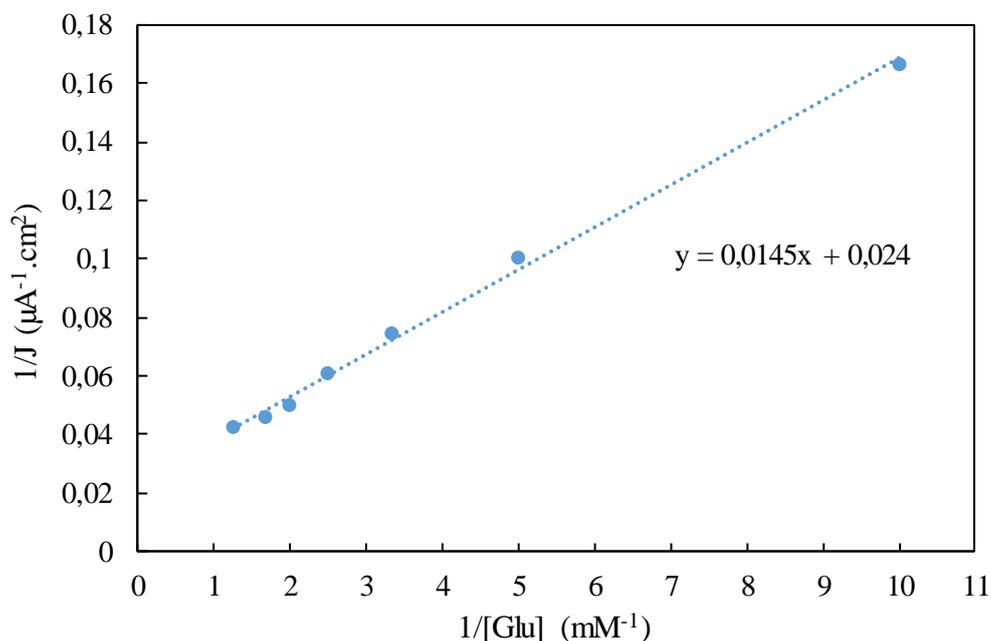


Figure III-32 : Représentation selon Lineweaver-Burk du biocapteur Ag-exRVc-CI-GOx/SS.

3.5.3.4 Influence de la composition du biocapteur sur les réponses ampérométriques

Afin de déterminer l'influence de la composition et la nanostructuration de l'électrode sur l'activité de notre biocapteur à glucose, nous avons mesuré les réponses chronampérométriques des électrodes exRVc-CI-GOx/SS et Ag- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -CI-GOx/SS. La figure III-33 présente les courbes d'évolution du courant de réduction en fonction de la concentration en glucose de ces biocapteurs à $E = -0,2$ V vs Ag/AgCl.

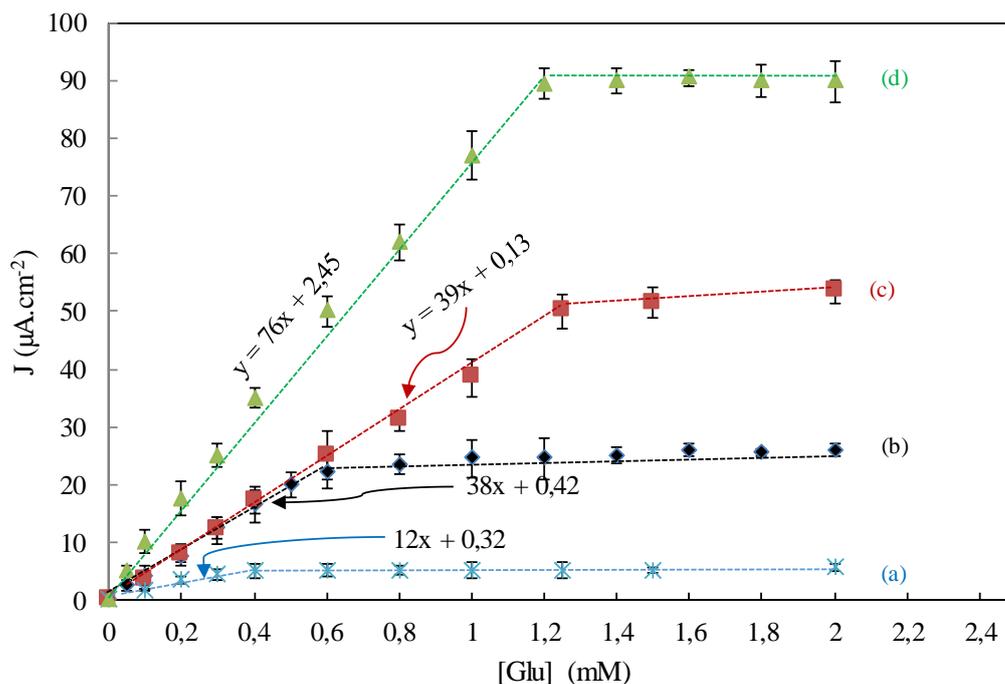


Figure III-33 : Courbes de calibration des réponses des biocapteurs (a) exRVc-CI-GOx/SS, (b) Ag-exRVc-CI-GOx/SS ($m_{Ag} = 0,23$ mg) et (c) Ag- α Fe₂O₃-CI-GOx/SS ($m_{Ag} = 0,22$ mg) et (d) Ag- α Fe₂O₃-CI-GOx/SS ($m_{Ag} = 0,62$ mg).

Comme attendu, en absence de nanoparticules d'argent, la sensibilité est beaucoup plus faible, d'un facteur 3 environ et le domaine de linéarité est restreint entre 0 et 0,4 mM. L'utilisation des nanohybrides Ag- α Fe₂O₃ dans la modification de l'électrode n'améliore pas la sensibilité du biocapteur Ag-exRVc-CI-GOx/SS mais permet d'étendre le domaine de linéarité jusqu'à 1,2 mM. Les défauts de surface et la porosité mentionnés précédemment pour les nanohybrides Ag- α Fe₂O₃ semblent être favorables pour l'immobilisation et l'activité de l'enzyme GOx sur l'électrode. Nous avons déjà constaté un effet bénéfique pour la détection électrochimique du H₂O₂. La sensibilité augmente d'un facteur 2 environ lorsque la masse d'argent dans l'électrode Ag- α Fe₂O₃-CI-GOx/SS passe de 0,22 à 0,62 mg.

Un résumé des caractéristiques analytiques des biocapteurs fabriqués est présenté dans le tableau III-5.

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Tableau III-5 : Performances analytiques des biocapteurs élaborés.

| Matériau de l'électrode | m (Ag) (mg) | Sensibilité (mA.M ⁻¹ .cm ⁻²) | Domaine de linéarité (mM) | Limite de détection (μM) | J _{max} (μA.cm ⁻²) | K _M (mM) |
|--|-------------|---|---------------------------|--------------------------|---|---------------------|
| ExRVc-CI-GO _x /SS | - | 12 | 0,05 - 0,4 | 25 | 26 | 1,5 |
| Ag-exRVc-CI-GO _x /SS | 0,23 | 38 | 0,05 – 0,6 | 9 | 45 | 0,7 |
| Ag-αFe ₂ O ₃ -CI-GO _x /SS | 0,22 | 39 | 0,05 - 1,20 | 9 | 85 | 1,6 |
| Ag-αFe ₂ O ₃ -CI-GO _x /SS | 0,62 | 76 | 0,05 – 1,2 | 10 | 225 | 1,9 |

Par rapport au biocapteur exRVc-CI-GO_x/SS, la densité de courant maximale est plus élevée en présence des nanoparticules d'argent ou des nanohybrides Ag-αFe₂O₃, ce qui est attribué à l'amélioration des propriétés électriques et l'augmentation des sites catalytiques actifs sur la surface de l'électrode, ainsi que l'amélioration de la stabilité de l'enzyme. La constante Michaelis-Menton K_M est du même ordre de grandeur, indiquant que l'affinité de l'enzyme envers le substrat est identique dans tous nos biocapteurs.

Les performances analytiques du biocapteur Ag-αFe₂O₃-CI-GO_x/SS ont été comparées à celles d'autres matériaux trouvés dans la littérature pour la détection du glucose (Tableau III-6).

Tableau III-6 : Comparaisons des performances électrocatalytiques du biocapteur Ag-αFe₂O₃-CI-GO_x/SS avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination de glucose.

| Matériau de l'électrode | Potentiel appliqué (V) | Sensibilité (mA.M ⁻¹ .cm ⁻²) | Domaine de linéarité (mM) | LD (μM) | K _M (mM) | Refs |
|--|------------------------|---|---------------------------|---------|---------------------|------------|
| Nafion-rGO-GO _x /GCE | -0,4 vs Ag/AgCl | 3,54 | 0,001 – 0,06 | - | 0,68 | [201] |
| Nafion-Ag-Pdop-CNTs-GO _x /GCE | -0,5 Vs ECS | 3,1 | 0,05 – 1,1 | 17 | 5,46 | [123] |
| Nafion-SnS ₂ -GO _x /GCE | -0,45 Vs ECS | 7,6 | 0,025 – 1,1 | 10 | 1,16 | [129] |
| CNT-PEI-[PCA-GO _x]/GCE | -0,45 vs Ag/AgCl | 47 | 1 - 3 | - | 2,20 | [200] |
| Ag-αFe ₂ O ₃ -CI-GO _x /SS | -0,2 vs Ag/AgCl | 76 | 0,05 - 1,2 | 10 | 1,90 | Ce travail |

rGO : reduced graphene oxide, *GCE* : glassy carbon electrode, *Pdop* : polydopamine, *CNT* : carbon nanotube, *PEI* : polyethyleneimine, *PCA* : pyrenecarboxaldehyde, *CI* : carbon ink

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Les résultats de ce tableau montrent que notre biocapteur Ag- α Fe₂O₃-Cl-GOx/SS présente des performances comparables à celle des autres matériaux, et il possède même une sensibilité relativement plus importante, une très basse limite de détection et une forte affinité du glucose pour l'enzyme.

3.6 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons commencé par une courte revue bibliographique sur les capteurs ampérométriques à H₂O₂, en nous focalisant sur ceux utilisant des nanoparticules métalliques, argent principalement, et une matrice support inorganique ou d'autre nature.

Ensuite, nous avons détaillé l'élaboration de nos électrodes modifiées à base de nanohybrides, Ag-exRVc majoritairement mais aussi Ag-exChu, Ag-exRVs ou Au-exRVc, mélangés à de l'encre carbone et appliqués sur un disque d'inox, et nous les avons utilisées pour la réduction électrocatalytique de H₂O₂. Le comportement électrochimique a été étudié par voltampérométrie et nous avons montré qu'il existe des effets synergiques entre les propriétés redox et l'activité de surface des nanoparticules d'argent et du système Fe^{III}/Fe^{II} de la matrice inorganique, lors de l'électro-catalyse de la réduction de H₂O₂, ce qui permet de débiter le processus cathodique dès un potentiel de +0,25 V/Ag/AgCl.

Les performances des électrodes modifiées en tant que capteurs ampérométriques de H₂O₂ ont été évaluées. Nos meilleurs résultats ont été obtenus avec les nanohybrides Ag-exRVc et Ag-exChu : sensibilité jusqu'à 115 mA M⁻¹ cm⁻², linéarité de la réponse entre 0,1 et 8 mM, temps de réponse court (< 30s), une faible limite de détection (5 μ M) et une sélectivité remarquable. Ces résultats se positionnent au même niveau que les meilleures données de la littérature.

Nous avons également pu établir que la sensibilité de nos capteurs augmente proportionnellement avec la surface exposée des nanoparticules d'argent jusqu'à une valeur de surface critique, à partir de laquelle la sensibilité se stabilise à sa valeur maximale : 120 cm² et 115 mA M⁻¹ cm⁻² pour Ag-exRVc et 180 cm² et 105 mA M⁻¹ cm⁻² pour Ag-exChu.

Finalement, nous avons réalisé un traitement de calcination sur ces nanohybrides permettant de convertir la matrice inorganique en hématite nanocristalline, sans affecter les nanoparticules métalliques. L'apport des nouveaux sites de surface et de la porosité liés à l'hématite, permet d'augmenter fortement les performances des capteurs, en particulier pour la sensibilité, 360 mA M⁻¹ cm⁻².

Capteurs électrochimiques de H₂O₂ à base de nanohybrides métal-matrice inorganique

Dans la deuxième partie, nous avons montré qu'il est possible d'associer ces nanohybrides avec l'enzyme Glucose Oxydase dans un biocapteur ampérométrique à glucose et d'y exploiter leurs propriétés électro-catalytiques pour la réduction de H₂O₂. En utilisant la chronoampérométrie et sous conditions expérimentales optimisées, le biocapteur Ag- α Fe₂O₃-Cl-GOx/SS a montré de bonnes performances catalytiques pour la détermination du glucose par réduction du H₂O₂ formé au cours de la réaction enzymatique : sensibilité satisfaisante de 74 mA.M⁻¹.cm⁻², domaine de linéarité entre 0,05 et 1,12 mM et une faible limite de détection 10 μ M. Ces résultats sont meilleurs que ceux reportés dans la littérature pour ce type de biocapteurs.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a concerné les hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques, rouille verte carbonatée, rouille verte sulfatée et chukanovite. Nous avons synthétisé ces composés et nous les avons utilisés pour étudier les interactions avec les ions chromate les ions Au^{III} et pour la formation de nanohybrides nanoparticules Ag ou Au-matrices inorganiques.

Dans nos conditions expérimentales, l'interaction met en jeu une oxydation à l'état solide du Fe(II) en Fe(III), l'échange d'électrons à l'interface solide/solution et la précipitation en surface du produit réduit, monocouches de Cr^{III} ou nanoparticules métalliques.

Les trois matrices Chukanovite, rouille vertes carbonatée et rouille verte sulfatée, ont montré leur efficacité et leur aptitude à réduire les ions chromate et à les immobiliser sous la forme chrome (III). Le modèle cinétique de Legrand et al. proposé initialement pour la RVc, a été étendu pour la première fois, à d'autres composés, la chukanovite et la RVs, dans le cadre de ce travail. Les trois composés ont pu être classés selon leur réactivité, $\text{RVs} \approx \text{RVc} > \text{Chu}$ et les valeurs de surface réactive ont été déterminées à partir du paramètre caractéristique n_0 , nombre de moles de Cr^{III} à saturation sur une monocouche. Globalement, la chukanovite et la rouille verte carbonatée présentent un bon compromis avec un nombre élevé de sites de précipitation surfacique n_0 , une synthèse facile et une bonne stabilité.

Les énergies d'activation du transfert d'électrons à travers une monocouche et 2 monocouches de Cr^{III} ont été déterminées à partir des constantes cinétiques k_i et leurs valeurs, du simple au double, $E_{a2} = 45,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $E_{a3} = 97,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, confirment que l'étape cinétiquement déterminante pour le transfert d'électrons du Fe^{II} vers l'ion chromate, est le passage à travers les monocouches de Cr^{III} .

L'application du modèle nous a permis de déterminer les conditions pour aboutir à une passivation de 99% de la surface de la matrice inorganique.

En ce qui concerne les interactions avec les ions Au^{III} , les cinétiques et donc les transferts d'électrons dans la matrice inorganique et à l'interface, restent extrêmement rapides pour la RVc non modifiée ou partiellement oxydée par l'air ou partiellement passivée avec du Cr(III). En revanche, un très fort ralentissement de l'interaction avec formation de nanoparticules Au sous forme de chapelets, a pu être obtenu après avoir fait une passivation à 99%, ce qui indique que nous avons réussi à influencer très significativement le transfert d'électrons de Fe^{II} vers Au^{III} .

Conclusion générale et perspectives

La dernière partie de ce travail décrit le développement de capteurs électrochimiques à base de nanohybrides et encre carbone, pour la détection de H_2O_2 . L'ensemble des résultats obtenus suggèrent que les nanohybrides Ag-exRVc et Ag-exChu catalysent efficacement la réduction électrochimique du peroxyde d'hydrogène en mettant en jeu une synergie entre les propriétés redox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ de la matrice inorganique et les propriétés redox et surfaciques des nanoparticules d'argent.

Les meilleurs résultats de détection de H_2O_2 à $E_{\text{imposé}} = -0,2\text{V}$, ont été obtenus avec les nanohybrides Ag-exRVc et Ag-exChu et des électrodes de masses 12 à 15 mg, contenant 0,6 à 0,8 mg d'argent ($R_{\text{Ag}} = 0,25$; correspondant à une surface Ag de 120 cm^2 ou 180 cm^2) : sensibilité jusqu'à $115\text{ mA M}^{-1}\text{ cm}^{-2}$, linéarité de la réponse entre 0,1 et 8 mM, limite de détection $5\text{ }\mu\text{M}$ et un temps de réponse de 25s. Ces résultats se positionnent au même niveau que les meilleures données de la littérature. Par un traitement thermique de conversion de la matrice inorganique en hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la sensibilité sur le domaine linéaire 0,05 – 1,5 mM est encore améliorée et atteint $360\text{ mA M}^{-1}\text{ cm}^{-2}$.

Ces nanohybrides ont été associés avec l'enzyme Glucose Oxydase pour constituer un biocapteur ampérométrique à glucose. Les résultats indiquent que le biocapteur Ag- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -CI-GOx/SS possède de bonnes performances catalytiques pour la détermination du glucose par réduction de H_2O_2 , à savoir un domaine linéaire de 0,05 à 1,2 mM, une sensibilité de $74\text{ mA.M}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, une limite de détection de $10\text{ }\mu\text{M}$ et une constante de Michaelis-Menton de 1,9 mM. Ces valeurs positionnent ce biocapteur à un niveau de performances comparable et même un peu plus élevé que les autres systèmes de même fonctionnement, reportés dans la littérature.

Les avancées sur la compréhension des interactions redox des hydroxydes de fer avec les oxydants solubles sont significatives dans ce travail, en particulier pour le Cr^{VI} avec la généralisation du modèle cinétique et l'acquisition de nouvelles données. Avec les ions Au^{III} , nous nous sommes souvent heurtés à des difficultés de mesure des vitesses de réaction, compte tenu des cinétiques très grandes, probablement amplifiées par les petites tailles de particules de nos suspensions et la croissance favorisée de AuNPs. Dans ces conditions, il a été difficile d'extraire telle ou telle contribution au mécanisme global de transfert électronique, dans le solide ou à l'interface. Des voies ont été ouvertes avec l'expérience de microbalance qui a montré des vitesses d'interaction plus faibles, en partie liées aux tailles de particules plus élevées, et avec les matrices fortement passivées par le Cr^{III} . Il sera intéressant de poursuivre les travaux dans ces directions.

Conclusion générale et perspectives

Pour les capteurs à H_2O_2 , les travaux réalisés ici ont conduit à un niveau élevé de compréhension des mécanismes et d'optimisation des formulations d'électrodes. Diverses voies d'études sont envisageables, en continuité immédiate, la miniaturisation du dispositif et l'incorporation d'autres types de nanoparticules, métalliques voire inorganiques, et en plus exploratoire, l'utilisation de ces systèmes comme biocathode dans une biopile (début de réduction vers +0,25V), ou l'électrocatalyse de conversion de composés chimiques avec ces électrodes modifiées.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Y. Cudennec, A. Lecerf, Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques, *Comptes Rendus Chimie*. 6 (2003) 437–444.
- [2] J.A. Bourdoiseau, R. Sabot, M. Jeannin, F. Termemil, Ph. Refait, Determination of standard Gibbs free energy of formation of green rusts and its application to the Fe(II–III) hydroxy-oxalate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 410 (2012) 72–
- [3] Pourbaix diagrams [SubsTech].
- [4] K. Inoue, S.-K. Kwon, K. Kimijima, K. Kanie, A. Muramatsu, K. Shinoda, S. Suzuki, Y. Waseda, Analysis of Iron Oxyhydroxides and Oxides Converted from Green Rust in Aqueous Solution, *ISIJ Int.* 47 (2007) 453–457.
- [5] L. Legrand, R. Maksoub, G. Sagon, S. Lecomte, J.P. Dallas, A. Chaussé, Electroanalytical and Kinetic Investigations on the Carbonate Green Rust-Fe(III) Redox System, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B45.
- [6] A. Romaine, M. Jeannin, R. Sabot, S. Necib, P. Refait, Corrosion processes of carbon steel in argillite : Galvanic effects associated with the heterogeneity of the corrosion product layer, *Electrochimica Acta*. 182 (2015) 1019–1028.
- [7] L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina, Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate, *Electrochimica Acta*. 46 (2000) 111–117.
- [8] J. Zhao, S. Xiong, F. Chen, W. Yin, Y. Gong, J. Wu, L.-Z. Huang, D.D. Dionysiou, One-time removal of Cr(VI) and carbon tetrachloride from groundwater by silicate stabilized green rust : The slow release of reactive sites driven by Fe(III)-Cr(III) oxides formation, *Chemical Engineering Journal*. 433 (2022) 134462.
- [9] J.P.H. Perez, H.M. Freeman, J.A. Schuessler, L.G. Benning, The interfacial reactivity of arsenic species with green rust sulfate (GRSO₄), *Science of The Total Environment*. 648 (2019) 1161–1170.
- [10] R.K. Kukkadapu, Ferrous hydroxy carbonate is a stable transformation product of biogenic magnetite, *American Mineralogist*. 90 (2005) 510–515.
- [11] S.H. Drissi, P. Refait, M. Abdelmoula, The preparation and thermodynamic properties of fe(ii)-fe(ii1) hydroxide-carbonate (green rust 1); pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media, *Corrosion Science*. 37 (1995) 2025-2041.
- [12] P.P. Stampfl, Ein basisches eisen-II-III-karbonat in rost, *Corrosion Science*. 9 (1969) 185–187.

Références bibliographiques

- [13] J. Świątlik, U. Raczyk-Stanisławiak, P. Piszora, J. Nawrocki, Corrosion in drinking water pipes : The importance of green rusts, *Water Research*. 46 (2012) 1–10.
- [14] Ph. Refait, D.D. Nguyen, M. Jeannin, S. Sable, M. Langumier, R. Sabot, Electrochemical formation of green rusts in deaerated seawater-like solutions, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 6481–6488.
- [15] S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morrall, Ph. Refait, Formation of the Fe(II–III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase, *Corrosion Science*. 50 (2008) 1099–1111.
- [16] B.C. Christiansen, T. Balic-Zunic, K. Dideriksen, S.L.S. Stipp, Identification of Green Rust in Groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3436–3441.
- [17] J.-M.R. Génin, M. Abdelmoula, C. Ruby, C. Upadhyay, Speciation of iron ; characterisation and structure of green rusts and FeII–III oxyhydroxycarbonate fougérite, *Comptes Rendus Geoscience*. 338 (2006) 402–419.
- [18] L. Legrand, L. Mazerolles, A. Chaussé, The oxidation of carbonate green rust into ferric phases : solid-state reaction or transformation via solution1 1Associate editor : G. Sposito, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68 (2004) 3497–3507.
- [19] J.-M.R. Génin, C. Ruby, Anion and cation distributions in Fe(II–III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mössbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate, ...); the “fougérite” mineral, *Solid State Sciences*. 6 (2004) 705–718.
- [20] Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions, *Corrosion Science*. 40 (1998) 1547–1560.
- [21] L. Simon, M. François, P. Refait, G. Renaudin, M. Lelaurain, J.-M.R. Génin, Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis, *Solid State Sciences*. 5 (2003) 327–334.
- [22] H. Antony, L. Legrand, A. Chaussé, Carbonate and sulphate green rusts—Mechanisms of oxidation and reduction, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 7146–7156.
- [23] S. Peulon, Electrochemical deposition of thin films of green rusts 1 and 2 on inert gold substrate, *Electrochemistry Communications*. 5 (2003) 208–213.
- [24] S. Savoye, L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina, P. Toulhoat, Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C, *Corrosion Science*. 43 (2001) 2049–2064.

Références bibliographiques

- [25] E.J. O'Loughlin, S.D. Kelly, K.M. Kemner, R. Csencsits, R.E. Cook, Reduction of AgI, Au^{III}, Cu^{II}, and Hg^{II} by Fe^{II}/Fe^{III} hydroxysulfate green rust, *Chemosphere*. 53 (2003) 437–446.
- [26] S. Ayadi, C. Perca, L. Legrand, New one-pot synthesis of Au and Ag nanoparticles using green rust reactive particle as a micro-reactor, *Nanoscale Res Lett*. 8 (2013) 95.
- [27] S. Ayadi, L. Legrand, Synthesis and characterization of noble metal nanoparticles-oxidized carbonate green rust nanohybrids, *Materials Research Bulletin*. 60 (2014) 498–506.
- [28] C. Ruby, R. Aïssa, A. Géhin, J. Cortot, M. Abdelmoula, J.-M. Génin, Green rusts synthesis by coprecipitation of FeII–FeIII ions and mass-balance diagram, *Comptes Rendus Geoscience*. 338 (2006) 420–432.
- [29] C. Ruby, A. Géhin, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, J.-P. Jolivet, Coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) cations in sulphated aqueous medium and formation of hydroxysulphate green rust, *Solid State Sciences*. 5 (2003) 1055–1062.
- [30] R. Guilbaud, ML White, SW Poulton, Surface charge and growth of sulphate and carbonate green rust in aqueous media, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 108 (2013)141-153.
- [31] M. Mullet, Y. Guillemin, C. Ruby, Oxidation and deprotonation of synthetic FeII–FeIII (oxy)hydroxycarbonate Green Rust : An X-ray photoelectron study, *Journal of Solid State Chemistry*. 181 (2008) 81–89.
- [32] X. Wang, F. Liu, W. Tan, X. Feng, L.K. Koopal, Transformation of hydroxycarbonate green rust into crystalline iron (hydr)oxides : Influences of reaction conditions and underlying mechanisms, *Chemical Geology*. 351 (2013) 57–65.
- [33] T. Huang, S. Zhang, L. Liu, L. Zhou, Green rust functionalized geopolymer of composite cementitious materials and its application on treating chromate in a holistic system, *Chemosphere*. 263 (2021) 128319.
- [34] H. He, D. Wu, Q. Wang, C. Luo, N. Duan, Sequestration of hexavalent chromium by Fe(II)/Fe(III) hydroxides : Structural Fe(II) reactivity and PO₄³⁻ effect, *Chemical Engineering Journal*. 283 (2016) 948–955.
- [35] L.L. Skovbjerg, S.L.S. Stipp, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate : Formation of Cr-goethite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70 (2006) 3582–3592.
- [36] H.C.B. Hansen, S. Guldborg, M. Erbs, C.B. Koch, Kinetics of nitrate reduction by green rusts—effects of interlayer anion and Fe(II) : Fe(III)ratio, *Applied Clay Science*. 18 (2001) 81-91.

Références bibliographiques

- [37] A. Onoguchi, G. Granata, D. Haraguchi, H. Hayashi, C. Tokoro, Kinetics and mechanism of selenate and selenite removal in solution by green rust-sulfate, *R. Soc. Open Sci.* 6 (2019) 182147.
- [38] E.J. O'Loughlin, S.D. Kelly, R.E. Cook, R. Csencsits, K.M. Kemner, Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO₂ Nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 721–727.
- [39] M. Erbs, H.C. Bruun Hansen, C.E. Olsen, Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride Using Iron(II) Iron(III) Hydroxide Sulfate (Green Rust), *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 307–311.
- [40] A.-S. Sergent, Thèse de doctorat, Biominéralisation et réactivité de la rouille verte carbonatée par *Shewanella putrefaciens* en système hétérogène fermé et en écoulement continu, Université de Lorraine, 2012.
- [41] K. Hanna, T. Kone, C. Ruby, Fenton-like oxidation and mineralization of phenol using synthetic Fe(II)–Fe(III) green rusts, *Environ Sci Pollut Res.* 17 (2010) 124–134.
- [42] E. Erdös, H. Altorfer, Ein dem Malachit ähnliches basisches Eisenkarbonat als Korrosionsprodukt von Stahl, *Materials and Corrosion.* 27 (1976) 304–312.
- [43] M.L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Prêt, E. Foy, Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C : Characterization of the Corrosion Interface, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1503–1508.
- [44] S. Lee, H. Xu, The crystal structure and Gibbs free energy of formation of chukanovite as an oxidation product of carbon steel in human liver, *Chemical Geology.* 488 (2018) 180–188.
- [45] S. Ayadi, Thèse de doctorat, Nouveaux nanomatériaux hybrides métal/hydroxyde de fer. Synthèse, caractérisation et application à la catalyse chimique et électrochimique, Université d'Evry-Val d'Essonne, 2015
- [46] I. Azoulay, C. Rémazeilles, Ph. Refait, Corrosion of steel in carbonated media : The oxidation processes of chukanovite (Fe₂(OH)₂CO₃), *Corrosion Science.* 85 (2014) 101–108.
- [47] I. Azoulay, C. Rémazeilles, Ph. Refait, Oxidation of chukanovite (Fe₂(OH)₂CO₃): Influence of the concentration ratios of reactants, *Corrosion Science.* 98 (2015) 634–642.
- [48] C. Rémazeilles, Ph. Refait, Fe(II) hydroxycarbonate Fe₂(OH)₂CO₃ (chukanovite) as iron corrosion product : Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Polyhedron.* 28 (2009) 749–756.
- [49] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst A.* 32 (1976) 751–767.

Références bibliographiques

- [50] K. Schmeide, A. Rossberg, F. Bok, S. Shams Aldin Azzam, S. Weiss, A.C. Scheinost, Technetium immobilization by chukanovite and its oxidative transformation products : Neural network analysis of EXAFS spectra, *Science of The Total Environment*. 770 (2021) 145334.
- [51] R. Kirsch, D. Fellhauer, M. Altmaier, V. Neck, A. Rossberg, T. Fanghänel, L. Charlet, A.C. Scheinost, Oxidation State and Local Structure of Plutonium Reacted with Magnetite, Mackinawite, and Chukanovite, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 7267–7274.
- [52] S. Ayadi, L. Legrand, Synthesis and characterization of noble metal nanoparticles-oxidized carbonate green rust nanohybrids, *Materials Research Bulletin*. 60 (2014) 498–506.
- [53] F. Gode, E. Pehlivan, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*. 119 (2005) 175–182.
- [54] T.A. Aragaw, F.M. Bogale, B.A. Aragaw, Iron-based nanoparticles in wastewater treatment : A review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms, *Journal of Saudi Chemical Society*. 25 (2021) 101280.
- [55] C. Wang, Z. Xu, G. Ding, X. Wang, M. Zhao, S.S.H. Ho, Y. Li, Comprehensive study on the removal of chromate from aqueous solution by synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 5065–5078.
- [56] S. De Flora, M. Bagnasco, D. Serra, P. Zanicchi, Genotoxicity of chromium compounds. A review, *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*. 238 (1990) 99–172.
- [57] M. Travacio, J. María Polo, S. Llesuy, Chromium(VI) induces oxidative stress in the mouse brain, *Toxicology*. 150 (2000) 137–146.
- [58] J.-H. Kim, J.-H. Kim, V. Bokare, E.-J. Kim, Y.-Y. Chang, Y.-S. Chang, Enhanced removal of chromate from aqueous solution by sequential adsorption–reduction on mesoporous iron–iron oxide nanocomposites, *J Nanopart Res*. 14 (2012) 1010.
- [59] C. Bahr, L. Massa, H. Stanjek, M. Jekel, A.S. Ruhl, Investigating reductive modification of granular ferric hydroxide for enhanced chromate removal, *Environmental Technology & Innovation*. 13 (2019) 257–263.
- [60] S. Boursiquot-Michel, Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et réactivité vis-à-vis du chrome (VI) de la mackinawite (FeS), Université de Lorraine, 2018.
- [61] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C, *Corrosion Science*. 39 (1996) 43-57. .
- [62] L.E. Eary, A. Davis, Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume, *Applied Geochemistry*. 22 (2007) 357–369.

Références bibliographiques

- [63] P. Chowdhury, Polymers for the Extraction of Chromium—Role of Polymers in the Removal and Recovery of Chromium from Wastewater, *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 46 (2009) 1030–1038.
- [64] M. Hou, H. Wan, T. Liu, Y. Fan, X. Liu, X. Wang, The effect of different divalent cations on the reduction of hexavalent chromium by zerovalent iron, *Applied Catalysis B: Environmental*. 84 (2008) 170–175.
- [65] P. Mitra, D. Sarkar, S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model, *Chemical Engineering Journal*. 171 (2011) 54–60.
- [66] S. Loyaux-Lawniczak, Ph. Refait, P. Lecomte, J.-J. Ehrhardt, J.-M.R. Génin, The reduction of chromate ions by Fe(II) layered hydroxides, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 3 (1999) 593–599.
- [67] J. Choi, Y. Jung, W. Lee, Fe(II)-initiated reduction of hexavalent chromium in heterogeneous iron oxide suspension, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 764–769.
- [68] F. Digiacoimo, D.J. Tobler, T. Held, T. Neumann, Immobilization of Cr(VI) by sulphate green rust and sulphidized nanoscale zerovalent iron in sand media: batch and column studies, *Geochem Trans.* 21 (2020) 8.
- [69] C.-H. Xu, L. Zhu, X.-H. Wang, S. Lin, Y. Chen, Fast and Highly Efficient Removal of Chromate from Aqueous Solution Using Nanoscale Zero-Valent Iron/Activated Carbon (NZVI/AC), *Water Air Soil Pollut.* 225 (2014) 1845.
- [70] C. Noubactep, Metallic iron for environmental remediation: A review of reviews, *Water Research*. 85 (2015) 114–123.
- [71] H. Zhou, M. Ye, Y. Zhao, S.A. Baig, N. Huang, M. Ma, Sodium citrate and biochar synergistic improvement of nanoscale zero-valent iron composite for the removal of chromium (VI) in aqueous solutions, *Journal of Environmental Sciences*. 115 (2022) 227–239.
- [72] P. Feng, X. Guan, Y. Sun, W. Choi, H. Qin, J. Wang, J. Qiao, L. Li, Weak magnetic field accelerates chromate removal by zero-valent iron, *Journal of Environmental Sciences*. 31 (2015) 175–183.
- [73] T. Huang, D. Song, G. Wang, G. Li, C. Geng, C. Yao, W. Liu, S. Zhang, High adsorption performance of synthesized hexametaphosphate green rust towards Cr(VI) removal and its mechanism explorations, *Journal of Environmental Management*. 252 (2019) 109642.
- [74] J. Choi, B. Batchelor, C. Won, J. Chung, Nitrate reduction by green rusts modified with trace metals, *Chemosphere*. 86 (2012) 860–865.

Références bibliographiques

- [75] A.G.B. Williams, M.M. Scherer, Chromate Reduction by Hydroxycarbonate Green Rust,, Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research. (2000) 10.
- [76] F. Demoisson, Thèse de doctorat, Réactivité aux échelles micronique et submicronique de particules colloïdales : oxydation d'un sulfure de fer (pyrite) par du chrome (VI) et sorption sur un hydroxyde d'aluminium (gibbsite) d'espèces organiques, Université de Lorraine, 2006.
- [77] S. Loyaux-Lawniczak, P. Refait, J.-J. Ehrhardt, P. Lecomte, J.-M.R. Génin, Trapping of Cr by Formation of Ferrihydrite during the Reduction of Chromate Ions by Fe(II)–Fe(III) Hydroxysalt Green Rusts, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 438–443.
- [78] L. Alidokht, S. Oustan, A. Khataee, M.R. Neyshabouri, A. Reyhanitabar, Enhanced removal of chromate by graphene-based sulfate and chloride green rust nanocomposites, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 68 (2016) 266–274.
- [79] L. Alidokht, S. Oustan, A. Khataee, M.R. Neyshabouri, A. Reyhanitabar, Stabilization of chromium(VI) by hydroxysulfate green rust in chromium(VI)-contaminated soils, *Pedosphere.* 31 (2021) 645–657.
- [80] A.A. Mamun, A. Onoguchi, G. Granata, C. Tokoro, Role of pH in green rust preparation and chromate removal from water, *Applied Clay Science.* 165 (2018) 205–213.
- [81] A.G.B. Williams, M.M. Scherer, Kinetics of Cr(VI) Reduction by Carbonate Green Rust, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3488–3494.
- [82] D.L. Bond, S. Fendorf, Kinetics and Structural Constraints of Chromate Reduction by Green Rusts, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2750–2757.
- [83] L. Legrand, A. El Figuigui, F. Mercier, A. Chausse, Reduction of Aqueous Chromate by Fe(II)/Fe(III) Carbonate Green Rust : Kinetic and Mechanistic Studies, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4587–4595.
- [84] E. Aranda-García, E. Cristiani-Urbina, Effect of pH on hexavalent and total chromium removal from aqueous solutions by avocado shell using batch and continuous systems, *Environ Sci Pollut Res.* 26 (2019) 3157–3173.
- [85] P. Mytych, P. Cieśla, Z. Stasicka, Photoredox processes in the Cr(VI)–Cr(III)–oxalate system and their environmental relevance, *Applied Catalysis B : Environmental.* 59 (2005) 161–170.
- [86] S.J. Wasson, W.P. Linak, B.K. Gullett, C.J. King, A. Touati, F.E. Huggins, Y. Chen, N. Shah, G.P. Huffman, Emissions of Chromium, Copper, Arsenic, and PCDDs/Fs from Open Burning of CCA-Treated Wood, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8865–8876.
- [87] B.M. Sass, D. Rai, Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2228–2232.

Références bibliographiques

- [88] L.-Y. Chang, Chromate reduction in wastewater at different pH levels using thin iron wires—A laboratory study, *Environ. Prog.* 24 (2005) 305–316.
- [89] E.J. Tomaszewski, S. Lee, J. Rudolph, H. Xu, M. Ginder-Vogel, The reactivity of Fe(II) associated with goethite formed during short redox cycles toward Cr(VI) reduction under oxic conditions, *Chemical Geology*. 464 (2017) 101–109.
- [90] S.J. Fuller, D.I. Stewart, I.T. Burke, Chromate Reduction in Highly Alkaline Groundwater by Zerovalent Iron : Implications for Its Use in a Permeable Reactive Barrier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 4704–4714.
- [91] Ph. Refait, M. Reffass, J. Landoulsi, R. Sabot, M. Jeannin, Role of nitrite species during the formation and transformation of the Fe(II–III) hydroxycarbonate green rust, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 459 (2014) 225–232.
- [92] J.-M.R. Génin, A.A. Olowe, Ph. Refait, L. Simon, On the stoichiometry and pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2: An electrochemical and Mössbauer spectroscopy study, *Corrosion Science*. 38 (1996) 1751–1762.
- [93] D. Guerbois, G. Ona-Nguema, G. Morin, M. Abdelmoula, A.M. Laverman, J.-M. Mouchel, K. Barthelemy, F. Maillot, J. Brest, Nitrite Reduction by Biogenic Hydroxycarbonate Green Rusts : Evidence for Hydroxy-nitrite Green Rust Formation as an Intermediate Reaction Product, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 4505–4514.
- [94] I.V. Pekov, N. Perchiazzi, S. Merlino, V.N. Kalachev, M. Merlini, A.E. Zadov, Chukanovite, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino, *Ejm.* 19 (2007) 891–898.
- [95] M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, L. Bellot-Gurlet, Multisecular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils : Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts, *Materials and Corrosion*. 60 (2009) 99–105.
- [96] V. Pandarinathan, K. Lepková, W. van Bronswijk, Chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) identified as a corrosion product at sand-deposited carbon steel in CO_2 -saturated brine, *Corrosion Science*. 85 (2014) 26–32.
- [97] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Mikrowagung, *Z. Physik*. 155 (1959) 206–222.
- [98] Y. Sang, L. Zhang, Y.F. Li, L.Q. Chen, J.L. Xu, C.Z. Huang, A visual detection of hydrogen peroxide on the basis of Fenton reaction with gold nanoparticles, *Analytica Chimica Acta*. 659 (2010) 224–228.

Références bibliographiques

- [99] N.A. Sitnikova, A.V. Borisova, M.A. Komkova, A.A. Karyakin, Superstable Advanced Hydrogen Peroxide Transducer Based on Transition Metal Hexacyanoferrates, *Anal. Chem.* 83 (2011) 2359–2363.
- [100] W. Chen, S. Cai, Q.-Q. Ren, W. Wen, Y.-D. Zhao, Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide : a review, *Analyst.* 137 (2012) 49–58.
- [101] S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, F. Hu, Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles : a review, *Microchim Acta.* 180 (2013) 15–32.
- [102] Ý. Kojuncu, J.M. Bundalevska, Ü. Ay, K. Čundeve, T. Stafilov, G. Akçin, Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and TI Traces in Seawater Following Flotation Separation, *Separation Science and Technology.* 39 (2004) 2751–2765.
- [103] R. Zhang, S. He, C. Zhang, W. Chen, Three-dimensional Fe- and N-incorporated carbon structures as peroxidase mimics for fluorescence detection of hydrogen peroxide and glucose, *J. Mater. Chem. B.* 3 (2015) 4146–4154.
- [104] G. Okano, S. Igarashi, Y. Yamamoto, S. Saito, Y. Takagai, T. Ohtomo, S. Kimura, O. Ohno, Y. Oka, HPLC-spectrophotometric detection of trace heavy metals via ‘cascade’ separation and concentration, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* 95 (2015) 135–144.
- [105] Y. Liu, D. Wang, L. Xu, H. Hou, T. You, A novel and simple route to prepare a Pt nanoparticle-loaded carbon nanofiber electrode for hydrogen peroxide sensing, *Biosensors and Bioelectronics.* 26 (2011) 4585–4590.
- [106] S. Patra, T.H. Crespo, A. Permyakova, C. Sicard, C. Serre, A. Chaussé, N. Steunou, L. Legrand, Design of metal organic framework–enzyme based bioelectrodes as a novel and highly sensitive biosensing platform, *J. Mater. Chem. B.* 3 (2015) 8983–8992.
- [107] M. Niamlaem, C. Boonyuen, W. Sangthong, J. Limtrakul, D. Zigah, A. Kuhn, C. Warakulwit, Highly defective carbon nanotubes for sensitive, low-cost and environmentally friendly electrochemical H₂O₂ sensors : Insight into carbon supports, *Carbon.* 170 (2020) 154–164.
- [108] L.N.T. Mai, V.T. Pham, Q.B. Bui, H.T. Nhac-Vu, Iron sulfide nanosheets supported 3D foam : A binder-free electrocatalyst for sensitive and selective electrochemical H₂O₂ detection, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects.* 600 (2020) 124942.
- [109] G. Asch, B. Poussery, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, 8e éd, Dunod, Malakoff, 2017.

Références bibliographiques

- [110] P. Rameshkumar, R. Ramaraj, Gold nanoparticles deposited on amine functionalized silica sphere and its modified electrode for hydrogen peroxide sensing, *J Appl Electrochem.* 43 (2013) 1005–1010.
- [111] *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2nd Edition | Wiley Online Library.
- [112] Fabry Pierre, *Capteurs électrochimiques : Fonctionnement, utilisation, conception Cours et exercices corrigés* / Pierre Fabry, Chantal Gondran, Ellipses, Paris, 2008.
- [113] C. Dehchar, Thèse de doctorat, Développement d'électrodes modifiées à base de films minces électroactifs. Application à la détection électrocatalytique, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2017.
- [114] H. Saada, thèse de doctorat, Préparation et étude d'oxydes métalliques pour des applications en photoélectrochimie, Université de Rennes 1, 2020.
- [115] R.F. Lane, A.T. Hubbard, Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1401–1410.
- [116] J.L. Anderson, L.A. Coury, J. Leddy, *Dynamic Electrochemistry : Methodology and Application*, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4497–4520.
- [117] R. Polsky, R. Gill, L. Kaganovsky, I. Willner, Nucleic Acid-Functionalized Pt Nanoparticles : Catalytic Labels for the Amplified Electrochemical Detection of Biomolecules, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2268–2271.
- [118] Z. Liu, B. Zhao, Y. Shi, C. Guo, H. Yang, Z. Li, Novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on iron oxide–silver hybrid submicrospheres, *Talanta.* 81 (2010) 1650–1654.
- [119] B. Patella, M. Buscetta, S. Di Vincenzo, M. Ferraro, G. Aiello, C. Sunseri, E. Pace, R. Inguanta, C. Cipollina, Electrochemical sensor based on rGO/Au nanoparticles for monitoring H₂O₂ released by human macrophages, *Sensors and Actuators B: Chemical.* 327 (2021) 128901.
- [120] D. Jiang, Y. Zhang, M. Huang, J. Liu, J. Wan, H. Chu, M. Chen, Carbon nanodots as reductant and stabilizer for one-pot sonochemical synthesis of amorphous carbon-supported silver nanoparticles for electrochemical nonenzymatic H₂O₂ sensing, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 728 (2014) 26–33.
- [121] N.F. Atta, S.A. Abdel Gawad, A. Galal, A.A. Razik, A.R.M. El-Gohary, Efficient electrochemical sensor for determination of H₂O₂ in human serum based on nano iron-nickel alloy/carbon nanotubes/ionic liquid crystal composite, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 881 (2021) 114953.

Références bibliographiques

- [122] E. Temur, M. Eryiğit, B. Kurt Urhan, Ü. Demir, T. Öznülür Özer, Cu/Electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposite for non-enzymatic H₂O₂ sensor, *Materials Today : Proceedings*. 46 (2021) 6971–6975.
- [123] Y. Wang, L. Liu, M. Li, S. Xu, F. Gao, Multifunctional carbon nanotubes for direct electrochemistry of glucose oxidase and glucose bioassay, *Biosensors and Bioelectronics*. 30 (2011) 107–111.
- [124] P. Rahimi, H.-A. Rafiee-Pour, H. Ghourchian, P. Norouzi, M.R. Ganjali, Ionic-liquid/NH₂-MWCNTs as a highly sensitive nano-composite for catalase direct electrochemistry, *Biosensors and Bioelectronics*. 25 (2010) 1301–1306.
- [125] F. Zhao, M. Zhou, L. Wang, Z. Huang, Y. Chu, One-step voltammetric deposition of l-proline assisted silver nanoparticles modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of hydrogen peroxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 833 (2019) 205–212.
- [126] J. Sophia, G. Muralidharan, Preparation of vinyl polymer stabilized silver nanospheres for electro-analytical determination of H₂O₂, *Sensors and Actuators B : Chemical*. 193 (2014) 149–156.
- [127] S.K. Hazra, S. Basu, Graphene-Oxide Nano Composites for Chemical Sensor Applications, *C*. 2 (2016) 12.
- [128] E. Sehit, Z. Altintas, Significance of nanomaterials in electrochemical glucose sensors : An updated review (2016-2020), *Biosensors and Bioelectronics*. 159 (2020) 112165.
- [129] Z. Yang, Y. Ren, Y. Zhang, J. Li, H. Li, X.H.X. Hu, Q. Xu, Nanoflake-like SnS₂ matrix for glucose biosensing based on direct electrochemistry of glucose oxidase, *Biosensors and Bioelectronics*. 26 (2011) 4337–4341.
- [130] R.-J. Chung, A.-N. Wang, S.-Y. Peng, An Enzymatic Glucose Sensor Composed of Carbon-Coated Nano Tin Sulfide, *Nanomaterials*. 7 (2017) 39.
- [131] J. Zhao, Y. Yan, L. Zhu, X. Li, G. Li, An amperometric biosensor for the detection of hydrogen peroxide released from human breast cancer cells, *Biosensors and Bioelectronics*. 41 (2013) 815–819.
- [132] A.A. Ensafi, N. Zandi-Atashbar, B. Rezaei, M. Ghiaci, M. Taghizadeh, Silver nanoparticles decorated carboxylate functionalized SiO₂, New nanocomposites for non-enzymatic detection of glucose and hydrogen peroxide, *Electrochimica Acta*. 214 (2016) 208–216.
- [133] R.M. Sarhan, G.A. El-Nagar, A. Abouserie, C. Roth, Silver–Iron Hierarchical Microflowers for Highly Efficient H₂O₂ Nonenzymatic Amperometric Detection, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. (2019).

Références bibliographiques

- [134] J. Fan, X. Bian, Y. Niu, Y. Bai, X. Xiao, C. Yang, J. Yang, J. Yang, Formation of three-dimensional nano-porous silver films and application toward electrochemical detection of hydrogen peroxide, *Applied Surface Science*. 285 (2013) 185–189.
- [135] F. Shahdost-fard, A. Salimi, S. Khezrian, Highly selective and sensitive adenosine aptasensor based on platinum nanoparticles as catalytical label for amplified detection of biorecognition events through H₂O₂ reduction, *Biosensors and Bioelectronics*. 53 (2014) 355–362.
- [136] K. Cui, Y. Song, Y. Yao, Z. Huang, L. Wang, A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on DNA-networks modified glassy carbon electrode, *Electrochemistry Communications*. 10 (2008) 663–667.
- [137] Y. Shi, Z. Liu, B. Zhao, Y. Sun, F. Xu, Y. Zhang, Z. Wen, H. Yang, Z. Li, Carbon nanotube decorated with silver nanoparticles via noncovalent interaction for a novel nonenzymatic sensor towards hydrogen peroxide reduction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 656 (2011) 29–33.
- [138] P. Paulraj, A. Umar, K. Rajendran, A. Manikandan, R. Kumar, E. Manikandan, K. Pandian, M.H. Mahnashi, M.A. Alsaiari, A.A. Ibrahim, N. Bouropoulos, S. Baskoutas, Solid-state synthesis of Ag-doped PANI nanocomposites for their end-use as an electrochemical sensor for hydrogen peroxide and dopamine, *Electrochimica Acta*. 363 (2020) 137158.
- [139] J. Zhang, J. Zheng, An enzyme-free hydrogen peroxide sensor based on Ag/FeOOH nanocomposites, *Anal. Methods*. 7 (2015) 1788–1793.
- [140] P. Płócienniczak, T. Rębiś, M. Nowicki, G. Milczarek, A green approach for hybrid material preparation based on carbon nanotubes/lignosulfonate decorated with silver nanostructures for electrocatalytic sensing of H₂O₂, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 880 (2021) 114896.
- [141] Y. Fang, S. Guo, C. Zhu, Y. Zhai, E. Wang, Self-Assembly of Cationic Polyelectrolyte-Functionalized Graphene Nanosheets and Gold Nanoparticles : A Two-Dimensional Heterostructure for Hydrogen Peroxide Sensing, *Langmuir*. 26 (2010) 11277–11282.
- [142] S. Berbeć, S. Żołądek, A. Jabłońska, B. Pałys, Electrochemically reduced graphene oxide on gold nanoparticles modified with a polyoxomolybdate film. Highly sensitive non-enzymatic electrochemical detection of H₂O₂, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 258 (2018) 745–756.
- [143] Y. Zhu, S. Lu, A. Gowri Manohari, X. Dong, F. Chen, W. Xu, Z. Shi, C. Xu, Polydopamine interconnected graphene quantum dots and gold nanoparticles for enzymeless H₂O₂ detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 796 (2017) 75–81.

Références bibliographiques

- [144] J. Li, R. Yuan, Y. Chai, T. Zhang, X. Che, Direct electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at a glassy carbon electrode modified with polypyrrole nanowires and platinum hollow nanospheres, *Microchim Acta*. 171 (2010) 125–131.
- [145] M.-J. Song, S.W. Hwang, D. Whang, Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on a modified gold electrode with silver nanowires, *J Appl Electrochem*. 40 (2010) 2099–2105.
- [146] A.A. Ensafi, N. Zandi-Atashbar, M. Ghiaci, M. Taghizadeh, B. Rezaei, Synthesis of new copper nanoparticle-decorated anchored type ligands : Applications as non-enzymatic electrochemical sensors for hydrogen peroxide, *Materials Science and Engineering : C*. 47 (2015) 290–297.
- [147] E.C. Hurdis, Hendrik. Romeyn, Accuracy of Determination of Hydrogen Peroxide by Cerate Oxidimetry, *Anal. Chem*. 26 (1954) 320–325.
- [148] H. Bader, V. Sturzenegger, J. Hoigné, Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD), *Water Research*. 22 (1988) 1109–1115.
- [149] C.-C. Hsu, Y.-R. Lo, Y.-C. Lin, Y.-C. Shi, P.-L. Li, A Spectrometric Method for Hydrogen Peroxide Concentration Measurement with a Reusable and Cost-Efficient Sensor, *Sensors*. 15 (2015) 25716–25729.
- [150] S. Hanaoka, J.-M. Lin, M. Yamada, Chemiluminescent flow sensor for H₂O₂ based on the decomposition of H₂O₂ catalyzed by cobalt(II)-ethanolamine complex immobilized on resin, *Analytica Chimica Acta*. 426 (2001) 57–64.
- [151] D. Chirizzi, M.R. Guascito, E. Filippo, C. Malitesta, A. Tepore, A novel nonenzymatic amperometric hydrogen peroxide sensor based on CuO@Cu₂O nanowires embedded into poly(vinyl alcohol), *Talanta*. 147 (2016) 124–131.
- [152] C.-Y. Su, W.-J. Lan, C.-Y. Chu, X.-J. Liu, W.-Y. Kao, C.-H. Chen, Photochemical Green Synthesis of Nanostructured Cobalt Oxides as Hydrogen Peroxide Redox for Bifunctional Sensing Application, *Electrochimica Acta*. 190 (2016) 588–595.
- [153] H. Ramezani, S.N. Azizi, S.R. Hosseini, NaY zeolite as a platform for preparation of Ag nanoparticles arrays in order to construction of H₂O₂ sensor, *Sensors and Actuators B : Chemical*. 248 (2017) 571–579.
- [154] X. Cao, J. Yu, Z. Zhang, S. Liu, Bioactivity of horseradish peroxidase entrapped in silica nanospheres, *Biosensors and Bioelectronics*. 35 (2012) 101–107.

Références bibliographiques

- [155] S. Mutyala, J. Mathiyarasu, A reagentless non-enzymatic hydrogen peroxide sensor presented using electrochemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode, *Materials Science and Engineering : C*. 69 (2016) 398–406.
- [156] S.K. Ponnaiah, P. Prakash, Carbon dots doped tungstic anhydride on graphene oxide nanopanels : A new picomolar-range creatinine selective enzymeless electrochemical sensor, *Materials Science and Engineering : C*. 113 (2020) 111010.
- [157] S.K. Ponnaiah, P. Prakash, S. Muthupandian, Ultrasonic energy-assisted in-situ synthesis of Ru0/PANI/g-C3N4 nanocomposite : Application for picomolar-level electrochemical detection of endocrine disruptor (Bisphenol-A) in humans and animals, *Ultrasonics Sonochemistry*. 58 (2019) 104629.
- [158] M. Baghayeri, S. Nabavi, E. Hasheminejad, V. Ebrahimi, Introducing an Electrochemical Sensor Based on Two Layers of Ag Nanoparticles Decorated Graphene for Rapid Determination of Methadone in Human Blood Serum, *Top Catal.* (2021).
- [159] M. Baghayeri, M. Ghanei-Motlagh, R. Tayebee, M. Fayazi, F. Narenji, Application of graphene/zinc-based metal-organic framework nanocomposite for electrochemical sensing of As(III) in water resources, *Analytica Chimica Acta*. 1099 (2020) 60–67.
- [160] M. Nodehi, M. Baghayeri, R. Ansari, H. Veisi, Electrochemical quantification of 17 α – Ethinylestradiol in biological samples using a Au/Fe₃O₄@TA/MWNT/GCE sensor, *Materials Chemistry and Physics*. 244 (2020) 122687.
- [161] M. Nodehi, M. Baghayeri, R. Behazin, H. Veisi, Electrochemical aptasensor of bisphenol A constructed based on 3D mesoporous structural SBA-15-Met with a thin layer of gold nanoparticles, *Microchemical Journal*. 162 (2021) 105825.
- [162] E.G.C. Neiva, M.F. Bergamini, M.M. Oliveira, L.H. Marcolino, A.J.G. Zarbin, PVP-capped nickel nanoparticles : Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor, *Sensors and Actuators B : Chemical*. 196 (2014) 574–581.
- [163] P. Viswanathan, R. Ramaraj, Polyelectrolyte assisted synthesis and enhanced catalysis of silver nanoparticles : Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and catalytic reduction of 4-nitroaniline, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*. 424 (2016) 128–134.
- [164] Y. Wang, X. Yang, J. Bai, X. Jiang, G. Fan, High sensitivity hydrogen peroxide and hydrazine sensor based on silver nanocubes with rich {100} facets as an enhanced electrochemical sensing platform, *Biosensors and Bioelectronics*. 43 (2013) 180–185.
- [165] C. Qi, J. Zheng, Novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on Fe₃O₄/PPy/Ag nanocomposites, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 747 (2015) 53–58.

Références bibliographiques

- [166] L. Qu, L. Zhao, T. Chen, J. Li, X. Nie, R. Li, C. Sun, Two novel coordination polymers and their hybrid materials with Ag nanoparticles for non-enzymatic detection of glucose, *Journal of Solid State Chemistry*. 297 (2021) 122086.
- [167] N. Shirtcliffe, U. Nickel, S. Schneider, Reproducible Preparation of Silver Sols with Small Particle Size Using Borohydride Reduction : For Use as Nuclei for Preparation of Larger Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*. 211 (1999) 122–129.
- [168] Z. Yang, H. Qian, H. Chen, J.N. Anker, One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction, *Journal of Colloid and Interface Science*. 352 (2010) 285–291.
- [169] N. Varghese, C.N.R. Rao, Growth kinetics of platinum nanocrystals prepared by two different methods : Role of the surface, *Journal of Colloid and Interface Science*. 365 (2012) 117–121.
- [170] J.B. Raoof, R. Ojani, E. Hasheminejad, S. Rashid-Nadimi, Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles supported on glassy carbon electrode by means of p-isopropyl calix[6]arene matrix and its application for electrocatalytic reduction of H₂O₂, *Applied Surface Science*. 258 (2012) 2788–2795.
- [171] F.-R. Juang, W.-C. Chern, Octahedral Cu₂O nanoparticles decorated by silver catalyst for high sensitivity nonenzymatic H₂O₂ detection, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 101 (2019) 156–163.
- [172] S. Rostami, S.N. Azizi, S. Ghasemi, Using of silver nanoparticles incorporated in nanoporous ZSM-5 hierarchical zeolite prepared from bagasse as a new sensor for electrocatalytic determination of H₂O₂ in biological samples, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 799 (2017) 583–594.
- [173] E. Kurowska, A. Brzózka, M. Jarosz, G.D. Sulka, M. Jaskuła, Silver nanowire array sensor for sensitive and rapid detection of H₂O₂, *Electrochimica Acta*. 104 (2013) 439–447.
- [174] Z. Yang, C. Qi, X. Zheng, J. Zheng, Sensing hydrogen peroxide with a glassy carbon electrode modified with silver nanoparticles, AlOOH and reduced graphene oxide, *Microchim Acta*. 183 (2016) 1131–1136.
- [175] X. Qin, W. Lu, Y. Luo, G. Chang, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X. Sun, Green photocatalytic synthesis of Ag nanoparticle-decorated TiO₂ nanowires for nonenzymatic amperometric H₂O₂ detection, *Electrochimica Acta*. 74 (2012) 275–279.
- [176] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrence, and uses*, VCH, Weinheim ; New York, 1996.

Références bibliographiques

- [177] P. Majewski, B. Thierry, Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 32 (2007) 203–215.
- [178] X. Ni, M. Tian, J. Sun, X. Chen, A Novel Nonenzymatic Hydrogen Peroxide Sensor Based on Magnetic Core-Shell Fe₃O₄@C/Au Nanoparticle Nanocomposite, *International Journal of Analytical Chemistry*. 2021 (2021) 1–10.
- [179] A.S. Teja, P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 55 (2009) 22–45.
- [180] T. Molodtsova, M. Gorshenkov, A. Saliev, V. Vanyushin, I. Goncharov, N. Smirnova, One-step synthesis of γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄ nanocomposite for sensitive electrochemical detection of hydrogen peroxide, *Electrochimica Acta*. 370 (2021) 137723.
- [181] J. Wang, H. Gao, F. Sun, Q. Hao, C. Xu, Highly sensitive detection of hydrogen peroxide based on nanoporous Fe₂O₃/CoO composites, *Biosensors and Bioelectronics*. 42 (2013) 550–555.
- [182] C.-Y. Lin, C.-T. Chang, Iron oxide nanorods array in electrochemical detection of H₂O₂, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 220 (2015) 695–704.
- [183] L. Vayssieres, Hierarchical design of metal oxide multi-dimensional arrays from aqueous solutions, *MRS Online Proceedings Library*. 901 (2006) 701.
- [184] L.-S. Zhong, J.-S. Hu, H.-P. Liang, A.-M. Cao, W.-G. Song, L.-J. Wan, Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2426–2431.
- [185] Y. Cudennec, A. Lecerf, Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite, *Solid State Sciences*. 7 (2005) 520–529.
- [186] M.-Y. Wang, T. Shen, M. Wang, D.-E. Zhang, Z. Tong, J. Chen, One-pot synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles-decorated reduced graphene oxide for efficient nonenzymatic H₂O₂ biosensor, *Sensors and Actuators B : Chemical*. 190 (2014) 645–650.
- [187] C. Li, M. Li, X. Bo, L. Yang, A.C. Mtukula, L. Guo, Facile synthesis of electrospinning Mn₂O₃-Fe₂O₃ loaded carbon fibers for electrocatalysis of hydrogen peroxide reduction and hydrazine oxidation, *Electrochimica Acta*. 211 (2016) 255–264.
- [188] J. Cai, S. Ding, G. Chen, Y. Sun, Q. Xie, In situ electrodeposition of mesoporous aligned α -Fe₂O₃ nanoflakes for highly sensitive nonenzymatic H₂O₂ sensor, *Applied Surface Science*. 456 (2018) 302–306.
- [189] J. Wang, Electrochemical Glucose Biosensors, *Chem. Rev.* 108 (2008) 814–825.

Références bibliographiques

- [190] D.R. Thévenot, K. Toth, R.A. Durst, G.S. Wilson, Electrochemical biosensors : recommended definitions and classification, *Biosens Bioelectron.* 16 (2001) 121–131.
- [191] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Voros, E. Reimhult, *Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures*, (2008) 59.
- [192] A. Heller, B. Feldman, *Electrochemical Glucose Sensors and Their Applications in Diabetes Management*, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2482–2505.
- [193] R. Wilson, A.P.F. Turner, Glucose oxidase : an ideal enzyme, *Biosensors and Bioelectronics.* 7 (1992) 165–185.
- [194] B. Saha, S.K. Jana, S. Majumder, S. Banerjee, An alternative electron transfer process for selective detection of glucose in blood serum, *Sensors and Actuators B : Chemical.* 283 (2019) 116–123.
- [195] P.W. Atkins, J. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*, W.H. Freeman, New York, 2006.
- [196] H. Lineweaver, D. Burk, The Determination of Enzyme Dissociation Constants, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 658–666.
- [197] I. Rassas, M. Braiek, A. Bonhomme, F. Bessueille, G. Raffin, H. Majdoub, N. Jaffrezic-Renault, Highly Sensitive Voltammetric Glucose Biosensor Based on Glucose Oxidase Encapsulated in a Chitosan/Kappa-Carrageenan/Gold Nanoparticle Bionanocomposite, *Sensors.* 19 (2019) 154.
- [198] S. Fabiano, Thèse de doctorat, Immobilisation d'enzymes dans des films de polymère conducteur : le PEDT. Application à la réalisation de biocapteurs ampérométriques pour le dosage du glucose et de composés phénoliques, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002.
- [199] A.-L. Liu, T. Zhou, F.-Y. He, J.-J. Xu, Y. Lu, H.-Y. Chen, X.-H. Xia, Off-line form of the Michaelis–Menten equation for studying the reaction kinetics in a polymer microchip integrated with enzyme microreactor, *Lab Chip.* 6 (2006) 811–818.
- [200] M. Christwardana, J. Ji, Y. Chung, Y. Kwon, Highly sensitive glucose biosensor using new glucose oxidase based biocatalyst, *Korean J. Chem. Eng.* 34 (2017) 2916–2921.
- [201] X. Zhang, Q. Liao, M. Chu, S. Liu, Y. Zhang, Structure effect on graphene-modified enzyme electrode glucose sensors, *Biosensors and Bioelectronics.* 52 (2014) 281–287.

Annexes

Annexes

Annexe A : Synthèse des nanohybrides métal-matrice inorganique

✓ Sous forme de poudre

La synthèse des matrices inorganiques et des nanohybrides métal-matrice inorganique en poudre a été effectuée dans une cellule en verre comportant 5 orifices :

- 1 orifice pour placer l'électrode combiné de pH
- 2 orifices pour assurer le suivi potentiométrique des réactions de synthèse : une électrode indicatrice de platine et une référence Ag/AgCl, KCl 3M.
- 1 orifice pour introduire les réactifs à l'aide d'un septum en caoutchouc.
- 1 orifice pour assurer le bullage d'argon.

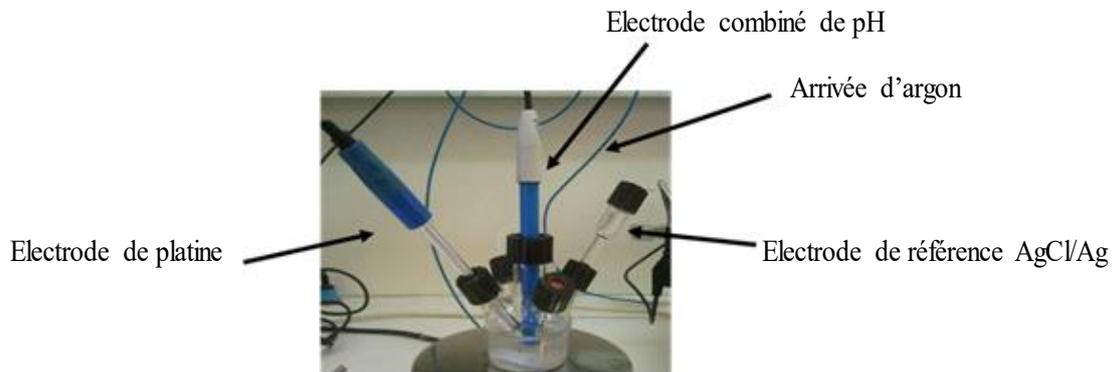


Figure A-1 : Montage de la cellule à 5 orifices.

✓ Sous forme de films minces

Les films minces de matrices inorganiques ou de nanohybrides métal-matrice inorganique ont été synthétisés dans une cellule contenant environ 2 mL d'électrolyte agité par barbotage d'argon (Figure A-2).

Annexes

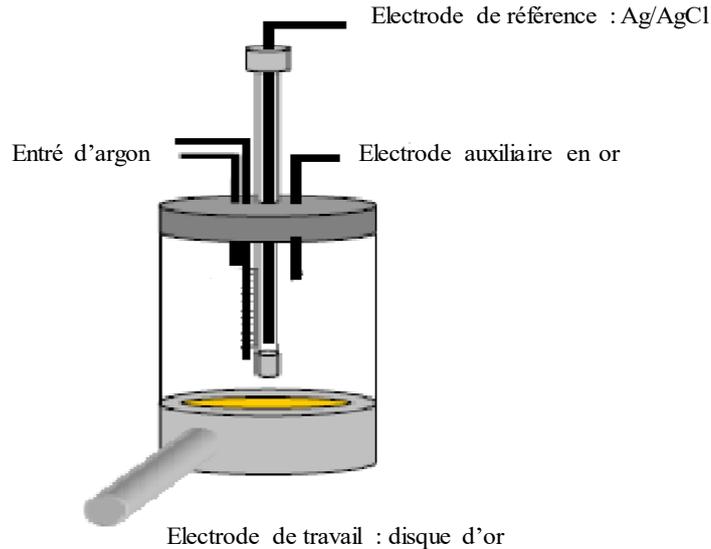


Figure A-2 : Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée pour les suivis gravimétriques.

Afin de vérifier le fonctionnement de l'appareillage de microbalance, nous avons suivi la prise de masse au cours de la formation d'un dépôt d'argent généré sur le quartz d'or par imposition d'un courant de réduction de $-1,8 \text{ mA}$ pendant 75 s dans une solution $\text{AgNO}_3 \text{ } 0,05 \text{ M}$ / $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$, sous atmosphère inerte à température ambiante (Figure A-3).

La masse théorique du film d'argent est calculée comme suit :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{i \times t \times M}{2F} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3} \times 75 \times 108}{96500} = 377 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$$

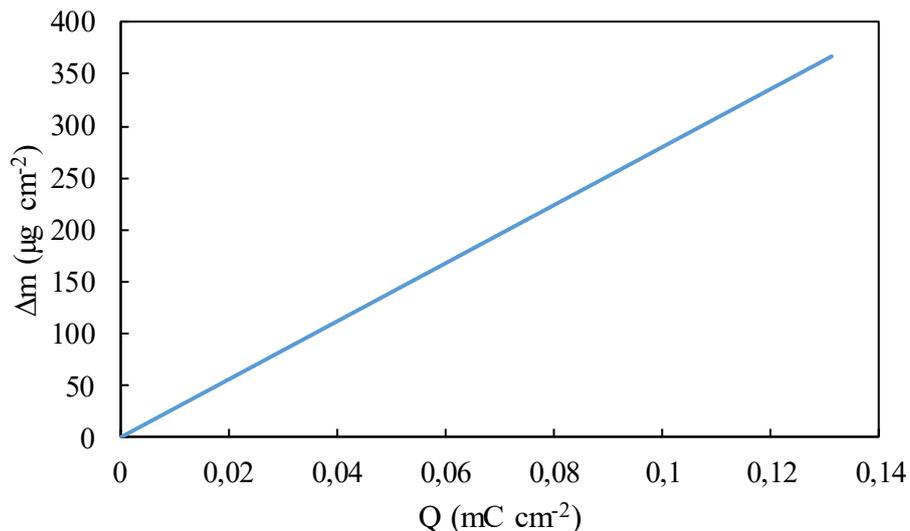


Figure A-3 : variation de la masse expérimentale d'une couche mince d'argent en fonction de la quantité d'électricité.

A partir de cette représentation, on peut déduire que la masse expérimentale trouvée ($367 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$) est très proche de celle théorique ($377 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$).

Annexes

Annexe B : Appareillage et techniques d'analyse

✓ Spectroscopie infrarouge à Transformée de de Fourier

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre infrarouge BRUKER IFS 28 à transformée de Fourier piloté pour le logiciel OPUS.

Les échantillons en poudre sont d'abord mélangés avec du KBr selon un rapport massique d'environ 2 pour 8 et broyés dans un mortier. Ensuite, quelques dizaines de milligrammes du mélange sont compactés à l'aide d'une presse hydraulique, et la pastille résultante est analysée en mode transmission. Le blanc est obtenu par simple mesure de l'air.

✓ Microscopie électronique à balayage

Les clichés sont réalisés sur un microscope LEO 1530 (Carl ZEISS).

Les échantillons en poudre sont écrasés sur un scotch en carboné et déposés sur un support métallique adapté à la platine du microscope. Le surplus de matière est enlevé avec une bombe à air avant d'introduire l'échantillon dans la chambre du microscope.

Deux modes d'observations ont été utilisés : le mode direct donne une vision globale de l'échantillon, et le mode rétrodiffusé permet de renforcer le contraste de densité électronique entre les atomes de numéros atomiques élevés qui apparaissent sous formes de zones claires (nanoparticules métalliques) et les atomes légers constituant les zones foncées (fer, oxygène, carbone, soufre).

✓ Mesures électrochimiques

Au cours de ce travail, nous avons utilisé principalement deux techniques de mesures électrochimiques : la voltammétrie cyclique et chronoampérométrie. Le système à trois électrodes comporte :

- une électrode de référence Ag/AgCl
- une contre électrode en inox
- une électrode de travail (Figure B-1)

Annexes



Figure B-1 : Exemple de d'une électrode modifiée avec les nanohybrides.

La cellule électrochimique contient deux ouvertures et une double enveloppe avec deux orifices permettant de maintenir la température à 37°C à l'aide d'un circuit d'eau (Figure B-2).

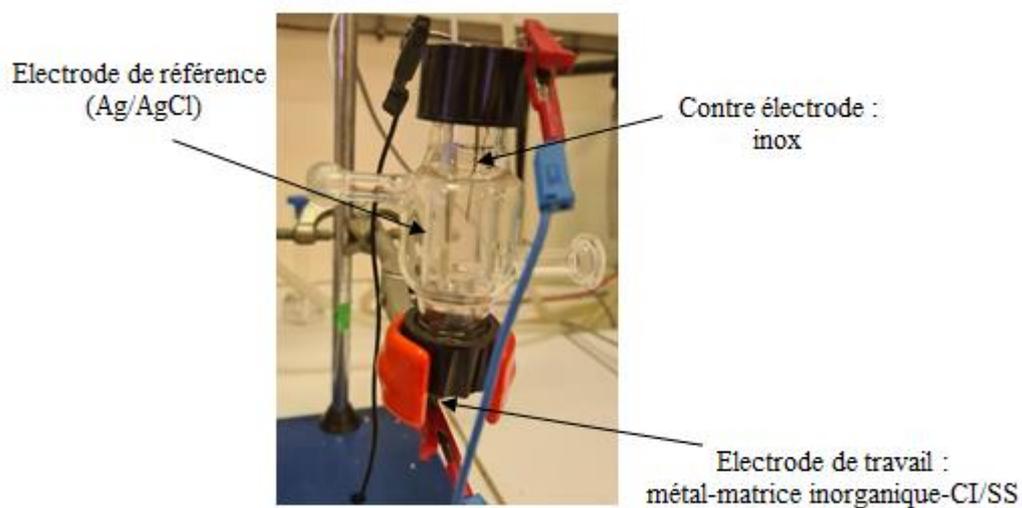


Figure B-2 : Cellule électrochimique utilisée en voltammétrie cyclique ou en chronoampérométrie

Titre : Nanomatériaux hybrides métal-hydroxydes de fer : étude des transferts d'électrons lors des modifications redox et de la réduction électrocatalytique de H_2O_2 .

Mots clés : hydroxydes ferriques, nanocomposites, chrome, électrocatalyse, microcapteur

Résumé : le présent travail de thèse porte sur la synthèse, la caractérisation et la mise en œuvre de nanomatériaux hybrides métal-hydroxyde ferreux ou ferreux-ferriques pour l'étude de transferts d'électrons et la réduction électrocatalytique de H_2O_2 . La première partie présente la synthèse et la caractérisation des hydroxydes ferreux et ferreux-ferriques, rouilles vertes carbonatée et sulfatée et chukanovite, ainsi que les nanohybrides coresspondants avec des nanoparticules d'argent et d'or. La seconde partie est consacré aux interactions des hydroxyde ferreux ou ferreux-ferriques vis-à-vis de l'ion chromate et des ions métalliques (Ag^I et Au^{III}) et à l'étude de transferts d'électrons. Des études cinétiques de l'interaction redox de ces composés avec le chrome (VI) ont été réalisées. Le modèle général d'interaction de Legrand et al, proposé pour la RVC, a été validé également pour la Chu et la RVs dans le présent travail. Ce modèle considère une diminution de la cinétique d'interaction par formation progressive de monocouches passivantes de Cr^{III} .

Les paramètres cinétiques n_0 et k_i ont été également déterminés pour les différents échantillons hydroxydes. Par la suite, la réactivité de la matrice contenant le Fe(II) vis-à-vis d'ions métalliques a été étudiée. Les cinétiques de transfert d'électrons restent très rapides dans la matrice inorganique et à l'interface solide/solution, sauf lorsque la passivation est à 99% où un très fort ralentissement de l'interaction et une modification de la morphologie des dépôts d'or en chapelets sont constatés. Dans le dernier chapitre, nous avons détaillé l'élaboration d'un nouveau capteur électrochimique à base de nanohybrides pour la réduction électrocatalytique de H_2O_2 . Ensuite, nous avons montré qu'il est possible d'associer ces nanohybrides avec l'enzyme Glucose Oxydase dans un biocapteur ampérométrique à glucose et d'y exploiter leurs propriétés électro-catalytiques pour la réduction de H_2O_2 .

Title : Metal-iron hydroxide hybrid nanomaterials : study of electron transfer during redox modifications and electrocatalytic reduction of H_2O_2 .

Keywords : ferric hydroxides, nanocomposites, chromium, electrocatalysis, microsensor

Abstract : The present thesis deals with the synthesis, characterisation and implementation of metal-ferrous or ferrous-ferric hydroxide hybrid nanomaterials for the study of electron transfer and electrocatalytic reduction of H_2O_2 . The first part presents the synthesis and characterisation of ferrous and ferric ferrous hydroxides, carbonated and sulphated green rusts and chukanovite, as well as nanohybrids coressponding with silver and gold nanoparticles. The second part is devoted to the interactions of ferrous or ferric ferrous hydroxide with chromate and metal ions (Ag^I and Au^{III}) and the study of electron transfer. Kinetic studies of the redox interaction of these compounds with chromium (VI) were carried out. The general interaction model of Legrand et al, proposed for RVC, has been validated also for Chu and RVs in the present work. This model considers a decrease of the interaction kinetics by progressive formation of passivating Cr^{III} monolayers.

The kinetic parameters n_0 and k_i were also determined for the different hydroxide samples to evaluate their reactivity. Subsequently, the reactivity of the Fe(II)-containing matrix towards metal ions was studied. The electron transfer kinetics remain very fast in the inorganic matrix and at the solid/solution interface, except when the passivation is at 99% where a very strong slowing down of the interaction and a modification of the morphology of the gold string deposits are observed. In the last chapter, we detailed the development of a new electrochemical sensor based on nanohybrids for the electrocatalytic reduction of H_2O_2 . Then, we showed that it is possible to combine these nanohybrids with the enzyme Glucose Oxidase in an amperometric glucose biosensor and to exploit their electrocatalytic properties for the reduction of H_2O_2 .