

ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE CHIMIE, SCIENCE
DE LA VIE, DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES



ECOLE DOCTORALE EN SCIENCE, TECHNOLOGIE
ET SANTE – ANTENNE AMIENOISE
UFR DES SCIENCES

Année : 2012 – 2013

N° d'ordre : 003/2013

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE INTERNATIONALE

Spécialités :

Chimie Physique Appliquée à l'Energie & Chimie du Solide et Sciences des Matériaux

Présentée par :

SERIGNE MASSAMBA SECK

DEVELOPPEMENT D'UN CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE A BASE DE CARBONE AMORPHE AZOTE POUR LA DETECTION DE METAUX LOURDS EN MILIEUX AQUEUX.

Soutenu le 6 mars 2013 à Amiens

Président : **M. Christian Godet**, Directeur de recherches CNRS, Université de Rennes 1

Rapporteurs :

M. Christian Godet, Directeur de recherches CNRS, Université de Rennes 1

M. Courfia Kéba Diawara, Professeur, Université de Ziguinchor

Membres :

M. Abdoulaye KONE, Maître de Conférences, Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

M. Emmanuel BAUDRIN, Professeur, Université de Picardie Jules Verne.

M. Stéphane CHARVET, Maître de conférences, Université de Picardie Jules Verne.

M. Cheikh SENE, Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

Directeurs de thèse :

M. Modou FALL, Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

M. Mohammed Benlahsen, Professeur, Université de Picardie Jules Verne.

NOTE AUX LECTEURS

Ce document a été numérisé et mis en ligne par la Bibliothèque Centrale de l'Université Cheikh Anta DIOP de DAKAR



Bibliothèque Centrale UCAD

Site Web: www.bu.ucad.sn

Mail: bu@ucad.edu.sn

Tél: +221 33 824 69 81

BP 2006, Dakar Fann - Sénégal

A ma mère,

à mon père,

à ma grand-mère,

à toute ma famille

et à mes frères amis,

Pour tout et bien plus encore.

« Les actes ne valent que par les intentions ».

« Tout homme doit avoir un but ».

« Sois avec les autres, et toujours, comme tu aimes qu'ils soient avec toi ».

« Apprends à ta langue à dire du bien, ou à se taire ».

« Chercher les défauts d'autrui, c'est se condamner soi-même ».

« Sache que la science est difficile, et ne s'acquiert que par un effort soutenu ».

Cheikh Ahmadou Bamba Mbacké.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à adresser mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse d'avoir accepté d'encadrer ce projet, d'y avoir investi leur précieux temps durant toutes ces trois années ainsi que de leur lecture minutieuse du manuscrit. Vous n'avez ménagé aucun effort possible pour la réussite de cette thèse et vous avez toujours été présents. Je ne saurais trouver les mots justes pour démontrer à quel point je suis honoré d'avoir travaillé avec chacun d'entre vous. Trouvez ici l'expression de toute ma gratitude.

A **Stéphane Charvet**, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour ton engagement total et permanent depuis mon stage de formation en master II et pour la suite en doctorat. Tu n'as cessé d'œuvrer pour une honorable réussite de cette thèse mais aussi de mon humble personne. Merci pour ton investissement personnel, tes conseils pédagogiques et ton soutien moral. Je ne serai jamais plus fier que d'être le premier docteur sur une liste que je souhaite très longue des étudiants honorés d'avoir le privilège d'être sous ton encadrement.

A **Emmanuel Baudrin**, j'adresse ma grande reconnaissance pour son entière implication et pour l'intérêt accordé à ce travail de thèse même avant d'être officiellement mon encadreur, pour tous tes conseils, pour toutes tes contributions scientifiques, pour ton exploration totale du manuscrit, pour l'avoir expertisé et porté à un niveau au delà de mes espérances.

A **Modou Fall**, j'exprime mes sincères remerciements pour son investissement personnel dans ce travail, pour ses soutiens moraux, matériels et financiers indispensables pour la bonne réussite de cette thèse lors de mes séjours à Dakar et aussi pour avoir accepté de donner à cette thèse une dimension internationale et d'y accorder une attention particulière.

Je tiens sincèrement à remercier le professeur **Mohammed Benlahsen** (Grand Chef !) qui était à l'origine mais surtout qui veillait au bon déroulement de cette thèse. Que tu trouves ici l'expression de ma gratitude que je porte envers toi. Tu as beaucoup fait pour cette thèse notamment pour mes besoins matériels et le financement de mes participations aux 2 écoles thématiques. Je te remercie pour tes encouragements, pour ton écoute, pour ta disponibilité, pour tes conseils et pour avoir accepté mon invitation à participer à ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail et de m'honorer de leur présence. Je remercie M. **Christian Godet** et M. **Courfia Kéba Diawara** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. C'est tout à mon honneur que M. **Abdoulaye Koné** et M. **Cheikh Sène** aient donné leur accord pour participer à ce jury. Je leur présente un remerciement sincère.

Je remercie M. **Michael Karkut** de m'avoir accueilli au sein du LPMC d'abord lors de mon stage de MII puis tout au début de ma thèse. Aussi à son homologue sénégalais M. **Mor Marième Dieng** (Général !) directeur du LCPOAE de m'avoir avec humeur ouvert les portes de son laboratoire, j'exprime ma reconnaissance et lui souhaite une bonne retraite. Je remercie tous les membres des deux institutions.

Un immense merci aux collègues membres du laboratoire LCPOAE, UCAD Dakar : à **Abdoulaye Diop, Momar Ndiaye, M. Ngène, Mme Sall, Aziz Diagne, Abdou Karim Diaw, Cheikh Lô, Lamine Diédhiou, Mouhamadou Lamine Sall, Ismaëlla Yade, Gueye**, ainsi qu'à **Anna Badji, Grand Diagne et Grand Doudou** pour tous les services rendus.

Un remerciement sincère à tous les membres et collègues du LPMC, UPJV Amiens : à **Michaël Lejeune** (pour toute l'aide apportée), **Olivier Durand-drouhin** (aussi pour les mesures AFM), **Olivier Carton, Nathalie, Françoise, Kacém Zellama, Bilal, Jamal** ainsi qu'à **Zoé** et à **Mélanie** pour tous les services rendus. Je réserve un remerciement particulier à mes collègues de bureau : **Lamia, Aïda, Mouna,**

Loubna et **Chadlia** à qui je souhaite une bonne continuation et leur adresse mes encouragements. C'était un vrai et immense plaisir de partager le bureau et de travailler avec vous ! Merci pour l'estime que vous portez en moi et toutes les petites attentions !!!

J'adresse avec mesure un remerciement incommensurable à **Florence Geneste** pour sa contribution scientifique indispensable et pour m'avoir accueilli pendant une semaine au sein de son laboratoire à Rennes, d'avoir mis à notre disposition tout le nécessaire pour le séjour scientifique passé avec aisance et de l'intérêt qu'elle a porté en ce travail. Merci d'avoir accepté de partager généreusement avec nous et sans retenu ton expertise sur la fonctionnalisation organique de surface et bien plus encore. Merci aussi d'avoir pris de tes précieuses heures pour s'occuper personnellement de la fonctionnalisation de nos échantillons. Merci à **Didier Floner** et à **Bogdan** pour leur conseil et pour leur disponibilité lors de mon séjour pédagogique à Rennes.

Cette thèse ne serait jamais arrivée à terme sans le soutien de ma famille et de mes amis. Je ne remercierai jamais assez **ma Mère** et **mon Père** que je dois tout et bien plus encore. J'admire votre patience à travers cette épreuve longue et pénible de la formation de la vie d'un homme : votre fils. Votre éducation, vos enseignements, encouragements et conseils n'ont jamais cessé de résonner dans mon esprit. Merci pour la confiance et l'espoir portés en moi ainsi que pour toutes vos prières !

Je remercie ma **grand-mère** des prières, conseils et encouragements, j'adresse un remerciement inestimable à mon grand frère **Ousmane Seck** qui au four et au moulin veille quotidiennement aux besoins de notre famille. Merci à **Mouhammadou Moustapha (Sangue)**, **El hadji Seck (Ass !)**, **Mouhamadou Mbaye (Madièye)**, **Mame Mané Seck** ainsi que mes neveux, nièces, cousins et cousines **Serigne Mbacké Fall**, **Mame Yacine**, **Fatou Faye**, **Baye Abdou Seck**, **Cheikh Gaye Seck**, **Pape Allassane Diao** et **Mama Ndiaté Diao**.

Mes remerciements vont naturellement à mon ami **Mamadou Ndongo (Baaymama)**, à **Fallou Diouf** de même qu'à **Fallou Fall** pour tous leurs encouragements. J'adresse un grand merci à mes amis d'enfance particulièrement à **Bécaye Gueye**, **Mballo Thiam**, **Alioune et Mariame Diouf** avec qui je nourris toujours une relation sincère. Je remercie mes fidèles amis du G5D particulièrement à mon éternel voisin et ami **Papa Ahmadou Ball**, **Kader Bèye**, **Ass Malick Kandji**, **Macky Kane**, **Ousmane Niang**, **Abdou Gueye**, **Cheikh Ba**.

Je réserve un remerciement particulier et sans égal à mon ami et frère **Mouhamadou Sow** avec qui j'ai partagé bien des choses durant les moments agréables comme difficiles. Tu as toujours été pour moi un confident, un soutien sans faille, tu es un homme sur qui on peut compter. Je m'incline devant ta générosité hors du commun et te souhaite le meilleur pour ta thèse et dans la vie en général. Je remercie mes chers amis du MYA : à **Boubacar Diongue**, **Coura Ndoye**, **Arame Ndoye**, **Ahmadou Bamba et Fatima Zahra Gueye**, **Issa Ndiaye**, **Ibrahima Touré**, **Papa Modou et Fodé Diouck** sans qui ma vie sociale en France ne serait pas aussi agréable qu'elle l'a été. J'exprime un immense remerciement à **Serigne et Fatou Guingue**, **Khadim et Sabel Leye**, **Abdou et Soxna Ndeye Souaré**, **Mamadou Saliou Mbengue**, **Daouda Sow**, **Ndiaga Diouf**, **Ibrahima Ndiaye**, **Massamba Tall**, **Penda Mbaye**, **Fatima Binta Dème**, **Abdoulaye Soumaré**, **Daouda Ngom** et **Germaine Ndour**. J'adresse un immense et sincère remerciement à **Moustapha Gueye**, **Babacar Fall** ainsi que **Ndiaga Sène** qui m'ont accueilli.

Je ne saurais finir sans faire un clin d'œil et remercier tous les membres de **Miftahul Sahaada** d'Amiens qui œuvrent pour la promotion de la culture mouride et des œuvres de **Serigne Touba**.

A toutes les personnes qui ont de près ou de loin participé à la bonne réussite de cette thèse.

Merci à tous et pour tous, **Dieurejeuf !** (en wolof)

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	VII
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
SIGLES ET ABRÉVIATIONS:.....	XVIII
SYMBOLES ET GRANDEURS	XIX
INTRODUCTION.....	1
BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION	5
PREMIERE PARTIE : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES, CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES.....	7
I. DEFINITION GENERALE DES CAPTEURS CHIMIQUES:.....	8
1. <i>Principe du capteur chimique</i> :	8
2. <i>Le transducteur</i> :	9
3. <i>Les principaux types de capteurs</i> :	9
II. LES CAPTEURS CHIMIQUES D'ESPECES IONIQUES EN SOLUTION :	11
1. <i>Les capteurs ampérométriques</i> :.....	11
a. Le mode de détection ampérométrique :	12
b. Notion de potentiel rédox :	13
c. Processus électrochimiques.....	15
2. <i>Grandeurs métrologiques des capteurs chimiques</i> :.....	18
a. La sensibilité :	19
b. Limite de détection et de quantification :	20
c. Stabilité	20
d. Sélectivité :	21
III. MODIFICATION DE SURFACE ET PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES:	21
1. <i>Traitement électrochimique de surface</i> :	22
2. <i>Electrogreffage des sels d'aryle diazonium</i> :.....	24
3. <i>Fonctionnalisation de surface via les sels de diazonium</i> :	28
IV. APPLICATIONS ELECTROANALYTIQUES ET ENVIRONNEMENTALES.....	31
1. <i>Détection de métaux lourds par voies électrochimiques</i> :	31
a. Electrode à base de carbone :	32
b. Electrode à base de bismuth :	32
2. <i>Dépollution et récupération de métaux:</i>	33
V. CONCLUSION ET CADRE DE L'ETUDE.....	35
BIBLIOGRAPHIE PREMIERE PARTIE :	36
DEUXIEME PARTIE : MATERIAUX, METHODES ET PROPRIETES.....	45
I. ETAT DE L'ART : LES COUCHES MINCES A-CN _x ET DE DDB.....	46
1. <i>Les matériaux carbonés à structure cristalline:</i>	46
2. <i>Le diamant dopé bore (DDB) : synthèse et propriétés.</i>	47
3. <i>Les matériaux de carbone azotés</i> :	49
a. Les carbones amorphes azotés :	50
b. Les types de liaisons carbone – azote :	51
c. Propriétés électrochimiques des couches minces a-CN _x :	52
II. ELABORATION DES COUCHES A-C:N _x :	54
1. <i>Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence</i> :	54
a. Principe du dépôt par plasma	55
b. Collisions dans le plasma :	56
c. Mécanisme de pulvérisation de la cible :	56
d. Excitation radiofréquence et effet magnétron.....	58

2.	<i>Conditions expérimentales :</i>	60
a.	Les substrats :	60
b.	La préparation des électrodes :	60
c.	Les paramètres de dépôts :	61
III.	CARACTERISATION DES COUCHES MINCES A-CNX	62
1.	<i>Caractérisation microstructurale par FTIR</i>	62
a.	Principe de la spectroscopie infrarouge :	62
b.	Ajustement mathématique des spectres infrarouge :	63
2.	<i>Détermination d'épaisseur par profilométrie:</i>	65
3.	<i>Microscopie à force atomique : principe :</i>	65
4.	<i>Angles de contact : définition et principe de la mesure</i>	66
5.	<i>Mesure de conductivité</i>	69
a.	Principe de la mesure	69
b.	Calcul de la résistivité : approche théorique [11]:	70
6.	<i>Mesures électrochimiques : la voltampérométrie :</i>	71
a.	Voltampérométrie cyclique :	72
b.	Voltampérométrie par redissolution	76
c.	Dispositif expérimental électrochimique :	80
d.	Procédure électroanalytique :	84
	BIBLIOGRAPHIE SECONDE PARTIE :	86
TROISIEME PARTIE : DETECTION DE METAUX LOURDS PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ET EFFET DE LA FONCTIONNALISATION DE SURFACE.....		91
I.	CORRELATION DES PARAMETRES DE SYNTHESE AVEC LES PROPRIETES PHYSIQUES/ELECTROCHIMIQUES DES A-C:Nx :	92
1.	<i>Conditions de dépôt et propriétés physiques :</i>	92
a.	Microstructure des couches minces a-CNx :	92
b.	Influence du taux d'azote sur la microstructure:	95
c.	Influence de la puissance de dépôt sur la microstructure :	97
d.	Influence du taux d'azote sur la conductivité électrique :	98
2.	<i>Conditions de dépôt et propriétés électrochimiques :</i>	100
a.	Influence des paramètres de dépôt sur la fenêtre de potentiel :	101
b.	Influence des paramètres de dépôt sur la réactivité électrochimique :	103
II.	ELECTRODE A-C:Nx/Ti :	107
1.	<i>Prétraitement électrochimique :</i>	107
a.	Procédé d'activation en milieu acide.....	107
b.	Effet du traitement sur la réactivité électrochimique.....	109
c.	Effet du traitement sur l'état de surface.....	110
d.	Reproductibilité et stabilité électrochimique.....	110
2.	<i>Réactivité et constante de vitesse de transfert :</i>	111
3.	<i>Fenêtre de potentiel de travail électrochimique :</i>	114
4.	<i>Reconnaissance et quantification de métaux lourds :</i>	116
a.	Mise en œuvre de la reconnaissance électroanalytique :	116
b.	Étude des paramètres électroanalytiques :	118
c.	Détermination séparée de Cu ²⁺ et de Cd ²⁺ :	124
d.	Dosage simultané du Cu ²⁺ et du Cd ²⁺ :	129
III.	ELECTROFONCTIONNALISATION DE L'ELECTRODE A-CNx/Ti :	135
1.	<i>Electrode a-C:Nx/Ti modifiée aux sels d'aryldiazonium :</i>	135
a.	A-CNx/Ti : électrogreffage de groupements aryles :	136
b.	Influence du greffage de fonctions aryles sur les propriétés surfaciques.....	140
c.	Effet de l'électrogreffage sur la réactivité électrochimique.....	143
d.	Effet du greffage d'aryles sur la détection de métaux lourds :	144
2.	<i>Electrode a-C:Nx/Ti fonctionnalisée au cyclame:</i>	151
a.	Procédé organique de fonctionnalisation au cyclame :	151
b.	Observation des électrodes fonctionnalisées par AFM:.....	153

c. Détection de métaux par DPASV : effet de la fonctionnalisation	155
d. Détection de Cu ²⁺ par complexation ionique :.....	158
IV. CONCLUSIONS.....	161
BIBLIOGRAPHIE TROISIEME PARTIE.....	162
CONCLUSIONS	167
REFERENCES DE LA CONCLUSION	172

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Schéma de principe d'un capteur chimique.	8
Figure 2 : Exemple de courbe intensité-potential de réduction d'une espèce réductible dissoute (surtension entre une électrode indicatrice et une électrode de référence) [1].	12
Figure 3: Schéma descriptif d'une électrode de référence.....	14
Figure 4: Réaction rédox sur une électrode métallique dans une solution contenant un couple d'oxydo-réducteur.	16
Figure 5 : Représentation schématique de l'égalité des flux à la surface de l'électrode. [26].....	17
Figure 6: Densité de courant de pic obtenu à partir d'un capteur électrochimique en fonction de la concentration de l'ion. Détermination de la sensibilité d'un capteur ampérométrique d'une espèce ionique en solution aqueuse.	19
Figure 7 : Voltampérogrammes cycliques pour la réduction de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ 1 mM dans KCl 0,1 M; la réduction de $Fe(CN)_6^{3-}$ 1 mM dans KCl 0,1 M et de la benzoquinone 1 mM dans HNO_3 0,1M à la surface d'électrodes commerciales de DDB ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) après :	23
Figure 8 : Principe du greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium. (a) diazotation spontanée ; (b) électroréduction et (c) greffage à la surface de l'électrode.....	25
Figure 9 : Voltampérogrammes cycliques du 4-bromobenzène diazonium (5 mM) dans HCl 0,1 M et KCl 0,1 M. Balayage de potentiel entre 0 et -1 V vs. Électrode pseudoréférence de graphite. $V_b = 200 \text{ mV.s}^{-1}$. [58]	26
Figure 10 : Représentation chimique de la macromolécule (A) du cyclame (B) du tetrane et (C, D et E) du mono, di et tétra-silylé de cyclame (des dérivées silylées par adjonction de bras triméthoxysilane pour la reconnaissance spécifique de molécules ou par complexation de cations métalliques lourds).	29
Figure 11 : Traitement de polluants : processus d'oxydation A : oxydation directe à la surface d'une anode et B : oxydation indirecte via un médiateur avec traitement électrolytique [122].....	34
Figure 12 : Les différentes formes structurales de matériaux carbonés cristallins.	47
Figure 13 : Voltampérogrammes cycliques dans une solution de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 1 mM et KCl 0,1 M ($V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$) obtenus avec des électrodes de DDB déposées par CVD à différentes pressions partielles de triméthylbore (TMB): (a) 20 sccm ; (b) 5 sccm et (c) 2,5 sccm. $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 1 mM et KCl 0,1 M ; $V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ [21].....	48
Figure 14 : Les sous-groupes a-C:N, ta-C:N, a-C:N:H et ta-C:N:H de carbone amorphe azoté [27].	50
Figure 15 : Différentes configurations des liaisons CN dans un film a-CN _x [34].....	51
Figure 16 : Voltampérogramme cyclique de ta-CN _x et DDB dans $HClO_4$ 1 M, $V_b=100 \text{ mV.s}^{-1}$. [37]	52
Figure 17 : Représentation schématique de l'enceinte de pulvérisation.	55
Figure 18 : Réaction de dissociation d'un atome dans un plasma après collision avec un électron.....	56
Figure 19 : Types d'interaction plasma – surface cible et processus de pulvérisation.	57
Figure 20 : Représentation schématique de l'effet magnétron.....	59
Figure 21 : Schéma de principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.	63
Figure 22 : Exemple d'une ligne de base de spectre infrarouge d'un film mince a-C:N _x dans la zone 800 – 1800 cm^{-1}	64
Figure 23: Principe de la mesure d'épaisseur par profilométrie DEKTAK-III.	65
Figure 24 : Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique.	66
Figure 25 : Représentation de l'angle de contact θ et des différentes tensions interfaciales au point de contact tri-phasique d'une goutte à la surface d'un solide plan.....	67

Figure 26 : Dispositif expérimental de mesure d'angle de contact.....	68
Figure 27 : Configuration des électrodes en platine (plan et transverse) [11]	69
Figure 28 : Représentation du profil de potentiel et de la courbe courant-tension obtenue par voltampérométrie cyclique sur électrode solide inoxydable. A : variation du potentiel imposé en fonction du temps et B : allure du voltampérogramme cyclique (cas d'un système rapide).....	72
Figure 29 : Représentation des différentes caractéristiques de cinétique électrochimique d'une réaction rédox d'un système rapide à l'interface électrode – solution dans un voltampérogramme cyclique.....	73
Figure 30 : Représentation schématique du principe de dépôt et de redissolution à la surface de l'électrode au cours des étapes de la méthode de « stripping » anodique.	77
Figure 31 : Profil de potentiel appliqué et allure du voltampérogramme pendant et après l'étape de redissolution.....	78
Figure 32: Cellule électrochimique : montage à trois électrodes.....	81
Figure 33 : Photographie et Représentation schématique de l'électrode de travail.....	82
Figure 34 : Potentiostat type palmsens.....	83
Figure 35 : Profil de potentiel appliqué pour la détermination des propriétés électrochimiques dans une cellule électrochimique de 50 mL à trois électrodes.....	84
Figure 36 : Spectre infrarouge normalisé de couches minces a-CN _x dans la zone 800–1800 cm ⁻¹	93
Figure 37 : Spectres d'absorption IR dans la zone 800-1800 cm ⁻¹ de deux types de matériaux de carbone amorphe différents [6].	94
Figure 38 : Evolution des spectres infrarouges dans la zone 800-3800 cm ⁻¹ en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma de dépôt (Pression totale = P(N ₂) + P(Ar) = 1 Pa).....	96
Figure 39 : Evolution des aires de gaussiennes des spectres infrarouges dans la zone 800-1800 cm ⁻¹ en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma de dépôt (Pression totale = P(N ₂) + P(Ar) = 1 Pa). .	97
Figure 40 : Evolution des spectres infrarouges dans la zone 800-1800 cm ⁻¹ en fonction de la puissance de dépôt à 3% N ₂ dans le plasma de dépôt.	97
Figure 41 : Evolution des aires de gaussiennes des spectres infrarouges dans la zone 800-1800 cm ⁻¹ en fonction de la puissance de dépôt avec une pression partielle d'azote dans le plasma de dépôt 3 Pa. (Pression totale = P(N ₂) + P(Ar) = 1 Pa).....	98
Figure 42 : Conductivité planaire en fonction du taux d'azote dans le plasma, pour une électrode a-CN _x déposée à 300 W sur lame de verre. En insert, spectre d'absorption IR (2000-2700 cm ⁻¹) d'électrode a-CN _x déposée à 300 W en fonction du taux d'azote dans le plasma.....	99
Figure 43 : Fenêtres de potentiel d'électrodes a-CN _x /Si(n++) déposées sous différents taux d'azote dans le plasma à une puissance de 300 W. Solution de LiClO ₄ 0,1 M désaérée par barbotage d'azote (1 bulle par seconde).....	101
Figure 44 : Fenêtres de potentiel d'électrodes a-CN _x /Ti déposées à différents taux d'azote dans le plasma à 300 W. Solution de LiClO ₄ 0,1 M désaérée par barbotage d'azote (1 bulle par seconde).....	102
Figure 45 : Détermination par voltampérométrie cyclique de la réactivité des électrodes a-CN _x /Ti avec 3% N ₂ à différentes puissances de dépôt V _b = 50 mV.s ⁻¹	103
Figure 46 : Détermination par voltampérométrie cyclique de la réactivité des électrodes a-CN _x /Ti à une puissance de 300 W et à différents taux de N ₂ dans le plasma. V _b = 50 mV.s ⁻¹	105
Figure 47 : Voltampérogramme cyclique obtenu avec le traitement électrochimique de l'électrode a-CN _x en milieu acide sulfurique.....	108
Figure 48 : Effet de l'activation électrochimique sur la réactivité de l'électrode a-CN _x , voltampérogrammes cycliques avant et après prétraitement électrochimique.	109
Figure 49 : Angles de contact (eau distillée) sur l'électrode a-CN _x A.) avant prétraitement et B.) après prétraitement électrochimique.	110

Figure 50 : Evolution des voltampérogrammes de l'électrode a-CNx dans une solution de ferricyanure de potassium 10^{-2} M avec 0,5M de KCl comme électrolyte support.	111
Figure 51 : Détermination par voltampérométrie cyclique de la réactivité des électrodes a-CNx/Ti et DDB pour le couple ferri/ferrocyanure 10^{-3} M (électrolyte support KCl 0,5 M; $V_b= 50$ mV.s $^{-1}$	112
Figure 52 : Densité de courant de pic anodique et cathodique de l'électrode a-CNx en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage.	113
Figure 53 : Détermination du domaine d'électroactivité d'une électrode a-CNx par voltammétrie cyclique dans une solution d'acétate de sodium 10^{-2} M ; $V_b=50$ mV.s $^{-1}$	114
Figure 54 : Comparaison des domaines d'électroactivité d'une électrode a-CNx et DDB par voltammétrie cyclique dans une solution d'acétate de sodium 10^{-2} M ; $V_b=50$ mV.s $^{-1}$	115
Figure 55 : Voltampérogrammes de redissolution anodique pour une électrode a-CNx avec A.1) courbe de référence, solution sans cations métalliques ; A.2) courbe brute, détection simultanée de Cu^{2+} et Cd^{2+} et B.3) Courbe obtenue après avec la soustraction de la référence. $V_b=50$ mV.s $^{-1}$	116
Figure 56 : Voltampérogrammes de redissolution anodique (DPASV) pour une électrode a-CNx/Ti dans une solution KCl 10^{-2} M pour la détection de Zn^{2+} (-1,32 V) et de Pb^{2+} (-0,71 V) ; $V_b=50$ mV.s $^{-1}$	117
Figure 57 : Evolution des densités de courant de pic (Cu^{2+} 10 ppb et Cd^{2+} 21 ppb) en fonction du temps de dépôt (préconcentration) pour une électrode a-CNx.	118
Figure 58 : Evolution de la densité de courant de pic en fonction du potentiel de préconcentration ($E_{dép}$) du cation à la surface de l'électrode a-CNx. A.) Cu^{2+} 10 ppb et B.) Cd^{2+} 21 ppb.	119
Figure 59 : Illustration de la reproductibilité des voltampérogrammes corrigés d'une électrode a-CNx pour la détection de cations métalliques par DPASV (cas du Cd^{2+} 12,6 ppb) dans un électrolyte support de KCl 10^{-2} M ; $E_{dép} = -1,7$ V vs. ECS; $T_{dép} = 120$ s ; $V_b = 10$ mV.s $^{-1}$	120
Figure 60 : Mise en évidence de l'évolution d'hydrogène dans les voltampérogrammes inverses avec les fortes surtensions de dépôt ou de redissolution des cations métalliques Cu^{2+} et Cd^{2+}	121
Figure 61 : Voltampérogrammes obtenus par DPASV avec une électrode a-CNx/Ti pour la détection de Cu^{2+} présent seul dans A.) Une solution KCl 10^{-2} M et B.) Tampon acétate (pH = 4,8) $E_{step}= 10$ mV ; $E_{pulse} = 30$ mV ; $E_{dép} = -1,1$ V ; $T_{dép}=120$ s ; $V_b=50$ mV.s $^{-1}$	122
Figure 62 : Voltampérogrammes inverses par DPASV d'électrode a-CNx/Ti dans une solution (I.) de tampon acétate 0,1 M et (II.) de KCl 10^{-2} M pour la détection de Cd^{2+} ; $V_b=50$ mV.s $^{-1}$	123
Figure 63 : Voltampérogrammes obtenus avec les électrodes a-CNx (A.et C.) et DDB (B. et D.) pour la détection de Cu^{2+} (entre 3 et 329 ppb) (A. et B.) ou de Cd^{2+} (entre 1,52 et 12,1 ppb) (C. et D.) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,90 ; $E_{step}= 10$ mV ; $E_{pulse} = 30$ mV ; $E_{dép} = -1,1$ V vs. ECS; $T_{dép}=120$ s ; $V_b= 50$ mV.s $^{-1}$	125
Figure 64 : Evolution des densités de courant de pic en fonction de la concentration (I) du cuivre et (II) du cadmium pour les électrodes a-CNx et DDB. Les lignes () et () symbolisent respectivement les domaines de concentrations dans lesquelles une eau est dans les normes et hors normes européennes par rapport à l'espèce ionique considérée.	126
Figure 65 : Voltampérogrammes inverses non calibrés des électrodes a-CNx (A.) et DDB (B.) pour la détection à différentes concentrations de Cd^{2+} (de 1,52 à 12,1 ppb ; 5 courbes) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,90 ; $E_{step}= 10$ mV ; $E_{pulse} = 30$ mV ; $E_{dép} = -1,1$ V ; $T_{dép}=120$ s ; $V_b= 50$ mV.s $^{-1}$	127
Figure 66 : Mise en évidence des interférences A). dues à la présence de cuivre sur le signal lié au cadmium ou B). de la présence de cadmium sur le signal du cuivre. Voltampérogrammes corrigés obtenus par DPASV pour une électrode a-CNx, tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; $E_{step}= 10$ mV ; $E_{pulse} = 30$ mV ; $E_{dép} = -1,1$ V ; $T_{dép}=120$ s ; $V_b= 50$ mV.s $^{-1}$	129
Figure 67 : Evolution des densités de courant de pic Cd^{2+} en fonction de la concentration du Cu^{2+} par DPASV de l'électrode a-CNx dans un tampon acétate 0,1 M, pH= 4,5 ; $E_{step}= 10$ mV ; $E_{pulse} = 30$ mV ; $E_{dép} = -1,1$ V ; $T_{dép}=120$ s ; $V_b= 50$ mV.s $^{-1}$	130
Figure 68 : Voltampérogrammes inverses d'électrode A.) a-CNx et B.) DDB dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 avec 1.) Cu^{2+} 3,6 ppb et 2.) Cu^{2+} 3,6 ppb + Cd^{2+} 16,5 ppb. $E_{dép} = -1,1$ V vs. ECS ; $T_{dép}=120$ s ; $V_b= 50$ mV.s $^{-1}$	132

Figure 69 : Evolution des potentiels et des maxima (en insert) de densité de courant de Cu^{2+} en fonction de la concentration du Cd^{2+} . Electrode a-CNx dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV.s}^{-1}$	133
Figure 70 : Configurations chimiques des différents cations de sels de diazonium utilisés dans ce travail pour fonctionnaliser les couches a-CNx.....	136
Figure 71: Voltampérogrammes cycliques d'électrode a-CNx dans une solution HCl 0,5 M + 5 mM de (I.) 4-aminobenzène acide carboxylique (4ABA) ; (II.) 4-aminothiophénol (4ATP) ; (III.) p-phénylènediamine (PPD) ; + 1,05 équiv. NaNO_2 (pH = 2) ; $V_b=100 \text{ mV.s}^{-1}$	137
Figure 72 : Potentiel de pic de réduction des sels de diazonium (5 mM dans HCl 0,5 M) en fonction des constantes de Hammett des substituants para. $V_b= 100 \text{ mV.s}^{-1}$	139
Figure 73: Mesure des angles de contact (eau distillée) sur l'électrode a-CNx A.) avant et B.) après fonctionnalisation par un groupement thiophenol dans 5 mM NaNO_2 . $V_b=100 \text{ mV.s}^{-1}$	140
Figure 74 : Images Topographiques de la surface de l'électrode a-CNx, par microscopie AFM, (A) avant (a-CNx/Ti) et (B) après (4-ATP/a-CNx/Ti) greffage du sel de diazonium 4-aminothiophénol (4ATP). .	141
Figure 75 : Spectre infrarouge avant et après greffage 4-aminothiophénol.....	142
Figure 76 : Réactivité de l'électrode a-CNx avant et après 5 électrolyses réductives dans NaNO_2 5 mM + HCl 0,5 M et 5 mM (I). 4ABA et (II). 4ATP, pH= 6,5 ; $V_b= 100 \text{ mV.s}^{-1}$	143
Figure 77: Voltampérogrammes inverses des électrodes a-CNx avant (I. et III.) et après modification (II. et IV.) pour la détection à différentes concentrations de (I. et II.) Cu^{2+} (7 – 35 ppb) ou (III. et IV.) Cd^{2+} (1,9 – 12,4 ppb) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,90 ; $E_{\text{step}}= 10 \text{ mV}$; $E_{\text{pulse}} = 30 \text{ mV}$; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV.s}^{-1}$. En insert, les courbes représentant les densités de courant de pic en fonction de la concentration de l'ion.	145
Figure 78 : Voltampérogrammes corrigés obtenus par DPASV avec une électrode a-CNx A). avant et B). après électrogreffage à partir de p-phénylène diazonium 5 mM dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 ; $E_{\text{step}}= 10 \text{ mV}$; $E_{\text{pulse}} = 30 \text{ mV}$; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV.s}^{-1}$	147
Figure 79 : Voltampérogrammes corrigés obtenus par DPASV avec une électrode a-CNx après électrogreffage à partir de 4-benzoïque acide carboxylique diazonium (5 ; 1 et 0,25 mM ; 1 cycle) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 ; $E_{\text{step}}= 10 \text{ mV}$; $E_{\text{pulse}} = 30 \text{ mV}$; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV.s}^{-1}$	149
Figure 80 : Voltampérogrammes corrigés pour la détection de Cd^{2+} (6,3-99,6 ppb) avec Cu^{2+} fixée (14 ppb) obtenus par DPASV avec une électrode a-CNx après électrogreffage à partir de 4-ABA diazonium (0,25 mM) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 ; $E_{\text{step}}= 10 \text{ mV}$; $E_{\text{pulse}} = 30 \text{ mV}$; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV.s}^{-1}$	150
Figure 81 : Mécanisme de fonctionnalisation de l'électrode a-CNx par du cyclame (A.) la réduction des sels d'aryldiazoniim à la surface de l'électrode a-CNx. (B.) transformation de l'acide acétique puis couplage avec le cyclame.....	152
Figure 82 : Etude de la réactivité de l'électrode a-CNx envers le couple Ferri/Ferrocyanure 1mM avant et après modification avec 4-phényl acide acétique.	152
Figure 83 : Images topographiques par AFM sur substrat de titane (A) avant ou (B) après greffage du cyclame et sur substrat de silicium (C) après greffage du cyclame.	154
Figure 84 : Images topographiques par AFM sur substrat sur substrat de silicium (n++) après greffage du cyclame.....	154
Figure 85 : Evolution des hauteurs de densités de courant de pic en fonction de la concentration (I) du cuivre et (II) du cadmium d'une électrode a-CNx fonctionnalisée avec du cyclame dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV.s}^{-1}$	156
Figure 86 : Représentation schématique du blocage ionique par la couche organique électrogreffée à la surface de l'électrode a-CNx comparée à l'électrode non modifiée.....	157
Figure 87 : Détection du cuivre par complexation (étape 1) suivie d'une SWASV (étape 2) de l'électrode a-CNx fonctionnalisée au cyclame.	158

Figure 88 : Evolution des voltampérogrammes en fonction de la durée d'accumulation par complexation des cations Cu^{2+} 50 ppb (A et B) et 2 103 ppb (C et D) dans HNO_3 3 M ; pH= 4,8 ; $E_{\text{dép}} = -1,7$ V ; $[\text{Cu}^{2+}] = 70.10^3$ ppb ; $V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 159

Figure 89 : évolution des densités de courant en fonction de la durée d'accumulation par complexation des cations Cu^{2+} (I) et en insert (II) évolution des voltampérogrammes dans HNO_3 3 M ; pH= 4,8 ; $E_{\text{dép}} = -1,7$ V ; $[\text{Cu}^{2+}] = 70.10^3$ ppb ; $V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 160

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Principaux types de capteurs [3].</i>	10
<i>Tableau 2 : Caractéristiques des principales électrodes de référence utilisées dans un milieu aqueux [28].</i>	15
<i>Tableau 3 : ΔE_p et sensibilité des électrodes a-CNx/Ti à 3 % N₂ dans Fe(CN)₆^{3-/4-} 0,01 M et KCl 0,5 M ; V_b = 50 mV.s⁻¹.</i>	104
<i>Tableau 4 : Variation de la réactivité en fonction de l'état de surface du substrat et du taux d'azote dans le plasma à 300 W de puissance de dépôt.</i>	105
<i>Tableau 5 : Concentrations maximales autorisées dans la directive 98/93/CE de la commission européenne pour l'eau destinée à la consommation humaine (extrait) [31].</i>	124
<i>Tableau 6 : Domaines de linéarité et sensibilités de l'électrode a-CNx par rapport au cadmium en fonction de la concentration du cuivre.</i>	131
<i>Tableau 7 : Caractéristiques du premier cycle des voltampérogrammes cycliques de réduction des sels de diazonium. V_b = 100 mV.s⁻¹.</i>	138
<i>Tableau 8 : Caractéristiques électroanalytiques avant et après greffage de fonctions organiques à partir de la réduction des sels de diazonium (5 mM, 5 cycles et 100 mV.s⁻¹) à la surface de l'électrode a-CNx pour le dosage seul du Cadmium dans un tampon acétate 0,1 M, ; pH= 4,9 ; E_{dép} = -1,1 V ; T_{dép}=120 s ; V_b= 50 mV.s⁻¹.</i>	146
<i>Tableau 9 : Caractéristiques électroanalytiques avant et après greffage de fonctions organiques à partir de la réduction des sels de diazonium (5 mM, 5 cycles et 100 mV.s⁻¹) à la surface de l'électrode a-CNx pour le dosage seul du cuivre dans un tampon acétate 0,1 M, ; pH= 4,9 ; E_{dép} = -1,1 V ; T_{dép}=120 s ; V_b= 50 mV.s⁻¹.</i>	146
<i>Tableau 10 : Dosage simultané du cadmium en fonction de la concentration du cuivre dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; E_{dép} = -1,1 V ; T_{dép}=120 s ; V_b= 50 mV.s⁻¹. Caractéristiques électroanalytiques obtenues à partir du greffage de l'acide 4-benzoïque (0,25 mM, 1 cycle et 100 mV.s⁻¹) à la surface de l'électrode a-CNx avant et après électrogreffage.</i>	149
<i>Tableau 11 : Dosage par DPASV du cuivre en présence de cadmium à différentes concentrations dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; E_{dép} = -1,1 V ; T_{dép}=120 s ; V_b= 50 mV.s⁻¹ avec une électrode a-CNx fonctionnalisée avec du cyclame.</i>	156

SIGLES ET ABRÉVIATIONS:

ABA : sel de diazonium para-carboxybenzène diazonium

a-CN_x : Carbone amorphe azoté

AFM : Microscopie à force atomique, Atomic force microscopy

ASV: Voltampérométrie anodique inverse, Anodic stripping voltammetry

ATP : sel de diazonium para-aminothiophénol

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

Cyclame : 1,4,8,11- tétraazocyclotétradécane

DDB : Diamant dopé bore

DLC: Diamond like carbon

DPASV: Voltampérométrie anodique inverse à impulsion différentielle, Differential pulse anodic stripping voltammetry

ECS : Electrode au calomel Saturé

EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique

ENH : Electrode normale à hydrogène

EQCM : Microbalance électrochimique à cristal de quartz, Electrochemical quartz cristal microbalance

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, Fourier transform infrared spectroscopy

HOPG: Graphite pyrolytique hautement orienté, highly oriented pyrolytic graphic

ISE : Electrode ionosensible, Ion sensitive electrode

ISFET : Electrode ionosensible avec transistor à effet de champ, Ion sensitive field effect transistor

LSASV: Voltampérométrie anodique inverse à balayage linéaire, Linear sweep anodic stripping voltammetry

PPD : sel de diazonium p-phénylènediamine

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

RF: Radiofréquence

SWASV: Voltampérométrie anodique inverse à signaux carrés, Square wave anodic stripping voltammetry

ta-CN_x : Carbone amorphe azoté tétraédrique

ToF-SIMS : Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol, Time-of-flight secondary ions mass spectroscopy

XPS : Spectroscopie photoélectron X, X-photon spectroscopy

SYMBOLES ET GRANDEURS

α : coefficient de transfert de charges

α_ν : coefficient d'absorption à la fréquence ν

σ : Conductivité ($S.cm^{-1}$)

Ω : Ohm

ρ : Résistivité ($\Omega.cm$)

θ : Angle de contact ($^\circ$: degré)

ΔE_p : différence de potentiels de pic d'oxydation et de réduction (V)

γ_L , γ_S , γ_{SL} : Tensions interfaciales liquide-vapeur, solide-vapeur, solide-liquide ($N.m^{-1}$ ou $J.m^{-2}$)

σ_p : sigma para, constante de Hammett

A : Ampère

C : Coulomb

cm : centimètre

cm^{-1} : Nombre d'onde

c_{Ox} , c_{Red} : concentrations de l'oxydant (ppb), du réducteur (ppb)

c^{sol} : concentration de l'espèce ionique en solution

d : épaisseur (nm)

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i

E^0 : Potentiel standard redox (V)

$E_{dép}$: Potentiel de dépôt (V)

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique ou cathodique (V)

E_{pulse} : Longueur de potentiel de pulse (V)

F : nombre de Faraday (96500 C)

I_p , j_p : Intensité de courant de pic (A), densité de courant de pic ($\mu A.cm^{-2}$)

J : Joule

K : Kelvin

k_0 : Constante de vitesse de transfert de charge ($cm.s^{-1}$)

M : moles par litre ($mol.L^{-1}$)

mbar : millibar

min : minute (60 s)

mol : mole

nm : nanomètre (10^{-9} mètre)

Pa : Pascal

ppb : Partie par milliard, part per billion ($1 ppb = 1 \mu g.L^{-1}$)

ppm : Partie par million, part per million ($1 ppm = 1 mg.L^{-1}$)

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$)

R : Résistance (Ω)

Red/Ox : couple redox, Réducteur/Oxydant

s : seconde

S : Siemens

sccm: centimeter cube par minute, standard cube centimeter per minute

Si: Silicium (substrat)

S_x : Sensibilité de l'espèce ionique *x* ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$)

T: Température (K ou °C)

T_{dép} : Temps de dépôt (s)

Ti: Titane (substrat)

T_{pulse} : durée de pulse (s)

V : Volt

V_b : Vitesse de balayage de potentiel ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

W : Watt

INTRODUCTION

La détection, l'analyse ou le contrôle de polluants à l'état de traces ou d'ultra traces dans les eaux constitue de nos jours un des enjeux majeurs pour la préservation de la santé humaine. En effet, les micropolluants inorganiques, tels que les métaux lourds (Cd, Pb, Hg, Zn, Cu, As, Co, Cr, Al, Ni, Se, Bi etc.) sont avérés toxiques à de très faibles concentrations. Prélevés dans la croûte terrestre, ils sont dispersés en grande quantité par les activités industrielles telles que l'exploitation des minerais ou encore leur utilisation dans les produits quotidiens (l'utilisation du cadmium dans les batteries rechargeables ou du plomb dans l'essence comme anti détonnant par exemple). Ils se retrouvent dans l'atmosphère, les lacs, les rivières mais aussi dans les ressources agricoles et halieutiques. Les métaux lourds sont par définition les éléments métalliques naturels dont la masse volumique est supérieure à 5 g.cm^{-3} [1]. Ils sont au nombre de quarante et un¹ éléments qui satisfont à cette définition générale et parmi les plus néfastes, on peut citer le mercure, le plomb, le cadmium, etc. Leurs effets toxiques sur l'Homme ont été établis depuis l'antiquité (c'est le cas du mercure) et sont amplifiés par le processus de bioaccumulation ou bioamplification. Ils provoquent chez l'homme des maladies graves comme l'hydrargie ou hydrargyrisme² pour le mercure, des troubles du système nerveux, de la moelle osseuse et l'altération du sang pour le plomb, des cancers et dysfonctionnements de l'appareil respiratoire et des reins en ce qui concerne les symptômes de l'intoxication par le cadmium [2].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Agence de Protection de l'Environnement (US-EPA) ont établi des concentrations maximales limites de ces éléments traces pour une eau saine [3]. Pour sa part, l'Union Européenne a mis en place une directive obligeant les collectivités concernées à se conformer aux normes légales pour la qualité de l'eau potable [4]. Les secteurs industriels aussi devront s'assurer que leurs rejets liquides dans l'environnement respectent ces réglementations. De ce fait, élaborer des moyens de contrôle en continu de ces polluants dans nos eaux s'avère vital et indispensable.

¹ Auxquels il faut ajouter les métalloïdes, éléments qui combinent certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques opposées, l'absence de conductivité électrique par exemple. L'arsenic, l'antimoine, le germanium, le bore, etc. sont des métalloïdes.

² Terme issu du grec « huderarguros » qui signifie mercure, désigne une maladie neurologique grave et permanente dont les symptômes sont la restriction du champ visuel, des troubles de la sensibilité et de la parole, l'ataxie, l'altération de l'audition et de la marche.

La spéciation de métaux lourds à l'état de traces ou d'ultra traces requiert un dispositif de mesure performant, efficace, rapide et de moindre coût capable de renseigner ou de déterminer qualitativement et/ou quantitativement la nature et/ou la proportion exacte d'une partie ou de la totalité des constituants de la matrice de polluants, au moins bien en deçà de leur concentration maximale autorisée respective.

De plus, la complexité des mesures simultanées de plusieurs éléments métalliques en milieu biologiques ou naturels est associée à la demande croissante en capteurs fidèles et aux besoins d'industrialisation, de miniaturisation, de simplicité technologique de leur conception et d'automatisation des dispositifs et procédés de mesure. Elle est aussi soumise à des normes de plus en plus drastiques. Face à ces défis, de nouvelles techniques analytiques innovantes, autres que la chromatographie ou la spectrophotométrie ont été développées pour répondre aux exigences légitimes de préserver la santé des populations. Dans un tel contexte, les techniques de mesures électrochimiques, dites de « stripping » anodique ou cathodique basées sur l'accumulation puis la redissolution du ou des éléments chimiques à l'état de traces à la surface d'une électrode (généralement métallique) sont parmi les plus efficaces et les plus disposées à répondre à la demande spécifique de l'électroanalyse et de la dépollution. Elles sont d'une très grande sensibilité et permettent de détecter des concentrations jusqu'à 10^{-12} M [5]. Pour cela, elles nécessitent un matériau d'électrode sensible afin de concevoir un capteur électrochimique performant et durable permettant de déterminer des éléments à l'état de traces défiant tous les enjeux modernes.

Plusieurs types de matériaux ont depuis longtemps été utilisés pour former des électrodes pour la mise en place d'un capteur chimique précis et fiable. Les plus convoités ces dernières décennies sont généralement le diamant dopé bore (DDB) [6-8], l'or [9-11] et plus récemment le bismuth [12-14] et les matériaux en couches minces de carbone nanostructurés [15-18]. Cependant, ces matériaux ont certes des propriétés physiques et électrochimiques d'un très grand intérêt mais aussi des coûts de synthèse et de mises en forme assez élevés ou présentent de plus une certaine toxicité pour certains d'entre eux. Les couches minces de carbone amorphe azotées (a-C:N_x) qui sont l'objet de cette étude, peuvent être élaborées à des températures ordinaires, avec des procédés propres et sûrs, tout en présentant des propriétés similaires à celles de diamant dopé bore (dureté, très bonne conduction thermique et électrique, des propriétés électrochimiques remarquables ...) mais avec des coûts de synthèses beaucoup moins prohibitifs. Notamment, elles présentent une fenêtre de potentiel électrochimique suffisamment large pour la réduction ou l'oxydation de divers composés

ioniques sans apparition majeure de signaux liés aux réactions électrochimiques de l'eau. Elles présentent également une forte sensibilité électrochimique. Elles sont ainsi une alternative attrayante en tant que matériau d'électrode en vue de développer un capteur électrochimique pour la détection de métaux lourds en solution aqueuse.

Par ailleurs, il est important de noter que la sélectivité et la spécificité sont généralement les défis majeurs des électrodes à cause des multiples interférences possibles au cours des processus de mesure. Elles sont indispensables aux capteurs chimiques. Des solutions comme la modification de surface par les voies électrochimiques et/ou thermiques sont à ce jour parmi les plus utilisées pour résoudre le problème. Pour cela, plusieurs techniques de traitements chimiques ou organiques ont été adoptées. Entre autres, l'électrogreffage³ d'une fonction de reconnaissance chimique spécifique d'un métal lourd à partir d'un précurseur moléculaire lié chimiquement à l'électrode est une approche prometteuse.

L'objectif de cette thèse est inscrit dans le cadre d'un projet de développement d'un capteur ampérométrique pour la mesure en ligne de métaux lourds dans une eau résiduaire ou industrielle. Son développement est axé sur une optimisation des propriétés électrochimiques des couches minces de carbone amorphe azotées en fonction des paramètres de synthèse par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence et sur leur fonctionnalisation par électrogreffage via les sels d'aryle de diazonium munis de fonctions organiques spécifiques ou couplé avec un macrocycle pour améliorer la sélectivité et la spécificité. En effet, cette thèse de doctorat éclairera sur les différents états d'avancement majeurs de l'étude de faisabilité d'un tel capteur. Elle est le fruit d'une collaboration de cotutelle internationale de thèse entre les universités Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD, Sénégal) et de Picardie Jules Verne Amiens (UPJV, France). Ce manuscrit sera divisé en trois parties:

La première sera consacrée à une étude bibliographique sur les capteurs chimiques en particulier à transduction électrochimique. Puis celle du prétraitement et de la modification de surface en vue d'applications électroanalytiques et environnementales utilisant différents matériaux carbonés du diamant aux DLC (*Diamond Like Carbon*) en donnant une grande place à notre matériau de référence qui est le diamant dopé bore.

La seconde partie donnera une présentation générale des couches minces carbonées cristallines ou dopées ainsi que leurs différentes propriétés physiques et électrochimiques.

³ Greffage d'une molécule sur un support généralement conducteur par une liaison covalente à partir de procédés électrochimiques.

Elle sera suivie d'une description détaillée des différentes techniques de synthèse des couches minces d'a-C:N_x. Nous nous intéresserons particulièrement à la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence utilisée pour l'élaboration de nos couches. Puis, les méthodes de caractérisation physiques et électrochimiques seront décrites. La voltampérométrie anodique à impulsion différentielle aura une attention particulière en ce qui concerne le volet électrochimique. La description des méthodes, l'inventaire des matériels et des conditions expérimentales optimales boucleront cette partie.

Enfin, la troisième partie, en trois axes, présentera en premier lieu une corrélation directe des paramètres de dépôt (pourcentage d'azote dans le plasma et puissance radiofréquence) avec les propriétés physiques et électrochimiques. En second lieu, l'étude comparative des propriétés électrochimiques (fenêtre de potentiel de travail, stabilité chimique, sensibilité électrochimique) et de la détection de métaux lourds avec le diamant dopé bore seront décrits et enfin nous aborderons en dernier lieu, les principaux résultats obtenus sur la détection de métaux lourds en solution aqueuse avant et après chaque étape de traitement chimique, de greffage de sels de diazonium et de fonctionnalisation macromoléculaire de notre électrode de travail a-C:N_x/Ti.

Après une conclusion générale résumant les résultats majeurs, nous finirons par dégager les perspectives et les questions soulevées par nos travaux de thèse.

Bibliographie de l'introduction

- [1] <http://www.lennotech.fr>.
- [2] M. G. Miquel, «Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé,» Rapport N° 261 Sénat, N°2979 Assemblée Nationale, France, 2000-2001.
- [3] World Health Organization, Ginebra (Suiza), Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1: recommendations, Geneva: Ginebra (Suiza). WHO. 2004. 3. ed.. 515 p, 2004.
- [4] CE, «Directives européennes 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.,» 1998.
- [5] I. Adraoui et A. Amine, «Détermination des métaux lourds par voies électrochimiques,» *Les Technologies de Laboratoire*, vol. 3, pp. 16-21, Mars-Avril 2007.
- [6] O. El Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, «Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Nanocrystalline Boron-Doped Diamond Electrode,» *Electroanalysis*, vol. 19, n° 111, pp. 1152-1159, 2007.
- [7] D. Dragoe, N. Spătaru, R. Kawasaki, A. Manivannan, T. Spătaru, D. A. Tryk, A. Fujishima, «Detection of trace levels of Pb²⁺ in tap water at boron - doped diamond electrodes with anodic stripping voltammetry,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 112, pp. 2437-2431, 2006.
- [8] M. Langeloth, M. Chiku, Y. Einaga, «Anodic stripping voltammetry of zinc at boron-doped diamond electrodes in ammonia buffer solution,» *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 18, pp. 2824-2828, 2010.
- [9] J. Gong, T. Zhou, D. Song, L. Zhang, «Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury(II),» *Sensors and Actuators B*, vol. 150, n° 12, pp. 491-497, 2010.
- [10] C. S. Oh, H. Kim, S. Rengaraj, Y. Kim, «In situ detection and removal of metal ion by porous gold electrode,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 147, n° 11, pp. 1-4, 2012.
- [11] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, «Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, n° 11, pp. 460-465, 2006.
- [12] G Kefala, Economou A, Voulgaropoulos A, Sofoniou M, «A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair,» *Talanta*, vol. 61, p. 603–610, 2003.
- [13] J. Wang, «Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review,» *Electroanalysis*, vol. 17, n° 115-16, pp. 1341-1346, 2005.
- [14] M. de la Gala Morales, M^a R. P. Marín, L. C. Blázquez, E. P. Gil, «Performance of a Bismuth Bulk Rotating Disk Electrode for Heavy Metal Analysis: Determination of Lead in Environmental Samples,» *Electroanalysis*, vol. 24, n° 15, pp. 1170-1177, 2012.

- [15] Y. Gu and J. Huang, «Nanostructured Functional Inorganic Materials Templated by Natural Substances,» *Nanostructured Biomaterials*, pp. 31-82, 2010.
- [16] C. Qiu, X. Dong, H. Ma, S. Hou, J. Yang, «Electrochemical Behavior and Amperometric Detection of 4-Chlorophenol on Nano-Au Thin Films Modified Glassy Carbon electrode,» *Electroanalysis*, vol. 24, n° 15, pp. 1201-1206, 2012.
- [17] G. Martínez-Paredes, M. Begoña González-García, A. Costa - García, «In situ electrochemical generation of gold nanostructured screen-printed carbon electrodes. Application to the detection of lead underpotential deposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 121, pp. 4801-4808, 2009.
- [18] O. M. Küttel, O. Gröning, Ch. Emmenegger, L-O. Nilsson, E. Maillard Schaller, L. Diederich and L. Schlapbach, «Field Emission from Diamond, Diamond-like and nanostructured films,» *Carbon*, vol. 37, p. 745, 1999.

PREMIERE PARTIE : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES, CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES.

Le monde des capteurs chimiques connaît actuellement un grand essor technologique grâce à la demande croissante dans plusieurs domaines d'applications notamment dans les secteurs de la santé (analyses médicales), de l'environnement (électroanalyse et dépollution), de la sécurité agroalimentaire etc. Dans l'optique actuelle de protection de l'environnement, de préservation de la santé humaine et de développement d'une économie durable à grande échelle, il s'agit d'anticiper sur l'évolution de plus en plus exigeante de la réglementation par le développement de moyens analytiques permettant d'évaluer sélectivement et/ou quantitativement des polluants à l'état de traces. La détermination des proportions exactes des polluants et leur contrôle dans l'atmosphère, les sols, les produits agricoles, l'eau et les ressources halieutiques peuvent être obtenus par des capteurs chimiques adaptés à la nature de l'analyte. Ce sont des systèmes permettant de transformer une information chimique en une information qui peut être traitée, par exemple un signal électrique. Les capteurs ampérométriques offrent une réponse électroanalytique simple et adéquate pour la détection de polluants ioniques grâce à leur sensibilité à plusieurs ions.

Dans ce chapitre, après quelques rappels sur la définition et la typologie des capteurs chimiques ainsi que sur les concepts et les grandeurs caractéristiques qui les régissent, nous nous focaliserons sur des travaux et applications scientifiques menés avec les capteurs chimiques, en particulier ceux à transducteur électrochimique. Enfin, une étude bibliographique sur les différents procédés de traitement de surface (traitement chimique, greffage et fonctionnalisation) pour l'amélioration des propriétés métrologiques des capteurs chimiques, ainsi que sur leurs différentes applications électroanalytiques et environnementales, sera faite.

I. Définition générale des capteurs chimiques:

1. Principe du capteur chimique :

Un capteur chimique est un dispositif simple qui est en général constitué d'une partie chimiosélective, permettant la reconnaissance chimique, et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en signal électrique [1]. Il est complété par un dispositif électronique permettant de traiter qualitativement et/ou quantitativement le signal électrique reçu. Il faut noter que le capteur, à la différence d'un analyseur, n'est pas un dispositif de mesure autonome mais constitue une composante primordiale d'un système d'analyse. Le schéma général de fonctionnement d'un capteur chimique est donné à la *Figure 1*.

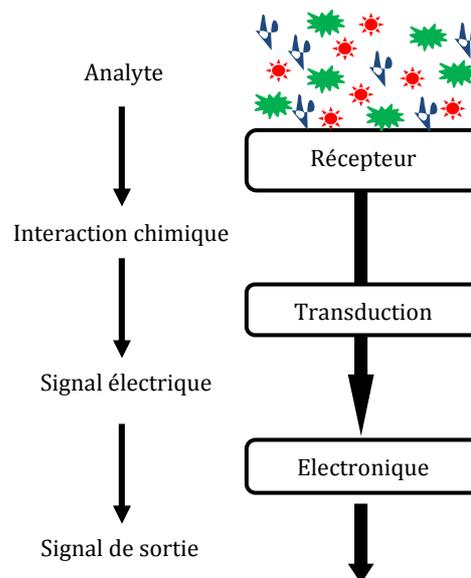


Figure 1: Schéma de principe d'un capteur chimique.

Généralement, ce type de capteur est caractérisé à la fois par la nature de la grandeur mesurée et celle de l'information délivrée par le processus de transformation gouverné par le mode de transduction.

2. Le transducteur :

Le transducteur est la partie sensible de l'électrode qui peut être en contact direct ou indirect avec la grandeur mesurable. Il est le premier élément de la chaîne de mesure. Dans le cas d'un capteur chimique, il constitue le récepteur chimiosensible. Il peut aussi être un simple conducteur électrique, piézoélectrique ou photosensible et assure le transport de la grandeur électrique ou lumineuse générée par l'interaction avec l'élément chimique. Il peut être modifié par adressage d'une macromolécule (macrocycle), des polymères organiques ou inorganiques et des biomolécules (ADN, enzymes, protéines, antigènes etc.) pour améliorer la détection. Dans ce dernier cas on parle de biocapteur [1, 2].

3. Les principaux types de capteurs :

Le mode de transduction est le principe par lequel la grandeur chimique mesurée interagit avec le matériau sensible du capteur pour générer un signal. Elle qualifie généralement le type de capteur et la nature de l'interaction. Le *Tableau 1* donne les principaux modes de détection utilisés par les capteurs, les grandeurs de détection obtenues et exemples de capteurs.

Si cette interaction est accompagnée d'un apport ou d'une absorption de chaleur, alors la grandeur chimique peut être détectée par calorimétrie. De même, si par la réaction on délivre ou on absorbe des charges électriques, la détection de la grandeur chimique se fait en mode conductimétrique, potentiométrique ou ampérométrique [3].

La potentiométrie est une méthode analytique largement utilisée qui permet par une mesure de potentiel d'électrode de remonter à l'activité d'espèce ionique présente en solution. La plus commune de ces électrodes est celle de verre sensible aux protons permettant ainsi de déterminer le pH. En fonction de la concentration de l'ion mesuré, la différence de potentiel entre l'électrode nommée EIS⁴ et une électrode de référence (électrode à potentiel constant) évolue et est mesurée sous courant nul. Ce mode de détection utilise généralement une membrane sensible sélective à certains ions à analyser dans une solution. Les électrodes ionosélectives (EIS) à référence interne étaient les plus étudiées des capteurs potentiométriques avant l'apparition en 1970 des premiers ISFETs (*Ion Selective Electrode Field Effect Transistor*) [4, 5]. Différents matériaux ont été utilisés comme couche sensible. En effet, les diélectriques d'oxydes de métaux semiconducteurs tels que SiO₂/Si₃N₄ [6], SiO₂/Al₂O₄ [7] et

⁴ EIS (électrode ionosélective) ou ISE : ion selective electrode en anglais.

Ta₂O₅ [8] sont très sensibles aux ions d'hydrogène et ont permis la réalisation de pH-FETs de sensibilité allant jusqu'à 56 mV/pH.

Tableau 1 : Principaux types de capteurs [3].

Mode de détection	Grandeur mesurée	Exemples de capteur	Références
Conductimétrique	Résistance/Conductance	Capteur de gaz à oxyde métallique	[1, 9]
Potentiométrique	Tension/F.E.M.	Capteur de gaz à FET ⁵	[1]
Capacitif	Capacité/charge électrique	Capteur d'humidité à polymères	[1]
Ampérométrique	Courant électrique	Capteur de glucose	[10-19]
Calorimétrique	Chaleur/température	Capteur de gaz à pellistor	[9, 20]
Gravimétrique	Masse	Capteur piézoélectrique ou SAW ⁶ , QCM ⁷	[1, 3]
Optique	Chemin optique/ absorption Intensité lumineuse Fluorescence	Capteur de méthane aux rayons infrarouges Capteur à fibre optique	[9, 21-22]

Les transducteurs mécaniques (capteur piézoélectrique, SAW, QCM etc) sont tous essentiellement basés sur la génération d'une onde acoustique ou mécanique (élastique) issue de la transformation d'une interaction entre l'espèce ionique dans l'analyte et la couche sensible [1, 3]. La déformation du transducteur due à une variation de masse induit un changement de la vitesse de propagation. De ce fait, la nature de l'espèce ionique à détecter est corrélée spécialement avec les propriétés de propagation des ondes acoustiques (fréquence de résonance, amplitude, vitesse, etc) à la surface du matériau sensible. Les matériaux piézoélectriques sont les plus utilisés pour les capteurs à transducteurs mécaniques [23].

Enfin, les modes de détection optique très utilisés sont basés sur l'absorption/émission d'un rayonnement (UV, IR ou lumineux) en présence de l'analyte. Pour cela, les diodes laser, fibres optiques, guides optiques et interféromètres miniaturisés sont mises à profit. Il faut

⁵ FET : Field effect Transistor : Transistor à effet de champ.

⁶ SAW : Surface Acoustic Wave, onde acoustique de surface. Fabriqué à partir d'un matériau piézoélectrique, ces capteurs génèrent une onde de surface suite à une déformation mécanique induit par le dépôt.

⁷ QCM : Quartz Cristal Microbalance. Réalisé à partir d'un résonateur à quartz. La fréquence de résonance est fonction de la variation de masse.

également rajouter les capteurs chimiques colorimétriques et fluorescents [21, 22], ceux à transducteur photosensible.

Les types de capteurs chimiques sont aussi nombreux que les formes et natures d'interaction entre l'élément chimique à identifier et le mode de transduction. Dans le paragraphe suivant, nous détaillerons plus amplement les capteurs ampérométriques d'espèces ioniques en solution.

II. Les capteurs chimiques d'espèces ioniques en solution :

Plusieurs modes de détection peuvent être utilisés pour la détection d'une espèce ionique en solution. Cependant, les capteurs chimiques permettant la reconnaissance d'espèces ioniques en milieu aqueux sont en général basés sur des méthodes de détection électrochimique [24]. Elles peuvent être conductimétrique, potentiométrique ou ampérométrique (voir *Tableau 1 ci-dessus*). Cette dernière technique dite propre reste actuellement la plus populaire et la plus adaptée pour des applications électroanalytiques dans divers domaines, en particulier pour les analyses environnementales.

Dans la suite de ce chapitre, nous mettrons l'accent sur les capteurs chimiques d'espèces ioniques en solution aqueuse qui utilisent des méthodes ampérométriques comme mode de détection.

1. Les capteurs ampérométriques :

Le processus électrochimique est constitué d'une succession de phénomènes associés à la réalisation d'une réaction d'oxydo-réduction avec notamment des réactions de transfert de charges électriques à travers l'interface formée par la mise en contact d'une électrode (conducteur électronique, métal, graphite) avec un électrolyte (conducteur ionique par migration par exemple) [25] . Les types de réactions électrochimiques mises en jeu sont du type:



Où \leftrightarrow indique que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens et montre le caractère inversible de ce mode de détection.

Il existe beaucoup de méthodes électrochimiques qui constituent un ensemble de techniques propres et efficaces d'analyse de composants ioniques en solution. Nous verrons plus amplement, dans la suite, les différentes techniques adoptées pour l'électroanalyse d'éléments à l'état traces en milieu aqueux. Elles sont toutes basées sur les techniques ampérométriques qui restent les plus répandues, les plus faciles à mettre en œuvre et qui répondent le mieux à la demande et aux réglementations actuelles.

Les capteurs ampérométriques sont des capteurs électrochimiques d'espèces ioniques en solution. Ils s'opèrent de manière continue. Ils sont rapides, faibles consommateurs d'énergie, hautement sensibles, etc.

a. Le mode de détection ampérométrique :

La détection ampérométrique en couche mince est une technique qui consiste à réaliser l'électrolyse directe ou indirecte des espèces à détecter et de mesurer la quantité d'électricité (coulométrie) échangée durant ce processus [26]. Il repose entre autres sur la collecte de charges (électrons) issues de la réaction de réduction ou d'oxydation de l'espèce électroactive en solution sur la surface sensible du capteur suite à l'application d'une surtension ($\approx E_A$ ou η), voir Figure 2. Cette technique ne modifie pas la concentration initiale ($c_{ox} + c_{red}$) des espèces oxydées et réduites au cours du processus électrochimique.

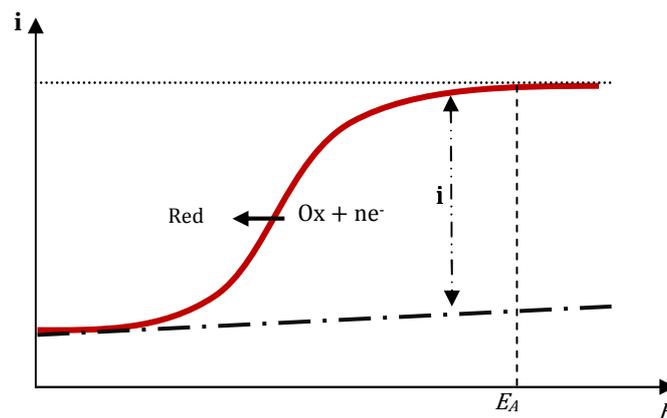


Figure 2 : Exemple de courbe intensité-potential de réduction d'une espèce réductible dissoute (surtension entre une électrode indicatrice et une électrode de référence) [1].

Pour une surtension suffisamment importante on atteint un courant limite de diffusion pour lequel la valeur de courant est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive réductible [27]. Cette surtension dépend de l'électrode de référence dont le potentiel reste constant durant toute la période de mesure. Ce mécanisme permet la détection de certains polluants (métaux lourds et métalloïdes par exemple) dans les eaux. Ce type de détection nécessite une troisième électrode nommée contre-électrode qui doit être en métal inattaquable au moins dans les conditions de mesures (quelques exemples : platine, or, etc.).

b. Notion de potentiel rédox :

Chaque couple d'espèces électroactives possède un potentiel redox au delà duquel l'oxydant vient se réduire (vers les potentiels inférieurs) à la surface de l'électrode indicatrice et le réducteur en contact du transducteur s'oxyde (vers les potentiels supérieurs) à son tour. Dans un tel processus électrochimique, le potentiel de l'électrode qui entre en réaction avec les composants électroactifs de l'électrolyte obéit, à l'équilibre, à l'équation de Nernst.

i. Equation de Nernst : énoncé

L'équation de Nernst⁸ donne la tension d'équilibre E en fonction du potentiel standard E° du couple électroactif mis en jeu et des activités des espèces oxydantes et réductrices. Son expression est donnée par la relation:

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad \text{Équation 2}$$

E° est le potentiel rédox standard du couple électroactif, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante molaire des gaz parfaits, $F = 96484,56 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ est la constante de Faraday, n la quantité de charges échangées, a_{ox} et a_{red} désignent respectivement les activités des formes oxydées et réduites du couple redox dans l'électrolyte. A température ambiante (25° C), nous avons $(RT/F).\ln 10 \approx 59 \text{ mV}$. Ainsi, en assimilant les activités aux concentrations de l'espèce électroactive, la relation de Nernst peut être simplifiée, par :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{c_{ox}}{c_{Red}} \right) \quad \text{Équation 3}$$

⁸ Walther **Nernst** (1864-1941), physicien et chimiste allemand, Nobel en 1920.

$$\Leftrightarrow E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log\left(\frac{c_{Red}}{c_{Ox}}\right) \quad \text{Équation 4}$$

Les systèmes redox dont le potentiel est connu et reste constant au cours des processus réactionnels dans un milieu aqueux permettent de fixer un point de référence aux potentiels relatifs des autres systèmes du dispositif électrochimique. Nous appelons ces systèmes des électrodes de référence.

ii. Électrode de référence :

C'est une électrode formé à partir d'un système redox réversible et rapide, dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition ionique de la solution dans laquelle elle est plongée. Elle est une demi-cellule ou demi-pile (voir Figure 3). Elle est prise comme tension de référence afin d'imposer un potentiel relatif aux bornes de l'électrode indicatrice. Par convention, dans l'eau (à 25°C), l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode normale à hydrogène (ENH) prise comme origine (voir *Tableau 2*). Néanmoins, l'électrode la plus communément utilisée comme référence est l'électrode au calomel saturée (ECS), et les données souvent rapportées à partir de cette échelle.

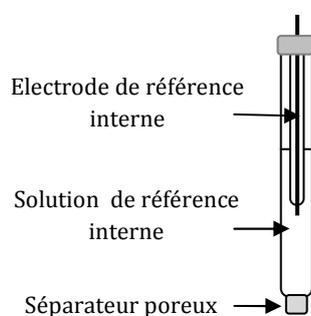


Figure 3: Schéma descriptif d'une électrode de référence.

Le potentiel d'un seul système redox ou demi-cellule est désigné par le terme de potentiel d'électrode *absolu* (non mesurable). La différence de potentiels E (mesurable) est appelée potentiel d'électrode *relatif*, par rapport à l'électrode de référence adoptée (conventionnellement) pour réaliser la mesure [25].

Tableau 2 : Caractéristiques des principales électrodes de référence utilisées dans un milieu aqueux [28]

Nom commercial	Demi-pile de référence	Réaction électrochimique	E(V)/ENH à 25°C
Electrode à Hydrogène (ENH)	(Pt) H ₂ saturé/H ⁺ (a _{H⁺} =1)	$H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 \uparrow^*$	0
Electrode au calomel (ECS)	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl saturé	$Hg_2Cl_2 \downarrow + 2 e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0,244
Electrode au sulfate mercurieux	Hg/Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ saturé	$Hg_2SO_4 \downarrow + 2 e^- \leftrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	0,658 (22°C)
Electrode à l'oxyde mercurique	Hg/HgO, Ba(OH) ₂ saturé	$HgO \downarrow + H_2O + 2 e^- \leftrightarrow Hg + 2OH^-$	0,146
Electrode au chlorure d'argent	Ag/AgCl, KCl saturé	$AgCl \downarrow + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^-$	0,199

*Les flèches \uparrow et \downarrow indiquent respectivement les caractères gazeux et condensé (solide ou liquide) de l'espèce.

Le processus réactionnel peut se réaliser dans un dispositif contenant les électrodes (matériau sensible) ou les différents éléments sensibles. Un tel système permettant de réaliser des mesures ampérométriques d'espèces ioniques en milieu aqueux est appelé cellule électrochimique. La description et les différents phénomènes électrolytiques qui s'y déroulent sont dressés dans le paragraphe suivant.

c. Processus électrochimiques

Au cours des processus électrochimiques dans une cellule (par application d'une différence de potentiel, $\Delta E = E - E_{eq} \neq 0$, entre l'électrode de référence et la contre électrode), un flux de particules chargées est mis en mouvement entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans ce cas, ces électrodes sont alors traversées par un courant dans le cas où le potentiel d'équilibre des réactions électrochimiques défini par la relation de Nernst est dépassé. [29]

Notons que le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsque le courant passant dans le circuit est nul (on a $E = E_{eq}$). Dès lors que le courant est non nul alors $E \neq E_{eq}$ et les réactions d'oxydoréduction sont enclenchées (Figure 4).

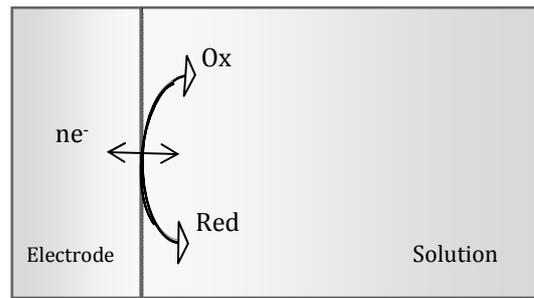


Figure 4: Réaction rédox sur une électrode métallique dans une solution contenant un couple d'oxydo-réducteur.

Le mouvement des espèces électroactives dans l'électrolyte et la quantité de courant traversant l'interface électrode – électrolyte sont le reflet de la cinétique des réactions électrochimiques qui peuvent être décomposées en trois étapes :

- ✓ Arrivée des réactifs de la solution vers l'électrode,
- ✓ Transfert d'électrons à l'interface électrode – électrolyte (oxydation, réduction),
- ✓ Départ des produits de la surface de l'électrode vers la solution et des électrons vers le circuit électrique.

Le flux des espèces électroactives en mouvement dans l'électrolyte est régi par trois modes de transport :

- ✓ La diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration à la suite de réactions d'oxydoréduction à la surface de l'électrode.
- ✓ La convection : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par des forces mécaniques (par exemple : électrode tournante ou agitation)
- ✓ La migration : dans ce cas le déplacement des espèces chargées est provoqué par le gradient de potentiel appliqué entre les électrodes.

Si le flux des réactifs et des produits est plus rapide que la réaction de transfert d'électron, la réaction est dite irréversible. Dans le cas inverse elle est dite réversible⁹ et quasi-réversible si les deux phénomènes sont comparables sur une même échelle de temps [29].

La première équation de diffusion de Fick exprime la densité de flux de matière à travers un plan parallèle à la surface de l'électrode à une distance x . Un coefficient de proportionnalité D_i (coefficient de diffusion de l'espèce i en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) entre le flux $\phi_i(x)$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) de l'espèce électroactive i à la concentration $c_i(x)$ et le gradient de concentration $\frac{\partial c_i(x)}{\partial x}$ est

$$\text{établi par la relation : } \phi(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x}$$

Équation 5

Cette équation permet de relier la densité de courant échangée à l'interface électrolyte – électrode au flux de matière (voir *Figure 5*) à l'interface. La loi de conservation des masses implique que le flux de réactifs arrivant à la surface de l'électrode soit égal au flux de produits quittant l'interface. De plus, la conversion d'une mole d'oxydant en une mole de réducteur est accompagnée par le transfert de n électrons [26]. Ainsi nous avons :

$$\frac{j}{nF} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial c_{Ox}(x)}{\partial x} \right)_{=0} = D_{Red} \left(\frac{\partial c_{Red}(x)}{\partial x} \right)_{=0} \quad \text{Équation 6}$$

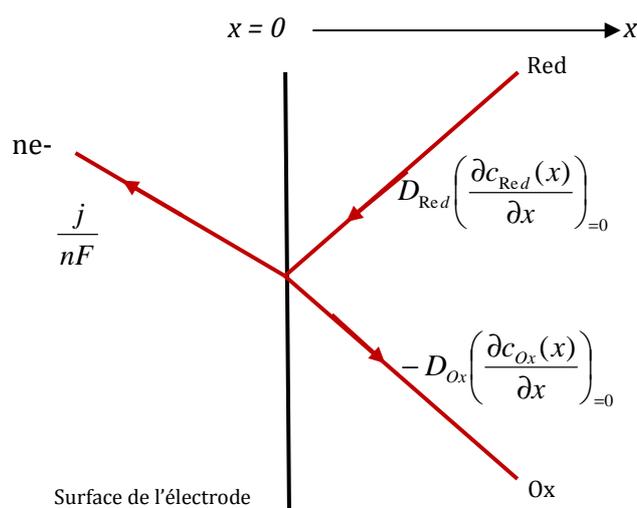


Figure 5 : Représentation schématique de l'égalité des flux à la surface de l'électrode. [26]

⁹Dans ce cadre, la réversibilité des réactions électrochimiques désigne plutôt un facteur limitant la cinétique électrochimique à la surface de l'électrode et non pas que la réaction peut se faire dans les deux sens.

La seconde loi de Fick permet d'obtenir la concentration de l'espèce électroactive i dans l'espace électrolytique et dans le temps. Son expression est :

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Équation 7}$$

La résolution de cette équation donne la concentration de l'espèce à l'électrode mais elle nécessite la connaissance des conditions initiales :

- ✓ A $t = 0$ le processus réactionnel n'ayant pas commencé, $c_i(x,0) = c_i^{sol}$ de l'oxydant ou du réducteur,
- ✓ A $t > 0$, application d'une surtension, l'oxydation ou la réduction modifie le profil de concentration de l'espèce électroactive considérée et induit un gradient de concentration près de l'électrode. Elle crée alors ce qu'on appelle le phénomène de diffusion pure.

Dans ce cas, le profil de concentration est obtenu par intégration de la seconde équation de Fick et nous en déduisons la densité de courant :

$$c_{Red}^* = c_{Red}^{sol} - \frac{1}{nF \cdot \sqrt{\pi D_{Red}}} \int_0^t \frac{j(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} \cdot d\tau \quad \text{Équation 8}$$

Et

$$j_a(t) = nF c_{Red}^{sol} \sqrt{\frac{D_{Red}}{\pi t}} \quad \text{Équation 9}$$

Notons que cette dernière relation est connue sous la relation de Cottrell et peut être obtenue avec l'application des surtensions élevées ($> \frac{70}{n}$ mV).

2. Grandeurs métrologiques des capteurs chimiques :

La complexité des milieux de mesures et les exigences des normes modernes en ce qui concerne la détection et le suivi des polluants à l'état de traces appellent à la réalisation de capteurs performants et fiables. Les performances d'un capteur chimique s'évaluent grâce à ses caractéristiques essentielles que sont : la durabilité, la rapidité de la mesure, le

recouvrement, la précision, la fidélité, la basse limite de détection et de quantification ainsi que la reproductibilité. Toutefois, les principales sont, entre autres, celles formant la règle des « 3S » : sensibilité, stabilité et sélectivité. Nous les détaillerons dans la suite de cette section. Elles se définissent comme marqueurs qualitatifs des capteurs chimiques.

a. La sensibilité :

C'est une caractéristique primordiale d'un capteur chimique exprimant la variation du signal (réponse du capteur) en fonction de la concentration de l'espèce ionique mesurée. Un capteur chimique ampérométrique d'espèce ionique est dit sensible si une petite variation de concentration de l'ion conduit à une grande variation de courant. Plus généralement, la sensibilité, S_x , d'un capteur chimique par rapport à une espèce ionique x se définit comme suit:

$$S_x = \left(\frac{\Delta R}{\Delta C} \right)_x (\mu A.ppb^{-1}) \quad \text{Équation 10}$$

Avec R, réponse du capteur. Elle peut être une intensité (I_p) ou une densité (j_p) de courant de pic (μA ou $\mu A.cm^{-2}$) pour les capteurs électrochimiques d'ions en solution aqueuse et C, concentration de l'ion mesurée (ppb).

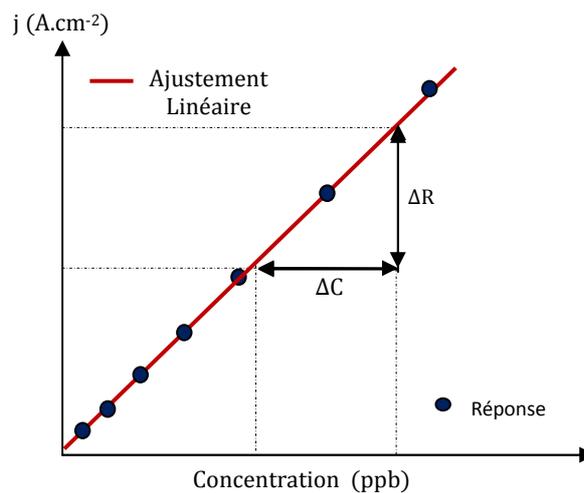


Figure 6: Densité de courant de pic obtenu à partir d'un capteur électrochimique en fonction de la concentration de l'ion. Détermination de la sensibilité d'un capteur ampérométrique d'une espèce ionique en solution aqueuse.

La sensibilité d'un capteur ampérométrique envers une espèce ionique en solution est généralement déterminée dans la ou les parties linéaires de l'évolution du signal en fonction de la concentration ou de son logarithme. Elle est naturellement donnée par le coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe affine étalonnée (voir Figure 6) représentant l'évolution des intensités ou des densités de courant de pic en fonction de la concentration de l'ion mis en jeu.

b. Limite de détection et de quantification :

La limite de détection d'un capteur ou limite de détection (LDD) est la concentration minimale d'une espèce chimique qu'un capteur peut détecter avec exactitude (c'est-à-dire un signal clair et identifiable au-dessus des bruits de fond du signal résiduel) dans les conditions de mesure [30]. Elle est donnée pour un capteur chimique par la relation suivante :

$$|S_t - S_b| \geq 3\sigma \quad \text{Équation 11}$$

Associant le signal de l'analyte brut mesuré (S_t), celui (S_b) obtenu à partir de la solution de référence et de sa variabilité σ (l'écart type donné par le courant résiduel à partir d'une série de mesures dans la même solution de référence sans espèces électroactives). Cette même relation permet aussi d'établir la limite de quantification qui est donnée par un minimum absolu de 10σ . Cette limite de quantification est la concentration minimale qu'un capteur peut évaluer quantitativement sans risque d'erreur.

c. Stabilité

La stabilité est la caractéristique d'un capteur qui assure une même réponse d'un analyte plusieurs fois mesuré dans les mêmes conditions. Pour un capteur ampérométrique d'espèces ioniques en solution, elle peut être obtenue par plusieurs balayages dans un même système électrolytique contenant une même concentration d'un couple rédox. Les systèmes électrochimiques dits rapides et réversibles (par exemple : les couples redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ou $\text{Ir}(\text{Cl})_6^{2-}/\text{Ir}(\text{Cl})_6^{3-}$) sont généralement utilisés pour déterminer la stabilité d'un transducteur chimique d'espèces ioniques en solution.

d. Sélectivité :

La sélectivité d'un capteur chimique est sa capacité à détecter une espèce ionique indépendamment des autres ions de la cellule. Elle peut aussi être définie comme la sensibilité d'une espèce ionique par rapport à une ou plusieurs espèces différentes (dites interférentes) qui influent sur la sensibilité de l'espèce à détecter. Par conséquent, plus ce rapport est faible, plus le capteur est sélectif. La sélectivité ainsi que l'amélioration des performances d'un capteur électrochimique utilisant un transducteur solide nécessitent éventuellement un prétraitement soit chimique, soit électrochimique et parfois une fonctionnalisation de la surface sensible du capteur par un revêtement organique ou biologique.

Toutefois, ces différentes caractéristiques métrologiques dépendent essentiellement des propriétés intrinsèques et/ou modifiées de la surface du transducteur [1, 31-34]. Cette modification surfacique du transducteur peut être obtenue par un traitement électrochimique direct (électrolyse dans une solution généralement très acide) ou par un greffage (par procédé plasma, chimique ou thermique) d'une fonction moléculaire organique (généralement d'un polymère, d'une macromolécule ou d'un macrocycle organique ou biologique) spécifique à la surface de celle-ci. En effet, de nombreux travaux ont montré le caractère primordial de l'état de surface des transducteurs électrochimiques sur les performances des capteurs. Nous tâcherons de définir dans la suite les différents types de modification surfacique et leurs effets sur les propriétés électrochimiques principalement des transducteurs à base de carbone amorphe azoté (a-CN_x) ou de diamant dopé au bore (DDB).

III. Modification de surface et propriétés électrochimiques:

Devant l'intérêt grandissant lié à la modification et au revêtement de surface, plusieurs technologies relevant de la chimie organique permettant l'amélioration des performances des capteurs électrochimiques ont été développées afin de répondre aux besoins électroanalytiques industriels. En effet, il existe différentes méthodes de fonctionnalisation de surface par physisorption telles que le dépôt en phase vapeur (PVD/CVD), ou par effet centrifuge (*spin coating*), l'électropolymérisation (anodique ou cathodique), les films

multicouches ou *layer-by-layer* (LbL), les monocouches autoassemblées ou SAMs (*Self-Assembled Monolayer*) et enfin, les films de Langmuir-Blodgett. Notre étude étant basée en partie sur les procédés de greffage chimique de films via les sels de diazonium, nous nous focaliserons dans cette partie sur les techniques de greffage covalent de revêtements organiques. Ces techniques de fonctionnalisation sont caractérisées par la formation de liaisons covalentes fortes entre la couche organique (macrocycle, macromolécule ou polymère) ou biologique (ADN, protéine etc.) et la surface du support conducteur essentiellement les substrats carbonés (DDB, carbone vitreux, HOPG : *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, poudre de carbone, carbone actif, feutre de carbone, etc.) mais aussi les semi-conducteurs et les métaux.

Dans cette section nous nous limitons aux travaux effectués sur les traitements et modifications électrochimiques et/ou thermiques de surface de matériaux carbonés tels que le DDB [35, 36], le a-CN_x [37-39] et des gels de silice [40] ainsi que leur effet sur les propriétés électrochimiques (réactivité et vitesse de transfert à l'interface électrode électrolyte), la détection et la récupération de polluants (métaux lourds, substances organiques ou biologiques). Ces modifications peuvent être réalisées soit par un prétraitement électrochimique pour améliorer les propriétés électrochimiques, soit par greffage électrochimique ou thermique d'un polymère organique ou d'un macrocycle pour la reconnaissance spécifique d'une espèce chimique dans un système électrochimique complexe.

1. Traitement électrochimique de surface :

Le traitement électrochimique d'une surface conductrice consiste en général à effectuer un ou plusieurs balayages cycliques de potentiel (voltampérométrie cyclique) dans un électrolyte support spécifique. Il s'agit d'effectuer une électrolyse oxydative ou réductive à la surface de l'électrode pour électrogreffer des groupes fonctionnels électroactifs de l'électrolyte ou dissoudre des éléments liés à la surface de l'électrode. Pour étudier l'effet d'un tel traitement électrochimique sur le DDB en comparaison avec les électrodes de HOPG et de carbone vitreux, *G. M. Swain* a utilisé une solution d'acide nitrique (1 M) à laquelle est ajouté du fluorure de sodium (0,1 M) pendant deux heures de voltampérométrie cyclique [35]. Il observe alors que la fenêtre de potentiel du DDB augmente largement et que le courant capacitif est réduit de moitié après ce traitement en milieu acide. Par contre, il remarque que les réactivités du carbone vitreux et de l'électrode de HOPG se sont détériorées et leurs courants capacitifs respectifs ont augmenté avec ce même traitement électrochimique.

D'autres équipes utilisant le même procédé ont aussi constaté une augmentation de réactivité du DDB en comparaison avec les électrodes de Pt, d'or et de RuO_2 [41]. De même, une augmentation significative de la réactivité électrochimique dans un système rapide ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 10 mM + KCl 0,5 M) a été obtenue avec des couches minces de carbone amorphe azotées après traitement électrochimique en milieu acide (H_2SO_4 0,5 M pendant 5 min [42]) ou sur des électrodes commerciales de diamant dopé bore (HNO_3 1 M de 0 à -2 V vs. ECS [43, 44] voir Figure 7). D'autre part, une étude récente, par spectroscopie d'impédance électrochimique¹⁰ (EIS) de l'influence d'un prétraitement électrochimique anodique ou cathodique sur des couches minces a-CN_x déposées par pulvérisation cathodique réactive sur substrat de silicium [42] montre une amélioration de la cinétique de transfert de charge. En effet, $k_0 = 0,11 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ devient comparable à celle très élevée du DDB après un prétraitement électrochimique en milieu acide de l'électrode. *Ghamouss et al.* ont aussi observé une amélioration des vitesses de transfert électronique à l'interface d'une électrode de carbone amorphe azoté imprimé modifié [45].

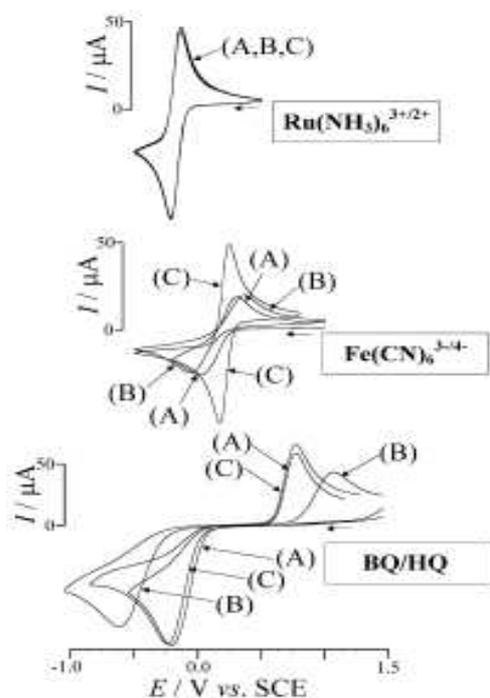


Figure 7 : Voltampérogrammes cycliques pour la réduction de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 1 mM dans KCl 0,1 M; la réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1mM dans KCl 0,1 M et de la benzoquinone 1mM dans HNO_3 0,1M à la surface d'électrodes commerciales de DDB ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) après :

- (A) polissage à l'alumine ;
- (B) prétraitement anodique par un balayage cyclique de potentiel de 0 à +5 V vs. ECS dans une solution HNO_3 1 M et
- (C) prétraitement cathodique par un balayage cyclique de potentiel de 0 à -2 V vs. ECS dans HNO_3 1 M.

$V_b = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. [43]

¹⁰ EIS en anglais abrégé pour Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Toutefois, le balayage anodique en milieu acide entraîne une perte de matière de certains matériaux [42] et diminue considérablement la réactivité des électrodes commerciales de diamant dopé bore (Figure 7) par rapport aux systèmes rédox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ [43]. Cette perte de sensibilité est attribuée à la corrosion du carbone au niveau des sites en hybridation sp^2 . Le carbone est alors dégradé avec dégagement de CO_2 lors du prétraitement [42]. De ce fait, ces auteurs limitent leur balayage potentiométrique au niveau cathodique ($E < 0$) [42, 39].

Il est important de noter que, quel que soit le prétraitement physique (polissage à l'alumine) ou électrochimique (oxydation, réduction en milieu acide), le transfert de charges à l'interface du DDB avec le système redox BQ/HQ (benzoquinone/hydroquinone) reste lent [43] (voir Figure 7).

Le traitement électrochimique dans une solution support, généralement acide, ne conduit pas à un greffage moléculaire à la surface du substrat. Il permet souvent une suppression de liaisons chimiques (hybridation sp^3) ralentissant le processus de transfert électronique à l'interface électrode – électrolyte et une homogénéisation par activation des sites actifs à la surface de l'électrode.

Dans la suite de cette partie, nous nous focaliserons sur les techniques de greffage covalent de fonctions organiques par procédés électrochimiques permettant d'améliorer la sélectivité des électrodes en vue de leur utilisation comme capteur ionique spécifique.

2. Electrogreffage des sels d'aryle diazonium :

Alors que la réaction de diazotation a été découverte par *Peter Griess*¹¹ en 1858, le greffage des couches organiques par réduction électrochimique des sels d'aryle diazonium, quant à lui, a été mis en évidence pour la première fois par le groupe *Delamar, Pinson et al.* en 1992 [46] dans leur article traitant de la modification covalente de surfaces de carbone par le greffage de groupements aryles issus de la réduction électrochimique des sels de diazonium. L'électrogreffage désigne le greffage caractéristique permettant la formation d'une liaison chimique d'une molécule organique sur une surface solide conductrice à partir d'une réaction électrochimique [47]. La diazotation est le processus de transformation d'un groupement

¹¹ **Johann Peter Griess** (1829-1888), organicien, chimiste industriel.

amine en un sel de diazonium ($-N^+\equiv N$). Le précurseur aniline correspondant peut offrir une variété de fonctions (substituants) en position *para* ($COOH$, NH_2 , OH , SH , Br , etc.).

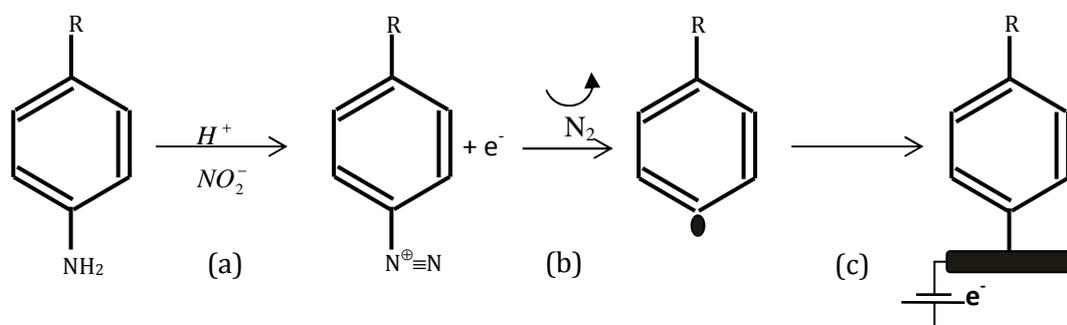


Figure 8 : Principe du greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium. (a) diazotation spontanée ; (b) électroréduction et (c) greffage à la surface de l'électrode.

Deux principales techniques simples et faciles à mettre en œuvre permettent la synthèse des sels de diazonium. En effet, les sels de diazonium peuvent être synthétisés, soit en milieu organique (à partir du $NOBF_4$) [48, 49], soit *in situ* [34, 50-53] dans une solution aqueuse acide contenant l'aniline substituée correspondante (directement dans la cellule électrochimique à partir du $NaNO_2$, voir Figure 8.a) à basse température.

En outre, le processus d'électrogreffage des sels de diazonium sur une surface conductrice après la diazotation *in situ* ou spontanée commence par la réduction du sel de diazonium qui conduit à la création d'un aryle-radical très réactif et un dégagement de N_2 (Figure 8.b). L'aryle-radical se greffe sur la surface de l'électrode qui fournit l'électron nécessaire à son électro-réduction (Figure 8.c). Il se forme alors une liaison covalente à la surface de l'électrode. La réaction de l'aryle-radical sur le substrat et la réaction électrochimique du sel de diazonium impliquent toutes deux un transfert d'électrons (Figure 8).

Le balayage de potentiel de la réaction d'électrolyse réductive du sel de diazonium est généralement effectué de +0,2 à -0,7 V vs ECS selon le substrat utilisé et la nature du sel électroréduit. En effet, le potentiel de pic d'électroréduction du sel de diazonium dépend de la nature des substituants (donneur ou accepteur d'électrons) notamment en position *para* ou *méta*. Cette relation entre le potentiel de pic et la nature du sel de diazonium en réduction a

été établie par *Hammett*¹² [54, 55] qui a introduit une constante sigma *para* ou *méta* selon la position et la forme du groupe substitué. De ce fait, plus le noyau benzoïque est appauvri en électron, plus facilement la réduction du sel de diazonium se fait et inversement, plus le noyau benzoïque est enrichi en électron, plus difficilement réductible est le sel de diazonium. Cependant, ce potentiel dépend de la nature de l'électrolyte support mais aussi de l'électrode utilisée. Par exemple, le potentiel de pic de réduction du 4-aminobenzène acide varie selon la nature de l'électrolyte support. Il est de 0,1 V vs. ECS [49] dans (CH₃CN + nBu₄BF₄) 0,1M alors que la réduction se produit à -0,34 V vs. ECS pour une solution aqueuse de HCl 0,5 M [56] avec une électrode de carbone vitreux. Le même sel de diazonium est réduit à un potentiel (-0,4 V vs. ECS) sur une électrode d'or dans une solution de (CH₃CN + nBu₄BF₄) 0,1 M avec 200 mV.s⁻¹ de vitesse de balayage [57].

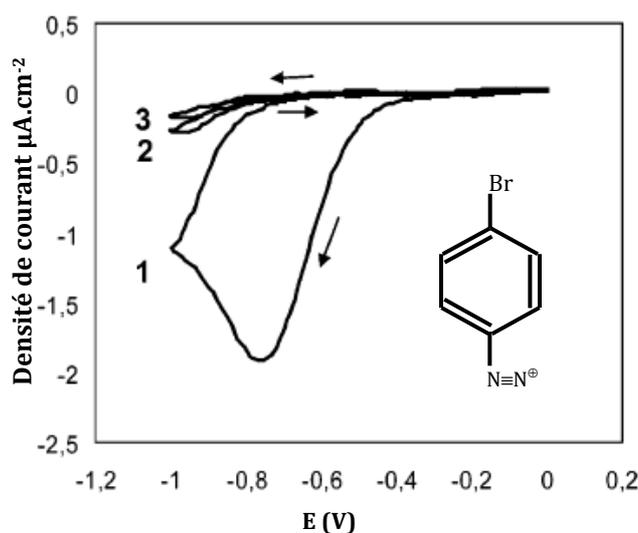


Figure 9 : Voltampérogrammes cycliques du 4-bromobenzène diazonium (5 mM) dans HCl 0,1 M et KCl 0,1 M. Balayage de potentiel entre 0 et -1 V vs. Électrode pseudoréférence de graphite. $V_b = 200 \text{ mV.s}^{-1}$. [58]

¹² Louis Plack Hammett 1874-1987, chimiste américain a établi intuitivement la relation $\log \frac{k}{k_0} = \sigma_p \rho$ où k_0 est la constante de vitesse de la réaction de référence utilisant le réactif non-substitué, k celle de la réaction sur le réactif substitué et ρ est un paramètre qui dépend de la nature de la réaction mais pas du substituant. Cette relation permet la détermination expérimentale des vitesses de réaction et de la constante sigma *para* σ_p du substituant en position *para* par rapport au cation diazonium [54]

Enfin, la gamme de concentration utilisée varie généralement entre 1 et 10 mM avec un pH < 2. La *Figure 9* donne le profil de voltampérogramme obtenue lors d'un greffage par électroréduction sur substrat conducteur. L'électrogreffage est total dès le premier cycle voltampérométrique. Cependant, l'électrolyse n'est pas l'unique moyen de greffer des sels de diazonium. En effet, le groupe *Bahr et al.*, a pu greffer des sels de diazonium à la surface de nanotubes de carbone par catalyse thermique à 60 °C pendant 12 heures. Les sels de diazonium utilisés sont alors générés *in situ* par une réaction spontanée du nitrite d'isoamyle sur des anilines [59].

La liaison covalente ainsi formée est forte et résiste à des traitements tels que les bains ultrasoniques [49, 60-62,] d'acétonitrile ou d'acétone de 10 minutes [54] ou dans l'eau pure pendant 1 heure [63] mais aussi par un trempage dans une solution de toluène en ébullition comme montré par le groupe *Adenier et al.* [64], par exemple. Seule une abrasion mécanique [49, 62] permet de supprimer la couche formée.

La technique électrochimique de choix pour montrer la présence de cette couche [65] consiste à effectuer une voltammétrie cyclique avant et après greffage avec un système rapide tel que le couple redox ferri/ferrocyanure pour s'assurer de l'effet bloquant du greffage des sels de diazonium ou par mesure d'énergie de surface [47].

Naturellement, les différentes méthodes classiques de spectroscopie Raman ou Infrarouge (FTIR) [49, 65-67] ainsi que les techniques XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [64-65, 68-69], ToF-SIMS (*Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*) [70], EQCM (*Electrochemical Quartz Cristal Microbalance*) [71] et AFM (*Atomic Force Microscopy*) [65, 72] entre autres ont permis de mettre en évidence la formation des liaisons lors du greffage de molécules organiques sur divers substrats.

Outre la simplicité de synthèse et la facilité de mise en œuvre, l'intérêt des sels de diazonium réside dans leur propriété à pouvoir conduire à un greffage sur plusieurs type de matériaux autres que les substrats de carbone ou de silicium [64-68, 73-77]. En effet, il est possible d'étendre cette méthode à une plus large variété de supports, sur lesquels il a été montré que les sels d'aryl-diazonium pouvaient se greffer sur des matériaux comme le fer, le platine, le cobalt, le nickel, le zinc, le cuivre, l'or etc. [52, 61, 65, 69, 71, 78-79,]. Cependant, nous n'avons pas trouvé, à ce jour, de travaux portant sur l'électrogreffage des sels de diazonium

sur des couches minces de carbone azoté a-CN_x qui sera en partie l'objectif des travaux de cette thèse (voir la section *Electrofonctionnalisation de l'électrode a-CN_x/Ti* : page 135).

Pour finir, à titre d'information, *J. Pinson* a effectué deux revues très détaillées d'abord en 2005 sur les greffages de sel de diazonium sur substrat conducteur ou semi-conducteur [75] puis récemment, en 2011, une revue plus générale sur la fonctionnalisation de surface, intitulée "*electrografting : a powerful method for surface modification*" [47].

Différentes applications électroanalytiques avec des interfaces modifiées ou fonctionnalisées à partir des sels de diazonium, de polymères ou de macromolécules fonctionnelles ont été réalisées pour améliorer la spécificité des capteurs électrochimiques [80-82]. Cependant, dans la section suivante, nous nous limitons à la fonctionnalisation de surfaces permettant la reconnaissance spécifique des cations métalliques lourds en solution.

3. Fonctionnalisation de surface via les sels de diazonium :

D'une manière générale, la fonctionnalisation de surface consiste en un dépôt organique ou biologique sur une surface avec des buts spécifiques tels que la reconnaissance de substances biologiques, d'espèces ioniques ou moléculaires, entre autres. Différentes macromolécules fonctionnelles ont été synthétisées pour la création d'une interface de reconnaissance [83, 84] avec des molécules organiques ou biologiques [31, 58] sur substrats de carbone [32], de semi-conducteurs [47] ou de métaux [32].

L'utilisation des sels d'aryle diazonium comme précurseur pour fixer des polymères ou des macromolécules fonctionnelles est possible grâce aux choix multiples de fonctions en *para* qu'offre l'aniline mère du sel de diazonium utilisé. La fonctionnalisation d'une surface, généralement conductrice, à partir des sels d'aryldiazonium peut être effectuée par deux méthodes. Dans la première, on réalise le couplage chimique de substances organiques biologiques avec un dérivé d'aniline, suivi de la diazotation pour former une fonction d'aryle diazonium disponible pour l'électroréduction sur le support cible [58]. La deuxième méthode repose sur la substitution de la fonction *para* (ou d'une partie de celle-ci) avec un groupe fonctionnel apte à la reconnaissance de l'espèce ionique ou moléculaire étudiée après le greffage du sel de diazonium sur le support à fonctionnaliser [85, 86].

La reconnaissance d'espèces ioniques sur un transducteur chimique fonctionnalisé se fait soit par complexation, soit par affinité moléculaire ou biologique. Elle donne ainsi une caractéristique spécifique à l'interface électrode – analyte pour la détection ou la récupération d'un ou de plusieurs métaux lourds (Cd, Pb, Hg, Zn, Cu, As, etc.) en solution aqueuse.

Des travaux ont par ailleurs été menés pour la synthèse et le greffage de macrocycles pour la fonctionnalisation de surface en vue de la détection spécifique de métaux lourds en milieu aqueux. Le cyclame (Figure 10.A) et ses produits dérivés sont parmi les plus utilisés pour la reconnaissance spécifique par complexation ionique. Par son nom chimique 1,4,8,11-tétraazocyclotétradécane, le cyclame a été découvert et synthétisé pour la première fois par *Van Alphen* [87-89] en 1936. Par la suite, d'autres techniques de synthèse plus simples du cyclame [90, 91] ou de ses dérivés (prolongés par des bras moléculaires ou polymériques) [81, 85, 86, 92] ont été rapportées pour diverses applications.

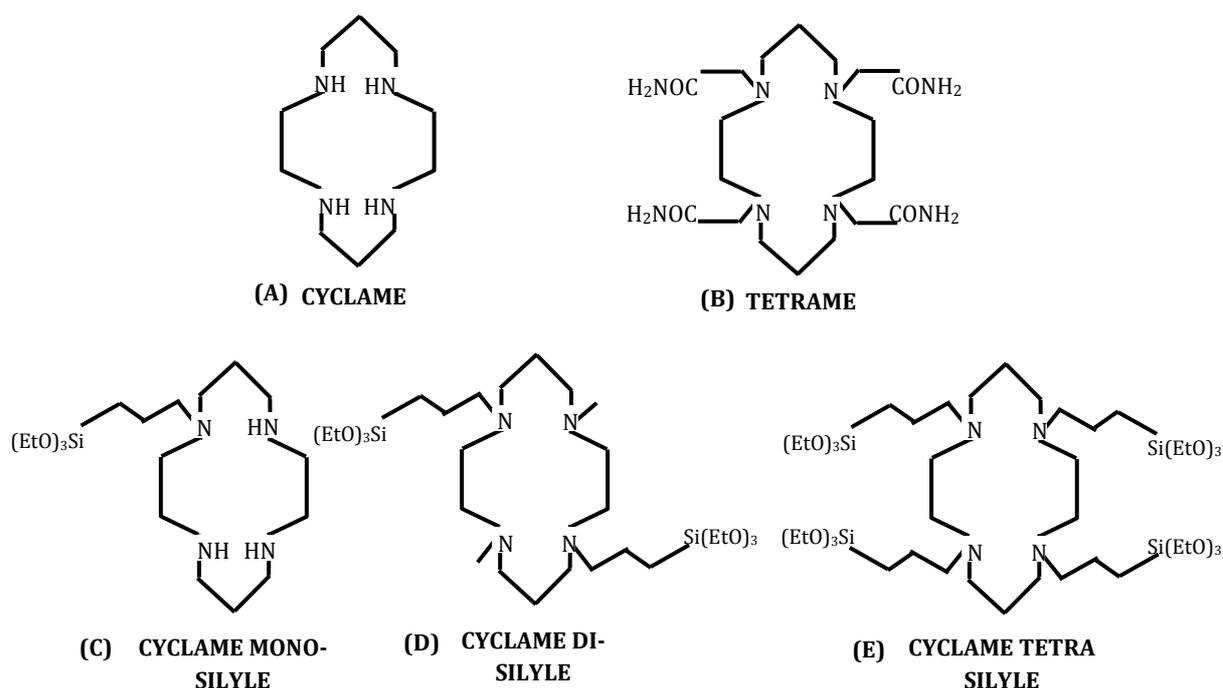


Figure 10 : Représentation chimique de la macromolécule (A) du cyclame (B) du tetrame et (C, D et E) du mono, di et tétra-silylé de cyclame (des dérivées silylées par adjonction de bras triméthoxysilane pour la reconnaissance spécifique de molécules ou par complexation de cations métalliques lourds).

Le greffage directement sur feutre de carbone du cyclame ou du tétrame (dérivation du cyclame en 1,4,8,11-tricarbamoylméthyl : se reporter à la *Figure 10.B*) à partir du sel d'aryldiazonium 4-aminobenzène acide a été étudié par le groupe *Nasraoui et al.* pour la détection spécifique par redissolution anodique linéaire respectivement du Cu^{2+} et du Pb^{2+} dans un système de débit électrochimique [81, 86, 85]. Les auteurs substituent, par procédés de chimie organique thermique, la fonction OH de l'acide carboxylique en position para de l'aniline 4-aminophénylacétique acide par le macrocycle complexant (1,4,8,11-tricarbamoylméthyl-cyclame).

D'autres groupes ont aussi réalisé des synthèses de macromolécules dérivées du cyclame. Par exemple le groupe *Walcarious et al.* ont synthétisé et greffé jusqu'à quatre fonctions sur le cyclame conduisant aux composés mono, di et tétra silylés (voir *Figure 10.C* à *Figure 10.E*). Ceci a permis un greffage sur gels de silice et sur silice mésoporeuse puis une incorporation dans un dispositif électrochimique à pâte de carbone utilisé pour la détection spécifique du Pb^{2+} par débit électrochimique [92] ou encore par un procédé plus simple telle que l'utilisation directe du cyclame pour discriminer les ions cuivriques Cu^{2+} afin de soustraire les effets d'interférences des autres cations métalliques en solution lors de la détection [80].

Enfin, la synthèse d'une électrode à pâte de carbone modifiée du diméthylglyoxime permettant la discrimination spécifique du Ni^{2+} en solution aqueuse a été réalisée par *Baldwin et al.* [93]. La limite de détection du Ni^{2+} par une telle électrode est de 50 nM après 240 s de préconcentration par voltampérométrie à redissolution linéaire (LSASV : *Linear Sweep Anodic Stripping Voltamperometry*). Les auteurs indiquent que l'électrode possède une réponse linéaire comprise entre 0,5 et 5,0 μM du Ni^{2+} et ceci malgré un excès de Bi, Cd, Cu, Co, Pb, Pt et Zn qui n'influent en aucun cas sur la sensibilité du nickel (II) [93].

Dans la suite, nous faisons l'état de l'art des différentes applications de détection de métaux lourds utilisant un capteur chimique et/ou biochimique comme outil de mesure pour l'identification voire la spéciation des métaux lourds à l'état de traces ou ultra traces en solution aqueuse.

IV. Applications électroanalytiques et environnementales

Ces dernières années, de nombreux travaux scientifiques ont été réalisés sur les différentes technologies des capteurs et microcapteurs chimiques ou biochimiques et sur leurs applications électroanalytiques [94] et environnementales [84]. En particulier l'analyse d'éléments sous forme de traces tels que les métaux lourds et les substances organiques avec des techniques basées sur l'utilisation des matériaux solides de carbone ou composite (diamant dopé, carbone vitreux, carbone amorphe), les nanomatériaux (pâte à carbone, feutre de carbone, gel de silice) nus ou fonctionnalisés (sels de diazonium, macromolécules organiques, polymères, biomolécules) comme éléments sensibles ou sélectifs du capteur a été notamment développée [84]. A cette liste non exhaustive de matériaux viennent s'ajouter récemment les électrodes à base de bismuth [95, 18] pour la détection de métaux lourds. En outre, l'utilisation de transducteurs solides permet aussi la dépollution électrochimique en milieu aqueux et la récupération de métaux lourds.

Dans cette section, nous limitons volontairement nos investigations aux capteurs électrochimiques à transducteur chimique ou biochimique pour la reconnaissance, l'analyse et la destruction de polluants métalliques utilisant des modes de détection électrochimique ou optique. Toutefois, à titre indicatif, les groupes *Qureshi et al.* [96] et *Arragay et al.* [97, 98] ont consacré des études sur les propriétés électrochimiques des matériaux carbonés (nanotubes de carbone, les films DLC et les microcapteurs de diamant) en vue de leurs applications électroanalytiques comme macro, micro et nanocapteurs électrochimiques (nanotubes de carbone, les films DLC et les microcapteurs de diamant). Les différentes technologies des (micro-) capteurs chimiques et biologiques pour le suivi en milieu naturel liquide ou gazeux des polluants sont largement détaillées par *Lieberzeit et al.* [83] ou par *Jaffrezic-Renault et al* [84].

1. Détection de métaux lourds par voies électrochimiques :

Il existe plusieurs techniques de stripping anodique ou cathodique, basées sur l'accumulation des cations métalliques à l'état de traces à la surface d'une électrode généralement solide. Ces techniques dites de préconcentrations induisent une amplification de la sensibilité durant la redissolution des cations réduits par balayage potentiométrique avec une impulsion

différentielle ou linéaire. Le développement de nouveaux matériaux en remplacement de la goutte pendante de mercure [99] a connu un grand essor ces dernières décennies. L'utilisation du mercure est certes très sensible et sélective pour la détermination de métaux lourds mais dangereuse eu égard à la toxicité du mercure. D'où la nécessité d'adopter de nouveaux matériaux moins toxiques comme le diamant dopé bore (DDB), les métaux nobles, les nanomatériaux et le bismuth, qui ont suscité beaucoup d'intérêt chez les chercheurs et les sociétés industrielles en quête d'une technique durable de reconnaissance et de quantification de cations métalliques en solution aqueuse.

a. Electrode à base de carbone :

Les électrodes à base de carbone [100] sont largement utilisées pour la détection de métaux lourds. En effet, *Khadro et al.* se sont attachés à la détection de traces pour Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Hg^{2+} à partir d'électrode DLC et DDB par la redissolution anodique à signaux carrés (SWASV ; *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*). Les limites de détection sont 1 ppb ou 2 ppb avec une sensibilité de 6, 20, 1,2, et 6,6 $\mu A.ppb^{-1}$ respectivement pour Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et Hg^{2+} [101]. D'autres groupes ont aussi utilisé le DDB comme électrode pour la détection de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ou Cu^{2+} [10-12, 102-105]. Des électrodes d'or [14, 16] ou de matériaux carbonés nanostructurés [19, 106], utilisant les techniques de redissolution anodique, ont été beaucoup appliquées à la détection des métaux lourds dans différents milieux aquatiques naturels ou industriels [19, 107-109]. Des films de nanotube de carbone modifié par arrangement de nanoparticules d'or ont été très récemment réalisés pour la détection d'ultra traces de Pb^{2+} et de Cu^{2+} par le groupe *Gi et al.* [13, 110]. D'autre part, de nouveaux types de capteurs électrochimiques à distance pour le contrôle en continu *in situ* du cycle biogéochimique des métaux lourds en milieu aquatique ont été passés en revue par *Tercier-Waeber et al.* [111].

b. Electrode à base de bismuth :

Wang a introduit en 2000 des électrodes de bismuth, plus particulièrement des matériaux de carbone vitreux et de fibre de carbone sur lesquelles ont été électrodéposés des sels de Bi^{3+} pendant 2min et 10 min. Ces électrodes ont été utilisées pour la détection de Pb^{2+} avec des limites de détection respectives de 1,1 ppb et 0,3 ppb [95]. Depuis, de nombreux travaux utilisant les différentes techniques ampérométriques de redissolution anodique ont été menés pour élargir le spectre de métaux lourds détectés [112]. Cinq ans après avoir mis au point la

technique, *J. Wang* a effectué une revue des travaux sur l'électroanalyse des métaux lourds utilisant des électrodes de bismuth [17]. Plus récemment, une électrode rotative (RDE pour Rotating Disk Electrode) de bismuth métallique a été adoptée pour la détection de Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} avec respectivement des limites de détection 59,1 ppb, 5,64 ppb et 5,85 ppb dans des échantillons d'eau de pluie fortifiée et des boues d'épuration d'une industrie sidérurgique [18].

Il est clair que la détection voire la spéciation d'un polluant organique ou inorganique dans l'eau est vitale, mais elle n'est pas toujours synonyme de dépollution. Ainsi, pour mettre ces polluants hors d'état de nuire et garantir une eau saine propre aux besoins de l'humanité, plusieurs techniques physicochimiques ont été mises en œuvre pour assainir son environnement.

2. Dépollution et récupération de métaux:

Le développement de processus de dépollution des micropolluants requiert des technologies propres et adéquates pour mettre les rejets industriels, les effluents, les rivières et les lacs en phase avec les réglementations de plus en plus drastiques. Néanmoins, les méthodes physicochimiques (filtration, coagulation, adsorption et floculation), d'oxydation chimique (utilisation de chlore, d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène, oxydation par voie humide) et les processus d'oxydation avancée (POA) (réaction de Fenton, la couche d'ozone + rayonnement UV, la photochimie) sont actuellement utilisés pour traiter les effluents industriels [113].

De nombreux travaux scientifiques ont mis l'accent sur la chimie de la réaction de Fenton [114, 115] et de leurs applications au traitement de l'eau [116, 117]. En effet, *Pignatello et al.* [118] présentent les réactions impliquées d'une manière claire. Toutefois, ils limitent l'application des réactifs de Fenton à la destruction des POPs (*Polluants Organiques Persistants*) lorsque tous les réactifs (H_2O_2 et les ions de fer) sont ajoutés au milieu. Ce qui constitue une approche différente de la grande majorité des Processus Electrochimiques d'Oxydation Avancées (PEAOs) décrites dans la revue de *Brillas et al.* [119] qui sont fondées sur l'électrogénération et/ou la régénération des réactifs au niveau des électrodes d'une cellule d'électrolyse.

Cependant, une grande majorité de ces méthodes présente des inconvénients majeurs. Par exemple, la filtration et l'adsorption ne sont pas toujours suffisantes pour atteindre les limites

de rejet. La coagulation et la flottation¹³ génèrent une grande quantité de boues. Les oxydations chimiques ont des taux d'épuration faibles. Aussi, le besoin de transport et de stockage des réactifs dangereux, et les procédés d'oxydation avancés nécessitent des coûts d'investissement élevés [120]. Toutefois, *Rajeshwar et al.* montrent que les technologies électrochimiques d'oxydation offrent une solution alternative à de nombreux problèmes environnementaux dans les processus industriels de dépollution car l'électron fourni est un réactif polyvalent, efficace, rentable, aisément automatisable et propre [121].

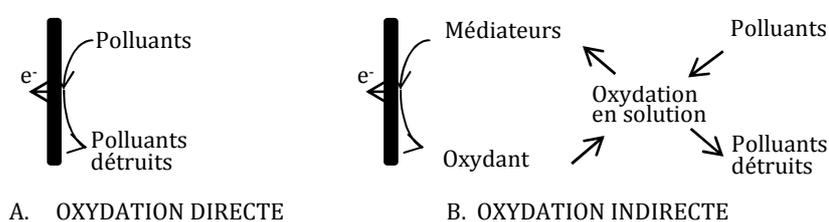


Figure 11 : Traitement de polluants : processus d'oxydation A : oxydation directe à la surface d'une anode et B : oxydation indirecte via un médiateur avec traitement électrolytique [122].

En outre, le processus par oxydation peut être direct (diffusion et oxydation directe à la surface de l'électrode) ou indirect (utilisation d'un agent oxydant par oxydation d'un médiateur à la surface de l'anode qui réagit par destruction à son tour avec le polluant dans la solution) (voir *Figure 11*) [122]. *De Clerq et al.* ont utilisé une électrode de DDB/Nb pour éliminer le 1,4-dioxane (substance cancérigène utilisé comme solvant dans certains produits manufacturés) par oxydation électrochimique directe [123] avec un rendement supérieur à 92%. *Bernard Fleet* a effectué une étude des systèmes de réacteurs électrochimiques pour la récupération de métaux (dépôt par réduction anodique des cations métalliques à la surface de l'électrode solide avec des potentiels fortement négatifs) et pour des applications de contrôle de la pollution et l'analyse comparée des coûts de fonctionnement [124].

¹³ Procédé par lequel certaines particules minérales sont entraînées à se lier à des bulles et à flotter à la surface de l'eau traitée.

V. Conclusion et cadre de l'étude

Les différents types de capteurs chimiques offrent un large panel de moyens et de méthodes électrochimiques de reconnaissance ou d'évaluation qualitative et/ou quantitative d'un grand spectre de polluants tels que les métaux lourds en milieu liquide. Ces différents capteurs très sensibles et/ou très sélectifs utilisent des formes diverses de transduction à travers des matériaux récepteurs adéquats pour la détermination ou la destruction de polluants organiques et inorganiques. Ces matériaux transducteurs peuvent être chimiosensibles, photosensibles, piézoélectriques, etc. En outre, ils peuvent être modifiés à partir de différents procédés chimiques permettant ainsi la création d'une interface sensible, sélective voire spécifique pour la reconnaissance par complexation ou par affinité. Ils peuvent être appliqués à la dépollution ou à la récupération de métaux lourds.

Par ailleurs, ces différents moyens techniques de détermination des métaux lourds sont appliqués à travers des matériaux (DLC, nanomatériaux, semi-conducteur etc.) dont les procédés de fabrication sont énergétiquement très gourmands, technologiquement très complexes ou matériellement très difficiles à mettre en œuvre. Auxquels, il convient d'ajouter les métaux nobles, le mercure ou encore le bismuth qui sont des matériaux très coûteux et/ou très dangereux du fait de la toxicité de la plupart d'entre eux. Concrètement, ce projet de thèse entre dans le cadre de développement d'un capteur « nouveau » avec un matériau transducteur soustrait de toutes ces contraintes économiques, sanitaires et technologiques dans toute sa chaîne de vie (de la fabrication à l'application en passant par les moyens analytiques utilisés). Ce capteur utilisera la voltampérométrie anodique par impulsion différentielle, une méthode analytique propre car utilisant l'électron, un réactif polyvalent, efficace, rentable, aisément automatisable et propre. Il s'agit en effet d'un capteur ampérométrique à base de couche mince de carbone amorphe azotée déposée par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence pour la détermination de métaux lourds en milieux aqueux puis dans une eau résiduaire ou industrielle en cours de traitement.

Bibliographie première partie :

- [1] N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, «Capteurs chimiques et biochimiques,» *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle ; Analyse et Caractérisation*, vol. Doc. R 420, 1994.
- [2] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, «Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification,» *Biosensors & Bioelectronics*, vol. 16, pp. 121-131, 2001.
- [3] E. Hnatiuc, in: *Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants*, Paris: TEC et DOC, 2002.
- [4] P. Bergveld, «Development of an Ion-Sensitive solid-state device for Neurophysiological Measurements,» *IEEE Trans. Biomed. Eng. BME*, vol. 17, pp. 70-71, 1970.
- [5] P. Bergveld, «Development, operation and application of the ion sensitive field effect transistor as a tool for electrophysiology,» *IEEE Trans. Biomed. Eng. BME*, vol. 19, pp. 342-351, 1972.
- [6] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, N.F. de Rooij, «Comparison of the hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing insulators,» *Sensors & Actuators B*, vol. 17, pp. 157-160, 1994.
- [7] A. B. Md. Ismail, T. Harada, T. Yoshinobu, H. Iwasaki, M. J. Schöning, H. Lüth, «Investigation of pulsed laser-deposited Al₂O₃ as a high pH-sensitive layer for LAPS-based biosensing applications,» *Sensors & Actuators B*, vol. 71, pp. 169-172, 2000.
- [8] D-H. Kwon, B-W. Cho, C-Soo Kim and B-K Sohn, «Effects of heat treatment on Ta₂O₅ sensing membrane for low drift and high sensitivity pH-ISFET,» *Sensors & Actuators B*, vol. 34, pp. 441-445, 1996.
- [9] J. R. Stetter, W. R. Penrose and S. Yao, «Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, n° 12, pp. S11-S16, 2003.
- [10] O. El Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, «Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Nanocrystalline Boron-Doped Diamond Electrode,» *Electroanalysis*, vol. 19, n° 111, pp. 1152-1159, 2007.
- [11] D. Dragoie, N. Spătaru, R. Kawasaki, A. Manivannan, T. Spătaru, D. A. Tryk, A. Fujishima, «Detection of trace levels of Pb²⁺ in tap water at boron-doped diamond electrodes with anodic stripping voltammetry,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 112, pp. 2437-2431, 2006.
- [12] M. Langeloth, M. Chiku, Y. Einaga, «Anodic stripping voltammetry of zinc at boron-doped diamond electrodes in ammonia buffer solution,» *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 18, pp. 2824-2828, 2010.
- [13] J. Gong, T. Zhou, D. Song, L. Zhang, «Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury(II),» *Sensors and Actuators B*, vol. 150, n° 12, pp. 491-497, 2010.
- [14] C. Seok Oh, H. Kim, S. Rengaraj, Y. Kim, «In situ detection and removal of metal ion by porous gold electrode,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 147, n° 11, pp. 1-4, 2012.

- [15] G Kefala, A Economou, A Voulgaropoulos, M Sofoniou, «A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair,» *Talanta*, vol. 61, p. 603–610, 2003.
- [16] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, «Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, n° 11, pp. 460-465, 2006.
- [17] J. Wang, «Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review,» *Electroanalysis*, vol. 17, n° 115-16, pp. 1341-1346, 2005.
- [18] M. de la Gala Morales, M^a R. Palomo Marín, L. Calvo Blázquez, E. P. Gil, «Performance of a Bismuth Bulk Rotating Disk Electrode for Heavy Metal Analysis: Determination of Lead in Environmental Samples,» *Electroanalysis*, vol. 24, n° 15, pp. 1170-1177, 2012.
- [19] Y. Gu and J. Huang, «Nanostructured Functional Inorganic Materials Templated by Natural Substances,» *Nanostructured Biomaterials*, pp. 31-82, 2010.
- [20] D. Hauden, M Huammady, N Tirole, B Hivert, «Capteurs résonnants à ondes élastique de surface,» *L'Onde électrique*, vol. 74, n° 12, pp. 43-47, 1994.
- [21] H N Kim, W Xiu Ren, Jong Seung Kim and Juyoung Yoon, «Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions,» *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 3210-3244, 2012.
- [22] M Schäferling, «The Art of Fluorescence Imaging with Chemical Sensors,» *Angew. Chem. Int.*, vol. 51, pp. 3532-3554, 2012.
- [23] RL. Bunde, EJ. Jarvi and JJ. Rosentreter, «Piezoelectric quartz crystal biosensors,» *Talanta*, vol. 46, n° 16, pp. 1223-1236, 1998.
- [24] Marc Debliquy, «Capteurs Chimiques,» *Techniques de l'ingénieurs, capteurs et instruments de mesures*, vol. R40v2, 2010.
- [25] B. Tremillon, G. Durand, «Préliminaires à l'étude de l'électrolyse,» *Techniques de l'ingénieur*, n° 1J1602, 1999.
- [26] F Bedioui, «Voltampérométrie, perfection-nement des techniques,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. P2128, 1999.
- [27] H.D. Wiemhöfer and K. Camman, «Specific features of electrochemical,» *Specific Features of Electrochemical Sensors in - W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (Eds.), Sensors—A Comprehensive Survey Chemical and Biochemical Sensors, vols. 7–8, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim,-*, vol. 2, pp. 160-189, 1992.
- [28] G. Durand, «Potentiométrie, définition et principe généraux,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. P2115v2, 2010.
- [29] H. H. Girault, *électrochimie physique et analytique*, Lausanne: presses romandes, 2001.
- [30] D. MacDougall and W. B. Crummett, «Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry,» *Analytical Chemistry*, vol. 52, pp. 2242-2249, 1980.
- [31] J. J. Gooding, «Electrochemical DNA Hybridization Biosensors: Review,» *Electroanalysis*, vol. 14, n° 117, pp. 1149-1156, 2002.

- [32] J. J Gooding, «Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: Aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes,» *Electroanalysis*, vol. 20, n° 16, pp. 573-582, 2008.
- [33] I. Tröster, L. Schäfer, M. Fryda, «Recent developments in production and application of DiaChemelectrodes for wastewater treatment,» *New Diamond Front. Carbon Technol.*, vol. 12, p. 89, 2002.
- [34] T. Breton, D. Belanger, «Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations,» *Langmuir*, vol. 24, pp. 8711-8718, 2008.
- [35] G M. Swain, «The Susceptibility to Surface Corrosion in Acidic Fluoride Media: A Comparison of Diamond, HOPG, and Glassy Carbon Electrodes,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 3382-3393, 1994.
- [36] I Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D.A. Tryk, A. Fujishima, «Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 473, pp. 173-178, 1999.
- [37] P. Tamiasso-Martinhon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, «Thin films of amorphous nitrogenated carbon a-CN_x: Electron transfer and surface reactivity,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 5752-5759, 2008.
- [38] M. Benlahsen, S. Charvet, C. Debiemme-Chouvy, A. Lagrini, C. Delouis, H. Cachet, V. Vivier, «Improvement and characterization of the electrochemical reactivity of amorphous carbon nitride electrodes,» *Electrochemical Communications*, vol. 7, pp. 496-499, 2005.
- [39] A. Lagrini, C. Delouis, H. Cachet, M. Benlahsen and S. Charvet, «Elaboration and electrochemical characterization of nitrogenated amorphous carbon films,» *Electrochemistry Communications*, vol. 6, pp. 245-248, 2004.
- [40] S Goubert-Renaudin, M Etienne, S Brandes, M Meyer, F Denat, B Lebeau and A Walcarius, «Factors Affecting Copper(II) Binding to Multiarmed Cyclam-Grafted Mesoporous Silica in Aqueous Solution,» *Langmuir: American Chemical Society*, vol. 25, n° 117, pp. 9804-9813, 2009.
- [41] F. Friso and S. Trasatti, «Electron Transfer at Boron-Doped Diamond Electrodes. Comparison with Pt, Au and RuO₂,» *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 68, pp. 1621-1635, 2003.
- [42] A. Lagrini, «Elaboration et caractérisations physico-chimiques de couches minces de carbone azotées a-CN_x pour applications électrochimiques,» Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2005.
- [43] F. Marken, C. A. Paddon and D. Asogan, «Direct cytochrome c electrochemistry at boron-doped diamond electrodes,» *Electrochemistries Communications*, vol. 4, pp. 62-66, 2002.
- [44] R. G. Compton, J. S. Foord and Frank Marken, «Electroanalysis at Diamond-Like and Doped-Diamond Electrodes,» *Electroanalysis*, vol. 15, p. 1349-1363, 2003.
- [45] F. Ghamouss, P. Y. Tessier, A. Djouadi, M. P. Besland, M. Boujtita, «Screen-printed carbon electrode modified on its surface with amorphous carbon nitride thin film: Electrochemical and morphological study,» *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 115, pp. 5053-5061, 2007.

- [46] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, «Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 5883-5884, 1992.
- [47] J Pinson and D Bélanger, «Electrografting: a powerful method for surface modification,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, p. 3995–4048, 2011.
- [48] F Le Floch, J-P Simonato and G Bidan, «Electrochemical signature of the grafting of diazonium salts: A probing parameter for monitoring the electro-addressed functionalization of devices,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 3078–3085, 2009.
- [49] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, «Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, pp. 201-207, 1997.
- [50] M. Pandurangappa, N. S. Lawrence, R. G. Compton, «Homogeneous chemical derivatization of carbon particles: a novel method for functionalising carbon surfaces,» *Analyst*, vol. 127, pp. 1568-1571, 2002.
- [51] M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa and R. G. Compton, «Functionalization of glassy carbon spheres by ball milling of aryl diazonium salts,» *Carbon*, vol. 47, n° 19, p. 2186–2193, 2009.
- [52] G. Chamoulaud, D. Belanger, «Spontaneous derivatization of a copper electrode with in situ generated diazonium cations in aprotic and aqueous media,» *J Phys Chem C*, vol. 111, pp. 7501-7507, 2007.
- [53] M. Toupin, D. Belanger, «Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt,» *J Phys Chem C; 2007, 111, ,* vol. 111, pp. 5394-5401, 2007.
- [54] A. Adenier, N. Barre, E. Cabet-Deliry, A. Chausse, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, «Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts,» *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 4801-4812, 2006.
- [55] C. P. Andrieux and J. Pinson, «The Standard Redox Potential of the Phenyl Radical/Anion Couple,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 14801-14806, 2003.
- [56] S. Baranton and D. Bélanger, «Electro-chemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 24401-24410, 2005.
- [57] Matthew G. Paulik, Paula A. Brooksby, Andrew D. Abell, and Alison J. Downard, «Grafting Aryl Diazonium Cations to Polycrystalline Gold: Insights into Film Structure Using Gold Oxide Reduction, Redox Probe Electrochemistry, and Contact Angle Behavior,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 121, pp. 7808-7815, 2007.
- [58] B. P. Corgier, C. A. Marquette and L. J. Blum, «Diazonium-Protein Adducts for Graphite Electrode Microarrays Modification : Direct and Addressed Electrochemical Immobilization,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 18328-18332, 2005.
- [59] J. L. Bahr and J. M. Tour, «Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds,» *Chemistry of Materials*, vol. 13, n° 111, pp. 3823-3824., 2001.
- [60] M. Delamar; G. Désarmot; O. Fagebaume; R. Hitmi; J. Pinson and J.-M. Savéant, «Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites,» *Carbon*, vol. 35, pp. 801-807, 1999.

- [61] A. Chaussé, M. M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-UI, «The electrochemical reduction of diazonium salts on iron electrodes. The formation of covalently bonded organic layers and their effect on corrosion,» *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 11, pp. 392-400, 2002.
- [62] C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, A. Thiebault, P. Bertrand, N. Medard, «Surface modification of halogenated polymers. 4. Functionalisation of poly (tetrafluoro-ethylene) surfaces by diazonium salts,» *Polymer*, vol. 44, pp. 19-24, 2003.
- [63] J. Lyskawa and D. Bélanger, «Direct modification of a gold electrode with aminophenyl groups by electrochemical reduction of in situ generated aminophenyl monodiazonium cations,» *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 4755-4763, 2006.
- [64] A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica, «Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryldiazonium salts,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, n° 119, pp. 4541-4549, 2001.
- [65] M. P. Stewart; F. Maya; D. V. Kosynkin; S. M. Dirk; J. J. Stapleton; C. L. McGuinness; D.L. Allara; J. M. Tour, «Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 370-378, 2004.
- [66] Liu Y.-C.; McCreery R. L., «Raman spectroscopic determination of the structure and orientation of organic monolayers chemisorbed on carbon electrode surfaces,» *Anal. Chem.*, vol. 69, pp. 2091-2097, 1997.
- [67] P. Allongue, C. H. De Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès and M. C. Bernard, «Phenyl layers on H-Si(1 1 1) by electrochemical reduction of diazonium salts: Monolayer versus multilayer formation,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 161, pp. 550-551, 2003.
- [68] Henry de Villeneuve C.; Pinson J.; Bernard M. C.; Allongue P., «Electrochemical formation of close-packed phenyl layers on Si (111),» *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, pp. 2415-2420, 1997.
- [69] K. Boukerma, M. M. Chehimi, J. Pinson, C. Blomfield, «X-ray Photoelectron Spectroscopy Evidence for the Covalent Bond between an Iron Surface and Aryl Groups Attached by the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts,» *Langmuir*, vol. 19, pp. 6333-6335, 2003.
- [70] C. Combellas, F. Kanoufi; J. Pinson; F. I. Podvorica, «Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy characterization of the covalent bonding between a carbon surface and aryl groups,» *Langmuir*, vol. 21, pp. 280-286, 2005.
- [71] A. Laforgue, T. Addou and D. Bélanger, «Characterization of the deposition of organic molecules at the surface of gold by the electrochemical reduction of aryldiazonium cations,» *Langmuir* 21(15);, vol. 21, n° 115, pp. 6855-6865, 2005.
- [72] F. Anariba, S. H. DuVall and R. L. McCreery, «Mono- and multilayer formation by diazonium reduction on carbon surfaces monitored with atomic force microscopy "scratching".,» *Analytical Chemistry*, vol. 75, n° 115, pp. 3837-3844, 2003.
- [73] C. H. ;DeVilleneuve, J. Pinson, M. C. Bernard and P. Allongue, «Electrochemical formation of close-packed phenyl layers on Si(111),» *Journal Of Physical Chemistry B*, vol. 101, n° 114, pp. 2415-2420, 1997.

- [74] P. Allongue, C. H. De Villeneuve, J. Pinson, F. Ozanam, J. N. Chazalviel and X. Wallart, «Organic monolayers on Si(111) by electrochemical method,» *Electrochimica Acta*, vol. 43, n° 119-20, pp. 2791-2798, 1998.
- [75] J. Pinson and F. Podvorica, «Attachment of organic layers to conductive or semi-conductive surfaces by reduction by diazonium salt,» *Chemical Society Reviews*, vol. 34, p. 429–439, 2005.
- [76] J. Wang, M. A. Firestone, O. Auciello and J. A. Carlisle, «Surface Functionalization of Ultrananocrystalline Diamond Films by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts,» *Langmuir*, vol. 20, n° 126, pp. 11450 -11456, 2004.
- [77] M. Pandurangappa and T. Ramakrishnappa, «Spectroscopic and thermal characterization of carbon nanotubes functionalized through diazonium salt reduction,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, n° 12-3, p. 567–573, 2010.
- [78] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot, J. Pinson and F. Podvorica, «Attachment of Polymers to Organic Moieties Covalently Bonded to Iron Surfaces,» *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 111, pp. 4576- 4585, 2002.
- [79] M. C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-UI, «Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts,» *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 118, pp. 3450-3462, 2003.
- [80] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, St. Brandès, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau and A. Walcarius, «Factors Affecting Copper(II) Binding to Multiarmed Cyclam-Grafted Mesoporous Silica in Aqueous Solution,» *Langmuir*, vol. 25, n° 117, p. 9804–9813, 2009.
- [81] R. Nasraoui, D. Floner, F. Geneste, «Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocycle for the preconcentration of lead ions onto the electrode,» *Electrochem. Com.*, vol. 12, p. 98–100, 2010.
- [82] M. Heitzmann, L. Basaez, F. Brovelli, C. Bucher, D. Limosin, E. Pereira, B. L. Rivas, G. yal, E. Saint-Aman and J-C Moutet, «Voltammetric Sensing of Trace Metals at a Poly(pyrrole-malonic acid) Film Modified Carbon Electrode,» *Electroanalysis*, vol. 17, n° 121, p. 1970 – 1976, 2005.
- [83] P. A. Lieberzeit and F. L. Dickert, «Sensor technology and its application in environmental analysis,» *Anal Bioanal Chem*, vol. 387, p. 237–247, 2017.
- [84] P. Namour, M. Lepot and N. Jaffrezic-Renault, «Recent Trends in Monitoring of European Water Framework Directive Priority Substances Using Micro-Sensors: A 2007–2009 Review,» *Sensor*, vol. 10, pp. 7947-7978, 2010.
- [85] R. Nasraoui, D. Floner, F. Geneste, «Analytical performances of a flow electrochemical sensor for preconcentration and stripping voltammetry of metal ions,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 629, pp. 30-34, 2009.
- [86] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, F. Geneste, «Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 638, p. 9–14, 2010.
- [87] J. Van Alphen, «On Aliphatic Polyamines I,» *Rec. Trav. Chim.*, vol. 56, pp. 412-418, 1936.
- [88] J. Van Alphen, «On Aliphatic Polyamines II,» *Rec. Trav. Chim.*, vol. 56, pp. 669-674, 1936.

- [89] J. Van Alphen, «On Aliphatic Polyamines III,» *Rec. Trav. Chim.*, vol. 56, pp. 835-840, 1936.
- [90] E. K. Barefield, «New Synthesis of 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (Cyclam) via the Nickel (II) Complex,» *Inorg. Chem.*, vol. 11, pp. 2273-2273, 1972.
- [91] J. E. Richman and T. J. Atkins, «Nitrogen Analogs of Crown Ethers,» *J. Am. Chem. Soc.* 96, (1974), vol. 96, pp. 2268-2270, 1974.
- [92] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandès, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau and A. Walcarius, «Voltammetric detection of Lead(II) Using Amide-Cyclam-Functionalized Silica-Modified Carbon Paste Electrode,» *Electroanalysis*, vol. 21, n° 115, pp. 1731-1742, 2009.
- [93] R. P. Baldwin, J. K. Christensen, L. Kryger, «Voltammetric determination of traces of nickel(II) at a chemically modified electrode based on dimethylglyoxime-containing carbon paste,» *Anal. Chem.*, vol. 58, n° 18, p. 1790-1798, 1986.
- [94] A. R. Guadalupe and H. D. Abruiia, «Electroanalysis with Chemically Modified Electrodes,» *Analytical Chemistry*, vol. 57, n° 11, pp. 142-149, 1985.
- [95] J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. A. Farias, B. Ogorevc, «Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry,» *Anal. Chem.*, vol. 72, p. 3218-3222, 2000.
- [96] A. Qureshi, W. P. Kang, J. L. Davidson, Y. Gurbuz, «Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications,» *Diamond and related materials*, vol. 18, n° 112, pp. 1401-1420, 2009.
- [97] G. Aragay, A. Merkoçi, «Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals,» *Electrochimica Acta*, p. Article in press, 2012.
- [98] G. Aragay, J. Pons and A. Merkoçi, «Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection,» *Chem. Rev.*, vol. 111, p. 3433-3458, 2011.
- [99] N. V. V. yothi, P. C. Mouli and S. R. J. Reddy, «Determination of zinc, copper, lead and cadmium in some medicinally important leaves by differential pulse anodic stripping analysis,» *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 17, n° 12, pp. 79-83, 2003.
- [100] G. Zhao, X. Tong, Z. Hu, X. Xiao and D. Li, «Electrochemical costripping models and mutual interferences of multi-transition metal systems on the surface of boron-doped diamond,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 4283-4292, 2008.
- [101] B. Khadro, A. Sikora, A. S. Loir, A. Errachid, F. Garrelie, C. Donnet and N. Jaffrezic-Renault, «Electrochemical performances of B doped and undoped diamond-like carbon (DLC) films deposited by femtosecond pulsed laser ablation for heavy metal detection using square wave anodic stripping voltammetric (SWASV) technique,» *Sensors and Actuators B Chemical*, vol. 155, n° 11, pp. 120-125, 2011.
- [102] A. Manivannan, R. Kawasaki, D.A. Tryk and A. Fujishima, «Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 49, p. 3313-3318, 2004.
- [103] A. Manivannan, D. A. Tryk and A. Fujishima, «Detection of Trace Lead at Boron-Doped Diamond Electrodes by Anodic Stripping Analysis,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 2, n° 19, pp. 455-456, 1999.

- [104] C. Prado, S. J. Wilkins, F. Marken and R. G. Compton, «Simultaneous Electrochemical Detection and Determination of Lead and Copper at Boron-Doped Diamond Film Electrodes,» *Electroanalysis*, Vols. 1 sur 2262-272, n° 14, p. 14, 2002.
- [105] J-H. Yoon, J-E. Yang, J-P. Kim, J-S. Bae, Y-B. Shim and M-S. Won, «Simultaneous detection of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II) ions in dyes wastewater using a boron-doped diamond electrode with DPASV,» *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010, Vol. 31, No. 1, vol. 31, n° 11, pp. 140-145, 2010.
- [106] K.L. Soh, W.P. Kang, A.J.L. Davidson, Y.M. Wong, A. Wisitsora-at, G. Swain and D.E. Cliffel, «CVD diamond anisotropic film as electrode for electrochemical sensing,» *Sensors and Actuators B*, vol. 91, p. 39-45, 2003.
- [107] C. Qiu, Xiaoqiang Dong, Houyi Ma, Shifeng Hou, Jie Yang, «Electrochemical Behavior and Amperometric Detection of 4-Chlorophenol on Nano-Au Thin Films Modified Glassy Carbon electrode,» *Electroanalysis*, vol. 24, n° 15, pp. 1201-1206, 2012.
- [108] G. Martínez-Paredes, M. B. González-García, A. Costa-García, «In situ electrochemical generation of gold nanostructured screen-printed carbon electrodes. Application to the detection of lead underpotential deposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 121, pp. 4801-4808, 2009.
- [109] O. M. Küttel, O. Gröning, Ch. Emmenegger, L-O. Nilsson, E. M. Schaller, L. Diederich and L. Schlapbach, «Field Emission from Diamond, Diamond-like and nanostructured films,» *Carbon*, vol. 37, p. 745, 1999.
- [110] M-P. Ngoc Bui, C. A. Li, K. N. Han, X-H. Pham and G. H. Seong, « Simultaneous detection of ultratrace lead and copper with gold nanoparticles patterned on carbon nanotube thin film,» *Analyst*, vol. 137, pp. 1888-1894, 2012.
- [111] M-L. Tercier-Waeber and M. Taillefert, «Remote in situ voltammetric techniques to characterize the biogeochemical cycling of trace metals in aquatic systems,» *J. Environ. Monit.*, vol. 10, p. 30-54, 2008.
- [112] N. G. Naseri, S. J. Baldock, A. Economou, N. J. Goddard and P. R. Fielden, «Disposable electrochemical flow cells for catalytic adsorptive stripping voltammetry (CADSV) at a bismuth film electrode (BiFE),» *Anal Bioanal Chem.*, vol. 391, p. 1283-1292, 2008.
- [113] M. Panizza and G. Cerisola, «Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants,» *Chem. Rev.*, vol. 109, p. 6541-6569, 2009.
- [114] H.J.H. Fenton., «On a new acide of tartaric acid,» *Chem. News.*, vol. 33, p. 190, 1876.
- [115] H.J.H. Fenton, «Oxidation of tartaric acid in presence of iron,» *J. Chem. Soc.*, vol. 55, pp. 899-910, 1894.
- [116] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier et J-F. Blais, «Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires,» *Revue des Sciences de l'Eau*, vol. 22, n° 14, pp. 535-564, 2009.
- [117] P. Bautista, A F Mohedano, J A Casas, J A Zazo, J J Rodriguez, «An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 83, n° 110, p. 1323-1338, 2008.

- [118] J.J. Pignatello, E. Oliveros and A. MacKay, «Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry,» *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 11, pp. 1-84, 2006.
- [119] E. Brillas, I. Sirés and M. A. Oturan, «Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry,» *Chem. Rev.*, vol. 109, p. 6570–6631, 2009.
- [120] A. Bousher, X. Shen and R. G. Edyvean, «Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials,» *Water Research*, vol. 31, n° 18, pp. 2084-2092, 1997.
- [121] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez and G. M. Swain, «Electrochemistry and the environment,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 24, n° 111, pp. 1077-1091, 1994.
- [122] A. Anglada, A. Urriaga. and I. Ortiz, «Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications,» *J Chem Technol Biotechnol*, vol. 84, p. 1747–1755, 2009.
- [123] J. De Clercq, E. V. de Steene, K. Verbeken, «Electrochemical oxidation of 1,4-dioxane at boron-doped diamond electrode,» *J Chem Technol Biotechnol*, vol. 85, p. 1162–1167, 2010.
- [124] B. Fleet, «Electrochemical reactor systems for pollution control and the removal of toxic metals from industrial wastewaters,» *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 53, pp. 1107-1133, 1988.

DEUXIEME PARTIE : MATERIAUX, METHODES ET PROPRIETES.

Les capteurs ampérométriques d'espèces ioniques en solution nécessitent un transducteur électrochimique très sensible, difficilement oxydable (résistant à de très hautes surtensions). Les couches minces de carbone amorphe azotées sont des matériaux conducteurs majoritairement composés de carbones hybridés sp^2 (sous certaines conditions d'élaboration détaillées dans la troisième partie de ce manuscrit) avec une structure très stable à long terme. Diverses techniques de synthèse de matériaux carbonés en vue de leur utilisation dans les capteurs et microcapteurs chimiques ont précédemment été expérimentées. En effet, les couches minces de carbone amorphe azotées [1, 2] peuvent être synthétisées par différentes techniques de dépôt à savoir la PECVD (Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma ou *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* en Anglais) RF [1, 3-4], l'arc cathodique [5], l'ablation laser pulsé nano et femtoseconde [6], etc. Ces matériaux offrent en effet des propriétés physiques et électrochimiques intéressantes pour diverses applications. Parmi ces différentes techniques, il faut ajouter la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (13,56 MHz) [3, 7-8] que nous avons adoptée pour l'élaboration de nos matériaux d'électrodes pour des applications électroanalytiques (détection de métaux lourds et fonctionnalisation).

Les couches minces de carbone amorphe azotées ont été depuis de nombreuses années l'objet de plusieurs travaux de thèse [7-12] au sein du laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC – Amiens). De ce fait, il y existe une connaissance pointue sur le matériau et ses différentes propriétés physiques. Par conséquent, nous nous baserons essentiellement sur ces travaux pour la présentation des couches minces de carbone amorphes azotées (microstructure et conductivité électrique) et les différentes techniques de synthèse et de caractérisation physique. Les dispositifs de caractérisations électrochimiques ont été entièrement installés pour les besoins de cette thèse. Enfin, à titre comparatif, le DDB et ses propriétés physiques et électrochimiques seront brièvement décrits dans la suite.

I. Etat de l'art : Les couches minces a-CN_x et de DDB

Les matériaux carbonés dopés à l'azote ou au bore ont attiré ces dernières années une attention particulière des électrochimistes en vue de leur utilisation comme matériaux d'électrodes pour l'électroanalyse et la détection de polluants. Ce type de matériaux permet en effet la réalisation d'une multitude de réactions électrochimiques à leur surface en milieu aqueux sans interférence avec les réactions de dissociation de l'eau grâce à leur large fenêtre de potentiel, leur grande sensibilité à plusieurs espèces ioniques, leur dureté et leur stabilité électrochimique dans le temps et dans l'espace potentiométrique. Cependant, ces propriétés électrochimiques dépendent essentiellement de la préparation de la couche mince (nature du substrat, élaboration et prétraitement), de la nature et concentration du dopant (azote et bore) à la surface comme en volume, éventuellement des prétraitements (physique ou électrochimique) et des modifications ou des revêtements surfaciques.

Nous ferons une présentation des matériaux à base de carbone amorphe azoté, des effets de l'incorporation de l'azote sur les propriétés électroniques, microstructurales et électrochimiques des matériaux carbonés, suivie des différentes configurations des liaisons carbone-azote (CN). Dans un premier temps, dans cette section, nous introduirons brièvement, les matériaux à base de carbone selon leur structure cristalline, leurs propriétés physiques.

1. Les matériaux carbonés à structure cristalline:

Les matériaux carbonés désignent ici l'ensemble des matériaux dont le carbone est l'unique élément constitutif de la structure interne. Ils offrent dans leurs différentes organisations structurales toute une famille de matériaux aux propriétés diverses, qui se différencient par le type et la distribution spatiale des configurations des atomes de carbone entre eux (hybridation carbone – carbone), ou par la distribution et la composition en hybridation carbone Csp^3 (-C) et Csp^2 (=C) et du rapport sp^2/sp^3 .

Les différentes formes structurales des matériaux de carbone cristallisés ou ordonnés tels que le diamant, le graphite, le graphène ou les fullerènes et les nanotubes de carbones sont aujourd'hui bien connues. La Figure 12 montre les principales formes cristallines de carbone. Le diamant naturel possède, une structure particulière et exclusive d'atome de carbone hybridation type sp^3 qui lui donne des propriétés spécifiques (large bande interdite (5,5 eV),

faible conductivité électrique ($10^{-18} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), grande dureté (5 GPa) et une très haute densité (3,515) [7]. Chaque atome de carbone forme 4 liaisons covalentes fortes de type σ avec ses voisins. A l'opposé, le graphite entièrement composé d'atomes d'hybridation sp^2 possède une densité de 2,267 et une conductivité de $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ du fait que chaque atome de carbone possède un électron délocalisable [12]. Il est composé de feuillets polyaromatiques plans (graphène) au sein desquels chaque atome de carbone est lié à trois autres identiques. Les fullerènes (le plus connu est le fullerène C_{60}) sont des molécules sphériques composées uniquement de carbone hybridé en sp^2 et les nanotubes de carbone sont formés par un enroulement de feuillets de graphène sur eux-mêmes.

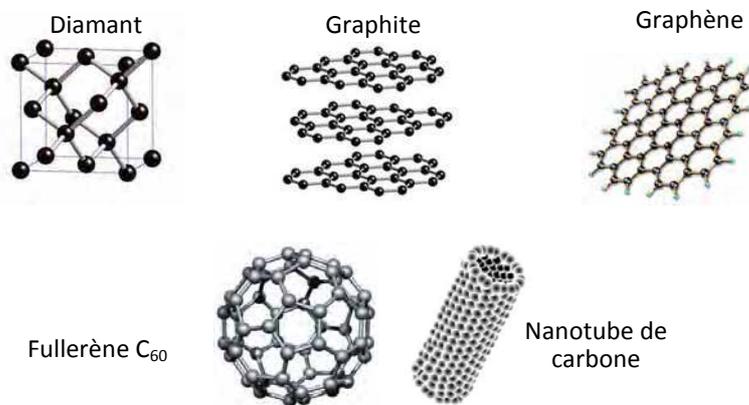


Figure 12 : Les différentes formes structurales de matériaux carbonés cristallins.

Par ailleurs, les matériaux carbonés peuvent être dopés avec d'autres atomes (par exemple : les atomes H, N, B, F...). Cependant, le dopage du carbone n'exclut pas une réorganisation microstructurale ordonnée du composé produit. Malgré la forme mixte du matériau dopé (carbone azoté par exemple), *Liu et Cohen* [13] avaient prédit les possibilités de formation d'une phase cristalline métastable $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ des nitrures de carbone aux propriétés mécaniques supérieures à celle du diamant. Par conséquent, depuis la publication de cette communication, le carbone azoté n'a cessé d'attirer des intérêts scientifiques et industriels.

2. Le diamant dopé bore (DDB) : synthèse et propriétés.

Les propriétés électrochimiques des couches minces de diamant dopé bore ont été largement étudiées ces dernières décennies en vue de leur utilisation comme électrode pour des

applications électroanalytiques (détection, dépollution et récupération de métaux lourds) et d'élaboration de surfaces spécifiquement modifiées.

Le diamant dopé bore possède des propriétés physiques et électrochimiques très intéressantes, parmi lesquelles on peut citer une grande dureté [14], une très haute conductivité [15], une résistance à la corrosion [16-18], une large fenêtre de potentiel et une grande réactivité électrochimique [19], ainsi qu'un faible courant résiduel [20]. Les moyens techniques d'élaboration de couches minces de diamant dopé bore utilisés sont généralement des procédés chimiques en phase vapeur. Le plasma, composé d'un mélange de CH_4/H_2 ou de méthane/acétone [15, 18] et du dopant (à partir de poudre d'oxyde de bore B_2O_3 [17] ou de gaz triméthylbore TMB, $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ [21] injecté directement dans l'enceinte de dépôt), peut être activé par excitation électrostatique à fréquence microonde (MWCVD¹⁴) [22, 23] ou par filament chaud (HFCVD¹⁵ à 2000 et 2800 °C) [18].

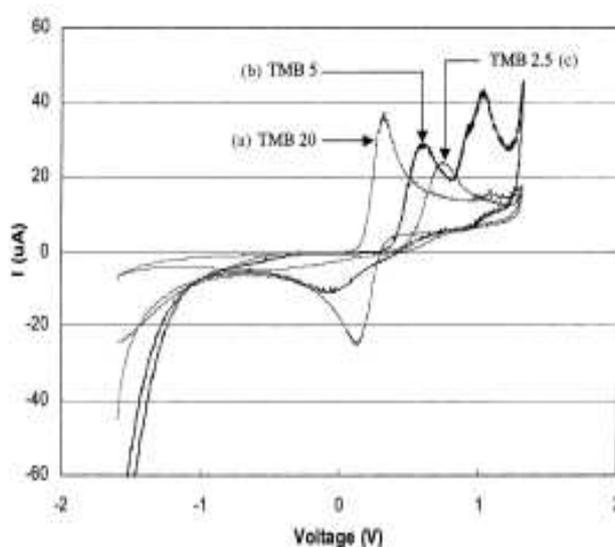


Figure 13 : Voltampérogrammes cycliques dans une solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 1 mM et KCl 0,1 M ($V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$) obtenus avec des électrodes de DDB déposées par CVD à différentes pressions partielles de triméthylbore (TMB): (a) 20 sccm¹⁶ ; (b) 5 sccm et (c) 2,5 sccm [21].

¹⁴ MWCVD : Micro Wave Chemical Vapor Deposition ou Dépôt Chimique en phase Vapeur assisté par Plasma Microonde.

¹⁵ HFCVD : Hot Filament Chemical Vapor Deposition ou Dépôt Chimique en phase Vapeur assisté par Filament Chaud.

¹⁶ sccm : standard cubic centimeter per minute ou débit gazeux standard en $\text{cm}^3.\text{mn}^{-1}$ unité spécifique à chaque type de gaz mais généralement calibré par défaut avec l'oxygène.

Le bore est largement utilisé comme dopant des matériaux dits DLC (*diamond-like carbon*) du fait de sa faible énergie d'ionisation (0,37 eV) [23]. Le dopage par bore conduit à une conductivité électrique de type p. Cette conductivité dépend de la concentration volumique en bore. En effet, des résistivités électriques de 5 à 100 mΩ.cm peuvent être produites et correspondent à des densités en bore comprises entre 500 et 1000 ppm [23] ou encore entre 10^{19} - 10^{21} atomes.cm⁻³ [24]. De plus, le DDB peut avoir un comportement supraconducteur à de très faibles températures avec une température critique T_c qui dépend de la teneur en bore du matériau [25]. La réactivité électrochimique de l'électrode de diamant dopé bore augmente avec l'accroissement du taux de dopage (*Figure 13*) contrairement à la fenêtre de potentiel qui diminue sensiblement avec l'incorporation du bore dans la couche de DDB [21].

Dans leurs deux études consacrées à la réduction de l'oxygène dissout (à -0,6 V vs. Ag/AgCl) à la surface du diamant hautement dopé bore (B/C 10^4 ppm) en solution acide (H₂SO₄ 0,5 M) [17] et alcaline (KOH 0,1 M) [18] Yano *et al.* concluent que la réduction électrochimique se passe préférentiellement sur les sites sp³ et éventuellement sur les impuretés Csp² (petites surtensions en milieu alcalin, mais pas en milieu acide). De plus, quand une surtension est appliquée à l'électrode de DDB jusqu'à de forts potentiels positifs (+1,4 V vs. Ag/AgCl par exemple), le balayage de potentiel retour qui suit dans la région négative révèle un pic de réduction d'oxygène dissout [17]. Ce pic, induit par la formation de groupes fonctionnels catalytiques sur des impuretés carboniques en hybridation sp², réduit la fenêtre de potentiel. Cependant, pour éviter l'évolution de l'oxygène à la surface des électrodes de DDB, des conditions relativement douces (application de faibles surtensions) sont nécessaires pour ne pas activer les groupes fonctionnels catalytiques. Ceux-ci rendent les couches minces de DDB peu sensibles à la réduction électrochimique de l'oxygène dissout [18]. En outre, un traitement oxydatif fort dans une base peut être appliqué pour diminuer considérablement les impuretés C-sp² de la surface du DDB par un dégagement de CO₂ [1].

Le diamant dopé bore est un matériau aux propriétés physiques et électrochimiques exceptionnelles. Toutefois, son coût de synthèse est très élevé et sa formation énergivore.

3. Les matériaux de carbone azotés :

Le terme carbone azoté est utilisé pour désigner les matériaux composés uniquement d'atomes de carbone et d'azote sans distinction de microstructure. Les films de carbone amorphe pur ont les propriétés semi-conductrices de type p et peuvent ensuite être dopés n par

addition d'azote ou de phosphore [8]. L'atome d'azote possède en effet un électron supplémentaire par rapport au carbone, ce qui favorise le dopage de type n des couches de carbone amorphe azotées.

a. Les carbones amorphes azotés :

En s'inspirant des modèles à deux phases des matériaux de carbone amorphe (a-C, ta-C) et carbone amorphe hydrogéné (a-C:H, ta-C:H) [26] sans azote, *Ferrari et al.* ont étudié le rôle de l'incorporation d'azote dans ces modèles sur les propriétés mécaniques et électroniques. De ce fait, ils classent les carbones amorphes azotés en 4 sous-groupes selon les techniques de synthèses [27], le pourcentage en hybridation sp^2 , sp^3 et la présence ou pas d'atome d'hydrogène dans la couche. La Figure 14 offre les diagrammes ternaires des 4 sous-groupes.

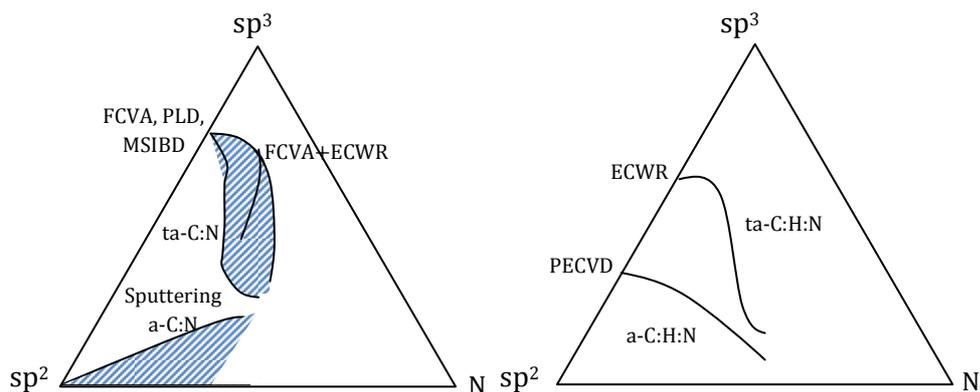


Figure 14 : Les sous-groupes a-C:N, ta-C:N, a-C:N:H et ta-C:N:H de carbone amorphe azoté [27].

Le nitrure de carbone amorphe hydrogéné (a-C:N:H) est généralement élaboré par procédé chimique en phase vapeur [8, 28]. La structure tétraédrique du carbone amorphe azoté hydrogéné (ta-C:N:H) est obtenue avec des plasmas denses tels que ceux faisant appel à la résonance cyclotronique électronique (ECR) [7]. Le matériau de carbone amorphe azoté tétraédrique (ta-C:N) a un capital de liaisons sp^3 très élevé, il peut être élaboré par ablation laser ou arc cathodique pulsé [29, 30]. Le carbone amorphe azoté essentiellement composé d'hybridation sp^2 est synthétisé par ablation laser ou par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence [1, 12, 31-32]. Dans cette configuration, l'introduction de l'azote

permet la liaison des couches graphitiques. De plus, à des températures supérieures à 200 °C, les couches a-C:N peuvent être très dures [33].

b. Les types de liaisons carbone - azote :

L'atome d'azote, de configuration électronique ($K^2L^4M^1$), possède un électron de plus que le carbone sur sa couche externe. De ce fait, il peut former différents types de configurations avec l'atome de carbone. Les différentes configurations des liaisons CN possibles dans un film mince de carbone amorphe azoté sont illustrées sur la Figure 15.

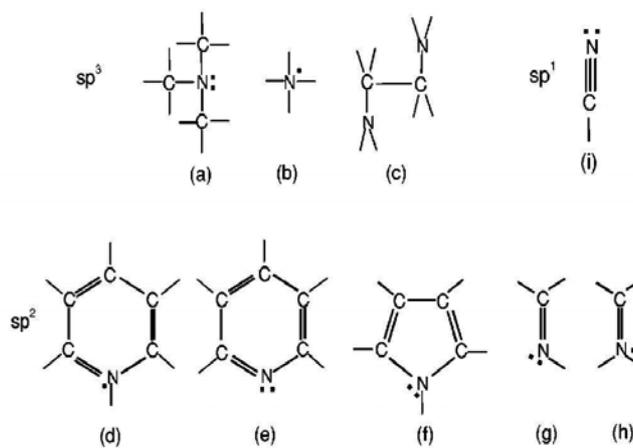


Figure 15 : Différentes configurations des liaisons CN dans un film a-CN_x [34]

L'azote trivalent en liaisons simples σ (Figure 15.a) avec 3 atomes de carbone possède une paire d'électrons stable qui ne peuvent être utiles pour le dopage [34]. La configuration tétravalente, la forme la moins stable (Figure 15.b) place l'atome d'azote en état de substitution du carbone et son électron célibataire reste disponible pour un dopage de type n [7, 27]. Il peut alors se lier avec quatre atomes de carbone. Un autre effet de l'azote est de favoriser les liaisons entre couches. En fait, c'est la substitution d'un atome N pour un Csp² qui brise une liaison π pour se relier à un atome similaire de la couche adjacente (Figure 15.c). D'autres configurations possibles sont la substitution de l'azote à un atome de carbone dans un anneau de benzène (Figure 15.d et e) ou dans un anneau de cinq atomes (pyrrole, Figure 15.f). Les configurations oléfiniques de l'azote (Figure 15.g et h) et les liaisons terminales du groupe nitrile (Figure 15.i) viennent compléter les différents types de liaisons CN.

L'incorporation de l'azote favorise la formation des sites sp^2 (graphitisation) et leur groupement en amas interconnectés (formation des « *clusters*¹⁷ »). Les matériaux fortement sp^3 deviennent alors de plus en plus sp^2 avec l'augmentation de l'azote dans le réseau. Par conséquent, on ne peut plus parler de dopage au sens strict du terme mais uniquement d'une augmentation de conductivité [11].

c. Propriétés électrochimiques des couches minces a-CNx :

Peu de travaux sont, à notre connaissance, consacrés à l'étude des propriétés électrochimiques des couches minces de carbone amorphe azotées a-CNx [31, 32] ou de leurs applications électroanalytiques [1, 12]. Toutefois, des investigations sur les propriétés électrochimiques des électrodes de carbone amorphe tétraédriques ta-CNx ont largement été menées [29, 35-36]. Le groupe de *Miller et al.* [29, 37] a synthétisé par faisceaux d'ions chargés sur substrat p-Si⁺⁺ (100), des films de carbone amorphe azoté tétraédrique avec un rapport sp^2/sp^3 de 80/20 de résistivité égale à $10^3 \Omega.cm$. Ces électrodes possèdent une très large fenêtre de potentiel, environ 1 Volt de plus que le DDB (*Figure 16*) et une cinétique de transfert de charges vis-à-vis des réactions rédox quinone/hydroquinone intermédiaire entre celle de DDB et du HOPG poli. D'autres électrodes ta-CNx [36] déposées par arc cathodique à différents flux d'azote ont également montré de très larges fenêtres de potentiel d'environ 2,4 et 3,25 V en fonction de l'électrolyte support utilisé (HCl, KCl, NaCl, NaOH, KOH etc.).

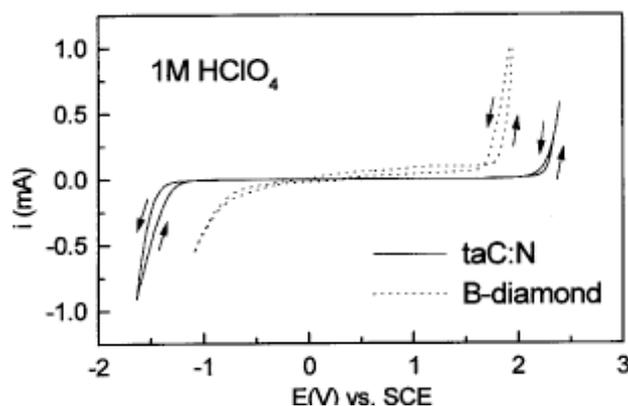


Figure 16 : Voltampérométrie cyclique de ta-CNx et DDB dans HClO₄ 1 M, V_b=100 mV.s⁻¹. [37]

¹⁷ C'est une agrégation locale d'amas de liaisons graphitiques au sein du réseau.

En outre, *Lagrini et al.* ont rapporté que les électrodes a-CN_x préparées possèdent une faible réactivité électrochimique due à leur état de surface brute non homogène et que par conséquent un prétraitement électrochimique est nécessaire pour améliorer la réactivité de l'électrode [1]. En effet, les électrodes a-CN_x dans une solution de ferri-ferrocyanure de potassium 10 mM KCl + 0,5 M avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ après traitement électrochimique (balayage cyclique de potentiel entre 0 et -1,5 V vs. ECS dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M pendant 5 à 10 minutes) montrent une valeur de ΔE_p pour l'électrode traitée égale à 72 mV tandis qu'avant traitement, elle valait 320 mV [1]. Les pics anodique et cathodique sont devenus symétriques, tandis que le rapport entre le courant du pic anodique et le courant du pic cathodique ($|I_{pa}/I_{pc}|$) est égal à 0,99 pour une constante de vitesse de réaction de transfert k_0 très élevée ($1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$), ce qui est conforme à l'analyse *Deslouis et al.* dans [31-32]. Ils ont montré aussi dans leurs études consacrées à l'effet de ce prétraitement électrochimique dans la cinétique de transfert électronique et de réactivité des a-CN_x en fonction de la teneur en azote dans la couche ($0,06 \leq x \leq 0,39$, valeurs obtenues par XPS), que la très forte réactivité électrochimique des couches minces de carbone amorphe azotées est fonction de leur état de surface induit par la teneur en azote dans la couche a-CN_x [31]. Les auteurs ont souligné que la charge de surface, notée σ_0 , dépend essentiellement du potentiel de l'électrode et du pH de la solution. Toutefois ils ont conclu que dans la gamme de pH comprise entre 2,5 et 12 (électrode a-CN_x ($x=0,33$) dans Na₂SO₄ 0,5 M), les ions H⁺ n'influencent pas la distribution du potentiel dans la couche diffuse car ils ne sont pas dominants.

Pour finir, nous pouvons dire que les couches minces de carbone amorphe azoté possèdent elles aussi des propriétés électrochimiques comparables voire meilleures dans certaines conditions d'élaboration que celles du diamant dopé au bore. Elles ont l'avantage d'être beaucoup moins chères, très faciles à synthétiser et moins énergivores (élaboration à des températures ordinaires). Les techniques de fabrication telles que la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence permettent d'obtenir ces couches facilement recyclables par procédés propres, sûrs, pouvant couvrir de très grandes surfaces et pouvant être adoptés à l'échelle industrielle. Les performances électrochimiques des couches minces de carbone amorphe azotées bien que n'ayant pas pour l'instant suscité de nombreuses études, pourraient dans un avenir proche connaître un essor économique et technologique inattendu notamment dans le domaine de l'électroanalyse.

La suite de cette partie sera consacrée à la synthèse de nos couches minces sur différents substrats conducteurs (Si(100) intrinsèque ou dopé n et Ti). Puis, les différentes techniques de caractérisations physicochimiques et électrochimiques seront ensuite présentées, dans le but de déterminer, de corrélérer et d'optimiser les propriétés physiques et électrochimiques avec les différents paramètres de synthèse qui les gouvernent.

II. Elaboration des couches a-C:N_x :

Les couches minces de carbone amorphe azotées ont été ces dernières années un matériau de laboratoire particulièrement convoité et adopté dans plusieurs domaines d'applications, notamment dans l'électrochimie pour l'électroanalyse et la dépollution. Elles présentent des propriétés physico-chimiques très intéressantes par leur forte dureté [12], leur très haute conductivité électrique et thermique [1, 12] et leur caractère chimiquement inerte [38-39]. Contrairement à la synthèse du diamant, elles peuvent être élaborées à température ordinaire par des techniques moins coûteuses. Ces nombreux avantages nous ont donc naturellement conduits à porter notre choix de la réalisation de nos films minces sur la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (13,56 MHz).

1. Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence :

Les propriétés physico-chimiques des couches minces de carbone amorphe azotées, déposées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence, sont gouvernées par la nature de la cible, la composition gazeuse du plasma, la puissance radiofréquence et la tension d'autopolarisation appliquées. La densification du plasma, l'augmentation du rendement de pulvérisation et de la vitesse de dépôt due à l'effet magnétron sur les électrons influent sur les propriétés du film et seront détaillées.

a. Principe du dépôt par plasma

Le plasma¹⁸ résulte de l'ionisation d'un gaz excité à partir d'une quantité d'énergie supérieure à celle d'ionisation des atomes qui le composent. Il apparaît sous forme d'un nuage lumineux¹⁹, entre la cathode (cible) portée à un potentiel fortement négatif et l'anode qui est en général reliée à la masse et sert souvent de porte-substrat. Le plasma peut être composé d'un seul gaz (généralement « inerte » tel que l'argon) ou d'un mélange de gaz réactifs qui peuvent entrer dans la composition structurale de la couche à déposer. La *Figure 17* donne une représentation schématique d'un réacteur de pulvérisation cathodique par plasma.

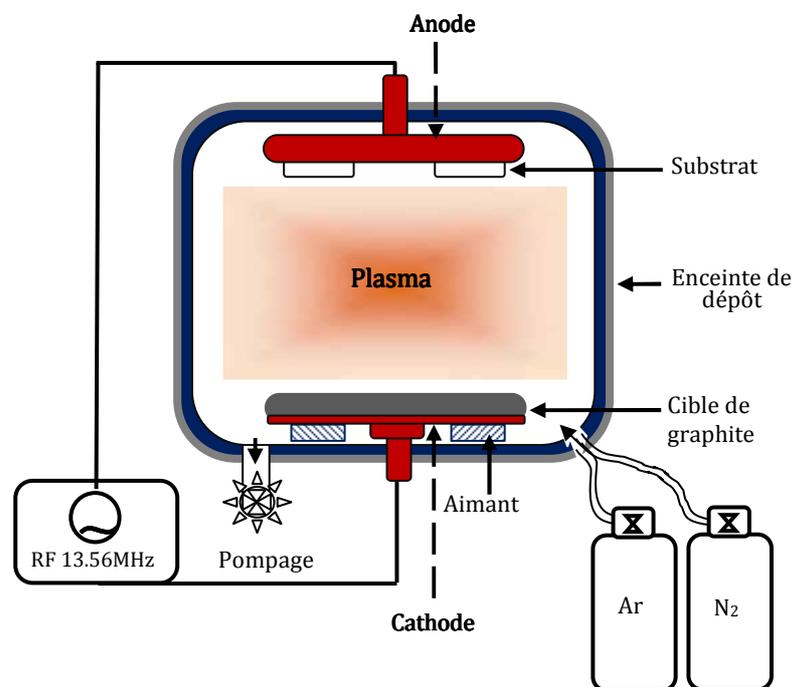


Figure 17 : Représentation schématique de l'enceinte de pulvérisation.

En basse pression (typiquement 1 Pa), l'application d'une onde électromagnétique radiofréquence sur la cathode entraîne l'apparition via un condensateur de couplage d'une tension dite d'autopolarisation qui accélère les électrons primaires du gaz. Ceux-ci vont entrer en collision avec les molécules du gaz introduit dans l'enceinte, et par le phénomène dit

¹⁸ L'appellation plasma est souvent un abus de langage et dépend fortement du degré d'ionisation du gaz. Un plasma ne doit en aucun cas comporter des atomes ou molécules électriquement neutres : c'est un mélange exclusif d'électrons et d'ions.

¹⁹ Il faut noter que cette luminescence est due à la relaxation des atomes en état électronique peu excité donc instable. Sa couleur (longueur d'onde émise) dépend de la nature du gaz que compose le plasma. Par exemple, un plasma d'argon, d'oxygène ou d'azote émet respectivement une lumière violette, blanc ou orange.

d'avalanche, arracher des électrons aux atomes du gaz, ce qui entretient et densifie le plasma. Les ions créés sont accélérés vers la cible (cathode) par la tension d'autopolarisation, et en arrachent des atomes neutres qui vont traverser le plasma, éventuellement réagir avec ces ions (cas d'un plasma réactif) puis se condenser sur le substrat et constituer la couche mince.

b. Collisions dans le plasma :

Les collisions entre un électron et un atome (molécule) peuvent engendrer la création de radicaux libres très réactifs car non saturés. A partir d'une molécule, les réactions peuvent être de dissociation (Figure 18). Une réaction de dissociation avec attachement (l'électron se fixe sur l'un des produits de la dissociation le transformant en anion) ou une réaction de dissociation-ionisation (un électron est arraché à l'un des produits) ou la création de cations par la réaction d'ionisation simple, $A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$ [7].

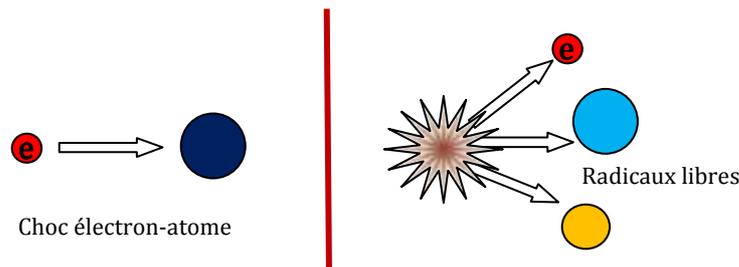


Figure 18 : Réaction de dissociation d'un atome dans un plasma après collision avec un électron.

c. Mécanisme de pulvérisation de la cible :

i. Interaction plasma – cible :

Les ions du plasma en interaction avec la cible (ou avec sa surface) peuvent soit lui arracher un atome, soit se loger dans le solide, soit rebondir ou entrer en réaction avec un atome à la surface selon le niveau énergétique des éléments incidents. En effet, les atomes de la cible doivent recevoir de ces particules incidentes une énergie suffisante pour pouvoir s'arracher de la cible. La Figure 19 donne un aperçu de l'interaction entre les ions du plasma et la cible.

Les ions incidents ayant une énergie peu élevée (< 50 eV) n'entrent en interaction qu'avec les atomes situés à la surface de la cible. De ce fait, l'extraction des atomes de cette dernière se fait par simples collisions.

Si maintenant l'énergie des ions est beaucoup plus élevée, la pulvérisation est en cascades linéaires, notamment dans le volume, jusqu'à éjection, perpendiculairement à la surface, d'un atome de la cible, quelle que soit la direction de l'ion incident. La théorie de ce type de pulvérisation a été établie par Thompson [40] et Sigmund [41]. Les collisions réalisées dans ce modèle sont de type binaire élastique (Type choc de boules de billard, l'énergie de l'ion incident est totalement transférée sous la surface aux atomes voisins). Ainsi par collision de proche en proche, la pulvérisation d'un atome à la surface est réalisée.

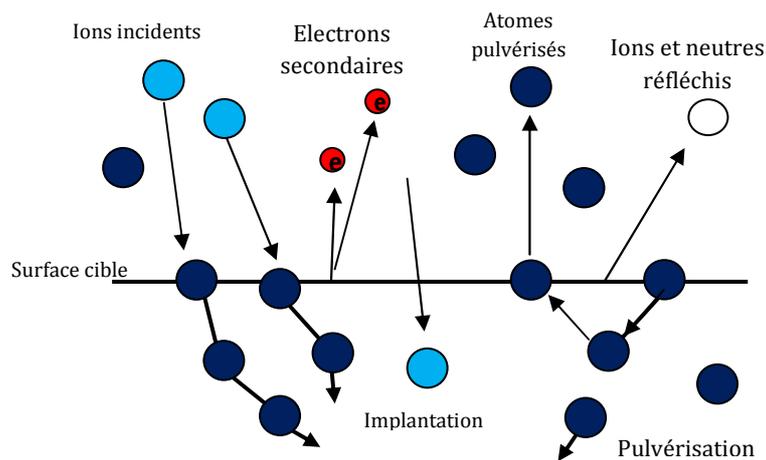


Figure 19 : Types d'interaction plasma – surface cible et processus de pulvérisation.

Des phénomènes de collisions réactives peuvent aussi se produire à la surface de la cible. C'est le cas, par exemple, des ions d'azote qui s'associent avec des atomes de carbone (formant des molécules saturées) et se désorbent de la cible. Ils participent à la croissance de la couche et ne doivent pas être négligés.

ii. Effet thermique sur la cible :

Dans le cas où les ions incidents possèdent une très grande énergie ($> 1 \text{ keV}$), ils pénètrent en volume. De ce fait, ils transmettent leur énergie sous forme de chaleur aux atomes du réseau cristallin, permettant ainsi aux atomes d'acquérir une énergie pour s'éjecter. L'ion incident reste implanté dans le réseau de la cible.

La pulvérisation de la cible entraîne une augmentation de la température de celle-ci pouvant monter jusqu'à des températures élevées en fonction de l'énergie de ions incidents. C'est pourquoi, dans les dispositifs de dépôts, il existe un circuit de refroidissement de la cible utilisé pendant la pulvérisation.

L'énergie et le rendement en atomes éjectés de la cible dépendent fortement de la nature des ions incidents et de leurs angles d'incidence. Les particules pulvérisées peuvent atteindre des énergies élevées. Elles sont donc capables de pulvériser le substrat ou la couche pendant le dépôt. Ce phénomène est appelé la repulvérisation, qui donne aux couches une très bonne adhérence et une dureté remarquable.

d. Excitation radiofréquence et effet magnétron

En régime continu ou de basse fréquence du générateur, le plasma a un potentiel légèrement positif dû à la diffusion ambipolaire²⁰. De ce fait, toute la chute de potentiel se fait au voisinage proche de la cathode permettant l'accélération des électrons secondaires (émis par la cathode) vers le volume du plasma. Un tel processus va entraîner un courant électronique à la surface de la cible. Il est donc nécessaire dans un tel cas que la cible soit conductrice.

Dans le cas où la cathode est isolante, l'émission d'électrons secondaires et l'impact des ions positifs sur la cible vont engendrer une accumulation de charges positives au niveau de la cible. Par conséquent, cette accumulation de charges va créer un potentiel positif qui a pour effet de ralentir, voire de repousser les ions positifs, entraînant ainsi l'arrêt du processus de pulvérisation.

²⁰ C'est la réponse plasma : en effet, le flux électronique supérieur à celui des ions va engendrer un défaut d'électroneutralité dans le volume du plasma donc la création de champ électrique d'espace, mais aussi un champ de rappel jusqu'à ce que les électrons et les ions diffusent à une vitesse commune.

Pour pallier à ce phénomène d'accumulation de charges positives, l'excitation alternative radiofréquence (13,56 MHz, fréquence standard) est une solution incontournable. Seuls les électrons oscillent à cette haute fréquence, les ions, trop lourds, n'étant pas affectés. Un tel signal est composé de deux alternances : une alternance négative et une positive [1, 7].

Pendant l'alternance négative, les ions positifs du plasma sont attirés sur la cible, la surface de celle-ci se charge donc positivement.

Pendant l'alternance positive, ce sont les électrons qui sont attirés sur la cible et qui vont neutraliser les charges positives accumulées. Or, la mobilité des électrons étant beaucoup plus grande que celle des ions, il y a excès de courant électronique. Comme la cible est isolante, l'excès de charges négatives reste sur la surface et crée un potentiel négatif. Ce potentiel négatif est appelé *tension d'autopolarisation*, et sa valeur²¹ est fonction de la puissance radioélectrique transférée au plasma, presque indépendamment de la pression résiduelle [7]. Ce potentiel a pour effet d'augmenter le courant ionique et de diminuer le courant électronique. Il évolue jusqu'à égalité des deux courants, le régime devenant alors stationnaire.

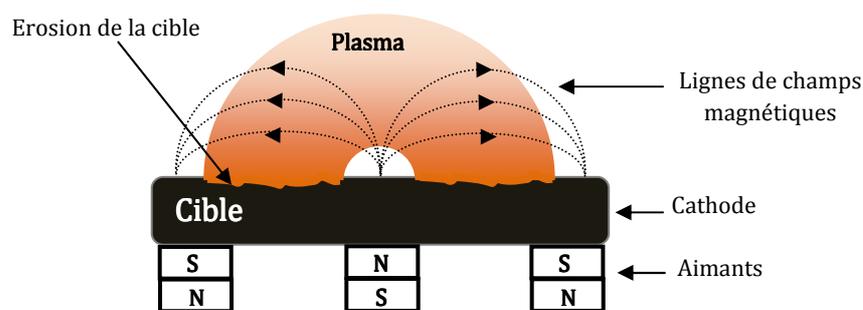


Figure 20 : Représentation schématique de l'effet magnétron.

En outre, l'utilisation d'une cathode magnétron mène à un confinement du plasma. En effet, les électrons sont maintenus au-dessus de la cible et s'enroulent autour des lignes de champs

²¹ Par exemple pour une puissance, appliquée à une cible de graphite, comprise entre 25 et 350 W, la tension d'autopolarisation est entre -100 et -800 V et quelque soit la pression entre 1 et 5 Pa.

magnétiques. Ce mouvement cycloïdal des électrons augmente ainsi leur libre parcours moyen, multiplie le nombre de chocs électron-atome et augmente son intensité au voisinage de la cible. Par conséquent, le plasma est beaucoup plus dense mais aussi le mécanisme de pulvérisation est très localisé sur la surface de la cible entraînant une érosion locale de celle-ci (Figure 20).

2. Conditions expérimentales :

a. Les substrats :

Nous avons utilisé quatre types de substrats selon la caractérisation envisagé. Les substrats de silicium intrinsèque (Si <100> monocristallin) servent pour les mesures d'absorption en spectroscopie infrarouge et les mesures d'épaisseurs afin de déterminer la microstructure des couches obtenues, d'établir la vitesse de dépôt et de corrélérer la microstructure aux propriétés électrochimiques. Des substrats conducteurs de silicium fortement dopés n⁺⁺⁺ (<100>, résistivité 3 mΩ.cm, épaisseur 450 μm, taille variable) et de titane (Ti, caractéristiques : pureté à 99,6⁺%, épaisseur 0,7 mm et diamètre 10 mm), nous permettent d'effectuer les différents tests électrochimiques de la couche mince a-CN_x. Les substrats métalliques sont polis pour de meilleures propriétés électrochimiques, nous détaillerons les résultats obtenus à cet effet dans la suite. Le polissage des substrats se fait sur différents papiers abrasifs à grade décroissant avec une finition à l'alumine pour une surface lisse et polie miroir. Nous avons, enfin, des substrats de verre pour les mesures de conductivité électrique.

b. La préparation des électrodes :

Par ailleurs, pour limiter les risques de contamination de nos couches, avant chaque dépôt, les substrats sont nettoyés dans trois bains ultrasoniques successifs d'acétone, de propanol et d'eau distillée. La durée de chacun de ces bains est de 4 minutes. Puis, pour finir, ils subissent un nettoyage *in situ* sous forme de décapage ionique ou « *etching* » dans lequel la puissance radiofréquence est envoyée sur le substrat. Il dure généralement 10 minutes et se fait avec un plasma d'argon pur à 1 Pa et une puissance radiofréquence de 250 W correspondant à une tension d'autopolarisation de -835 V dans la plupart des cas.

c. Les paramètres de dépôts :

Il est nécessaire d'avoir la plus basse pression possible dans l'enceinte avant chaque dépôt pour éviter les contaminations *in situ* qu'il pourrait y avoir. Dans notre cas la pression résiduelle de l'enceinte était de 10^{-6} Pa. En outre, compte tenu de l'expertise du LPMC en ce qui concerne les couches de carbone amorphe azotées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence, pour tous nos échantillons, nous avons maintenu la pression totale du mélange gazeux P(Ar + N₂) dans l'enceinte égale à 1 Pa. Seule la pression partielle d'azote est variée de 1 à 10% dans un premier temps. Par conséquent, celle d'argon est maintenue entre 99 et 90 %. La puissance radiofréquence a été variée de 200 à 350 W. Dans ces conditions nous avons une production de couches denses et non poreuses compatibles avec les applications électrochimiques. Les principales conditions de dépôt conduisant à des propriétés physico-électrochimiques optimales de la couche mince de carbone amorphe azotée pour des applications électroanalytiques sont :

- ✓ Substrat de titane poli « miroir » 10 mm de diamètre,
- ✓ P(N₂) dans le plasma de 3% N₂ soit 0,03 Pa,
- ✓ Une puissance radioélectrique de dépôt de 300 W pour une tension d'autopolarisation d'environ -390 V,
- ✓ Une durée de 15 minutes pour une épaisseur 175 nm ± 5 nm.

Pour simplifier le nom des échantillons dans la suite, nous n'indiquons que le pourcentage d'azote et la puissance utilisés pour le dépôt du film. La nature du substrat et les autres paramètres pourront éventuellement être spécifiés.

Afin d'étudier et de corréler les différents paramètres de synthèse (pression partielle d'azote, puissance radiofréquence, type de substrat) des couches minces de carbone amorphe azotées avec les propriétés physico-électrochimiques de nos différents échantillons, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation de microstructure (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), de surface (microscopie à force atomique et mesure d'angles de contact), de conductivité électrique (mesure dite I(V)), d'épaisseur de dépôt (profilométrie), de fenêtre de potentiel de travail et de réactivité (voltampérométrie cyclique). Enfin, la détection de métaux lourds a été testée par voltampérométrie différentielle.

III. Caractérisation des couches minces a-CNx

1. Caractérisation microstructurale par FTIR²²

La spectroscopie infrarouge renseigne sur la microstructure et sur les différents types de configuration des liaisons chimiques des couches minces. Nous allons dans un premier temps décrire le principe de fonctionnement de cette mesure et les méthodes d'exploitation des spectres par décomposition en différentes zones d'absorption caractéristiques des couches minces de carbone amorphe azotées obtenues.

a. Principe de la spectroscopie infrarouge :

D'un point de vue dynamique, les molécules peuvent être schématisées par des oscillateurs harmoniques. Dans ce type de système mécanique, de l'énergie peut être absorbée à des fréquences de résonance des modes propres dont la valeur dépend des masses atomiques et de la force de liaison des atomes. Par exemple, l'absorption du rayonnement infrarouge a lieu à des fréquences qui sont celles des oscillations propres du moment dipolaire. L'intensité absorbée est alors de la forme:

$$\int \alpha_{\nu} d\nu = \left(\frac{N\pi}{3c^2} \right) \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial Q} \right) \quad \text{Équation 12}$$

Où α_{ν} est le coefficient d'absorption à la fréquence ν , \bar{u} le moment dipolaire et Q la coordonnée normale.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier dont la source polychromatique envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge dont l'absorption par l'échantillon est mesurée avec un détecteur KBr, par l'intermédiaire d'un interféromètre de Michelson (*Figure 21*).

²² Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou Fourier Transform Infrared Spectroscopy en Anglais

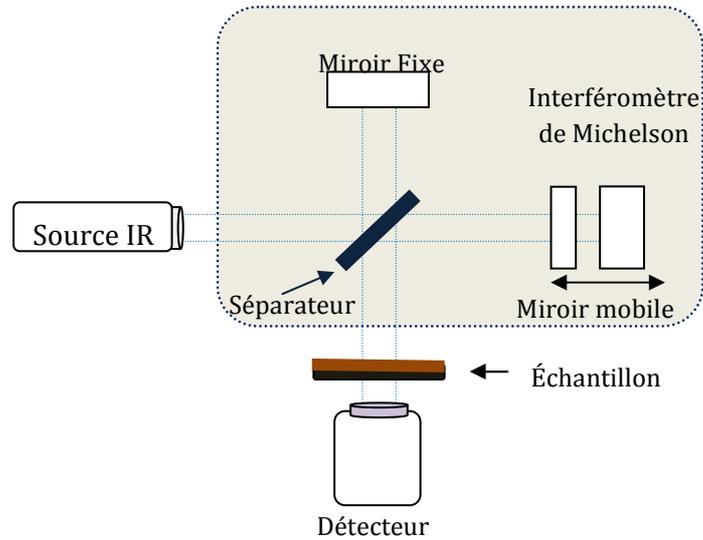


Figure 21 : Schéma de principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.

Les mesures expérimentales se font en deux étapes. La première consiste à réaliser la mesure sur le substrat de silicium intrinsèque nu, c'est-à-dire sans couche mince, sur toute la gamme de nombre d'onde (400 à 4000 cm^{-1}). Le spectre obtenu est alors pris comme référence, il tient notamment compte de l'atmosphère gazeuse de l'enceinte de mesure. La seconde est la mesure en présence du substrat avec la couche déposée. Elle se déroule dans les mêmes conditions atmosphériques. Le rapport pour chaque longueur d'onde, de l'intensité du spectre du système couche-substrat et de l'intensité du spectre de référence, donne le spectre correspondant à la transmittance T de la couche seule.

b. Ajustement mathématique des spectres infrarouge :

La loi de Beer-Lambert donne l'expression du coefficient d'absorption α , normalisée à l'épaisseur de la couche.

$$T = T_0 e^{-\alpha d} \Rightarrow \alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad \text{Équation 13}$$

Où T_0 est la fonction d'interférence lorsque le faisceau lumineux ne subit pas d'absorption mais uniquement des réflexions multiples dans la couche.

La loi de Beer-Lambert ne tenant pas compte des interférences dues aux réflexions multiples dans la couche, il est nécessaire de soustraire au signal cette contribution. Il est démontré qu'en faible absorption, la ligne de base T_0 est de la forme:

$$T_0 = \frac{1}{A + B \cdot \cos(Cw + D)} \quad (\text{Fonction d'Airy}) \quad \text{Équation 14}$$

C est le produit de l'indice n et de l'épaisseur d , D le déphasage, B l'amplitude et A la valeur moyenne des oscillations.

Dans la pratique, on repère sur le spectre une zone d'absorption, et on sélectionne autour de cette zone les parties du spectre, ne correspondant à aucune absorption. On ajuste le spectre à l'aide d'un logiciel pour simuler²³ les spectres sans absorption. Il soustrait du spectre une courbe polynomiale d'ordre trois (ligne de base) dont la forme (les coefficients) est conditionnée par les zones sans absorption sélectionnées (ligne bleue aux extrémités) dans le spectre brut (Figure 22).

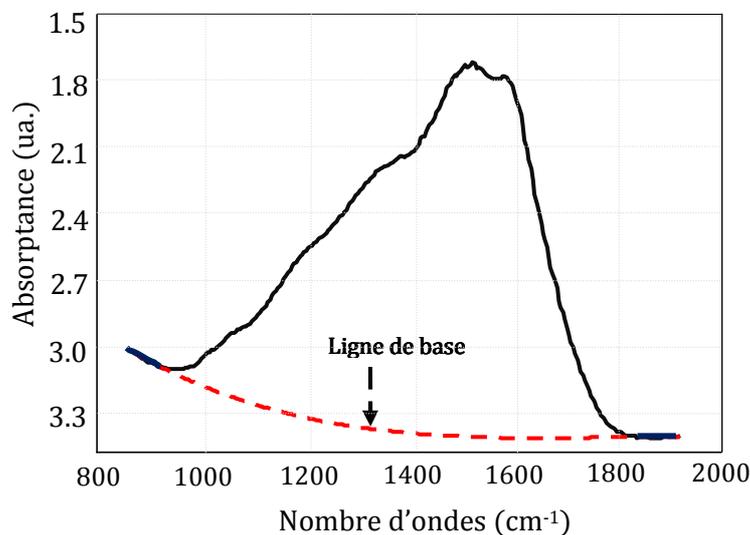


Figure 22 : Exemple d'une ligne de base de spectre infrarouge d'un film mince a-C:N_x dans la zone 800 – 1800 cm⁻¹.

²³ MicFit, logiciel développé sous SciLab par Dr Michaël Lejeune, LPMC Amiens.

Dans notre cas, nous avons utilisé l'absorbance comme caractéristique d'étude, qui est définie comme égale à $-\ln T$. Pour cela, le calcul pour chaque fréquence de la zone concernée α donne le coefficient d'absorption de la loi de Beer-Lambert dans cette zone.

Les mesures d'absorption infrarouge sont faites avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker Vector 33 sur une gamme de nombre d'onde entre 400 et 4000 cm^{-1} .

2. Détermination d'épaisseur par profilométrie:

La profilométrie repose sur l'interaction mécanique d'une pointe avec la surface de la couche par un balayage de celle-ci sur une distance suffisante pour que le stylet parcoure les deux zones (zones avec et sans dépôt). La *Figure 23* donne le principe de mesure avec la profilométrie. En fait, lors de la préparation de l'échantillon, un masque est réalisée afin d'avoir une zone laissée vierge à la surface du substrat. L'appareil utilisé est un DEKTAK-III ST accompagné d'un logiciel de traitement du signal.

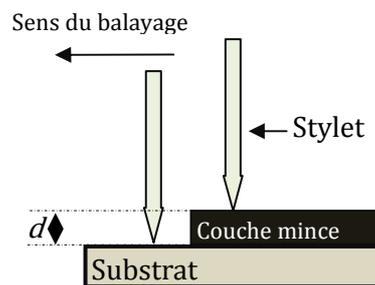


Figure 23: Principe de la mesure d'épaisseur par profilométrie DEKTAK-III.

L'épaisseur d , de la couche mince étudiée, sera donnée par la différence entre les niveaux 1 et 2 du signal transmis. Les couches minces de carbone amorphe azotées sur lesquelles nous avons travaillé ont une épaisseur de l'ordre de $175 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$.

3. Microscopie à force atomique : principe :

La cartographie locale de la topographie d'une surface par microscopie à force atomique (ou AFM en anglais) repose sur l'interaction électrostatique attractive ou répulsive entre une pointe d'un levier avec la surface de l'échantillon à étudier selon la distance pointe – surface

(voir *Figure 24*). En fait, la pointe d'une taille micrométrique du cantilever très flexible subit de la part de la surface une force de type $F = C \Delta z$ où C est la constante de raideur du levier et Δz la déviation [42]. Un dispositif piézoélectrique fixe et permet d'exciter le système cantilever (microlevier + pointe) à une certaine fréquence de vibration. Dans notre cas, pour les mesures topographiques en mode contact, les vibrations du microlevier sont effectuées à sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude.

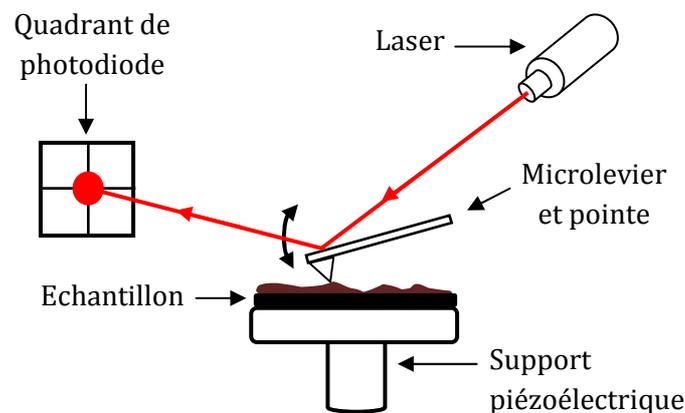


Figure 24 : Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique.

La microscopie par AFM est possible en trois modes de fonctionnement : le mode hors contact, contact et contact intermittent. Dans tous ces cas, la pointe oscille à la surface de l'échantillon. Lors de la cartographie, la déviation de la pointe en interaction avec la surface de l'échantillon est dans la plus part des cas mesurée par réflexion d'un laser à l'extrémité de la face arrière du cantilever. Le rayon laser réfléchi est collecté avec une photodiode. Cette déflexion est révélatrice de l'existence des forces électrostatiques (type Van Der Waals) et fournit la cartographie de la surface l'échantillon à mesurer.

4. Angles de contact : définition et principe de la mesure

Les propriétés de surface proviennent de la discontinuité énergétique entre le volume et la surface d'un matériau. En effet, les molécules à la surface du matériau subissent une attraction antisymétrique entre le volume et l'élément extérieur (milieu gazeux ou liquide), ce qui induit une tension superficielle qui cherche toujours à minimiser cette interaction. Les propriétés

surfiques d'un matériau peuvent être déterminées grâce à leur énergie de surface par la mesure d'angle de contact d'un liquide déposé à leur surface. Ce dernier renseigne sur l'énergie libre de la surface du solide et permet de discriminer la nature polaire et apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. L'énergie de surface γ_s d'un matériau est définie comme égale au travail nécessaire pour augmenter la surface d'une unité d'aire. L'énergie de surface γ_s peut être exprimée en N.m^{-1} ou en J.m^{-2} .

L'angle de contact θ d'une goutte déposée à la surface plane d'un solide est donné par la tangente au liquide au point de contact des trois phases (liquide – solide – vapeur) à la surface du solide (Figure 25).

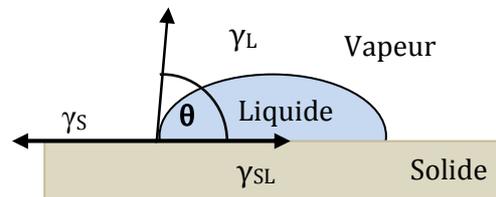


Figure 25 : Représentation de l'angle de contact θ et des différentes tensions interfaciales au point de contact tri-phasique d'une goutte à la surface d'un solide plan.

La théorie de l'angle de contact d'un liquide pur sur un solide a été développée par Young et est basée sur l'équation qui porte son nom [43]:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Équation 15}$$

Où θ est l'angle de contact, γ_L , γ_S et γ_{SL} représentent respectivement les tensions interfaciales liquide – vapeur, solide – vapeur et solide – liquide.

La mesure de cet angle de contact nous fournit trois types d'informations :

- ✓ Si le liquide utilisé est l'eau pure, nous pouvons déduire le caractère hydrophile (petit angle $\theta < 90^\circ$ mouillage partiel ou total, grande énergie de surface) ou hydrophobe (grand angle $\theta > 90^\circ$ non mouillage, faible énergie de surface) de la surface du matériau.

- ✓ Si plusieurs liquides de référence différents sont utilisés, nous pouvons accéder par une approche géométrique (par exemple : modèles de Good Van Oss et Owen Wendt) aux composantes polaires et apolaires des énergies libres de surface du solide. Les liquides les plus utilisés autres que l'eau pure sont généralement l'éthylène glycol, le glycérol, etc.
- ✓ Si nous mesurons l'hystérésis c'est-à-dire la différence entre l'angle d'accrochage (à l'avancée de la goutte) et de décrochage (au retrait de la goutte), nous pouvons évaluer la non-homogénéité physique (rugosité) ou l'hétérogénéité chimique [44-46] ainsi que les états énergétiques métastables de la surface [47].

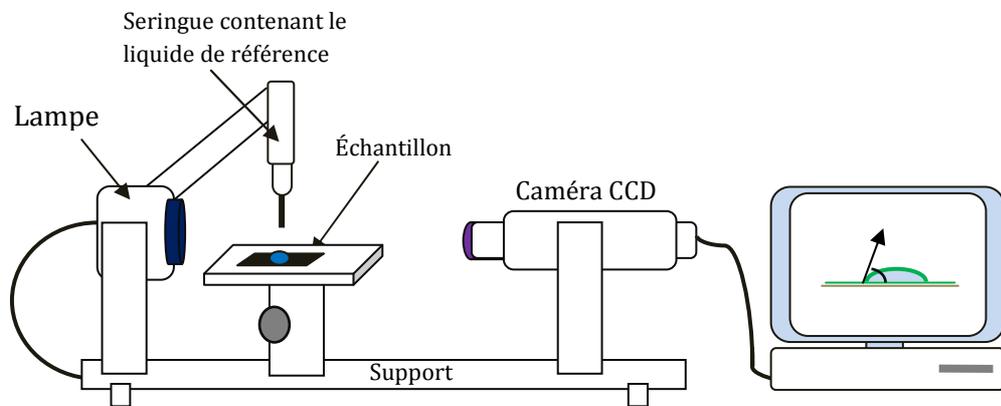


Figure 26 : Dispositif expérimental de mesure d'angle de contact.

Seuls θ et γ_L sont mesurables, la figure *Figure 26* montre le dispositif de mesure. Toutefois, il est nécessaire de compléter avec d'autres relations pour calculer l'énergie de surface γ_S du solide et estimer γ_{SL} . Pour cela, plusieurs approches théoriques ont été établies à partir de l'équation de Young [43] pour calculer l'énergie surfacique d'un solide avec un ou plusieurs types de liquide de référence. Ces différentes approches ont été traitées de manière détaillée par Sharma et al. [48] et par d'autres auteurs [49-52].

5. Mesure de conductivité

a. Principe de la mesure

La détermination de la conductivité électrique consiste à mesurer le nombre de porteurs de charges et leur vitesse dans le matériau soumis à un champ électrostatique. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V (ou potentiel) et un dispositif d'acquisition du courant I induit en fonction de la tension imposée. Un matériau soumis à une différence de potentiel ΔV répondra par un courant d'électron I vérifiant (dans la limite des faibles champs électriques): $\Delta V = RI$ (loi d'ohm). La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad \text{Équation 16}$$

Avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) la résistivité, σ la conductivité et L longueur (cm) du matériau de section S (cm^2)

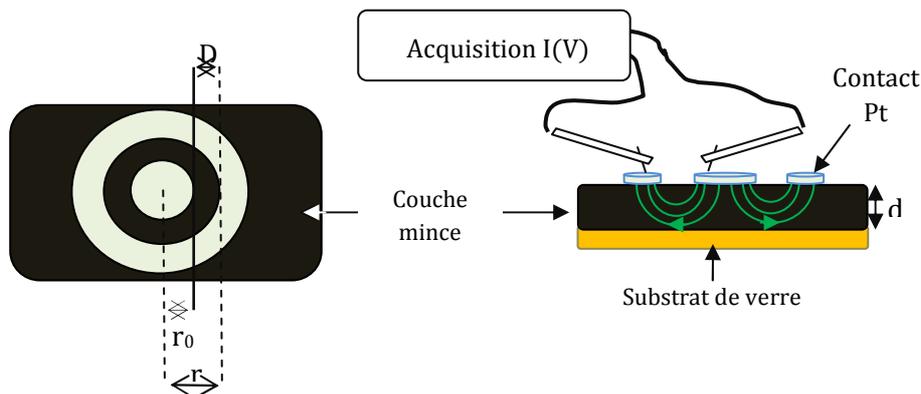


Figure 27 : Configuration des électrodes en platine (plan et transverse) [11]

Les contacts électriques ont été réalisés par pulvérisation d'une cible de platine à travers un masque mécanique en configuration circulaire (Figure 27) afin de limiter les courants de fuite

présents lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles [53]. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de nos matériaux.

b. Calcul de la résistivité : approche théorique [11]:

Une approximation dans le cas des matériaux en couches minces est de considérer la mesure en surface identique à la mesure en volume [11]. Comme représenté sur la *Figure 27* pour des films suffisamment minces, les lignes de champs du courant s'étendent dans le volume du matériau [9]. Dans notre cas, les épaisseurs n'excédant pas 250 nm, nous pouvons, dans la configuration présentée (*Figure 27*), définir la relation entre la résistance mesurée (R), la

constante $K = \frac{D}{2\pi r}$ (donnée dans [53]) et la résistivité volumique des couches comme :

$$\rho_v = \frac{d.R}{K} \text{ avec } K = \frac{D}{2\pi r} \quad \text{Équation 17}$$

Où d est l'épaisseur de la couche.

Dans la configuration circulaire des électrodes choisies, nous pouvons relier le courant total I mesuré entre les deux électrodes à la densité de courant j(r) par :

$$j(r) = \frac{I}{2\pi r d} \quad \text{Équation 18}$$

En utilisant la relation liant la densité de courant j et le champ électrique E à l'aide de la conductivité σ du matériau, nous pouvons lier le courant I mesuré à la tension appliquée entre les deux électrodes ΔV :

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad \text{Équation 19}$$

$$dV = \vec{E} \cdot d\vec{r} = \frac{1}{\sigma} \vec{j} \cdot d\vec{r} \quad \text{Équation 20}$$

$$\Delta V = \frac{1}{\sigma} \frac{I}{d} \int_{r_0}^{r_0+D} \frac{dr}{2\pi r} = \frac{1}{\sigma} \frac{1}{2\pi d} I \ln\left(\frac{r_0 + D}{r_0}\right) \quad \text{Équation 21}$$

En utilisant à présent la loi d'Ohm $\Delta V = RI$ où R est la résistance mesurée, et en se rappelant la relation entre la résistivité et la conductivité du matériau $\rho = 1/\sigma$:

$$\Delta V = \rho \frac{I}{2\pi d} \ln\left(1 + \frac{D}{r_0}\right) \Rightarrow R = \frac{\rho \ln\left(1 + \frac{D}{r_0}\right)}{2\pi d} \text{ et } \rho = \frac{2\pi d R}{\ln\left(1 + \frac{D}{r_0}\right)} \quad \text{Équation 22}$$

Nous pouvons approximer $\ln\left(1 + \frac{D}{r_0}\right) \approx \frac{D}{r_0}$ si $D \ll r_0$. Dans l'affirmative, il vient alors :

$$\rho_v = \frac{2\pi d r_0}{D} R \quad \text{Équation 23}$$

Nous avons dans notre cas fixé $D \sim 1$ mm et $r_0 \sim 1$ cm. L'approximation apparaît raisonnable. De plus, l'erreur quantitative est identique sur tous les échantillons et ne modifie pas le raisonnement qualitatif du point de vue des évolutions de la conductivité.

Les propriétés de conductivité électrique de nos couches minces aCNx seront développées en fonction des paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence, en début de troisième partie.

6. Mesures électrochimiques : la voltampérométrie :

Les principales techniques analytiques que nous utiliserons sont la voltampérométrie cyclique et la voltampérométrie par redissolution anodique inverse à impulsion différentielle pour étudier les différentes propriétés électrochimiques et tester nos électrodes pour le dosage de métaux lourds en solution aqueuse. Dans cette section, nous donnerons leurs principes, les méthodes de calculs des différents paramètres intervenant dans l'exploitation de nos résultats expérimentaux, les matériels ainsi que le dispositif expérimental.

a. Voltampérométrie cyclique :

i. Mise en œuvre théorique:

La voltampérométrie cyclique est basée sur le balayage aller-retour linéaire et complet d'un domaine de potentiel à une vitesse constante V_b entre deux limites de potentiels E_i et E_f respectivement potentiels initial et final (*Figure 28.A*). Le choix des potentiels limites se fait de manière à cerner le phénomène étudié.

Le potentiel imposé, variant linéairement avec le temps, induit un processus réactionnel à l'interface électrode – électrolyte. Un échange d'électrons s'établit alors entre l'électrode et les espèces électroactives d'où l'apparition d'un courant dans le circuit électrochimique. Ce courant est enregistré en fonction de la tension appliquée.

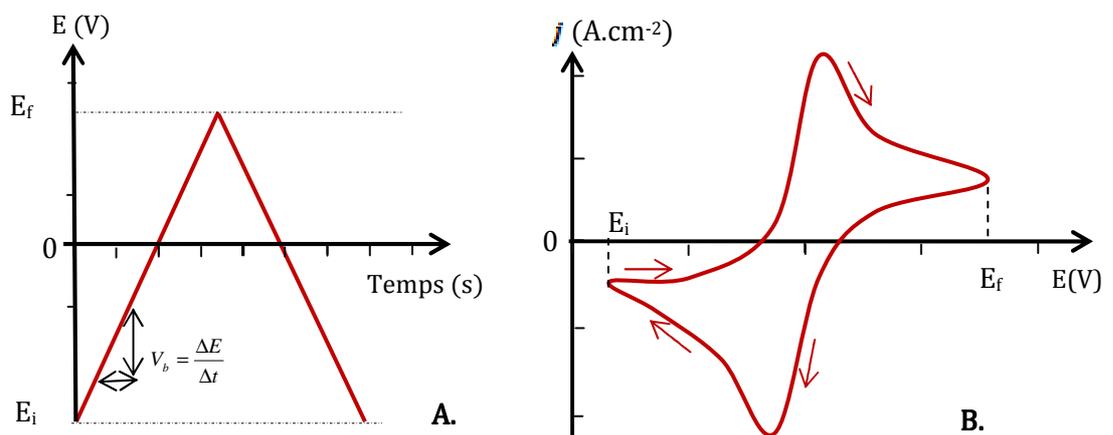


Figure 28 : Représentation du profil de potentiel et de la courbe courant-tension obtenue par voltampérométrie cyclique sur électrode solide inoxydable. **A** : variation du potentiel imposé en fonction du temps et **B** : allure du voltampérogramme cyclique (cas d'un système rapide).

La courbe courant – tension notée i - E (courbe représentant les densités de courant en fonction du potentiel imposé (c'est-à-dire $(j \text{ ou } i) = f(E)$) obtenue est appelée voltampérogramme cyclique (*Figure 28.B*). Le profil triangulaire du potentiel appliqué en fonction du temps pour un cycle de balayage et celui du voltampérogramme cyclique sont donnés à la *Figure 28*.

ii. Analyse d'un voltampérogramme cyclique sur électrode solide :

Lors du balayage aller du potentiel, par exemple dans le cas d'une oxydation (voir *Figure 29*), nous observons d'abord une augmentation du courant lorsque le processus réactionnel de l'espèce électroactive commence à se produire, ceci correspond à une accélération de la réaction électrochimique lorsque la surtension appliquée augmente. Puis un ralentissement se produit dans le cas où le régime de diffusion pure l'emporte. Entre ces deux phases, se trouve un maximum appelé densité de courant de pic anodique (j_{pa}). Un phénomène inverse correspondant à la réduction se produit lors du balayage retour et donne la densité de courant de pic cathodique (j_{pc}).

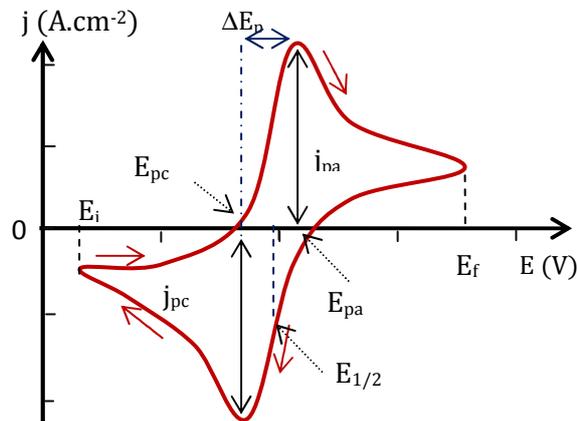


Figure 29 : Représentation des différentes caractéristiques de cinétique électrochimique d'une réaction rédox d'un système rapide à l'interface électrode – solution dans un voltampérogramme cyclique.

L'analyse d'un voltampérogramme cyclique nous apporte des informations quantitatives et qualitatives sur la réversibilité des réactions d'oxydoréduction et sur la rapidité des systèmes électrochimiques étudiés. Un système électrochimique rapide tel que le ferri-ferrocyanure de potassium est généralement utilisé pour caractériser la rapidité ou non des processus réactionnels à l'interface électrode – électrolyte. Il permet aussi de calculer les constantes de vitesse de réaction à l'interface électrode – électrolyte.

iii. Grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme cyclique :

Nous pouvons déterminer, à partir du voltampérogramme cyclique, certaines grandeurs caractéristiques telles que :

- ✓ Les densités de courant de pic du système rapide Réd/Ox qui sont proportionnelles à la concentration de l'espèce électroactive et aux racines carrées du coefficient de diffusion et de la vitesse de balayage. Elles sont obtenues par intégration de l'équation de la première loi de Fick²⁴ avec comme conditions limites la relation de Nernst simplifiée. Elles suivent la loi suivante :

$$j_p = 0,25nFc^{sol} \sqrt{\frac{\pi \cdot n \cdot D}{RT}} V_b \quad \text{Équation 24}$$

Où n est la quantité d'électrons échangée ; F est le nombre de Faraday (96500 C), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température en K ; c^{sol} et D respectivement la concentration molaire et le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive dans l'électrolyte.

Notons que par convention, le courant du pic anodique (I_{pa}) est positif (oxydation) et le courant du pic cathodique (I_{pc}) est négatif (réduction). Ils sont proportionnels respectivement à la quantité d'espèces oxydées ou réduites disparues par unité de temps.

- ✓ Le potentiel de demi-vague noté $E_{1/2}$ qui correspond à $j_p/2$ représente la projection de la densité de courant à mi-hauteur de pic et permet d'évaluer le potentiel de pic par :

$$E_p = E_{pa(c)} \pm \frac{28,5}{n} \text{ (mV)}. \text{ Si } E_{pa} = E_{pc} = E^\circ \text{ alors la réaction électrochimique est dite rapide.}$$

²⁴ Cette équation permet de relier la densité de courant échangée à l'interface électrolyte – électrode et le flux de matière. Un coefficient de proportionnalité D_i (coefficient de diffusion de l'espèce i en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) entre le flux $\phi_i(x)$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) de l'espèce électroactive i à la concentration $c_i(x)$ et le gradient de concentration $\frac{\partial c_i(x)}{\partial x}$

est établi par la relation : $\phi(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x}$.

- ✓ La différence de potentiels

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} \text{ à } 25^\circ \text{ C} \quad \text{Équation 25}$$

est indépendante de la vitesse de balayage pour des systèmes réversibles et rapides, c'est-à-dire pour lesquels le facteur limitant des processus électrochimiques est induit par la diffusion des espèces électroactives et non la réaction électrochimique pure sur l'électrode utilisée. Dans le cas où ΔE_p est légèrement supérieur à $\frac{59}{n}$, le système est dit quasiréversible par conséquent elle varie en fonction de V_b . Le système est dit lent et irréversible dans le cas où $\Delta E_p \gg \frac{59}{n}$.

- ✓ Le rapport $\left| \frac{j_{pa}}{j_{pc}} \right| = 1$ dans le cas d'un mélange équimolaire de Red/Ox atteste la rapidité du système. Il est dit lent dans le cas où ce rapport est différent de l'unité voire impossible à mesurer à cause de l'absence éventuelle du pic retour.
- ✓ Enfin, la constante de vitesse de transfert k_0 sera déterminée à partir de l'équation :

$$k_0 = \psi \sqrt{\frac{\pi \cdot n \cdot F D V_b}{RT}} \quad \text{Équation 26}$$

Où ψ est une fonction tabulée [54, 55] pour des valeurs du coefficient de transfert de charge α comprises entre 0,3 et 0,7.

k_0 est obtenue en fonction des résultats expérimentaux du système électrochimique offrant le produit $n\Delta E_p = n(E_{pa} - E_{pc})$. Alors à 25° C , $\alpha = 0,5$ et par conséquent pour un système quasi rapide ($\Delta E_p = 105 \text{ mV}$), $\psi = 0,5$.

L'utilisation de la voltampérométrie cyclique permet d'abord le prétraitement électrochimique en milieu acide (développé dans la troisième partie), la détermination de la fenêtre de potentiel de travail et de la réactivité électrochimique de nos électrodes à base de couche mince de carbone amorphe azotée. La fenêtre de potentiel de travail ou domaine de stabilité est obtenue par balayage du potentiel dans la solution électrolytique de travail (ne contenant pas le couple redox étudié, mais une certaine concentration de sel porteur, par exemple dans notre cas les sels KCl, LiClO₄ ou NaCH₃COO). Dans ce cas, les seules vagues de courant

observées sont dues en principe au système électrochimique de l'eau. La réactivité est testée pour étudier la rapidité des processus réactionnels à la surface de l'électrode. Un système électrochimique rapide contenant le ferri-ferrocyanure de potassium avec un sel porteur (KCl) est utilisé. Le voltampérogramme cyclique obtenu fournit une caractéristique appelée fenêtre de potentiel.

b. Voltampérométrie par redissolution

Plusieurs techniques électrochimiques ont été mises au point pour la détection de métaux lourds à l'état de traces en solution aqueuse. Elles sont généralement toutes basées sur la même procédure de redissolution anodique (ASV : *anodic stripping voltammetry*) après l'étape de préconcentration ou de dépôt. Elles se différencient par le type de signal appliqué lors de la redissolution inverse. Le balayage retour peut en effet être linéaire (*linear sweep*), à potentiels carrés (*square wave*), à impulsion différentielle (*differential pulse*) et sert de préfixe à leur nom. Ces techniques utilisent une électrode solide (en remplacement de la goutte pendante de mercure) dans le cadre d'une étude d'un système électrochimique contenant des ions métalliques lourds en solution aqueuse.

La technique de détection que nous utilisons pour la reconnaissance des cations métalliques lourds est la voltampérométrie par redissolution anodique à impulsion différentielle (notée DPASV²⁵ en anglais). Elle est à nos jours très utilisée. Généralement les techniques de préconcentration sont très sensibles et leurs mises en œuvre très simples et rapides.

i. Méthodologie :

La voltampérométrie par redissolution anodique inverse comporte 3 principales étapes :

- ✓ La première est l'étape de dépôt, d'accumulation de matière ou de préconcentration à la surface de l'électrode solide dans laquelle est effectuée une préélectrolyse à potentiel constant $E_{dép}$ fortement négatif. Ce potentiel est choisi en fonction des espèces électroactives mises en jeu ($E_{dép} < E^0$) et des propriétés de stabilité électrochimique de l'électrode indicatrice. Durant cette étape, le type de réaction électrochimique qui se produit à la surface de l'électrode est exclusivement la

²⁵ Lire Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. Dans la suite nous utilisons l'abréviation anglaise pour désigner la technique de détection par voltampérométrie inverse par redissolution à impulsion différentielle.

réduction de l'espèce électroactive (étape 1 *Figure 30*). Par exemple, pour un cation métallique M^{n+} nous avons la réaction suivante : $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ formant un dépôt de métal M à la surface de l'électrode. En outre, cette première étape est effectuée dans des conditions d'électrolyse bien définies (agitation, durée de dépôt, potentiel de dépôt, etc.). C'est par cette étape que cette méthode détient ses performances exceptionnelles de sensibilité électrochimique.

- ✓ La seconde étape est une étape intermédiaire dite de repos (temps d'équilibration) où le circuit reste ouvert. Elle est de quelques dizaines de secondes à quelques minutes. Elle est établie avant la redissolution anodique permettant d'arrêter tous les processus mécaniques tels que l'agitation magnétique et ionique de l'électrolyte et arrêt de la tension $E_{dép.}$. Toutefois, elle doit être relativement longue pour que le phénomène de convection – migration électrolytique créé par les conditions de la préélectrolyse soit très faible voire nul, de façon à ne pas perturber le transfert de matière électroactive de l'électrode vers l'électrolyte durant l'étape de redissolution inverse qui doit se dérouler en régime de diffusion naturelle pure.

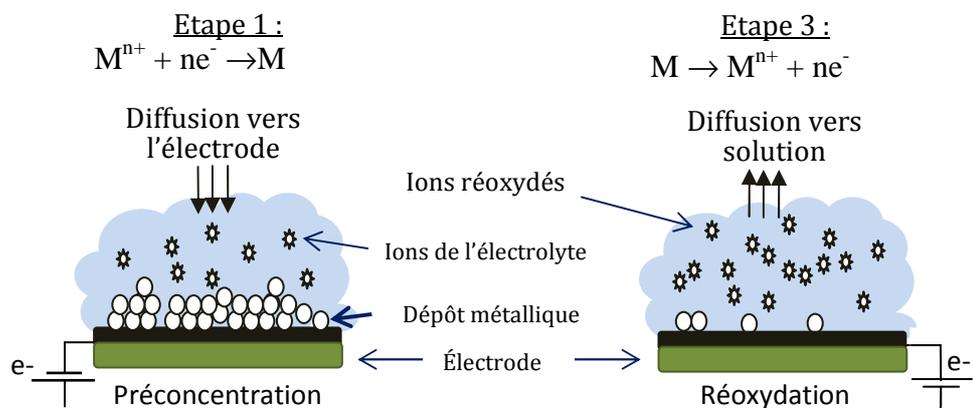


Figure 30 : Représentation schématique du principe de dépôt et de redissolution à la surface de l'électrode au cours des étapes de la méthode de « stripping » anodique.

- ✓ La troisième étape est celle de la redissolution anodique. Il s'agit d'effectuer un balayage vers les potentiels positifs, entre deux limites $E_i = E_{dép}$ et E_f ($E_i < E^0 < E_f$). E_i est choisi de telle sorte qu'il soit inférieur au potentiel standard de l'espèce électroactive considérée (E^0). Lorsque le potentiel appliqué par rapport à l'électrode de référence est proche à celui du potentiel standard de l'espèce électrodéposée, une vague de courant apparaît dans le circuit électrochimique correspondant à la

réoxydation électrochimique $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ et l'espèce électroactive est restituée instantanément en son état initial dans l'électrolyte (étape 3 *Figure 30*).

ii. Profil de potentiel et voltampérogramme inverse à impulsion différentielle :

Le potentiel de dépôt ($E_{\text{dép}}$) appliqué lors de l'étape d'accumulation est constant et fortement négatif. Il est établi pendant une durée ($T_{\text{dép}}$) nécessaire pour réduire la totalité des espèces électroactives de l'électrolyte (*Figure 31.A*). Un phénomène de convection – migration – diffusion s'enclenche alors avec l'application du potentiel $E_{\text{dép}}$ et l'homogénéisation de la solution est réalisée par agitation magnétique durant toute cette étape. Le transport des espèces jusqu'à la surface de l'électrode est ainsi assuré.

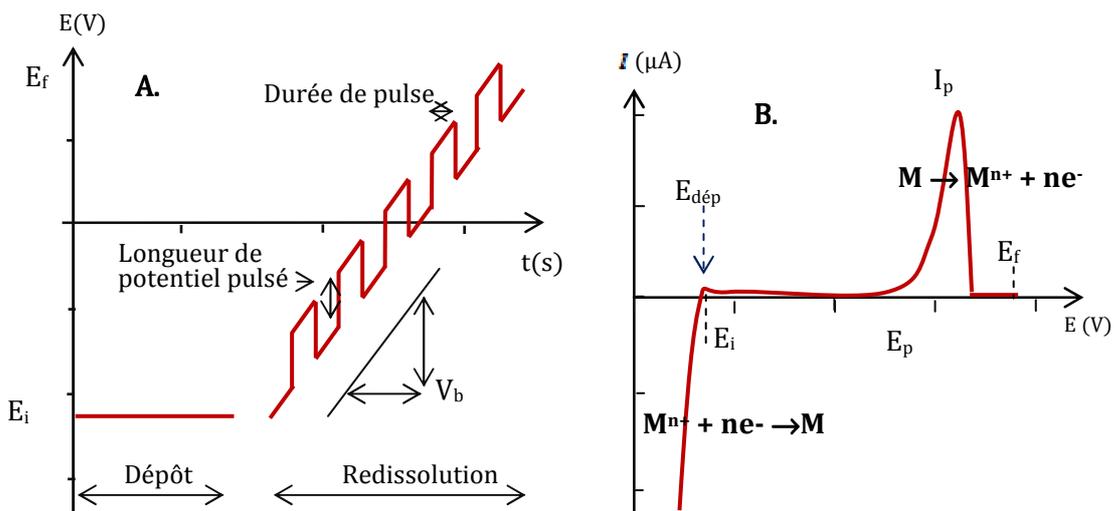


Figure 31 : Profil de potentiel appliqué et allure du voltampérogramme pendant et après l'étape de redissolution.

Après le temps d'équilibration ($T_{\text{éq}}$) un profil de balayage de potentiel est appliqué pour la réoxydation de la matière électrodéposée à la surface de l'électrode. Lors du balayage en potentiel, le profil de potentiel que nous avons utilisé pour nos tests de détection des métaux lourds en solutions aqueuses est à impulsion différentielle croissante surimposée (*Figure 31.A*).

Avec ce type de balayage à impulsion différentielle, le courant est mesuré au début et juste avant la fin de chaque impulsion. La différence de courant des deux demi – impulsions est enregistrée comme point du voltampérogramme inverse tracé. Une vague de courant croissante est observée lorsque le potentiel correspond à celui standard de l'élément dosé. Un pic de courant de diffusion est alors produit dont les coordonnées au sommet sont (E_p , I_p). La *Figure 31.B* montre l'allure du voltampérogramme inverse obtenu par redissolution d'un seul élément électroactif dans l'électrolyte. Le potentiel au sommet du pic E_p est spécifique à chaque élément détecté et l'intensité de courande pic (I_p) est proportionnelle à la concentration dosée.

Par ailleurs, le voltampérogramme inverse d'une détection simultanée de deux éléments non identiques (de nature et de potentiel redox standard différents) doit offrir dans un cadre idéal deux pics d'intensités à des potentiels bien distincts. Les techniques voltampérométriques par redissolution anodique à impulsion différentielle d'une manière générale permettent la discrimination des courants de charge de chaque élément électroactif réoxydé de la surface de l'électrode. Par conséquent, il y aura autant de pics que d'espèces électrodéposées. Toutefois, il peut exister des pics supplémentaires dus à la formation d'une solution solide ou d'un alliage (intermétallique par exemple) des éléments coélectrodéposés. Nous explorerons de manière plus détaillée le cas de la détection simultanée de métaux lourds en solution dans la troisième partie.

iii. Détermination des courants de pics de redissolution anodique.

Considérons la redissolution d'un dépôt métallique M à la surface d'une électrode solide inerte dans les conditions de mesure. Durant la voltampérométrie pulsée, lors de la redissolution anodique, le courant enregistré en fonction du potentiel provient de la réoxydation du dépôt de la matière électroactive à la surface de l'électrode. L'intensité du courant de pic est donnée par la résolution des équations donnant $I = f(E)$ tenant compte des réactions de transfert de charge à l'interface électrolyte – électrode, de la durée de préélectrolyse corrélée à l'épaisseur du dépôt. Dans le cas de l'analyse d'éléments à l'état de traces en solution et en utilisant une électrode suffisamment large de sorte que nous puissions considérer le dépôt métallique comme un film fin, l'expression du courant de pic est donnée par [56]:

$$I_p = 0,179 \frac{nF}{RT} V_b Q_0 \exp \left(\frac{1}{T_{dép}} \cdot \frac{\delta}{\sqrt{\frac{nF}{RT} D_{M^{n+}} V_b}} - 1 \right) \quad \text{Équation 27}$$

Avec V_b ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) la vitesse de balayage en potentiel,

Q_0 (C), charge électrique ou quantité d'électricité correspondant au dépôt de métal :

$$Q_0 = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D_{M^{n+}} \cdot c_{M^{n+}}^{sol} \cdot T_{dép}}{\delta} \quad \text{Équation 28}$$

$D_{M^{n+}}$ est le coefficient de diffusion du cation métallique M^{n+} dans l'électrolyte,

$c_{M^{n+}}^{sol}$ la concentration du cation métallique M^{n+} en solution,

$T_{dép}$ durée de préélectrolyse,

δ épaisseur de la couche de diffusion.

L'intensité de courant de pic est en effet proportionnelle à la quantité d'électricité correspondant au dépôt métallique durant la première étape dite de préconcentration. Cette dernière est à son tour directement proportionnelle à la concentration du cation métallique en solution.

c. Dispositif expérimental électrochimique :

Dans le cadre d'une mesure de voltampérométrie cyclique ou à impulsion différentielle surimposée, l'appareillage comprend généralement un montage à trois électrodes dans une cellule électrolytique dont le potentiel électrochimique est contrôlé par un potentiostat.

i. Montage électrochimique :

Le montage expérimental du dispositif électrochimique à trois électrodes avec son circuit équivalent est schématisé à la *Figure 32*. La cellule électrochimique dans laquelle est trempé le système à trois électrodes est le siège des réactions redox entre l'espèce électroactive sondée et la surface active de l'électrode de travail. Une électrode de référence est nécessaire

pour fixer un potentiel de référence dans l'électrolyte et une contre-électrode permet la collecte de l'ensemble des charges par le circuit extérieur afin de mesurer le courant.

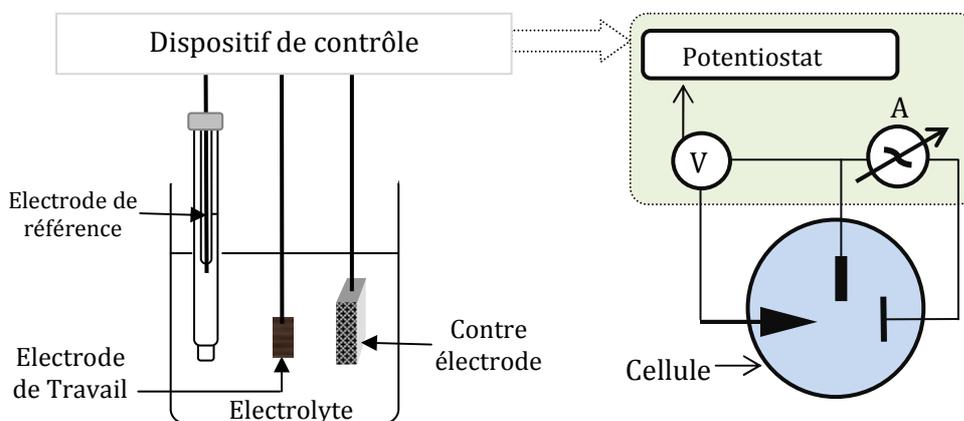


Figure 32: Cellule électrochimique : montage à trois électrodes.

Un tel dispositif électrochimique, dans son principe général de fonctionnement, permet d'adopter et d'appliquer les différentes techniques et méthodes de mesures voltampérométriques basées sur le contrôle du potentiel d'électrode indicatrice et la mesure du courant redox issu du processus réactionnel électrochimique des espèces électroactives à l'interface électrode – électrolyte.

Dans toutes nos mesures électrochimiques, nous utilisons une solution aqueuse d'eau distillée dans laquelle nous dissolvons les produits chimiques contenant le sel porteur et éventuellement l'espèce électroactive étudiée. La solution sera suffisamment conductrice avec une concentration de sel porteur dont la dissociation sera totale et donnera un anion identique à celui du sel métallique mesuré par exemple. Ceci nous permettra de ne mesurer que l'influence de l'espèce électroactive sur les processus électrochimiques, puisque le solvant commun est l'eau distillée ultra pure. Toutefois, la composition de nos solutions est spécifique pour chaque système électrochimique. De ce fait nous indiquerons nécessairement chaque fois les détails (nature, concentration des solutés, pH etc.) de la composition électrolytique pour l'analyse des résultats.

ii. Les électrodes :

Le dispositif expérimental que nous avons adopté pour tous nos travaux est constitué d'un système de trois électrodes :

- ✓ L'électrode de travail a pour base la couche mince de carbone amorphe à étudier déposée sur un substrat conducteur par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence. Une représentation schématique de l'électrode de travail est donnée à la *Figure 33*. Elle est constituée d'une lame de verre support sur lequel un ruban de cuivre est collé sur toute sa longueur. Sur l'une des extrémités du ruban de cuivre, l'échantillon (substrat + couche aCN_x déposée) est fixé à la laque d'argent. Tout autour de cet échantillon est appliquée une résine adhésive (Araldite 2011) ou de silicone (Bluestars), de telle sorte que l'électrolyte ne soit en contact qu'avec la surface de la couche a-CN_x et ceci pour éviter les réactions parasites éventuelles avec le collecteur de cuivre au cours des processus électrochimiques. L'autre extrémité du ruban de cuivre, laissé à nu, permet la liaison échantillon – potentiostat (chaîne électrochimique extérieure).

Par ailleurs, l'électrode de diamant dopé bore utilisée à titre comparatif est un échantillon commercial fourni par Adamant Technologies. C'est une couche de diamant dopé bore à 500 ppm de 0,1 Ω.cm de résistivité et d'épaisseur 3 μm déposée sur les deux bords d'un substrat (21x50 mm²) monocristallin de silicium dopé p.

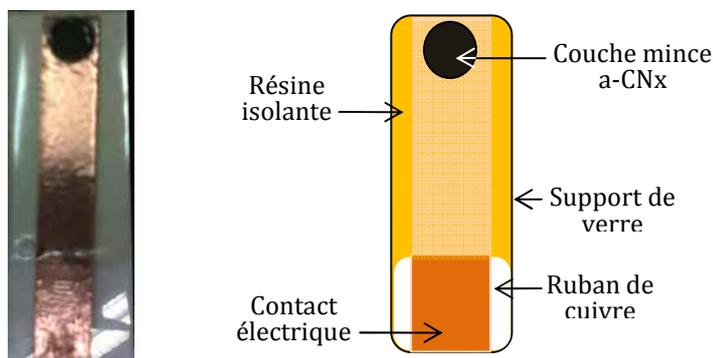


Figure 33 : Photographie et Représentation schématique de l'électrode de travail.

- ✓ L'électrode de référence choisie est celle au calomel saturé notée ECS. Elle est la demi-cellule de référence Hg/Hg₂Cl₂, saturé en KCl, dont le potentiel reste constant durant toute la mesure. Elle ne sera pas traversée par le courant dans le circuit électrochimique. Son potentiel standard à 25 °C est 0,244 V vs. ENH (électrode normale à hydrogène). Par conséquent nos potentiels d'excitation seront exprimés en V vs. ECS.
- ✓ Une grille de platine (25x25 mm²) est utilisée pour fermer le circuit et mesurer le courant dans l'électrolyte. Elle est inoxydable et irréductible dans les conditions d'étude expérimentale.

iii. Le Potentiostat :

L'interface électrochimique utilisée pour nos tests de détection par voltampérométrie est un appareil type PalmSens (voir *Figure 34*) accompagné d'un logiciel de pilotage PStrace permettant de régler les différents paramètres jusqu'à ± 2 V de potentiel d'excitation et d'acquérir des intensités de courant de ± 10 nA jusqu'à ± 10 mA.



Figure 34 : Potentiostat type palmsens.

Lors des mesures électrochimiques, il faudra établir la vitesse de balayage V_b , les potentiels de début E_i et de fin E_f du balayage linéaire ou pulsé. Dans le cadre de la voltampérométrie par redissolution à impulsion différentielle, il faut introduire en plus la longueur du potentiel d'impulsion E_{pulse} et sa durée T_{pulse} , le potentiel de préélectrolyse $E_{dép}$ et sa durée $T_{dép}$.

Éventuellement une tension et une durée de prétraitement ou de conditionnement électrochimique *in situ* pourront être appliquées.

d. Procédure électroanalytique :

Un montage électrochimique à trois électrodes plongées dans une cellule de 50 mL est utilisé comme système électroanalytique pour la détermination des propriétés électrochimiques des couches minces de carbone amorphe azotées et la détection des métaux lourds avec ce même matériau plongé en solution aqueuse. En effet, la voltampérométrie cyclique est utilisée pour la détermination de la fenêtre de potentiel de travail et de la réactivité de la couche mince a-CN_x utilisée comme électrode. Dans ce cas, la procédure électroanalytique est appliquée dans une solution désaérée par barbotage d'azote (une bulle par minute environ). Le balayage de potentiel est d'abord effectué vers les potentiels d'électrolyse réductive entre -2 V et + 2 V vs. ECS à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.

La *Figure 35* montre le profil de potentiel établi lors de la détermination de la fenêtre de potentiel de travail et de la réactivité. La fenêtre de potentiel est obtenue avec une solution de LiClO₄ 0,1 M ou de KCl 0,5 M. Pour la réactivité, nous utilisons le couple redox rapide de ferri-ferrocyanure de potassium 10⁻² ou 10⁻³ M + KCl 0,5 M.

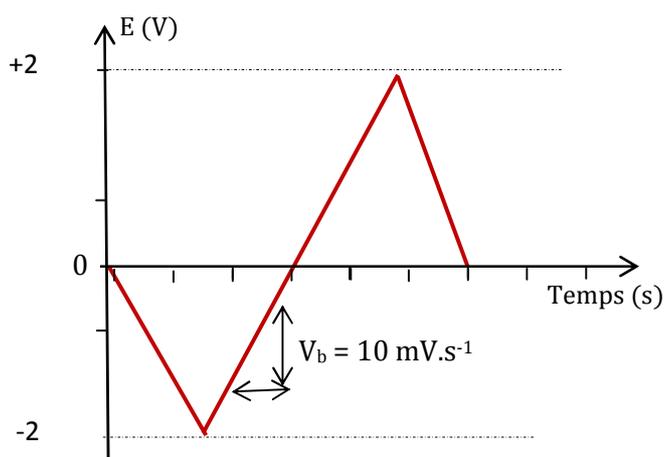


Figure 35 : Profil de potentiel appliqué pour la détermination des propriétés électrochimiques dans une cellule électrochimique de 50 mL à trois électrodes.

La voltampérométrie par redissolution anodique à impulsion différentielle (DPASV) est utilisée pour les tests de détection de métaux lourds à l'état de traces. Le profil de potentiel appliqué pour la détection de métaux lourds en solution aqueuse est donnée précédemment par la *Figure 31.A* (voir § *Profil de potentiel et voltampérogramme inverse à impulsion différentielle* : à la page 78) . Dans nos travaux, nous avons observé que la désaération de la solution n'avait pas d'effet sur le profil et la forme des voltampérogrammes. Un tampon acétate de 0,1 M (mélange équimolaire dans un solvant aqueux d'acétate de sodium 0,05 M et d'acide acétique 0,05 M), pH = 4,8 est utilisé comme électrolyte support pour y dissoudre les cations métalliques en poudre (nous utilisons des acétates métalliques pour garder les mêmes anions en solution). Le tampon acétate permet de garder le pH constant durant toutes les mesures électrochimiques.

Pour chaque test de détection, un traitement potentiostatique in situ de +0,5 V vs. ECS est d'abord appliqué pour enlever tous éléments adsorbés à la surface de l'électrode. Ce traitement in situ qui dure 60 secondes permet de régénérer la surface de l'électrode avant chaque test. Puis un potentiel de dépôt ou de préconcentration est fixé à -1,1 V vs. ECS (en l'absence du Zn²⁺) pendant 120 s sous agitation magnétique d'environ 400 tr.min⁻¹. Un temps de repos ou d'équilibration de 15 s est établi juste après le processus d'accumulation et l'agitation arrêtée. Enfin, un balayage anodique inverse à impulsion différentielle de -1,1 V vs. ECS à + 0,3 V vs. ECS à la vitesse de 50 mV.s⁻¹ pour la réoxydation de la matière électrodéposée à la surface de l'électrode est effectuée. La longueur de potentiel de pulse est de 30 mV, la durée de pulse de 50 ms et le pas de potentiel de 10 mV.

Bibliographie seconde partie :

- [1] A. Lagrini, «Elaboration et caractérisations physico-chimiques de couches minces de carbone azotées a-CN_x pour applications électrochimiques,» Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2005.
- [2] L. X. Liu and E. Liu, «Nitrogenated diamond-like carbon films for metal tracing,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 198, p. 189– 193, 2005.
- [3] O. Carton, «Conception et caractérisation thermomécanique de couches minces optiques. Applications à la commande chromatique de structures bistables,» Thèse de doctorat de l'Université de technologies de Compiègne, Compiègne, France, 2010.
- [4] V. Anita, T. Butuda, T. Maeda, K. Takizawa, N. Saito, O. Takai, «Effect of N doping on properties of diamond-like carbon thin films produced by RF capacitively coupled chemical vapor deposition from different precursors,» *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 1993-1996, 2004.
- [5] MD. Anisur Rahman, N. Soin, P. Maguire , R.A. D'Sa, S.S. Roy, C.M.O. Mahony, P. Lemoine, R. McCann, S.K. Mitra, J.A.D. McLaughlin, «Structural and surface energy analysis of nitrogenated ta-C films,» *Thin Solid Films* , vol. 520, p. 294–301, 2011.
- [6] T. Szörényi, E. Fogarassy, C. Fuchs, J. HommetetF. Le Normand, «Chemical analysis of a-CN_x thin films synthesized by nanosecond and femtosecond pulsed laser deposition,» *Appl. Phys. A: Materials Sciences and Processing*, vol. 69, pp. S941-S944, 1999.
- [7] O. Durand-Drouhin, «Etude microstructurale de couches minces de carbone amorphe azotées déposées par pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence et PECVD-ECR,» Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France, 2001.
- [8] M. Lejeune, «Etudes des corrélations entre la microstructure locale et les propriétés des couches minces de carbone amorphe hydrogéné et de carbone amorphe nitruré,» Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France, 2002.
- [9] B. Racine, «Contribution à l'étude des propriétés mécaniques et électriques du carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) en relation avec la microstructure,» Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France, 1999.
- [10] M. Lejeune, M. Benlahsen, P. Lemoine,, «Effect of air post contamination on mechanical properties of amorphous carbon nitride thin films,» *Solid State Com.*, vol. 135, pp. 434-439, 2005.
- [11] F. Alibart, «Propriétés électroniques des nanostructures de carbone azotées : application aux dispositifs électroniques,» Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France, 2008.
- [12] A. Lagrini, C. Delouis, H. Cachet, M. Benlahsen and S. Charvet, «Elaboration and electrochemical characterization of nitrogenated amorphous carbon films,» *Electrochemistry Communications*, vol. 6, pp. 245-248, 2004.
- [13] A. Y. Liu and M. L. Cohen, «Prediction of new low-compressibility materials,» *Sciences*, vol. 245, pp. 841-842, 1989.

- [14] A. Kraft, «Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material,» *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 2, pp. 355 - 385, 2007.
- [15] W. Haenni, P. Rychen, M. Fryda and C. Comninellis, «in: Ch.Nebel Semiconductors and Semimetals series,» *Thin-Film Diamond Part B: Academic Press, Elsevier*, p. 149, 2004.
- [16] G. M. Swain, «The Susceptibility to Surface Corrosion in Acidic Fluoride Media: A Comparison of Diamond, HOPG, and Glassy Carbon Electrodes,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 3382-3393, 1994.
- [17] T. Yano, E. Popa, D.A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima, «Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Acid Solution,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 1081-1087, 1999.
- [18] T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A.Fujishima, «Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 1870-1876, 1998.
- [19] I. Duo, A. Fujishima and Ch. Comninellis, «Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³)–graphite (sp²) electrodes,» *Electrochemistry Communications*, vol. 5, p. 695–700, 2003.
- [20] R. G. Compton, J. S. Foord and F. Marken, «Electroanalysis at Diamond-Like and Doped-Diamond Electrodes,» *Electroanalysis*, vol. 15, p. 1349–1363, 2003.
- [21] K. L. Soh, W. P. Kang, A. J. L. Davidson, Y.M. Wong, A. Wisitsora-at, G. Swain and D.E. Cliffel, «CVD diamond anisotropic film as electrode for electrochemical sensing,» *Sensors and Actuators B*, vol. 91, p. 39–45, 2003.
- [22] W. Haenni, H. Baumann, Ch. Comninellis, D. Gandini, P. Niedermann, A. Perret, N.Skinner, «Diamond-sensing microdevices for environmental control and analytical applications,» *Diamond and Relat. Mater.*, vol. 7, pp. 569-574, 1998.
- [23] I. Tröster, L. Schäfer, M. Fryda, «Recent developments in production and application of DiaChem-electrodes for wastewater treatment,» *New Diamond Front. Carbon Technol.*, vol. 12, p. 89, 2002.
- [24] M. Fryda, T. Mathee, S. Mulcahy, A. Hampel, L. Schäfer and I. Tröster, «Fabrication and application of Diachem® electrodes,» *Diamond Rel. Mater.*, vol. 12, pp. 1950-1956, 2003.
- [25] J.J. Mares, M. Nesladek, P. Hubik, D. Kindl and J. Kristofik, «Boron-doped diamond-Grained Mott's metal revealing superconductivity,» *Diamond Rel. Mater.*, vol. 16, pp. 921-925, 2007.
- [26] J. Robertson, «Gap states in diamond-like amorphous carbon,» *Philosophical Magazine B*, vol. 76, pp. 335-350, 1997.
- [27] A. C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, «Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides,» *J. Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 155306, 2003.
- [28] B. Bouchet-Fabre, C. Godet, M. Lacerda, S. Charvet, K. Zellama and D. Ballutaud , «Stoichiometry and infrared absorption of amorphous a-C1–xNx:H carbon nitride films,» *J. Appl. Phys.*, vol. 95, pp. 3427-3436, 2004.
- [29] N. C. Yee, Q. Shi, W. B. Cai, D. A. Scherson, and B. Miller, « Electrochemical characterization of nitrogen-incorporated tetrahedral carbon films grown by a filtered cathodic vacuum arc,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, n° 110, pp. E42-E44, 2001.
- [30] M. D. A. Rahman, N. Soin, P. Maguire, R.A. D'Sa, S.S. Roy, C.M.O. Mahony, P. Lemoine, R. McCann, S.K. Mitra, J.A.D. McLaughlin, «Structural and surface energy analysis of nitrogenated ta-C films,» *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 294–301, 2011.

- [31] P. Tamiasso-Martinhon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, «Thin films of amorphous nitrogenated carbon a-CN_x: Electron transfer and surface reactivity,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 5752–5759, 2008.
- [32] A. Benchikha, C. Debiemme-Chouvy, H. Cachet, A. Pailleret, B. Saidani, L. Beaunier, M.H. Berger, C. Deslouis, «Influence of electrochemical pre-treatment on highly reactive carbon nitride thin films deposited on stainless steel for electrochemical applications,» *Electrochimica Acta*, vol. 75, p. 131–138, 2012.
- [33] G. Lazar, M. Clin, S. Charvet, M. Therasse, C. Godet, K. Zellama, «Effect of the RF power and deposition temperature on the electrical and vibrational properties of carbon nitride films,» *Diamond and Related Materials*, vol. 12, pp. 201-207, 2003.
- [34] J. Robertson, C.A. Davis, «Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon,» *Diamond and Related Materials*, vol. 4, pp. 441-444, 1995.
- [35] A. Zeng, Marcela M.M. Bilek, David R. McKenzie and Peter A. Lay, «Correlation of film structure and molecular oxygen reduction at nitrogen doped amorphous carbon thin film electrochemical electrodes,» *Diamond & Related Materials*, vol. 18, p. 1102–1108, 2009.
- [36] N. W. Khun, E. Liu and H. W. Guo, «Cyclic Voltammetric Behavior of Nitrogen-Doped Tetrahedral Amorphous Carbon Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum Arc,» *Electroanalysis* 20, 2008, No. 17, , vol. 20, n° 117, p. 1851 – 1856, 2008.
- [37] K. Yoo, B. Miller, R. Kalish, X. Shi, «Electrodes of Nitrogen-Incorporated Tetrahedral Amorphous Carbon A Novel Thin-Film Electrocatalytic Material with Diamond-like Stability,» *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, pp. 233-35, 1999.
- [38] N.A. Sanchez, C. Ricon, G. Zambrano, H. Galindo, P. Prieto,, «Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r.f. magnetron sputtering,» *Thin Solid films*, vol. 373, pp. 247-250, 2000.
- [39] M. Mattesini, S. F. Matar,, «Density-functional theory investigation of hardness, stability, and electron-energy-loss spectra of carbon nitrides with C₁₁N₄ stoichiometry,» *Physical Review B*, vol. 65, pp. 075110-14p, 2002.
- [40] M.W Thompson, «Energy spectrum of ejected atoms during high energy sputtering of gold,» *Philos. Mag.*, vol. 18, p. 377–414, 1968.
- [41] P Sigmund, «Sputtering by ion bombardment: Theoretical concepts,» *in: R Behrisch (Ed.), Sputtering by Particle Bombardment I, Topics in Applied Physics*, vol. 47, p. 9–72, 1981.
- [42] C. Kittel, *Physique à l'état solide*, Paris: Sieme édition, Dunod, 2007.
- [43] Thomas Young, «An essay on the cohesion of fluids,» *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, pp. 65-87, 1805.
- [44] R. Shuttleworth, G.L.J. Bailey, «The spreading of a liquid over a rough solid,» *Discuss. Faraday Soc.* , vol. 3, p. 16–22, 1948.
- [45] R.D. Schulze, W. Possart, H. Kamusewitz, C. Bischof, «Youngs equilibrium contact-angle on rough solid-surfaces. 1. An empirical determination,» *J. Adhes Sci. Technol.*, vol. 3, p. 39–48, 1989.
- [46] M. A. Rodríguez-Valverde, Francisco J. Montes Ruiz-Cabello, Pedro M. Gea-Jódar, Helmut Kamusewitz, Miguel A. Cabrerizo-Vílchez, «A new model to estimate the Young contact angle from contact angle hysteresis measurements,» *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 365, p. 21–27, 2010.
- [47] A. Marmur, «Contact Angle Hysteresis on Heterogeneous Smooth Surfaces,» *J. Colloid Interface Sci.* , vol. 168, pp. 40-46, 1994.

- [48] P. K. Sharma and K. H. Rao, «Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 98, n° 13, pp. 341-463, 2002.
- [49] C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, *Modern Approaches to Wettability — Theory and Applications*, New York: Plenum Press, 1992.
- [50] F. M. Fowkes, «Determination of interfacial tensions, contact angles and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces,» *J. of Phys. Chem.*, vol. 66, p. 382, 1962.
- [51] C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, «Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles,» *Langmuir*, vol. 4, p. 884–891, 1988.
- [52] D. K. Owens, R. C. Wendt, «Estimation of the surface free energy of polymers,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, p. 1741–1747, 1969.
- [53] J.F. Keithley, «Low level measurements 5th edition,» Keithley edition, Les Ulis, France, 1998.
- [54] R. S. Nicholson and I. Shain, «Theory of Stationary Electrode Polarography:Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems,» *Analytical Chemistry*, vol. 36, n° 14, pp. 706-723, 1964.
- [55] F. Bedioui, «Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale,» *Techniques de l'ingénieur*, Vols. 1 sur 2P2-126, 1999.
- [56] F. Bedioui, «Voltampérométrie, perfectionnement des techniques,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. P2128, 1999.

TROISIEME PARTIE : DETECTION DE METAUX LOURDS PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ET EFFET DE LA FONCTIONNALISATION DE SURFACE.

Une étude approfondie de la détection de métaux lourds en utilisant les couches de carbone azoté préparées par pulvérisation cathodique (méthode décrite dans la précédente partie à la page : 54) est ici développée. Les résultats expérimentaux ont été obtenus en utilisant la technique de détection ionique par voltampérométrie par redissolution anodique inverse à impulsion différentielle (*DPASV*, voir Voltampérométrie par redissolution page 76) sur électrode a-CN_x et sont comparés à ceux sur électrode commerciale de diamant dopé au bore (DDB).

Dans un premier temps, nous présenterons les caractérisations microstructurales, électriques et électrochimiques des couches minces de carbone amorphe azotées. Sur cette base, les propriétés physiques et électrochimiques de l'électrode activée de a-CN_x ont été optimisées en modifiant les paramètres de dépôt. Ensuite, nous présenterons les effets d'un prétraitement électrochimique d'activation sur la réactivité, sur la fenêtre de potentiel électrochimique et sur la sensibilité électroanalytique de l'électrode a-CN_x.

Puis, nous développerons les différents procédés électrochimiques permettant de modifier la surface pour améliorer les performances électroanalytiques, notamment la sélectivité de l'électrode a-CN_x. Dans cet objectif, nous présenterons les modifications de surface effectuées d'abord par réduction de sels d'aryldiazonium en soulignant notamment leur effet sur la détection simultanée du Cu²⁺ et du Cd²⁺. Puis, par greffage covalent, une fonctionnalisation de la surface de l'électrode avec du cyclame a été réalisée. Nous avons utilisé à cet effet comme précurseur des fonctions aryles carboxyliques préalablement greffés par réduction du sel de diazonium. Enfin, nous exposerons au fur et à mesure, les différents résultats électroanalytiques obtenus après chaque étape de la modification de surface.

I. Corrélation des paramètres de synthèse avec les propriétés physiques/électrochimiques des a-C:Nx :

L'utilisation des couches minces de carbone amorphe azotées déposées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (13,56 MHz) comme électrode pour la détection de métaux lourds en solution aqueuse passe d'abord par une optimisation de ses propriétés électrochimiques. Celles-ci sont gouvernées par les conditions d'élaboration de la couche et par un pré-traitement électrochimique préalable.

Les paramètres de synthèse par procédé plasma tels que la pression partielle et totale du mélange gazeux du plasma (dans notre cas Ar et N₂), la puissance de travail, le temps de dépôt, etc. influent fortement sur les propriétés physiques des couches a-CNx (taux de dopage, microstructure, conductivité, etc.) et électrochimiques (fenêtre de potentiel de travail, réactivité, sensibilité électrochimique, etc.). Par conséquent, ils auront un effet non négligeable sur les performances à la détection de métaux lourds par l'électrode.

1. Conditions de dépôt et propriétés physiques :

a. Microstructure des couches minces a-CNx :

La microstructure des couches a-CNx est étudiée par spectroscopie IR. Elle permet d'établir les différentes hybridations entre les atomes (CC, CN) et d'analyser les effets de l'incorporation de l'azote sur la distribution spatiale des liaisons chimiques et des propriétés physiques et électrochimiques du film.

D'après la littérature, l'analyse des spectres d'absorption infrarouge des couches minces a-CNx fait apparaître 3 principales zones d'absorption : 800-1800 cm⁻¹, 2000-2200 cm⁻¹ et 2700-3500 cm⁻¹ :

- ✓ La zone d'absorption 800-1800 cm⁻¹

La *Figure 36* ci-dessous donne l'allure d'un spectre IR normalisé d'une couche mince a-CNx dans la zone 800–1800 cm⁻¹. Il est typique des spectres infrarouge de carbone amorphe azoté

déposé par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence dans cette zone [1-3]. Elle fait apparaître les vibrations d'élongation des liaisons CC et CN. Dans le modèle de décomposition en gaussiennes communément utilisé, une division en quatre contributions centrées aux fréquences 1070, 1220, 1413 et 1590 cm^{-1} de cette zone est effectuée (**Figure 36**). Elles sont respectivement attribuées aux liaisons C–N, aux pics D, G²⁶ et aux liaisons C=N. L'observation de liaisons symétriques de types C=C, normalement invisibles en FTIR car elles ne possèdent pas de moment dipolaire, est rendue possible par le désordre qui brise leur symétrie.

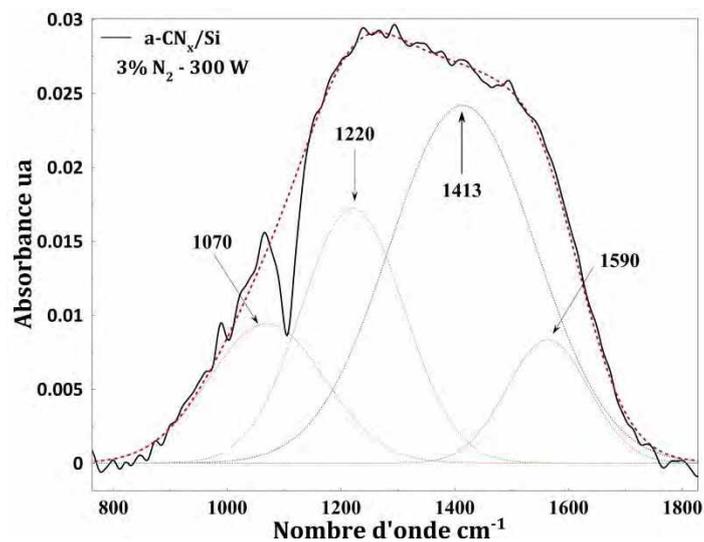


Figure 36 : Spectre infrarouge normalisé de couches minces a-CN_x dans la zone 800–1800 cm^{-1} .

Kaufman [4] considérait en 1989 que l'apparition des vibrations symétriques C=C et C–C dans les spectres infrarouges était induite par l'incorporation de l'azote dans les couches carbonées et affirmait à cette période, que la différence d'électronégativité des atomes de C et N (2,5 et 3 respectivement) aurait entraîné une délocalisation d'une partie des charges des liaisons C–C et C=C les rendant par conséquent antisymétriques et donc visibles en infrarouge. Cette conclusion reprise pendant plus d'une décennie a été plus tard remise en

26 Les pics Raman D et G sont associés respectivement au désordre graphitique dans les couches et aux vibrations graphitiques des liaisons C=C.

cause par les investigations microstructurales (en Raman et IR) d'abord de *Méndez* en 1999 [5] et de *Rodil* en 2002 [6].

En effet, l'évolution des pics D et G a un comportement opposé lorsqu'il s'agit de diffusion Raman ou d'absorption IR dans les études de *Méndez* [5]. *Rodil*, en utilisant deux différents types de carbone amorphe sans azote ta-C (20% sp²), a-C (50% sp²) et a-C (80% sp²) observe que les intensités des spectres IR dans la zone 800 – 1800 cm⁻¹ augmentent avec la teneur en hybridation sp² (par rapport aux liaisons sp³) [6] (à titre illustratif voir la *Figure 37* montrant trois spectres différents de carbone amorphe). La contribution du squelette carboné dans l'absorption IR n'est donc pas exclusivement due à l'incorporation d'azote, rendant actifs les pics D et G.

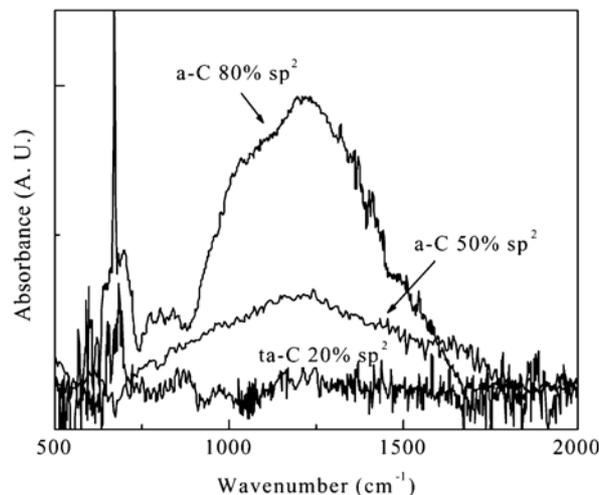


Figure 37 : Spectres d'absorption IR dans la zone 800-1800 cm⁻¹ de deux types de matériaux de carbone amorphe différents [6].

✓ La zone d'absorption entre 2000 – 2200 cm⁻¹

Selon la littérature, elle donne principalement la contribution des liaisons terminales $\text{—C}\equiv\text{N}$ (nitrile) qui vibrent autour de 2200 cm⁻¹, mais aussi la contribution des groupements conjugués —C=C=N— (2155 cm⁻¹) et celle des isonitriles $\text{—N}^+\equiv\text{C—}$ (entre 2120 et 2180 cm⁻¹). Notons que les matériaux dont le spectre infrarouge présente une contribution importante

—C≡N autour de 2200 cm^{-1} ont un caractère poreux [2, 3, 7]. Ce type de configuration favorise l'adsorption d'eau par les couches.

✓ La zone d'absorption entre $2700 - 3500\text{ cm}^{-1}$.

Cette zone est attribuée aux vibrations de liaisons terminales mettant en jeu un ou plusieurs atomes d'hydrogène : la zone $2799-3200\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations des liaisons terminales d'hydrogène CHx, (C-sp² et C-sp³), la zone $3100-3300\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux liaisons NH et enfin aux nombres d'onde 3100 et 3600 cm^{-1} se trouvent les vibrations des liaisons OH.

Toutefois, des études précédentes aux LPMC ont montré que dans le cas des matériaux non hydrogénés, la présence éventuelle de vibrations de liaison avec l'hydrogène est due à la contamination des couches par l'eau [2] et entraîne une faible conductivité due à la non connectivité des liaisons sp² [3]. Elle révèle aussi le caractère poreux des couches, indique une faible densité et une diminution des contraintes internes [8-11].

b. Influence du taux d'azote sur la microstructure:

La *Figure 38* donne l'évolution des spectres d'absorption infrarouge dans la principale zone $800-1800\text{ cm}^{-1}$ des couches minces de carbone amorphes azotées déposées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (puissance 300 W correspondant à une tension d'autopolarisation $V_p = -390\text{ V}$) à différentes pressions partielles d'azote $P(\text{N}_2)$ comprise entre 0 et $0,08\text{ Pa}$ (pour une pression totale Ar + N₂ de 1 Pa). Ceci correspond à un pourcentage d'azote variant de 0 à 8% . Le substrat était du silicium intrinsèque Si <100>.

L'évolution des spectres infrarouge montre une augmentation significative des intensités d'absorption en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma (*Figure 38*). Dans le modèle de décomposition révélé dans le précédent paragraphe, l'évolution de la microstructure en fonction du taux d'azote peut aussi être étudiée à travers le comportement des aires de gaussiennes de chaque bande d'absorption des spectres infrarouge (*Figure 39*). Par conséquent, nous pouvons affirmer que l'accroissement de la pression partielle d'azote induit simultanément une augmentation des liaisons CC et CN.

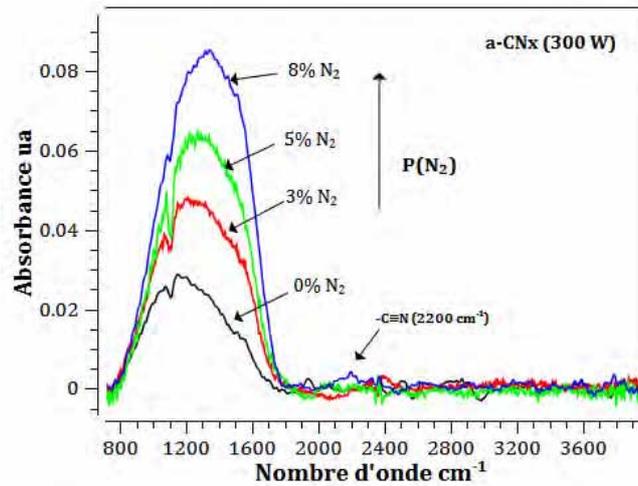


Figure 38 : Evolution des spectres infrarouges dans la zone 800-3800 cm^{-1} en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma de dépôt (Pression totale = $P(\text{N}_2) + P(\text{Ar}) = 1 \text{ Pa}$) à haute puissance 300 W.

En effet, au vu de la (Figure 39) nous pouvons dire que l'augmentation de l'azote dans le plasma induit une croissance plus rapide des liaisons NC-sp^3 (1093 cm^{-1}) et C-sp^2 (1403 cm^{-1}) avec une diminution (jusqu'à 3% N_2) des liaisons CC-sp^3 (1270 cm^{-1} , Figure 39). De plus, elle favorise la formation de couches minces de carbone amorphe fortement C-sp^2 . Ce qui est conforme avec les mesures IR et XPS effectués par *Lagrini* [1]. Cependant, contrairement aux conclusions de *Lagrini*, les liaisons C-C (1270 cm^{-1}) et graphitiques C=C (1403 cm^{-1}) augmentent dans notre cas avec l'augmentation de l'azote au delà de 3 % N_2 , ce qui est en accord avec les observations de *Kaufman* [4]. Toutefois, une faible contribution de $\text{-C}\equiv\text{N}$ (2200 cm^{-1}) est observée avec un taux d'azote égal à 8% (Figure 42). Habituellement, la couche a-CN_x devient poreuse avec une faible densité caractérisée par la formation de liaisons terminales $\text{-C}\equiv\text{N}$ [8, 9] au-delà d'un taux d'incorporation élevé (par exemple de 20 à 40 % N_2 dans le plasma selon *Ipaz et al.* [10]).

Ces résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge sont en conformité avec ceux déjà obtenus au LPMC [1-3] et présents dans la littérature [12]. En résumé, l'incorporation de l'azote dans la couche de carbone entraîne une diminution des hybridations CC-sp^3 au profit des liaisons NC-sp^3 et C-sp^2 [12]. De plus l'augmentation des intensités d'absorption infrarouge dans cette zone est induite par les hybridations graphitiques Csp^2 , selon *Rodil* [6].

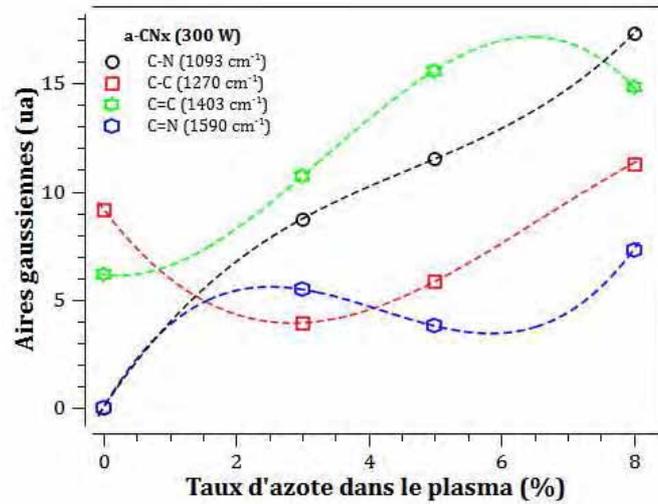


Figure 39 : Evolution des aires de gaussiennes des spectres infrarouges dans la zone $800\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma de dépôt (Pression totale = $P(\text{N}_2) + P(\text{Ar}) = 1 \text{ Pa}$).

c. Influence de la puissance de dépôt sur la microstructure :

La Figure 40 montre l'évolution des spectres IR, à différentes puissances de dépôt autour de 3 % N_2 dans le plasma. Notons que ce taux d'azote est choisi parce qu'il offre de meilleures propriétés électrochimiques (voir Conditions de dépôt et propriétés électrochimiques : page 100). Dans cette gamme de nombre d'onde, les intensités des spectres IR augmentent avec la puissance de dépôt jusqu'à une valeur de 300 W, puis diminuent à partir de 350 W.

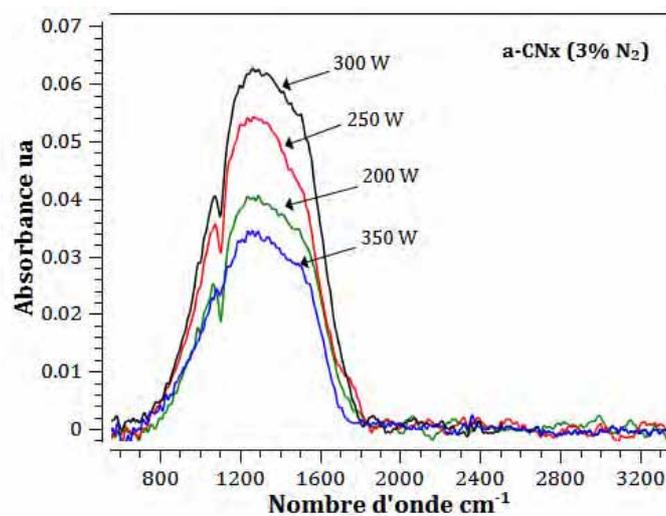


Figure 40 : Evolution des spectres infrarouges dans la zone $800\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la puissance de dépôt à 3% N_2 dans le plasma de dépôt.

L'évolution aires des gaussiennes de chaque contribution dans les spectres de vibration en fonction de la puissance de dépôt montre ainsi une légère variation des contributions des liaisons C-C (1215 cm^{-1}) et graphitiques NC- sp^3 (1070 cm^{-1}) avec une croissance plus rapide des liaisons C=C- sp^2 (1385 cm^{-1}) entre 250 et 300 W. Les contributions des liaisons C=N (1590 cm^{-1}) restent pratiquement constantes (*Figure 41*).

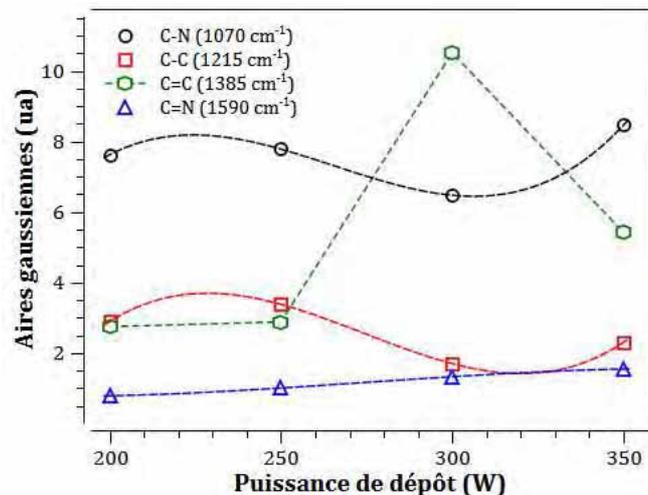


Figure 41 : Evolution des aires de gaussiennes des spectres infrarouges dans la zone $800\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la puissance de dépôt avec une pression partielle d'azote dans le plasma de dépôt 3 Pa. (Pression totale = $P(\text{N}_2) + P(\text{Ar}) = 1\text{ Pa}$).

En outre, à 300 W, la forte augmentation des aires de gaussiennes attribuées aux vibrations des liaisons C=C indique une formation favorable de couche a-CN_x fortement C- sp^2 traduisant selon *Alibert*. [3] une meilleure distribution des domaines d'agrégation sp^2 . Toutefois, une puissance trop élevée entraîne des phénomènes de repulvérisation de la couche et peut donc provoquer une dissociation des liaisons graphitiques C- sp^2 avec une réorganisation microstructurale de la couche. Ce phénomène est attesté par les faibles contributions des principales vibrations dans cette zone à 350 W (*Figure 41*).

d. Influence du taux d'azote sur la conductivité électrique :

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante sur des couches a-CN_x déposées avec différents taux d'azote dans le plasma (de 0 à 8 % N_2) avec une

puissance radiofréquence de 300 W sur substrat de verre (dans la configuration décrite et schématisée plus haut dans ce document voir *Figure 27* à la page 69). L'influence du taux d'azote dans le plasma (i.e de l'incorporation de l'azote dans les couches minces de carbone) sur la conductivité électrique des couches minces de carbone amorphe azotées a été par le passé largement étudiée au LPMC (notamment dans le travail de thèse de *F. Alibert* [3]). La *Figure 42* montre l'évolution de la conductivité en fonction de la pression partielle d'azote (0 à 8 % N₂) dans le plasma.

La conductivité des couches minces a-CNx reste élevée et stable ($\approx 130,5 \text{ mS.cm}^{-1}$) avec une certaine proportion d'azote dans le plasma ($P(\text{N}_2) < 4 \text{ \% N}_2$) puis diminue fortement pour les taux d'azote plus élevés (à partir de 5 % N₂). Cette évolution de la conductivité indique que l'introduction d'une petite quantité d'azote dans la couche, n'altère pas la conductivité électrique de couche mince de carbone amorphe. Elle peut être expliquée comme résultant de la formation d'agrégats graphitiques de meilleure conductivité [3].

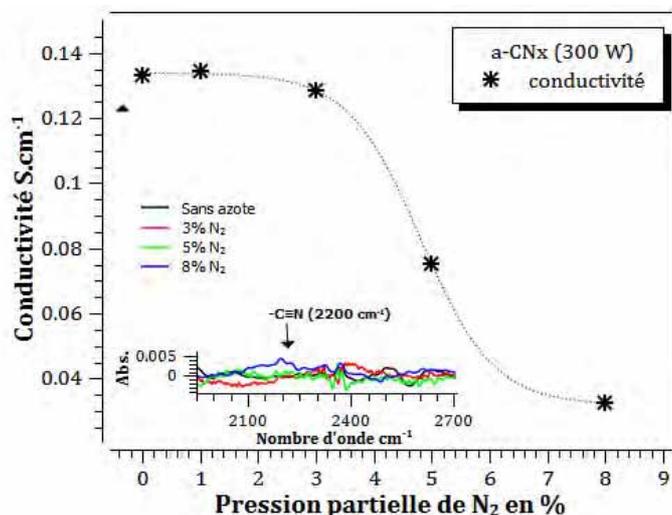


Figure 42 : Conductivité planaire en fonction du taux d'azote dans le plasma, pour une électrode a-CNx déposée à 300 W sur lame de verre. En insert, spectre d'absorption IR (2000-2700 cm⁻¹) d'électrode a-CNx déposée à 300 W en fonction du taux d'azote dans le plasma.

Par contre, en rapprochant l'étude de l'évolution de la conductivité avec la microstructure des couches a-CNx pour des taux élevés d'azote dans le plasma [8, 9], il apparaît clairement que

l'introduction d'une grande quantité d'azote favorise la production de liaisons terminales ($C\equiv N$, voir spectre IR en *insert Figure 42*), ce qui induit une diminution de la connectivité entre les couches graphitiques et donc conduit à une baisse de la conductivité électrique. Cette quantité limite est ici d'environ 5% d'azote gazeux.

Les conditions d'élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence, c'est-à-dire le taux d'azote dans le plasma et la puissance de dépôt, influent fortement sur les propriétés physiques (microstructure, conductivité électrique, etc.) des couches a-CN_x produites. Les effets du taux d'azote sur la couche de carbone amorphe formée résultent non seulement d'un effet dû à la quantité d'azote incorporé dans la couche, mais aussi de l'influence de l'énergie des ions incidents. Pour les plus faibles taux d'azote dans le plasma et à une puissance radiofréquence de 300W, les couches minces de carbone amorphe azotées possèdent une microstructure dominée par des atomes de carbone C-sp² partiellement substitués par de l'azote. Par conséquent, jusqu'à 4% d'incorporation d'azote dans le mélange gazeux formant plasma qui offre la couche mince a-CN_x pour une puissance radiofréquence appropriée 300 W, on obtient un matériau très dense à base de carbone amorphe avec une très forte conductivité électrique. Par contre, si la proportion d'azote est augmentée, nous notons l'apparition de liaisons terminales ($-C\equiv N$), diminuant ainsi la connectivité entre les couches graphitiques et par conséquent la conductivité électrique.

Dans la suite de cette section, nous tâcherons d'évaluer l'influence des conditions d'élaboration de nos couches a-CN_x sur les propriétés électrochimiques obtenues.

2. Conditions de dépôt et propriétés électrochimiques :

Les paramètres électrochimiques critiques à examiner pour l'application électroanalytique visée sont l'étendue de la fenêtre d'électroactivité des couches de a-CN_x en milieu aqueux ainsi que l'étude du transfert de charge. Ces caractéristiques seront par conséquent étudiées en fonction des paramètres de dépôt des couches (taux d'azote dans le plasma et puissance de dépôt). Ces couches minces ont été déposées soit sur substrat de silicium fortement dopé noté Si (n⁺⁺), soit sur disque de titane (Ti). La nature du substrat sera spécifiée chaque fois que nécessaire. Notons également que toutes les électrodes utilisées pour les caractérisations électrochimiques ont subi un même prétraitement électrochimique en milieu acide (les

procédés chimiques et techniques sont clairement détaillés dans la suite de ce document à la page 107).

a. Influence des paramètres de dépôt sur la fenêtre de potentiel :

La fenêtre de potentiel est l'intervalle de potentiel qui sépare les deux phénomènes électrochimiques correspondant à la décomposition du solvant, c'est-à-dire ici l'électrolyse de l'eau en oxydation et en réduction. Elle a été déterminée par voltampérométrie cyclique entre -2V et +2V vs. ECS avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} dans une solution, préalablement désaérée²⁷, comportant uniquement un sel support qui n'est pas actif dans le domaine étudié (LiClO_4 0,1M). La Figure 43 montre les voltampérogrammes obtenus pour des électrodes a-CNx déposées sous différentes pressions partielles de diazote sur substrat de silicium fortement dopé n.

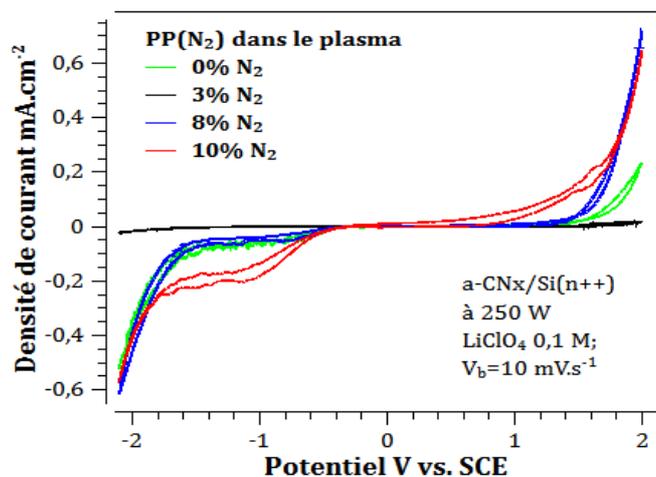


Figure 43 : Fenêtres de potentiel d'électrodes a-CNx/Si(n++) déposées sous différents taux d'azote dans le plasma à une puissance de 250 W. Solution de LiClO₄ 0,1 M désaérée par barbotage d'azote (1 bulle par seconde).

Les électrodes déposées sur silicium fortement dopé n (a-CNx/Si(n++)) avec 0 %, 8 % et 10 % N₂ dans le plasma présentent respectivement des fenêtres de potentiel de 2,0, 1,7 et 0,9

²⁷ Le dégazage a été réalisé en faisant barboter du diazote pendant un quart d'heure à 20 minutes avant les tests. Elle permet d'éliminer l'oxygène dissous qui engendrerait un signal électrochimique parasite lors du balayage en potentiel.

V. L'électrode déposée à 3% N₂ présente quant à elle une fenêtre de potentiel d'environ 2,8 V. Elle possède donc un plus grand domaine électrochimique utilisable qui s'avère intéressante pour l'étude de diverses espèces potentiellement présentes dans une eau à analyser.

Le comportement des électrodes sur substrat de titane poli est différent. En effet, la largeur de la fenêtre de potentiel reste pratiquement identique quel que soit le taux d'azote utilisé lors du dépôt. Elle est comprise entre 2,5 et 2,7 V pour des valeurs de taux d'azote dans le plasma comprises entre 3 % et 7 % N₂. Le taux d'azote n'a donc qu'une faible influence sur la largeur du domaine de potentiel électrochimique de travail des électrodes a-CN_x/Ti à 300 W (Figure 44). Nous pouvons noter également un courant résiduel plus faible dans le domaine cathodique en comparaison avec les résultats présentés ci-dessus pour des substrats de silicium (Figure 43).

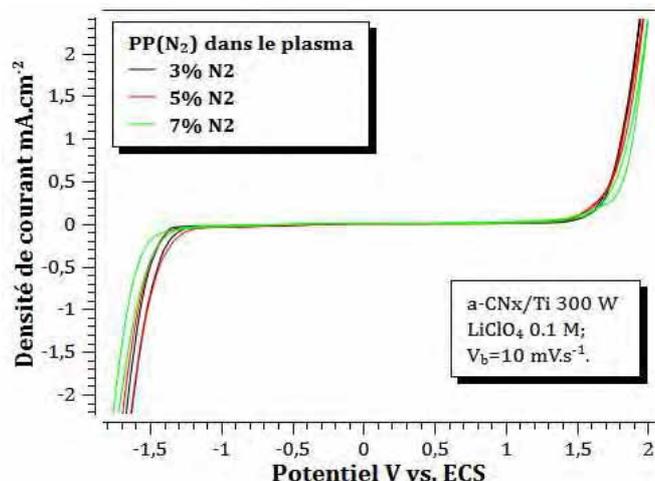


Figure 44 : Fenêtres de potentiel d'électrodes a-CN_x/Ti déposées à différents taux d'azote dans le plasma à 300 W. Solution de LiClO₄ 0,1 M désaérée par barbotage d'azote (1 bulle par seconde).

Signalons par ailleurs que ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Lagrini pour des taux d'azotes compris entre 3 et 15 % dans le plasma [1] avec une électrode a-CN_x à 250 W dans une solution de LiClO₄ 0,5 M. En outre, le taux d'azote de 3% dans le plasma confère à la couche mince a-CN_x produite une large fenêtre de potentiel (autour de 3 V) comparable

aux matériaux de diamant dopé au bore [13, 14] ou de carbone tétraédrique ta-CN fortement C-sp³ [15-17]. Ceci, quel que soit le support fortement conducteur sur lequel il a été déposé.

b. Influence des paramètres de dépôt sur la réactivité électrochimique :

Nous avons dans le cadre de cette étude, utilisé le couple redox rapide de ferri/ferrocyanure ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) 10^{-2} M avec du chlorure de potassium (KCl) 0,5 M comme système électrolytique support pour la caractérisation de la réactivité électrochimique des couches minces de carbone amorphe azoté. Cette réactivité est une grandeur électrochimique qui fournit des indications liées à la cinétique des réactions et à leur réversibilité à l'interface avec l'électrolyte. Aussi, la sensibilité de l'électrode pourra y être évaluée par rapport au couple redox utilisé.

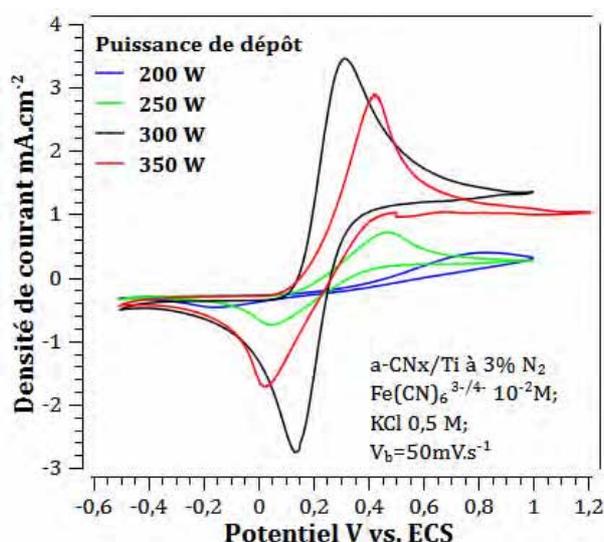


Figure 45 : Détermination par voltampérométrie cyclique de la réactivité des électrodes a-CN_x/Ti avec 3% N₂ à différentes puissances de dépôt $V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Nous avons évalué pour cela les ΔE_p (différence entre les potentiels des pics faradiques en oxydation et en réduction) qui indique un ralentissement des processus réactionnels lorsque sa valeur augmente. Les différentes valeurs de ΔE_p et de sensibilité électrochimique par rapport au couple redox équimolaire de ferri-ferrocyanure de la Figure 45 sont reportées dans le

Tableau 3. Une analyse de ces différents résultats, montre que l'électrode a-CN_x/Ti déposée avec 3 % N₂ dans le plasma à 300 W de puissance radiofréquence possède une plus forte réactivité électrochimique (plus faible différence entre les deux pics, ΔE_p = 110 mV) et une meilleure sensibilité, c'est-à-dire la densité de courant de pic la plus élevée par mole d'espèces électroactives ($j_{pa} = 1,06 \text{ mA.cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$) et par rapport aux électrodes déposées à 200, 250 et 350 W (Tableau 3).

Tableau 3 : ΔE_p et sensibilité des électrodes a-CN_x/Ti à 3 % N₂ dans Fe(CN)₆^{3-/4-} 0,01 M et KCl 0,5 M ; V_b = 50 mV.s⁻¹.

Puissance de dépôt (W)	ΔE _p (mV)	Sensibilité j_{pa} (mA.cm ⁻² .mol ⁻¹)	I _{pa} /I _{pc}
200	975	0,2	0,82
250	400	0,4	0,95
300	110	1,06	1,24
350	394	1	1,69

La meilleure réactivité de l'électrode a-CN_x/Ti avec 3 % N₂ à 300 W peut être expliquée par une microstructure favorable, c'est-à-dire présentant un fort taux de carbone C_{sp}² et une bonne connectivité entre les domaines résultants (voir § : Influence du taux d'azote sur la conductivité électrique : page 98). De plus, elles possèdent une plus haute conductivité par rapport aux dépôts obtenus à des puissances radiofréquences différentes. Le transfert de charge à l'interface est ainsi plus facile, ce qui induit en même temps une plus forte réactivité et la meilleure sensibilité par rapport au système redox rapide. Cette analyse basée sur la composition microstructurale est en conformité avec l'étude de I. Duo et al. [18] montrant une évolution croissante nette de la réactivité de l'électrode de DDB en fonction de l'augmentation du taux de graphite (C-sp²) à sa surface. Dans ces conditions optimales, la constante de vitesse de transfert des réactions (calculée à partir de l'équation 26 à la page 75) est de $k_0 = 3,2.10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. Elle est donc relativement élevée.

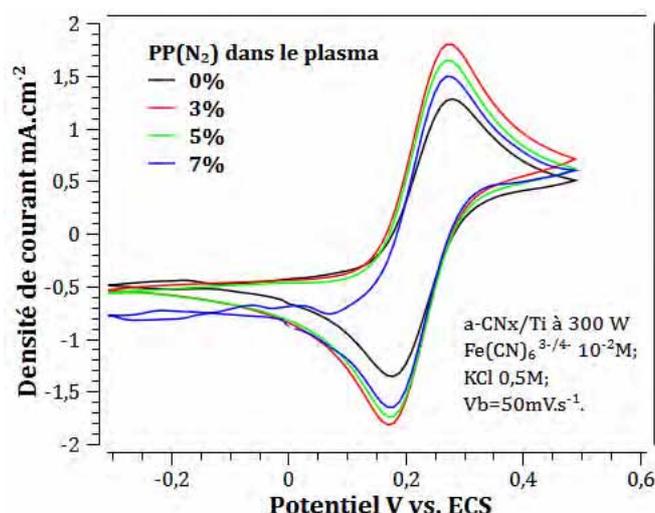


Figure 46 : Détermination par voltampérométrie cyclique de la réactivité des électrodes a-CN_x/Ti à une puissance de 300 W et à différents taux de N₂ dans le plasma. V_b = 50 mV.s⁻¹.

Néanmoins, à une puissance de 300 W, le pourcentage d'azote dans le plasma (de 0 à 7 %) n'a quasiment aucune influence sur la réactivité et la réversibilité du système électrochimique (ΔE_p identique pour tous les échantillons, rapport $|I_{pa}/I_{pc}|$ pratiquement constant ; voir *Figure 46*). Cependant, la sensibilité électrochimique de l'électrode a-CN_x diminue pour les taux d'azote supérieur à 5% N₂ ce qui correspond au taux d'azote à partir duquel de la conductivité électrode chute significativement (voir *Figure 42* page 99). Toutefois, la conductivité de la couche n'est pas le seul paramètre clé de la sensibilité électrochimique au vu de la faible sensibilité à 0% N₂. L'état de surface est tout aussi important (*Tableau 4*).

Tableau 4 : Variation de la réactivité en fonction de l'état de surface du substrat et du taux d'azote dans le plasma à 300 W de puissance de dépôt.

Pression partielle N ₂ (%)	Etat de surface du substrat	ΔE_p (mV)
3	Poli	100
	Non poli	120
5	Poli	100
	Non poli	110
7	Poli	100
	Non poli	150

Il est important de noter que l'état de surface (poli ou rugueux) du substrat de titane utilisé pour le dépôt des couches minces a-CN_x est aussi un facteur important. Dans le *Tableau 4*, nous pouvons remarquer que les réactivités des électrodes sur titane poli sont plus élevées que sur titane non poli et ceci quel que soit le taux d'azote dans le plasma. Ces différences de réactivité électrochimique pour un même type de substrat peuvent être directement liées à une meilleure jonction couche mince-substrat de titane poli qui permet mieux le transfert de charges. Le polissage du substrat offre un contact direct entre la couche mince et le substrat contrairement à celle d'une surface non polie légèrement oxydée avant le dépôt.

Enfin, nous pouvons dire que la pression partielle d'azote dans le plasma et la puissance radioélectrique de dépôt par pulvérisation cathodique gouvernent non seulement les propriétés physiques (microstructure, conductivité électrique) des couches minces de carbone amorphe azotées mais aussi leurs performances électrochimiques (fenêtre de potentiel et réactivité). Toutefois, nous avons montré que la nature du substrat et celle de sa surface agissent sur les propriétés électrochimiques et ne doivent pas être négligées. Les électrodes a-CN_x sur substrat de titane poli sont plus réactives, donnent un plus grand domaine de stabilité et ont une meilleure sensibilité par rapport au silicium fortement dopé. Ces résultats vont dans le même sens que les conclusions de *Zeng et al.* [19] selon lesquelles le titane posséderait un comportement ohmique à travers ses contacts directs avec des films a-CN_x. En outre, ils confirment que le silicium hautement conducteur n'était pas un candidat idéal et affirment que l'aluminium en contact avec l'a-CN_x constituerait une barrière de Schottky²⁸.

Les couches minces de carbone amorphe azotées déposées par pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence sur substrat de titane poli avec 3 % N₂ dans le plasma (pression totale Ar + N₂ à 1 Pa), pour une puissance radiofréquence de 300 W possèdent une bonne conductivité électrique, une microstructure dense avec une très grande fenêtre de potentiel et une très haute réactivité électrochimique. Ces propriétés physico-électrochimiques permettent l'électroanalyse des métaux lourds en milieu aqueux à la surface de l'électrode.

Dans la suite de ce document, nous exposerons les résultats obtenus pour la détection de métaux lourds (Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, etc.) en utilisant l'électrode de carbone amorphe azotée déposée dans ces conditions, sauf mention contraire.

28 C'est une barrière de potentiel formée généralement à la jonction d'un semi-conducteur et d'un métal.

II. Electrode a-C:N_x/Ti:

Notons que les couches minces de carbone amorphe azotées (a-CN_x) utilisées à partir de cette section sont toutes déposées dans les conditions de synthèse (paramètres optimaux par pulvérisation cathodique) qui offrent de meilleures propriétés physicoélectrochimiques de l'électrode. Ces paramètres de dépôt sont, rappelons les : de 3 % N₂ dans le plasma et 300 W de puissance radiofréquence, déposé sur disque de titane poli. Toute différence à cette électrode dite optimale sera spécifiée.

Nous allons maintenant décrire les propriétés de détection des couches a-CN_x déposées sur titane. Dans un premier temps nous décrirons l'activation électrochimique réalisée puis ses conséquences sur les paramètres analytiques.

1. Prétraitement électrochimique :

a. Procédé d'activation en milieu acide

Le traitement électrochimique permet d'activer la surface de l'électrode a-CN_x. Il consiste à soumettre l'électrode à un balayage électrochimique (en mode voltampérométrie cyclique) entre 0 et -1,7 V vs ECS pendant 5 à 10 min pour une vitesse de balayage 50 mV.s⁻¹ en milieu acide (H₂SO₄ 0,5M). Ce traitement, pendant lequel une électrolyse réductive de l'eau se produit, est typiquement réalisé sur des électrodes de carbone et permet la génération ou la régénération des sites électroactifs en surface de l'électrode [1]. La *Figure 47* montre le voltampérogramme cyclique obtenu lors de l'activation électrochimique.

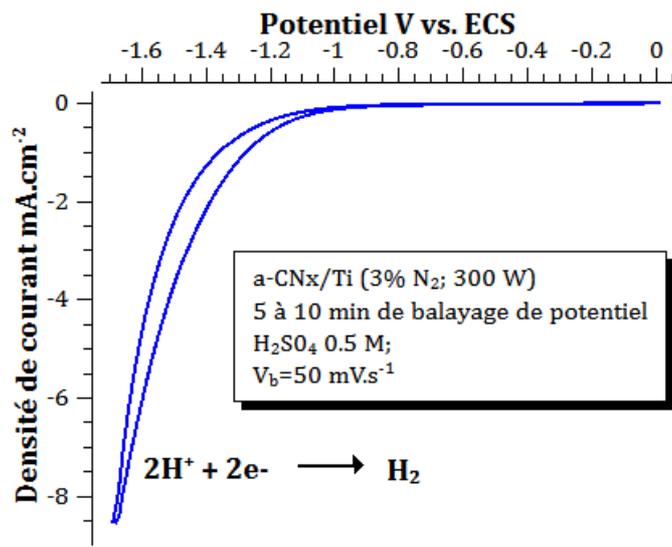


Figure 47 : Voltampérogramme cyclique obtenu avec le traitement électrochimique de l'électrode a-CN_x en milieu acide sulfurique.

Nous observons le mur de réduction de l'eau qui débute vers -1 V vs. ECS. Ce processus d'activation consiste essentiellement à établir à la surface de l'électrode la réaction de réduction des protons ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Elle se manifeste par l'apparition de bulles gazeuses (observables à l'œil nu) à la surface de l'électrode correspondant au dégagement du dihydrogène produit et selon *Lagrini* probablement avec un échappement d'ammoniac (NH_3). En effet, d'après des travaux précédents, le traitement électrochimique pourrait éliminer l'azote superficiel (provenant des sites N-Csp³) [1] et corrélativement permet un meilleur recouvrement de la surface par les sites Csp² plus favorable à l'échange électronique (plus réactive). Dans le présent travail, nous n'avons pas approfondi l'étude sur l'origine de l'amélioration de l'électroactivité. En se basant sur la littérature, nous avons juste utilisé ce traitement pour activer les couches a-CN_x et montrer son effet sur l'amélioration de ses propriétés physiques de surface et électrochimiques tout en gardant en tête l'objectif analytique.

L'évaluation de l'efficacité de ce traitement et la détermination de son effet sur les propriétés électrochimiques et surfaciques de l'électrode ont été menées à travers des tests de réactivité et de sensibilité électrochimique dans un système redox rapide (ferri-ferrocyanure) et par mesure d'angle de contact (avant et après prétraitement).

b. Effet du traitement sur la réactivité électrochimique

La Figure 48 représente l'effet du prétraitement sur les voltampérogrammes des électrodes a-CN_x pour une solution de ferricyanure de potassium 10^{-2} M. La différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction du couple redox rapide est passée d'une valeur très grande ($\Delta E_p = 230$ mV) à une valeur beaucoup plus faible ($\Delta E_p = 100$ mV) grâce à ce prétraitement électrochimique.

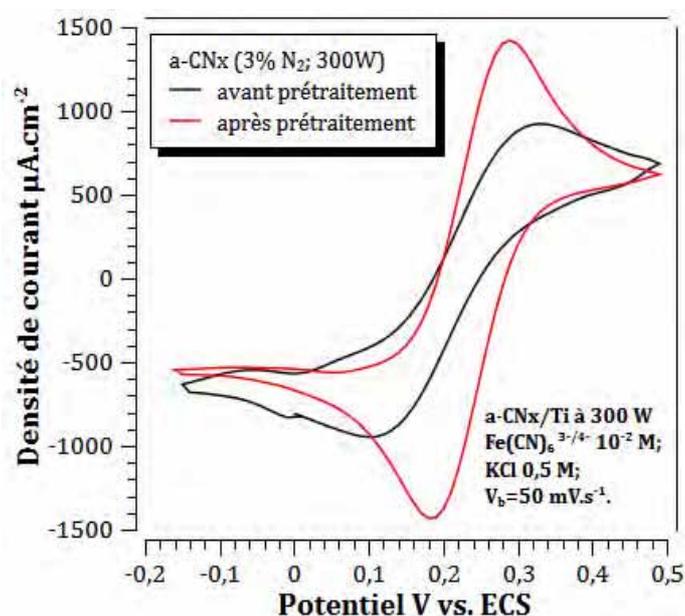


Figure 48 : Effet de l'activation électrochimique sur la réactivité de l'électrode a-CN_x, voltampérogrammes cycliques avant et après prétraitement électrochimique.

Ce prétraitement électrochimique induit donc une diminution des limitations cinétiques au transfert de charges et améliore donc très nettement la réactivité de l'électrode a-CN_x illustrée par une augmentation significative de la sensibilité électrochimique. En effet, les fortes densités de courant de pic sont clairement plus élevées après prétraitement (évolution de 0,9 à 1,4 mA.cm⁻²) avec un rapport $|I_{pa}/I_{pc}|$ (rapport des densités de courant maximum des pics anodique et cathodique) qui reste constant et proche de 1. Ce point souligne que le système reste rapide et réversible.

c. Effet du traitement sur l'état de surface

La surface de l'électrode est beaucoup plus hydrophile après traitement électrochimique. Les mesures d'angles de contact avec l'eau distillée passent de $62,5^\circ$ à 32° , respectivement avant et après traitement (Figure 49), ce qui correspond à une augmentation sensible de son énergie de surface (voir § :Angles de contact : définition et principe de la mesure). De ce fait, le prétraitement électrochimique fournit à l'électrode une surface énergétiquement plus accessible aux espèces électrolytiques dans la solution aqueuse. Par conséquent, il permet un meilleur échange électronique (des processus réactionnels électrochimiques plus faciles) à l'interface électrode - électrolyte.

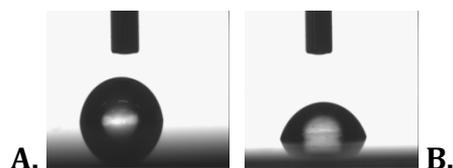


Figure 49 : Angles de contact (eau distillée) sur l'électrode a-CNx A.) avant prétraitement et B.) après prétraitement électrochimique.

Du point de vue hydrophobicité par mesure d'angle de contact à l'eau distillée, des tests identiques ont été réalisées pour comparaison avec l'électrode commerciale de diamant dopé au bore (DDB). Celle-ci présente un comportement similaire à l'électrode a-CNx pour le même prétraitement en milieu acide. En effet, les angles de contact mesurés sur le DDB avant et après pré-traitement sont respectivement de 90° et 62° . Il faut noter par ailleurs que le prétraitement n'a aucune influence sur la topographie/morphologie de la surface de l'électrode a-CNx. Une étude AFM menée sur une électrode a-CNx/Si (3 % N₂; 250 W) n'a en effet révélé aucun changement d'état de surface (rugosités identiques) avant et après traitement [1].

d. Reproductibilité et stabilité électrochimique

Après activation électrochimique, l'électrode a-CNx est très stable. Ceci a été testé en examinant l'évolution dans le temps des voltampérogrammes du couple ferri/ferrocyanure (ferricyanure de potassium 10^{-2} M + chlorure de potassium 0,5 M) pendant plusieurs dizaines

de minutes. (Figure 50). La réponse électrochimique de l'électrode a-CN_x reste inchangée après plus de 50 cycles dans ces conditions.

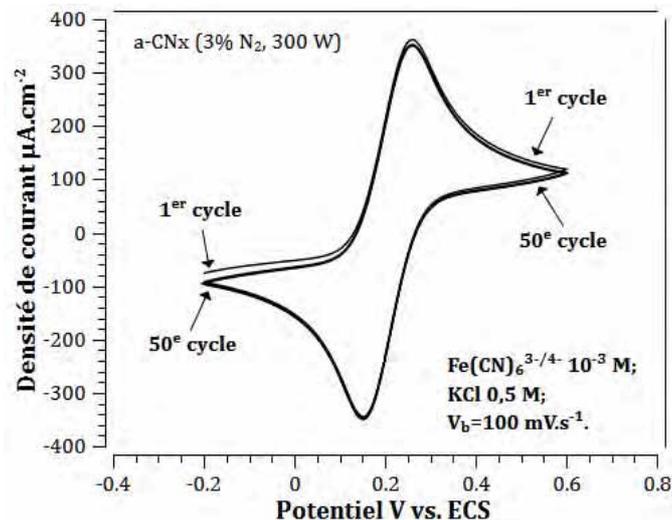


Figure 50 : Evolution des voltampérogrammes de l'électrode a-CN_x, après traitement électrochimique, dans une solution de ferricyanure de potassium 10^{-2} M avec 0,5M de KCl comme électrolyte support.

Nous allons dans la suite décrire l'étude comparative menée avec des électrodes a-CN_x activées avec une électrode commerciale de diamant dopé bore (épaisseur 3 μm ; dopage bore 500 ppm ; résistivité 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}$) nommée dans la suite « électrode de DDB » ou « DDB ». D'abord nous comparons la réactivité, puis les domaines de potentiel de travail et enfin leur sensibilité à la détection de métaux lourds (Cu^{2+} et Cd^{2+}) en solution aqueuse.

2. Réactivité et constante de vitesse de transfert :

Afin de comparer au mieux ces deux électrodes, nous avons utilisé le même protocole expérimental (voir partie expérimentale). Dans ces conditions, la différence de potentiel de pic est nettement plus faible pour la couche de carbone azotée ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$ contre 190 mV pour DDB) et la sensibilité un peu plus élevée (densité de courant de pic de 1,4 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ contre 1,25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour DDB) (Figure 51). L'électrode a-CN_x dispose en effet, d'une interface fortement C-sp², notamment après traitement électrochimique qui favorise mieux le

transfert électronique (comparée aux sites C-sp³) entre l'électrode et les espèces électroactives du système électrochimique dans l'électrolyte [18]. De ce fait, elle possède une réactivité et une sensibilité électrochimiques très élevées comparées à celles de DDB (entièrement C-sp³). Elles sont indiquées respectivement par la différence de potentiel de pic nettement inférieure ($\Delta E_p = 100$ mV contre 190 mV pour DDB) et de la densité de courant de pic plus élevée (1,4 mA.cm⁻² contre 1,25 mA.cm⁻² pour DDB).

La meilleure réponse électrochimique de l'électrode a-CN_x fortement Csp² confirme les résultats de l'étude de la réactivité sur une électrode de DDB (épaisseur 1 μm, dopage au bore de 3500 ppm) modifiée par un dépôt de couche graphitique montrant en effet que celle-ci améliore fortement la réactivité de l'électrode [18].

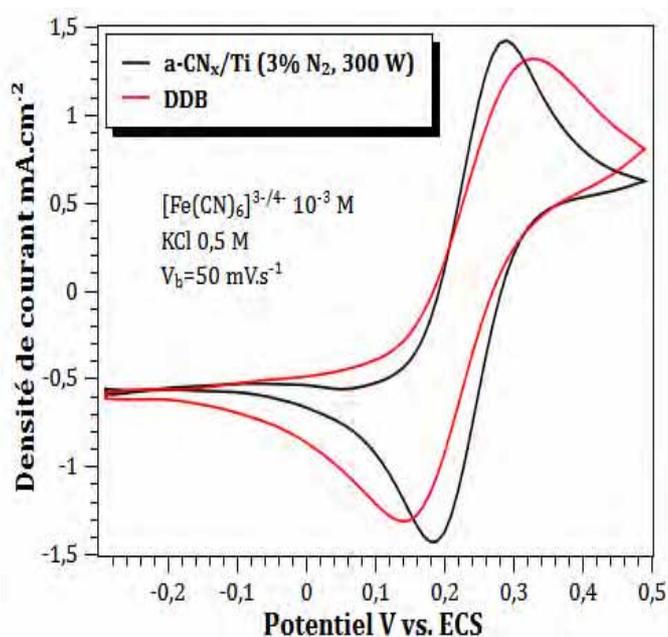


Figure 51 : Détermination par voltampérométrie cyclique de la réactivité des électrodes a-CN_x/Ti et DDB pour le couple ferri/ferrocyanure 10⁻³ M (électrolyte support KCl 0,5 M; V_b= 50 mV.s⁻¹).

Par ailleurs, la constante de vitesse de transfert de charges de la réaction électrochimique $k_0 = 3,2.10^{-3}$ cm.s⁻¹ de l'électrode a-CN_x est très élevée dans le système électrochimique de ferri-ferrocyanure de potassium 10⁻³ M. Elle est calculée à partir des données expérimentales et de l'équation suivante (décrite dans la seconde partie de ce document à la page 75):

$$k_0 = \psi \sqrt{\frac{\pi n F D V_b}{RT}}$$

Elle est largement supérieure à celle de l'électrode DDB ($4,67 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$). A titre comparatif, la vitesse de transfert de charge trouvée dans la littérature pour une électrode tétraédrique de carbone amorphe azoté est de $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ [20] et celle obtenue avec le diamant polycristallin fortement dopé au bore de $190 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ [21].

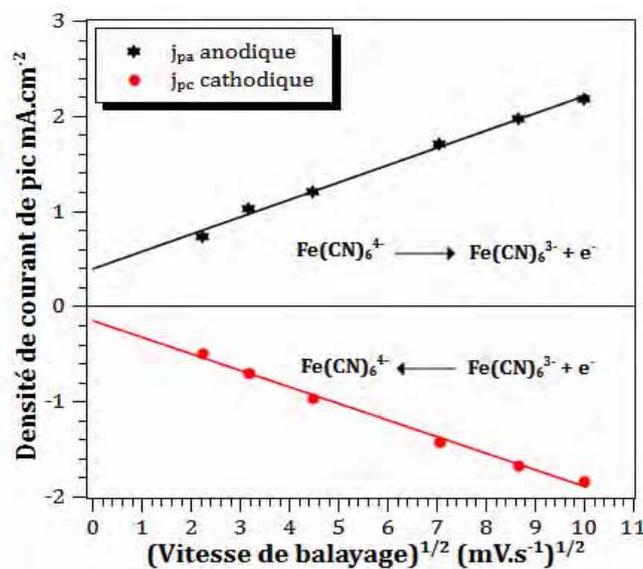


Figure 52 : Densité de courant de pic anodique et cathodique de l'électrode a-CN_x en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage.

Les courants de pic (I_p) varient linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($V_b^{1/2}$) (Figure 52). Ceci montre que la cinétique de la réaction est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives (Fe(CN)_6^{3-} et Fe(CN)_6^{4-}) en solution. Le transfert de charge n'est donc pas le paramètre le plus limitant. Toutefois, l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, notamment en oxydation. Le système n'est donc pas parfaitement rapide (Nernstien). Nous avons néanmoins estimé les coefficients de diffusion des dites espèces électroactives à partir des pentes des droites représentant les densités de courant de pic d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Les valeurs obtenues sont $8,2 \cdot 10^{-6}$ et $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement pour Fe(CN)_6^{3-} et Fe(CN)_6^{4-} . Notons qu'elles sont assez

proches de celles obtenues par [1] à partir des méthodes de *Levich* ($7,9 \cdot 10^{-6}$ et $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ou de *Randles-Sevcik* ($7,8 \cdot 10^{-6}$ et $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

3. Fenêtre de potentiel de travail électrochimique :

Comme pour l'étude de l'optimisation des paramètres de dépôt, la fenêtre de potentiel de l'électrode a-CN_x a été déterminée dans la solution contenant uniquement le sel support. La *Figure 53* montre l'intervalle de potentiel de travail utilisable pour une l'électrode a-CN_x déposée sur titane. Il est obtenu par voltampérométrie cyclique de l'électrode a-CN_x dans une solution aqueuse d'acétate de sodium 10^{-2} M à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Les potentiels d'évolution correspondant aux réactions de dégagement du dioxygène et de celui du dihydrogène de l'eau sont respectivement mesurés à des potentiels fortement positifs ($+1,6 \text{ V vs. ECS}$) et fortement négatif ($-1,3 \text{ V vs. ECS}$) correspondant à une fenêtre de potentiel de travail d'une largeur de $2,9 \text{ V}$.

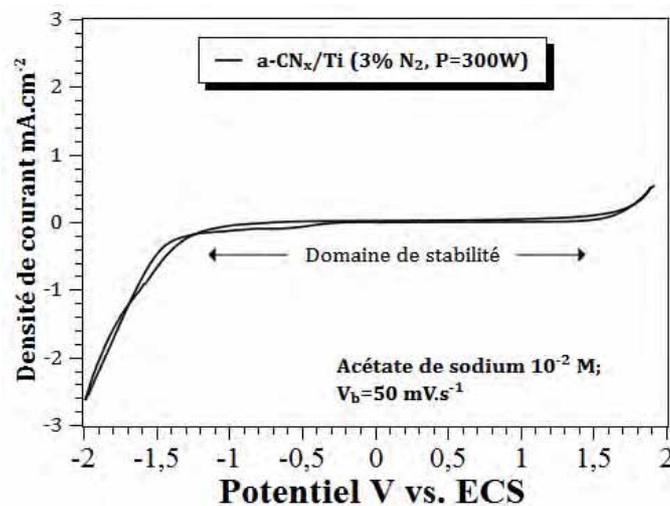


Figure 53 : Détermination du domaine d'électroactivité d'une électrode a-CN_x par voltammétrie cyclique dans une solution d'acétate de sodium 10^{-2} M ; $V_b=50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nous pouvons de plus remarquer que la fenêtre de potentiel de l'électrode enregistrée présente systématiquement un faible courant résiduel dans le domaine cathodique. Nous avons effectué une comparaison du domaine de stabilité de l'électrode a-CN_x avec celle de DDB. La *Figure*

54 montre le voltampérogramme cyclique dans une solution aqueuse d'acétate de sodium pour cette dernière. La fenêtre de potentiel de l'électrode DDB est plus étroite d'un peu plus de 0,5 V, ce qui souligne l'intérêt d'utiliser l'électrode a-CNx.

Par ailleurs, les différentes fenêtres de potentiel électrochimiques trouvés dans la littérature (électrodes de platine [1] et de carbone amorphe hydrogéné [20]) sont un peu moins étendues que l'électrode a-CNx (3,2 V) avec des courants résiduels beaucoup plus faibles. Toutefois, l'électrode de carbone vitreux [1] possède pratiquement la même largeur de fenêtre de potentiel de travail.

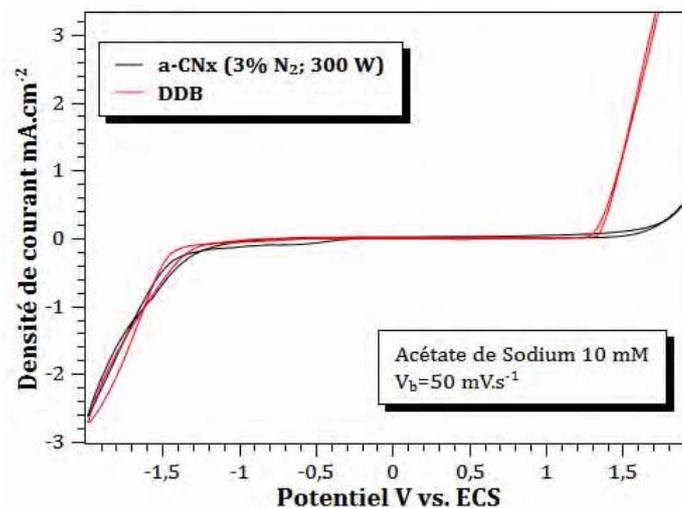


Figure 54 : Comparaison des domaines d'électroactivité d'une électrode a-CNx et DDB par voltammétrie cyclique dans une solution d'acétate de sodium 10^{-2} M ; $V_b=50$ mV.s⁻¹.

Enfin, il faut souligner que l'électrode a-CNx qui possède la plus grande fenêtre de potentiel de travail est celle avec la plus haute réactivité. Contrairement au DDB dont l'électrode qui possède la plus faible fenêtre de potentiel de travail liée à la teneur en bore est celle la plus sensible [22]. La large fenêtre de potentiel électrochimique et le faible courant résiduel dont disposent les couches minces de carbone amorphe azotées comparables à celles des électrodes DDB peuvent être utilisées pour étudier une large gamme de systèmes présentant une électroactivité dans cette fenêtre de potentiel. Par conséquent, elles seront utilisables comme

transducteurs pour l'électroanalyse d'espèces ioniques métallique, notamment pour la détermination de de traces.

La suite de cette section sera consacrée à une étude comparative des couches minces de carbone amorphe azotées et de diamant dopé bore relative pour la détection de cations métalliques lourds (Cu^{2+} ou Cd^{2+} seuls ou en simultané en solution aqueuse).

4. Reconnaissance et quantification de métaux lourds :

a. Mise en œuvre de la reconnaissance électroanalytique :

Nous avons testé les capacités électroanalytiques des couches minces de carbone amorphe azotées pour la détection d'ions de métaux lourds en utilisant la méthode *DPASV* (*Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*). Cette méthode est couramment employée pour la détection du Cu^{2+} , du Zn^{2+} , du Pb^{2+} et du Cd^{2+} en solution aqueuse. De ce fait, un électrodépôt de -1,7 V vs. ECS est effectué pendant 120s puis une redissolution anodique à partir du potentiel de dépôt jusqu'à +0,3 V vs. ECS à 50 mV.s⁻¹ après une étape préalable de repos de 30 s. La *Figure 55* et la *Figure 56* montrent respectivement les voltampérogrammes de redissolution anodique à impulsion différentielle pour une électrode a-CN_x pour la détection simultanée de Cu^{2+} (3,6 ppb) et de Cd^{2+} (16,5 ppb) dans un tampon acétate 0,1 M et pour la détection seule de Zn^{2+} et de Pb^{2+} dans une solution de KCl 10⁻² M (*Figure 56*).

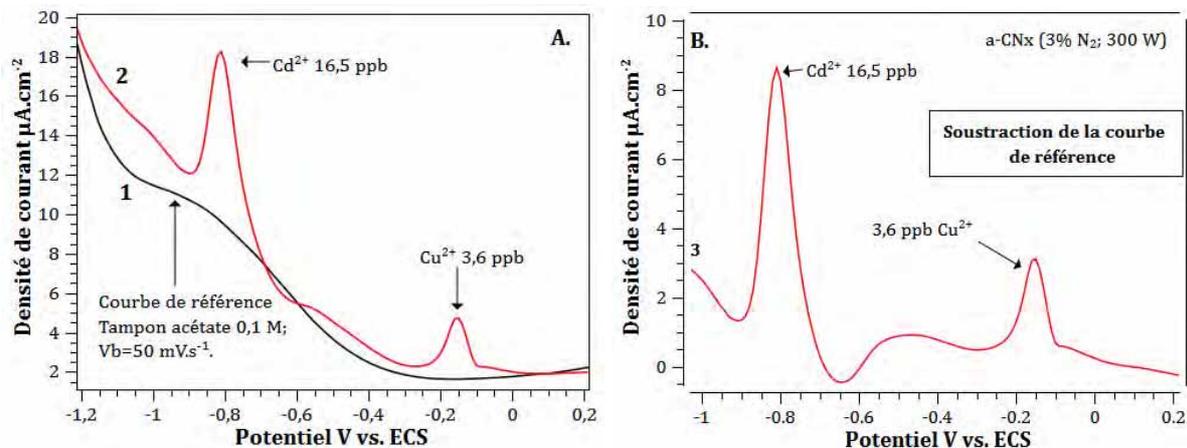


Figure 55 : Voltampérogrammes de redissolution anodique pour une électrode a-CN_x avec A.1) courbe de référence, solution sans cations métalliques ; A.2) courbe brute, détection simultanée de Cu^{2+} et Cd^{2+} et B.3) Courbe obtenue après avec la soustraction de la référence. $V_b=50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Les pics de courant de redissolution anodique observés aux potentiels -0,17 et -0,82 V vs. ECS correspondent respectivement aux cations Cu^{2+} et Cd^{2+} . La présence de ces deux pics distincts permet ainsi la détection simultanée par DPASV de ces deux cations. De façon similaire, la présence du Zn^{2+} et du Pb^{2+} sur l'électrode a-CN_x conduit distinctement à deux pics aux potentiels respectifs de -1,32 V vs. ECS et de -0,71 V vs. ECS (Figure 56). Les pics détectés et les potentiels déterminés sont conformes aux valeurs trouvées dans la littérature utilisant soit une électrode de DDB [23-25], soit une électrode de bismuth [26, 27].

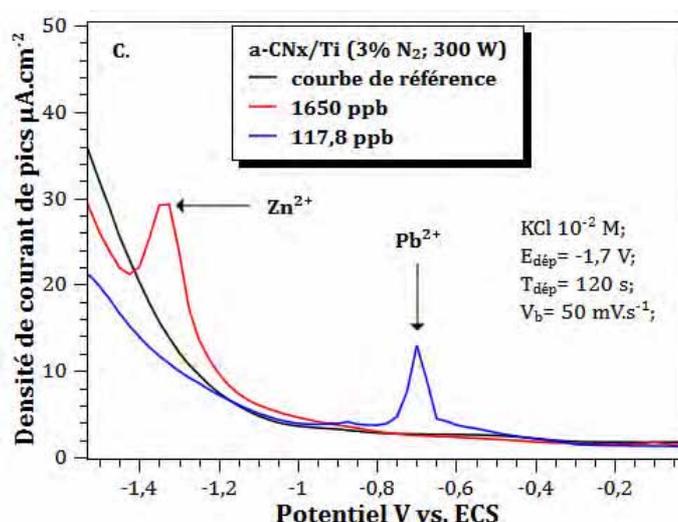


Figure 56 : Voltampérogrammes de redissolution anodique (DPASV) pour une électrode a-CN_x/Ti dans une solution KCl 10⁻² M pour la détection de Zn²⁺ (-1,32 V) et de Pb²⁺ (-0,71 V) ; V_b=50 mV.s⁻¹.

Une étape de traitement des voltampérogrammes est nécessaire pour pouvoir quantifier les espèces ioniques en solution. La soustraction de la courbe de référence (obtenue dans les mêmes conditions expérimentales mais en l'absence des cations que l'on veut détecter) permet de considérer uniquement l'intensité du courant issu réellement de la réoxydation des cations métalliques électrodéposés. Cette soustraction de la courbe de référence a été systématiquement effectuée. Par exemple, le voltampérogramme 3 (Figure 55.B3), obtenu par soustraction de la courbe de référence à la courbe 2, ne rend compte que des phénomènes liés directement à la réoxydation des métaux considérés, en l'occurrence ici cuivre et cadmium, à la surface de l'électrode a-CN_x. Par conséquent, notre étude par DPASV de métaux lourds à

la surface de l'électrode a-CN_x sera essentiellement effectuée sur la base de l'évolution de la densité de courant de pic obtenue à partir des courbes corrigées avec soustraction de la référence et obtenues pour différentes concentration des cations métalliques exprimées en ppb (*part per billion*, $1 \text{ ppb} \cong 1 \mu\text{g.L}^{-1}$). Nous examinerons également l'influence de différents paramètres électrochimiques.

b. Étude des paramètres électroanalytiques :

La résolution des voltampérogrammes ainsi que les courants de pic obtenus par DPASV dépendent des paramètres analytiques utilisés lors la mesure électrochimique. Les trois paramètres les plus critiques sont le potentiel de dépôt ou de préconcentration E_{dep} , la durée de dépôt T_{dep} ainsi que la nature de l'électrolyte support utilisé.

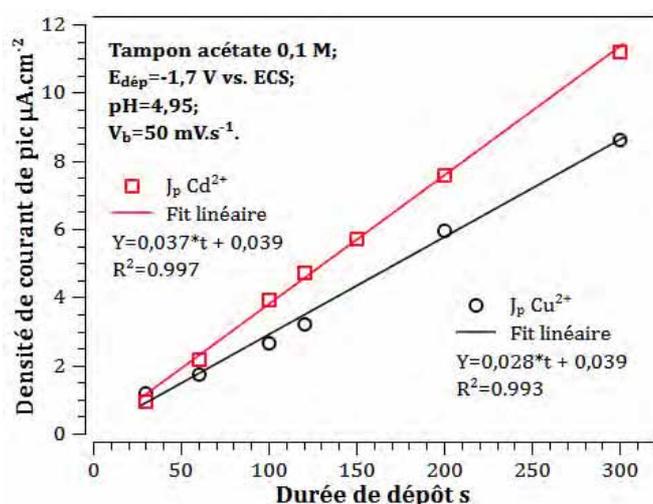


Figure 57 : Evolution des densités de courant de pic (Cu^{2+} 10 ppb et Cd^{2+} 21 ppb) en fonction du temps de dépôt (préconcentration) pour une l'électrode a-CN_x.

Comme attendu, les densités de courant de pic sont proportionnelles à la quantité de matière de l'espèce ionique électrodéposée à la surface de l'électrode (voir Equation 28 page 80) aussi bien pour le cuivre que pour le cadmium, ces deux cations étant analysés séparément. Cette quantité dépend en effet à la fois de la concentration du cation métallique et de la durée T_{dep} de préconcentration (cf § : Détermination des courants de pics de redissolution anodique. Page :

79). Une évolution linéaire des densités de courant de pic en fonction de la durée d'électrolyse donnée par la *Figure 57*. Un effet bénéfique attendu d'une telle évolution est notamment de permettre une augmentation de la sensibilité et une amélioration de la limite de détection (obtention d'un signal exploitable avec une très bonne sensibilité à des ultra-traces ioniques) de l'électrode par un allongement du temps de préconcentration. Toutefois, une longue durée d'accumulation diminuerait considérablement la rapidité de la mesure et donc la performance métrologique du matériau utilisé comme transducteur pour un capteur chimique. Comme souvent en chimie analytique, un compromis doit être trouvé en fonction de l'application, entre l'augmentation de sensibilité et la rapidité de la mesure.

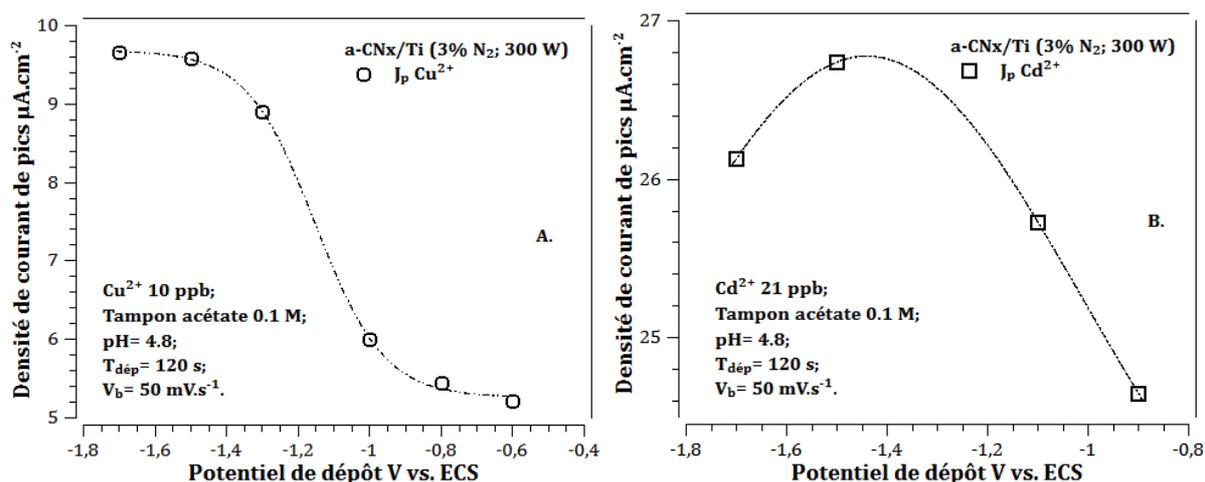


Figure 58 : Evolution de la densité de courant de pic en fonction du potentiel de préconcentration ($E_{\text{dép}}$) du cation à la surface de l'électrode a-CNx. A.) Cu²⁺ 10 ppb et B.) Cd²⁺ 21 ppb.

Par ailleurs, l'application d'une forte surtension cathodique par rapport au potentiel standard de l'espèce ionique à détecter, favorise une hausse significative de la quantité de matière électrodéposée à la surface de l'électrode et corrélativement d'espèces électroactives qui seront redissoutes lors du balayage anodique. Par conséquent, les densités de courant de pics sont plus élevées pour de fortes surtensions de préconcentration (*Figure 58*). Les forts potentiels de dépôt d'ions métalliques entraînent, en effet, de forts flux de matières électroactifs (migration) avec un élargissement de la couche de diffusion vers l'électrode induite par le gradient potentiostatique élevé lors du processus d'accumulation. D'après nos

mesures, il est clair que le dépôt à des potentiels jusqu'à $-1,7$ V vs. ECS, c'est-à-dire bien en deçà de celui de l'évolution de l'hydrogène ($-1,3$ V vs. ECS), n'altère guère la résolution des voltampérogrammes.

Les voltampérogrammes sont alors reproductibles dans ces conditions (par exemple les voltampérogrammes corrigées pour la détection du Cd^{2+} indiqués dans la *Figure 59*). Ainsi, nous pouvons avancer que les potentiels fortement négatifs n'affecteraient pas l'état électroactif de la surface de l'électrode. Cependant, ils produisent, sous forme de bulles gazeuses, un fort dégagement de H_2 . A noter également qu'en dessous de $-1,5$ V vs. ECS, il n'y a plus de gain sur la densité de courant, et au contraire celle-ci diminue pour la détection du cadmium.

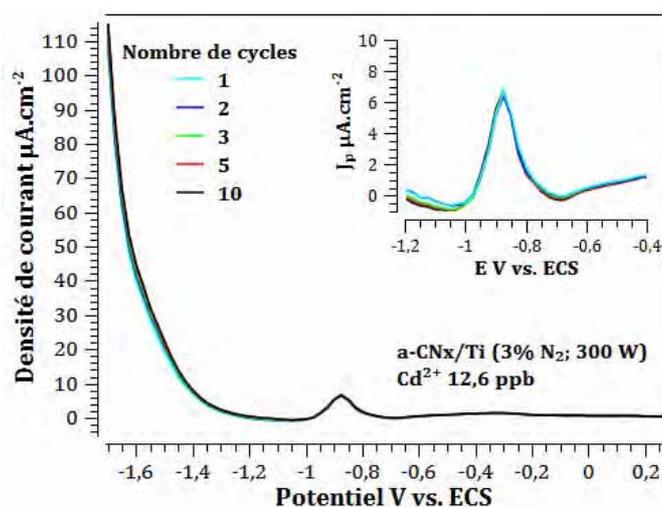


Figure 59 : Illustration de la reproductibilité des voltampérogrammes corrigés d'une électrode a-CNx pour la détection de cations métalliques par DPASV (cas du Cd^{2+} 12,6 ppb) dans un électrolyte support de $\text{KCl } 10^{-2}$ M ; $E_{\text{dép}} = -1,7$ V vs. ECS ; $T_{\text{dép}} = 120$ s ; $V_b = 10$ mV.s⁻¹.

La vague de courant liée à l'évolution du dihydrogène lors de la réoxydation, à des potentiels inférieurs à $-1,3$ V vs. ECS, peuvent masquer les pics de redissolution anodique de certains cations métalliques dont le potentiel standard du couple redox correspondant est fortement négatif (*Figure 60*). C'est le cas du Zn^{2+} ($-1,3$ V vs. ECS) par exemple et dans certains cas du Cd^{2+} ($-0,82$ V vs. ECS). De manière générale, l'apparition du dégagement du H_2 augmente avec les fortes concentrations de cuivre. Ce dernier aurait en fait un effet catalytique sur

l'évolution de l'hydrogène [28]. Un comportement similaire a été observé sur une électrode de DDB dans un tampon acétate 0,01 M [23].

Dans la suite, nous nous limitons, à l'absence de Zn^{2+} de nos systèmes électroanalytiques, à un potentiel de dépôt, $E_{dep} = -1,1$ V vs. ECS, avec un temps de dépôt $T_{dep} = 120$ s, suffisant pour acquérir une forte sensibilité (de 1 à quelques dizaines de ppb) et une très bonne résolution des voltampérogrammes.

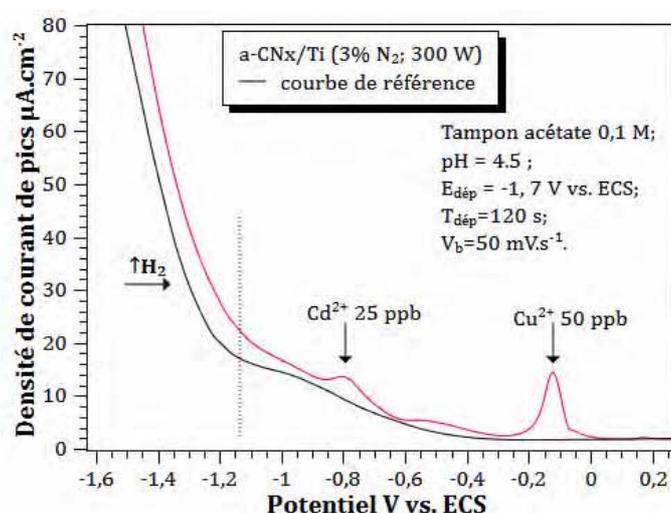


Figure 60 : Mise en évidence de l'évolution d'hydrogène dans les voltampérogrammes inverses avec les fortes surtensions de dépôt ou de redissolution des cations métalliques Cu^{2+} et Cd^{2+} .

En présence du cuivre seul, en plus du pic à $-0,1$ V vs ECS attribué à la réoxydation du Cu^0 en Cu^{2+} . Nous pouvons aussi noter l'apparition sur les voltampérogrammes de pics supplémentaires aux potentiels $-0,6$ et $-0,38$ V vs. ECS et qui dépendent de la nature de l'électrolyte (Figure 61.A et Figure 61.B). La détection du cuivre en milieu KCl génère trois pics d'oxydation qui sont clairement observés aux potentiels $-0,6$, $-0,38$ et $-0,1$ V vs. ECS. En effet, dans des conditions de milieu électrolytique où la forme oxydée du métal n'est pas un cation simple, les réactions font intervenir des espèces auxiliaires telles que Cl^- (effet des chlorures) et OH^- [29]. En fait, dans notre cas, la détection en milieu KCl, le cuivre est aussi détecté sous la forme d'hydroxyde de cuivre II, $Cu(OH)_2$ au potentiel $-0,4$ V vs. ECS, dû à une variation locale du pH de l'électrolyte au cours des processus réactionnels

électrochimiques. L'hydroxyde de cuivre se réoxyde ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$) à un potentiel autre que celui du cuivre ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$). Ces phénomènes sont principalement dus à la nature de l'électrolyte support. Le fait d'avoir deux pics pour le cuivre, divise alors la réponse au cuivre de l'électrode a-CN_x en deux contributions (-0,38 et -0,1 V vs. ECS) lors de la détection du Cu^{2+} en milieu KCl. Par contre, en solution tampon acétate 0,1 M (pH = 4,8), le mécanisme électrochimique qui induit le pic intermédiaire à -0,38 V vs. ECS disparaît totalement. Toutefois, l'évolution des pics au potentiel -0,6 V vs. ECS est indépendante de la nature de l'électrolyte utilisé. Ce phénomène est engendré par la présence du cuivre et a été attribué, conformément à la littérature, à l'évolution de l'hydrogène (H_2) induit par l'effet catalytique du cuivre [28]

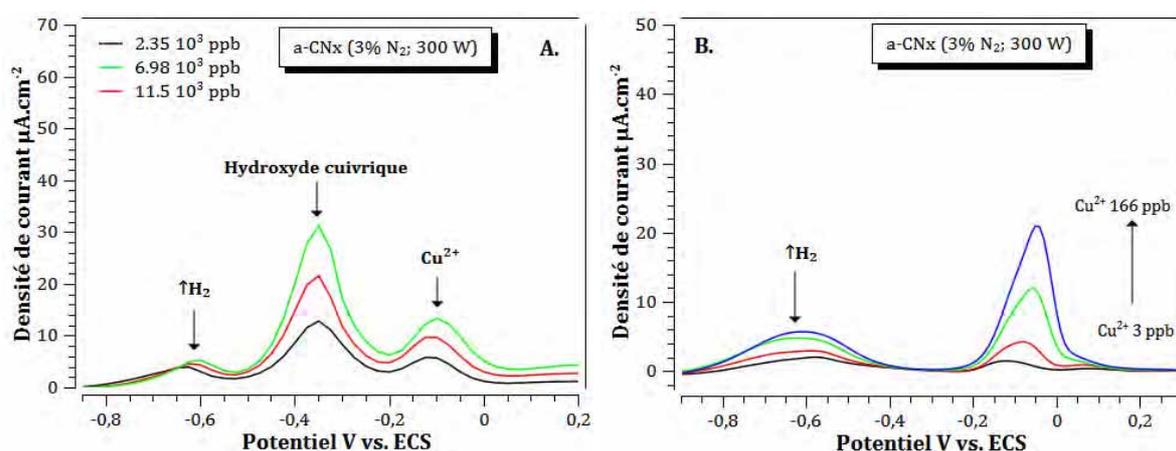


Figure 61: Voltampérogrammes obtenus par DPASV avec une électrode a-CN_x/Ti pour la détection de Cu^{2+} présent seul dans A.) Une solution KCl 10⁻² M et B.) Tampon acétate (pH = 4,8) $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$; $E_{\text{pulse}} = 30 \text{ mV}$; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}} = 120 \text{ s}$; $V_b = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Si l'on regarde maintenant les voltampérogrammes obtenus pour le cadmium seul, l'absence de pics aux potentiels -0,6 et -0,38 V vs. ECS (Figure 62.I et la Figure 62.II) en tampon acétate 0,1 M et dans une solution de KCl 10⁻² M démontre bien que ces derniers sont liés à la présence du cuivre et non à la nature de l'électrolyte support. Pour le cadmium, un seul pic est donc bien obtenu, quel que soit la nature de l'électrolyte.

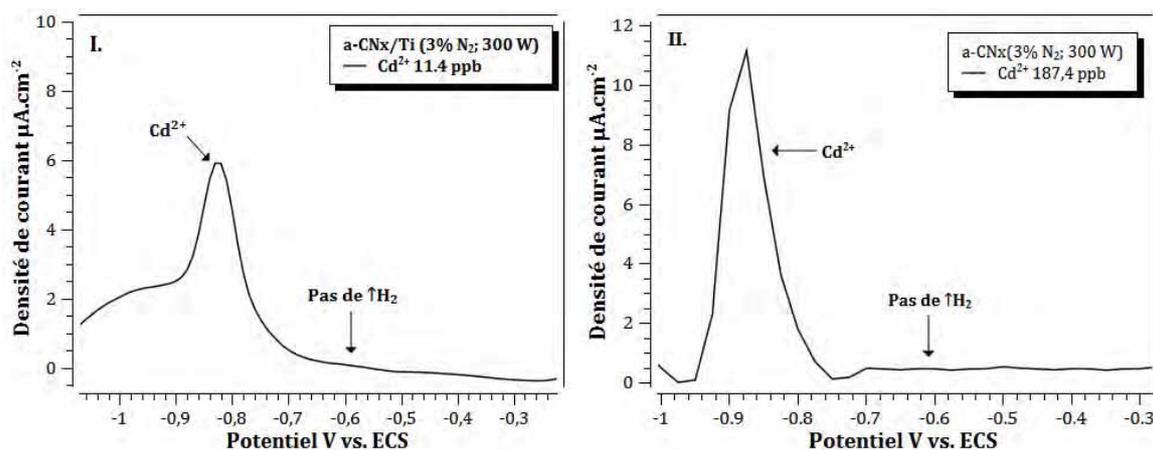


Figure 62 : Voltampérogrammes inverses par DPASV d'électrode a-CNx/Ti dans une solution (I.) de tampon acétate 0,1 M et (II.) de KCl 10^{-2} M pour la détection de Cd^{2+} ; $V_b=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les bas potentiels standards redox du cuivre impliquent que son électrodéposition sur l'électrode a-CNx constituerait une surface effective avec des propriétés électrochimiques différentes de celles du matériau transducteur. Elle modifie donc l'état de surface et les propriétés surfaciques du récepteur. De ce fait, lors de la phase de redissolution anodique à partir de potentiel fortement négatif ($< -1 \text{ V vs. ECS}$), cette contribution surfacique additionnelle pourrait, avant la réoxydation de la couche Cu^0 ($-0,13 \text{ V vs. ECS}$) provoquer une réaction d'évolution électrochimique de l'hydrogène. De plus, grâce aux propriétés catalytiques du cuivre, une électrolyse d'autres espèces électroactives présentes dans l'électrolyte support et oxydables à des potentiels juste inférieurs à celui de la redissolution du Cu^0 pourrait être produite par DPASV à la surface de l'électrode a-CNx localement modifiée par le dépôt de cuivre.

Dans la suite, nous évaluerons les réponses obtenues pour deux cations métalliques, cuivre et cadmium, en fonction de leur concentration, séparément d'abord, puis en détection simultanée. Pour cette étude, les propriétés d'électrodes a-CNx nues et activées seront comparées avec les résultats découlant d'une commerciale de diamant dopé bore (DDB) par rapport à la détection du Cu^{2+} et du Cd^{2+} (séparément et en simultané). Les résultats de cette étude préliminaire ont été publiés récemment dans *Electroanalysis* [30].

c. Détermination séparée de Cu^{2+} et de Cd^{2+} :

Compte tenu de la Directive Européenne 98/83/CE du 03 Novembre 1998 relative aux réglementations de la qualité de l'eau potable [31], nous avons limité l'étude de notre transducteur a-CNx à cations métalliques lourds autour des concentrations proches des normes légales²⁹ de ces polluants fixées par la Commission Européenne.

Tableau 5 : Concentrations maximales autorisées dans la directive 98/93/CE de la commission européenne pour l'eau destinée à la consommation humaine (extrait) [31].

Métaux lourds CMA*	Arsenic (As)	Cadmium (Cd)	Chrome (Cr)	Cuivre (Cu)	Mercuré (Hg)	Plomb (Pb)	Sélénium (Se)	Zinc (Zn)
	100	5	50	1000	1	50	10	5000

*CMA : concentration maximale autorisée en ppb.

Les concentrations maximales autorisées dans les eaux destinées à la consommation humaine sont pour le cadmium et le cuivre de 5 ppb et de 1000 ppb respectivement (Tableau 5). L'évolution des voltampérogrammes pour la détection du cadmium seul a été examinée pour une gamme de concentrations variant de 1,5 à 12 ppb (Figure 63.C et Figure 63.D), et pour le cuivre seul entre 3 et 330 ppb (Figure 63.A et Figure 63.B).

Pour éviter l'influence des chlorures ou la formation des hydroxydes cuivriques sur la réponse du cuivre, nos études ont toutes été menées en utilisant tampon acétate, permettant à la fois de fixer la force ionique et le pH. Les comportements des électrodes a-CNx et DDB vis-à-vis de la détection du cuivre ou du cadmium par DPASV à différentes concentrations des cations métalliques sont indiqués dans la Figure 63.

29 Pour les polluants les moins toxiques comme le Cu, le Zn, ..., les concentrations maximales autorisées sont très grandes par rapport aux plus toxiques (Cd, Hg, par exemple). De ce fait, pour ne pas masquer les pics de faibles concentrations, nous établirons toutes les concentrations proches de celles les plus toxiques qui seront aussi bien en deçà des normes légales des polluants les moins toxiques.

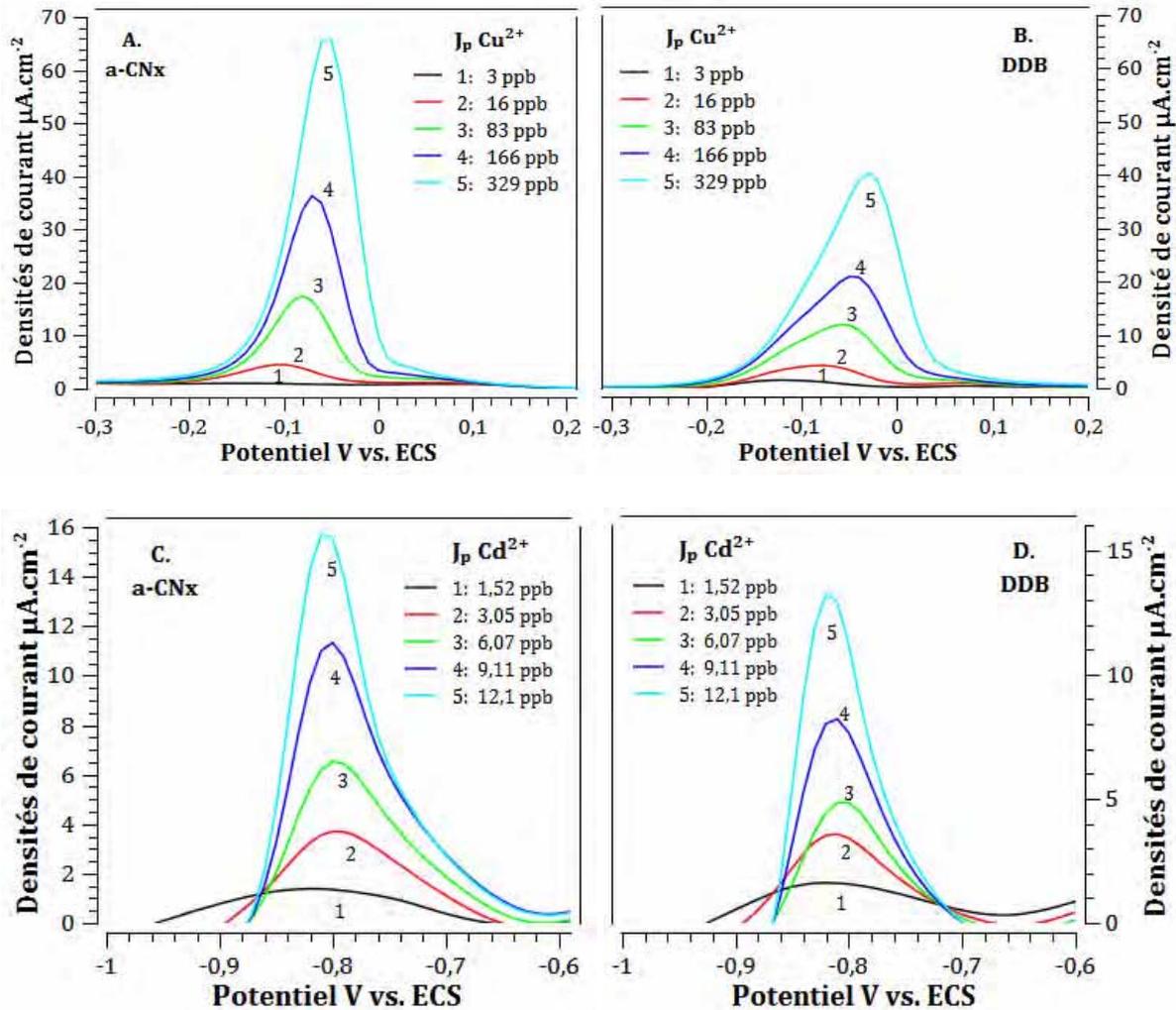


Figure 63 : Voltampérogrammes obtenus avec les électrodes a-CNx (A. et C.) et DDB (B. et D.) pour la détection de Cu^{2+} (entre 3 et 329 ppb) (A. et B.) ou de Cd^{2+} (entre 1,52 et 12,1 ppb) (C. et D.) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,90 ; $E_{\text{step}}= 10 \text{ mV}$; $E_{\text{pulse}} = 30 \text{ mV}$; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V vs. ECS}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Une analyse des voltampérogrammes montre une augmentation progressive des valeurs de densités de courant de pic avec la concentration du cadmium ou du cuivre pour les deux électrodes testées. Pour le cuivre, on note un décalage progressif des sommets de pics E_p de réoxydation du Cu^{2+} vers des potentiels plus positifs. Cette évolution, induite par la hausse de la concentration, est conforme aux prédictions de l'équation de Nernst et est par ailleurs beaucoup plus prononcée avec l'électrode de DDB. Ceci montre un ralentissement des processus de transfert électronique plus fort pour l'électrode de DDB. Par contre, les pics de courant de l'électrode a-CNx sont plus étroits et la sensibilité plus élevée en comparaison avec l'électrode DDB. Ces résultats émanent sans doute d'un transfert de charge facilité pour

l'électrode a-CN_x, comme noté dans ce chapitre. Ceci consolide clairement le caractère électrochimiquement plus sensible de l'électrode a-CN_x (majoritairement C-sp²) par rapport au DDB (entièrement C-sp³) décrit dans ce manuscrit (voir *Réactivité et constante de vitesse de transfert* : page 111).

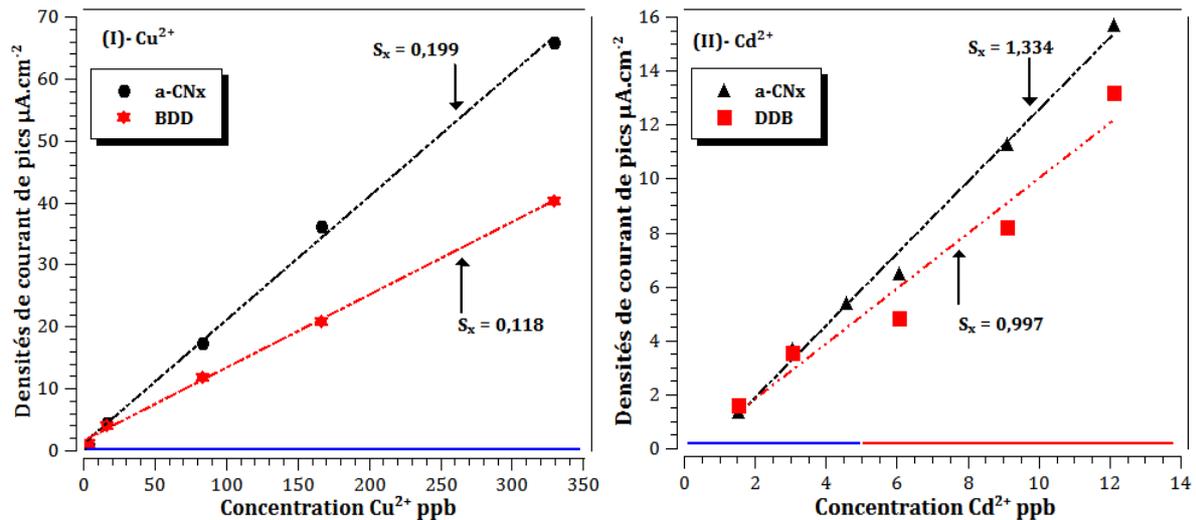


Figure 64 : Evolution des densités de courant de pic en fonction de la concentration (I) du cuivre et (II) du cadmium pour les électrodes a-CN_x et DDB. Les lignes (—) et (---) symbolisent respectivement les domaines de concentrations dans lesquelles une eau est dans les normes et hors normes européennes par rapport à l'espèce ionique considérée.

Les électrodes a-CN_x fournissent des réponses linéaires de la sensibilité électrochimique vis-à-vis des du cuivre ou du cadmium en fonction de leurs concentrations respectives. En d'autres termes, les densités de courant de pics (j_p) évoluent linéairement (après correction des voltampérogrammes par soustraction du voltampérogramme de référence) avec les concentrations du cuivre (de 3 à 329 ppb) ou du cadmium (de 1,52 à 12,1 ppb) testées (Figure 64). Pareillement, l'électrode commerciale de DDB possède un comportement linéaire dans les mêmes gammes de concentrations sondées. Toutefois, elle est électrochimiquement moins sensible (Figure 64.I et Figure 64.II).

Dans ces conditions et domaines de concentration, l'électrode a-CN_x permet donc de quantifier des cations métalliques lourds, pris séparément et à des concentrations inférieures à

leurs limites maximales autorisées. Cette détermination quantitative est atteinte avec une forte sensibilité électrochimique vis-à-vis du cuivre et du cadmium. En effet, les sensibilités électroanalytiques S_x de l'électrode a-CNx par rapport au cuivre et au cadmium calculées à partir de la pente du domaine linéaire des densités de courant de pics j_p ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) en fonction des concentrations (ppb) sont de $S_{\text{Cu}^{2+}} = 0,199 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ ($R^2=0,998$) et de $S_{\text{Cd}^{2+}} = 1,334 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ ($R^2=0,993$) respectivement. Elles sont plus faibles dans les deux cas pour l'électrode commerciale de diamant dopé au bore ($S_{\text{Cu}^{2+}} = 0,118 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ ($R^2 = 0,954$) et $S_{\text{Cd}^{2+}} = 0,997 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$) voir *Figure 64*).

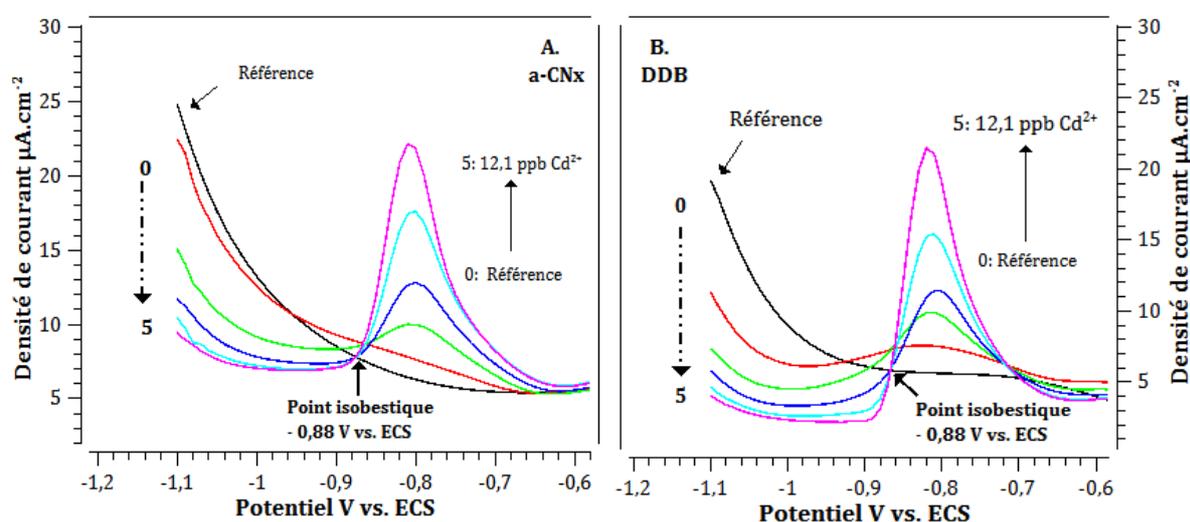


Figure 65 : Voltampérométries inverses non calibrées des électrodes a-CNx (A.) et DDB (B.) pour la détection à différentes concentrations de Cd^{2+} (de 1,52 à 12,1 ppb ; 5 courbes) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,90 ; $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$; $E_{\text{pulse}} = 30 \text{ mV}$; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}} = 120 \text{ s}$; $V_b = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nous pouvons souligner la présence d'un point isobestique³⁰ au potentiel -0,88 V vs. ECS (*Figure 63.C* et *Figure 63.D* ci-dessus) au niveau du pic du cadmium. Ce point spécifique à la détermination du cadmium est commun aux électrodes a-CNx et DDB. Nous pouvons remarquer que lorsque le pic lié au cadmium croît alors le courant que nous avons relié à

³⁰ En général la présence d'un point isobestique traduit l'apparition d'un phénomène qui dépend d'un autre. Par exemple, en spectroscopie UV-Visible, si deux espèces présentent chacune une bande d'absorption, et que l'une se transforme en la deuxième, l'intensité d'une bande va augmenter au dépend de l'autre. Il apparaît un point isobestique entre les deux bandes.

l'évolution de l'hydrogène diminue. Cette diminution de courant résiduel est donc induite par la présence du Cd^{2+} (Figure 65). Le cadmium électrodéposé à la surface de l'électrode jouerait donc un rôle inhibiteur sur les processus réactionnels qui précède sa redissolution. La Figure 65 met en évidence la diminution des intensités de courant résiduel juste avant l'apparition des pics de cadmium.

Une explication basée sur la nature de l'électrolyte support a été avancée par *Babyak et al.* [25] qui ont observé un phénomène similaire (diminution du courant résiduel près du potentiel de dépôt cadmium). Toutefois, les auteurs écartent l'effet du pH et démontrent un phénomène inverse dans une solution support de KNO_3 0,1 M (augmentation du courant résiduel) alors qu'il diminue avec la concentration pour KCl 0,1M. Toutefois à notre connaissance aucune explication ne permet actuellement de rendre compte de ces observations.

Par ailleurs, les faibles densités de courant résiduel obtenues avec l'électrode a-CN_x par *DPASV* dans un tampon acétate 0,1 M constituent un atout majeur. Pour évaluer quantitativement cette caractéristique électroanalytique, les limites de détection de l'électrode a-CN_x vis-à-vis du cuivre et du cadmium sont calculées à partir de l'équation $|S_b - S_c| \geq 3\sigma$ (cf équation 11 page : 20) et établie par *MacDougall et al.* [32]. La limite de sensibilité du cadmium avec la méthode analytique de *DPASV* de l'électrode a-CN_x dans un tampon acétate est alors de 2 ppb ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$). Cette limite est certes supérieure à celles d'autres types de matériaux transducteurs trouvées dans la littérature qui sont respectivement de 0,2 ppb [33] et 1 ppb [34] avec une électrode de bismuth, de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une matrice de 42×42 microélectrodes ($6 \mu\text{m}$ de diamètre) de mercure [35] et enfin de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une électrode de diamant dopé au bore [23]. Il est important de signaler que cette limite de détection pour l'électrode a-CN_x par rapport au cadmium est inférieure à la norme standard pour la qualité de l'eau potable établie dans l'Union Européenne [31]. De la même manière, la limite de détection du cuivre de l'électrode a-CN_x par *DPASV* est estimée à 5 ppb, ce qui constitue une qualité particulièrement remarquable au transducteur de couche mince de carbone amorphe azoté. En outre, l'électrode commerciale de DDB a une limite de détection du cuivre plus faible (0,2 ppb) alors qu'elle est évaluée à 3,5 ppb avec une autre électrode de diamant dopé au bore dans la littérature [36].

Néanmoins, la détection quantitative du cuivre ou du cadmium seul en milieu acétate par *DPASV* révèle une meilleure sensibilité électroanalytique de l'électrode a-CN_x par rapport au

DDB avec des limites de détection largement en deçà des normes légales européennes pour la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Dans une seconde étape, gardant en tête la nécessité de quantifier simultanément plusieurs cations, (par exemple eau résiduaire contenant des espèces électroactives de natures diverses), l'étude du comportement de l'électrode a-CN_x dans le mélange du cuivre et du cadmium sera présentée.

d. Dosage simultané du Cu²⁺ et du Cd²⁺ :

La détection par voie électrochimique de plusieurs espèces ioniques en solution aqueuse engendre des difficultés liées aux possibles interférences indésirables entre les cations métalliques détectés. Les couches minces de carbone amorphe azotées utilisées en tant que transducteur électrochimique pour la détermination par DPASV de plusieurs espèces métalliques est également sujette à ce problème. La Figure 66 met en exergue les perturbations que peut induire la présence de cuivre sur la réponse du cadmium (Figure 66.A) ou inversement l'influence du cadmium sur la réponse au cuivre (Figure 66.B) lors la présence simultanée de ces ions lors du l'étude par DPASV.

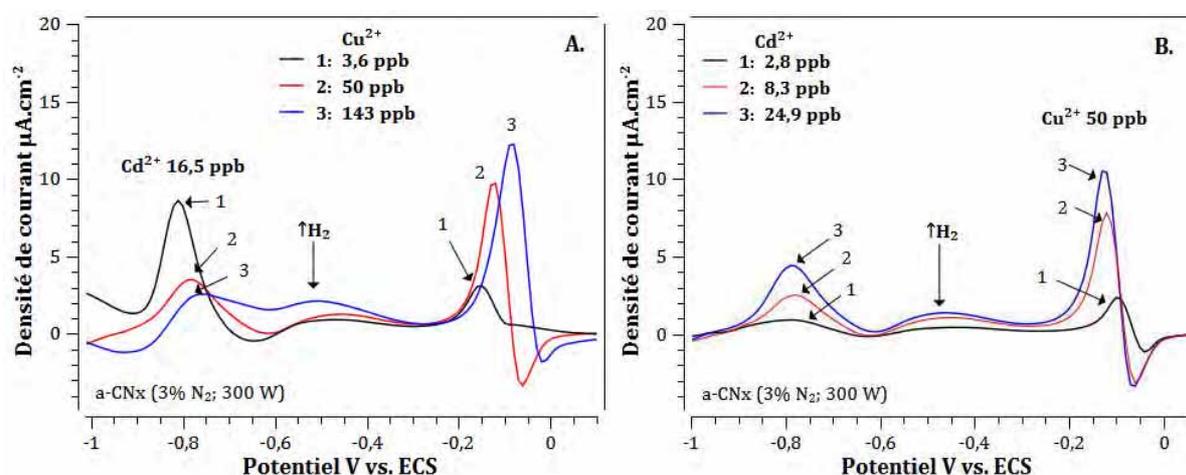


Figure 66 : Mise en évidence des interférences A). dues à la présence de cuivre sur le signal lié au cadmium ou B). de la présence de cadmium sur le signal du cuivre. Voltampérogrammes corrigés obtenus par DPASV pour une électrode a-CN_x, tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; E_{step}= 10 mV ; E_{pulse} = 30 mV ; E_{dép} = -1,1 V ; T_{dép}=120 s ; V_b= 50 mV.s⁻¹.

Nous pouvons clairement voir sur cette Figure 66 qu'il y a une interdépendance des deux pics liés à la présence de cuivre et de cadmium lorsque les concentrations évoluent. Ainsi à la fois

la position des pics et leur intensité varient. En effet si le signal du cuivre augmente avec la hausse des cations métalliques du cadmium, celui du cadmium diminue en fonction de la croissance du cuivre dans le système électroanalytique.

Une mise en œuvre d'un transducteur précis, sélectif et fiable malgré cette problématique contraignante est nécessaire pour la quantification spécifique des deux espèces ioniques en milieu aqueux. Il s'impose alors d'analyser leur comportement afin de connaître d'abord la nature et les formes exactes de cette interférence. Alors, nous allons ci-dessous discuter les deux extrêmes possibles, c'est-à-dire une évolution du pic du cadmium (concentration fixe) lorsque la concentration de cuivre augmente et une évolution du signal du cuivre (concentration fixe) lorsque la concentration de cadmium évolue.

i. Dosage du Cd^{2+} en fonction du Cu^{2+}

Une évaluation quantitative de l'effet de la présence de cuivre sur la réponse de l'électrode a-CN_x par rapport à Cd^{2+} (élément le plus toxique des deux) est, dans un premier temps, établie en fonction de la concentration du cuivre dans un tampon acétate 0,1 M avec un pH de 4,5. Pour cela, le dosage du cadmium entre 2 et 25 ppb, autour de la norme légale de 5 ppb, a été effectué pour trois concentrations d'ions cuivre différentes et fixées (3,6 ; 50 et 143 ppb) au cours de la mesure. La Figure 67 montre l'évolution des courbes de calibration de Cd^{2+} (-0,8 V/ECS) pour ces différentes teneurs en Cu^{2+} .

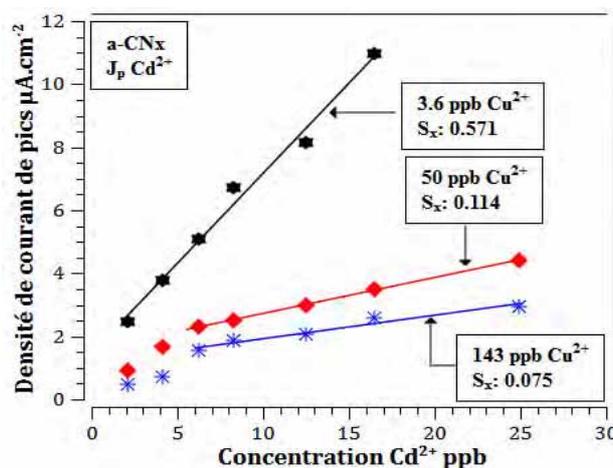


Figure 67 : Evolution des densités de courant de pic Cd^{2+} en fonction de la concentration du Cu^{2+} par DPASV de l'électrode a-CN_x dans un tampon acétate 0,1 M, pH= 4.5 ; $E_{\text{step}}= 10 \text{ mV}$; $E_{\text{pulse}} = 30 \text{ mV}$; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nous observons clairement que les densités de courant de pic de redissolution du cadmium diminuent avec l'augmentation de la concentration du Cu^{2+} . En effet, la sensibilité envers le cadmium diminue de $1,33 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ en l'absence du cuivre à $0,571$, $0,114$ et $0,075 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ en présence de $3,6$, 50 et 143 ppb Cu^{2+} , respectivement. Cette baisse de sensibilité est concomitante avec un décalage du domaine de linéarité vers les concentrations plus élevées. Celui-ci s'étend de 2 à $16,5 \text{ ppb}$ et de 6 à 25 respectivement en-dessous et au-delà de 50 ppb Cu^{2+} . Le *Tableau 6* résume ces différents domaines de linéarité et de sensibilité du cadmium en fonction de la concentration en cuivre. Toutefois, l'électrode a-CNx reste sensible à 6 ppb malgré les 143 ppb de Cu^{2+} présents dans le système électroanalytique. Ces données restent ainsi encore meilleures que celle de DDB rapportée récemment dans la littérature [25] pour laquelle la quantification du cadmium devient impossible dès que la concentration de cuivre atteint 5 ppb .

Tableau 6 : Domaines de linéarité et sensibilités de l'électrode a-CNx par rapport au cadmium en fonction de la concentration du cuivre.

$\text{Cd}^{2+} \text{ ppb}$	$\text{Cu}^{2+} \text{ ppb}$	Domaine de linéarité Cd^{2+}	Sensibilité du Cd^{2+} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$)
	0	1,5 à 12	1,33
2 à 25	3,6	2 à 16,5	0,57
	50	6 à 25	0,11
	143	6 à 25	0,07

Comme généralement rapporté pour des mesures par redissolution, la présence de différents ions modifie les sensibilités liées à ces ions par comparaison avec les sensibilités obtenues dans des solutions contenant un seul ion. En réalité, le comportement de l'une ou l'autre des deux espèces métalliques électrodéposées à la surface de l'électrode dépend généralement du potentiel standard de l'autre ou l'une respectivement.

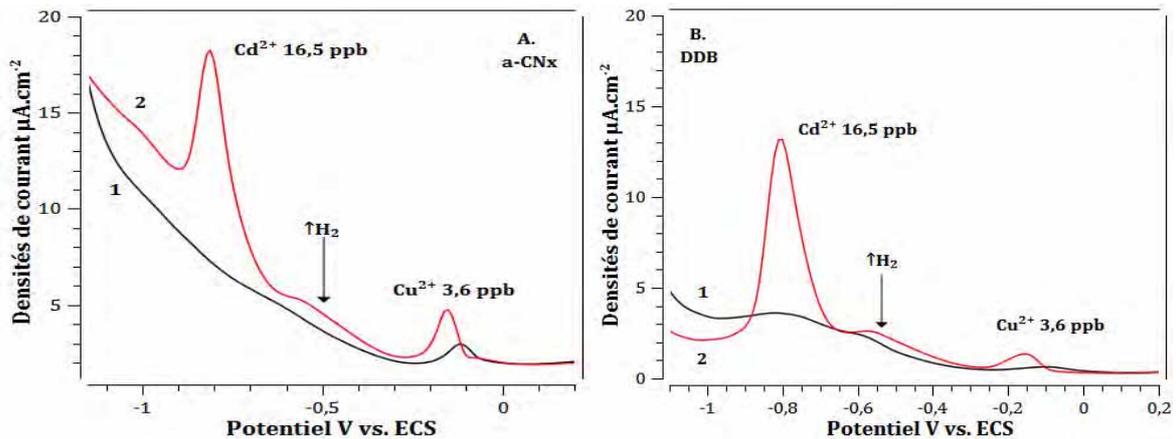


Figure 68: Voltampérogrammes inverses d'électrode A.) a-CNx et B.) DDB dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 avec 1.) Cu^{2+} 3,6 ppb et 2.) Cu^{2+} 3,6 ppb + Cd^{2+} 16,5 ppb. $E_{\text{dép}} = -1,1$ V vs. ECS ; $T_{\text{dép}}=120$ s ; $V_b= 50$ mV.s^{-1} .

Dans le cas présent, le cadmium qui possède le potentiel de dépôt le plus négatif ($E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}} = -0,403$ V vs. ENH) a tendance à s'électrodéposer sur le métal qui présente le plus haut potentiel, c'est-à-dire ici le cuivre ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} = 0,341$ V vs. ENH) [24]. De ce fait, le dépôt de cuivre va constituer des zones réactives pour accueillir le cadmium au détriment des sites actifs propres de l'électrode a-CNx modifiant ainsi les propriétés électrochimiques du transducteur. En effet, plus le dépôt de cuivre est important (ie. plus la concentration du cuivre augmente), plus la quantité de dépôt de cadmium à la surface du dépôt de Cu^0 est grande et corrélativement moins le cadmium se dépose à la surface intrinsèque de l'électrode a-CNx. Ce phénomène induit donc une perte de sensibilité au cadmium du transducteur a-CNx lors de la détection simultanée avec le Cu^{2+} . En outre, pour le processus inverse, le cadmium est réoxydé en premier et laisse une électrode partiellement recouverte de cuivre électrodéposé. Néanmoins, une petite quantité de cadmium reste et se dissout plus tard à plus haut potentiel en même temps que le cuivre. Comme nous le verrons dans la suite, cette quantité peut rester par le biais de la formation de composés définis entre le cuivre et la cadmium. Ceci explique que le pic du « cuivre » est exacerbé en présence de cadmium. (Figure 68). Ce comportement de l'électrode a-CNx n'est pas unique et un comportement similaire est observé pour l'électrode commerciale de DDB.

ii. Dosage du Cu^{2+} en fonction du Cd^{2+}

Outre l'augmentation de la sensibilité au cuivre induit par la présence de cadmium, un déplacement vers les potentiels négatifs des pics du cuivre est observé avec la hausse de la concentration du cadmium dans le système électroanalytique (Figure 69). Selon les travaux de *Jovic et al.*, ce déplacement vers les potentiels inférieurs est la signature d'une modification du type de la phase déposée marquant une évolution dans le diagramme de phase de Cu-Cd [37].

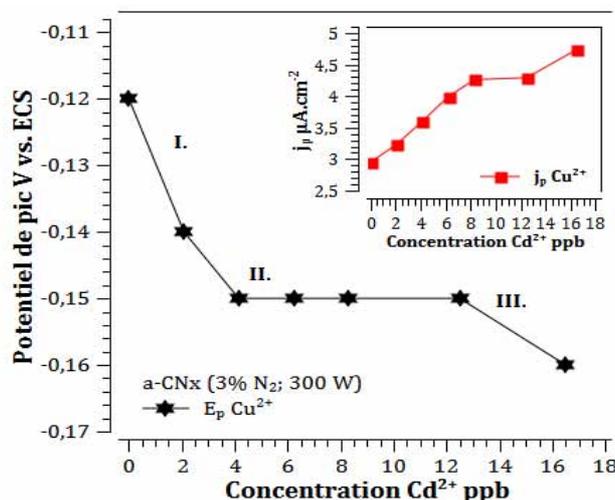


Figure 69 : Evolution des potentiels et des maxima (en insert) de densité de courant de Cu^{2+} en fonction de la concentration du Cd^{2+} . Electrode a-CNx dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; $E_{\text{dép}} = -1,1$ V ; $T_{\text{dép}} = 120$ s ; $V_b = 50$ mV.s⁻¹.

L'analyse de la Figure 69 dans sa première étape (I) affiche une formation croissante d'une solution solide de phase Cd_xCu exprimée par la décroissance continue (de -0,12 à -0,15 V vs. ECS) du potentiel de pic entre 0 et 4 ppb de Cd^{2+} . Cette dernière est suivie d'une stabilité de potentiel de pic entre 4 et 12 ppb de Cd^{2+} (étape II Figure 69). D'un point de vue thermodynamique, cette phase stable directement liée à l'énergie de Gibbs est indicative d'un système biphasé [38]. Le système peut être alors décrit comme un mélange d'un type $\text{Cd}_{x(\text{max})}\text{Cu}$ (avec $x(\text{max}) =$ limite de solubilité du Cd dans le Cu) avec une autre phase Cd_yCu . Enfin, la formation d'une nouvelle solution solide à partir de cette dernière phase pour des

concentrations de Cd^{2+} au-delà de 12 ppb, dans les conditions de notre étude. Elle est décrite par l'étape III de la Figure 69. Une formation de tels composés binaires explique également la dépendance de l'intensité de pic du « cuivre » avec la concentration en cadmium.

Enfin, la détection simultanée du cuivre et du cadmium en solution aqueuse à la surface de l'électrode a-CN_x révèle que la couche mince de carbone amorphe azoté est un matériau d'une performance comparable à celle de DDB. La détection simultanée induit la création à la surface de l'électrode d'une phase mixte Cd_xCu dont la composition varie avec la concentration de cadmium. La nature et les formes de l'interaction du cuivre et du cadmium sont, dans ces conditions, clairement établies en fonction du rapport des concentrations des deux espèces métalliques.

Les analyses comparatives de détection du cuivre ou/et du cadmium par *DPASV* de l'électrode a-CN_x et de l'électrode commerciale de DDB démontrent que la couche mince de carbone amorphe azotée possède une meilleure sensibilité et une plus grande sélectivité mais que les limites de détection sont très voisines. En effet, la quantification du Cu^{2+} et du Cd^{2+} seuls dans un système électroanalytique est possible avec l'électrode a-CN_x dans une large gamme de concentration établie bien en deçà de leur concentration maximale respective autorisée pour l'eau potable dans l'Union Européenne. Aussi, l'identification de plusieurs espèces métalliques dans un système électrochimique complexe (solution multi-ionique) peut être envisagée par *DPASV* à la surface de l'électrode a-CN_x. Cependant, la sensibilité et parfois la discrimination des cations métalliques dans un tel système est perturbée par des interactions entre les ions. La nature et la forme de l'interdépendance du cuivre et du cadmium ont été analysées en fonction de la concentration de l'une ou l'autre espèce ionique. Ces perturbations rendent ainsi difficile une quantification spécifique du cadmium et/ou du cuivre présents simultanément. Pour cela, la sélectivité du cadmium par rapport au cuivre ou vice versa n'est pas à ce stade acquise. Ceci sera encore plus complexe en présence d'autres ions additionnels. Par conséquent, nous avons envisagé une étude complémentaire visant à modifier la surface du matériau a-CN_x par une fonction organique spécifique permettant de modifier la sélectivité des couches a-CN_x.

La suite de ce document sera donc consacrée à la modification de surface. Cette étape a pour objet de revêtir la surface de l'électrode a-CN_x par électrogreffage d'une couche de

macromolécules organiques spécifiques à la reconnaissance par complexation d'un ou de plusieurs cations métalliques.

III. Electrofonctionnalisation de l'électrode a-CN_x/Ti :

Les modifications menées sur la couche mince de carbone amorphe azotée (a-CN_x) ont pour but de modifier la réactivité de ces couches afin d'essayer d'obtenir des électrodes aux interfaces électrochimiques plus sélectives, par exemple en étant capable de doser le cadmium ou le cuivre dans un système électroanalytique complexe (électrolyte contenant au moins ces deux éléments électroactifs). Pour cela, nous avons évalué l'influence du greffage de différentes fonctions sur les réponses analytiques. Parmi les approches possibles, nous nous sommes tournés vers le greffage électrochimique de sels d'aryldiazonium. Ils sont très faciles à élaborer à partir de précurseurs commerciaux et permettent la création d'une liaison covalente forte C–C par électroréduction du sel en surface de l'électrode support.

1. Electrode a-C:N_x/Ti modifiée aux sels d'aryldiazonium :

Dans cette section, une étude de l'effet du greffage de sels d'aryldiazonium à la surface de l'électrode a-CN_x est réalisée en fonction de la nature des substituants en position *para* de l'amine dans le noyau aromatique de l'aniline correspondant. Nous avons notamment examiné l'influence de la concentration du sel de diazonium sur le greffage³¹ ainsi que le nombre de cycles. La sélectivité obtenue *DPASV* de l'électrode a-CN_x sera examinée et optimisée par des analyses électrochimiques après chaque étape de modification.

Les principales étapes de modification de surface et de caractérisation des couches sont présentées ci-dessous.

31 Dans la suite, la concentration de greffage désignera la teneur en mol/L⁻¹ du sel d'aryldiazonium dans l'électrolyte support (nitrate de sodium et acide nitrique).

a. A-CN_x/Ti : électrogreffage de groupements aryles :

La modification de l'électrode a-CN_x par électrofonctionnalisation à partir des sels d'aryldiazonium est effectuée par procédé électrochimique, c'est-à-dire en réalisant une électrolyse réductive de ces sels en surface de l'électrode. Les sels sont directement générés dans la cellule électrochimique par diazotation spontanée d'une amine aromatique mère (aniline) présentant un substituant choisi en position *para* par rapport à l'amine -NH₂. Le processus de transformation *in situ* de l'amine -NH₂ en un cation de diazonium -N⁺≡N est effectué dans une solution aqueuse de de nitrite de sodium (NaNO₂ 1,05 équiv/mole) en milieu acide (HCl, pH = 2) à basse température (T ≈ 0° C). Les basses températures sont nécessaires pour éviter la décomposition du sel de diazonium qui est alors réduit à la surface de l'électrode pour le greffage. Le mécanisme de greffage est largement détaillé dans la première partie de ce manuscrit.

Pour optimiser les propriétés électroanalytiques de l'électrode a-CN_x, nous avons dans un premier temps utilisé trois sels de diazonium différents (par rapport à la fonction de substitution en position *para* de l'amine dans l'aniline aromatique mère offrant le sel de diazonium). En effet, notre choix s'est porté sur les fonctions acide carboxylique (-COOH et -CH₂-COOH), thiol (-SH) et sur l'aminobenzène (-C₆H₅-NH₂) pour former respectivement le 4-aminobenzène acide carboxylique (4ABA) l'acide 4-phénylacétique (4PAA) le 4-aminothiophénol (4ATP) et le p-phenylènediamine (PPD). La *Figure 70* montre les différentes configurations chimiques de ces amines.

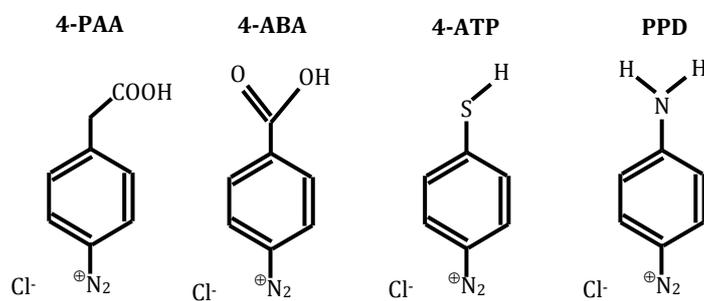


Figure 70 : Configurations chimiques des différents cations de sels de diazonium utilisés dans ce travail pour fonctionnaliser les couches a-CN_x.

Ces différentes fonctions permettront de varier le type d'interaction par affinité (au sens de Lewis) entre l'interface modifiée et les cations métalliques. De plus, les fonctions acides permettront un approfondissement de la modification par leur prolongement avec un macrocycle pour la spécificité de l'électrode a-CN_x. Le thiol très connu pour son caractère hydrophobe est utilisé en plus pour confirmer, par mesure d'angle de contact, par IR et par AFM, la formation d'un revêtement surfacique. La diamine qui sera aussi transformée en cation diazonium au cours de la diazotation spontanée constituera une surface chargée pour la comparaison.

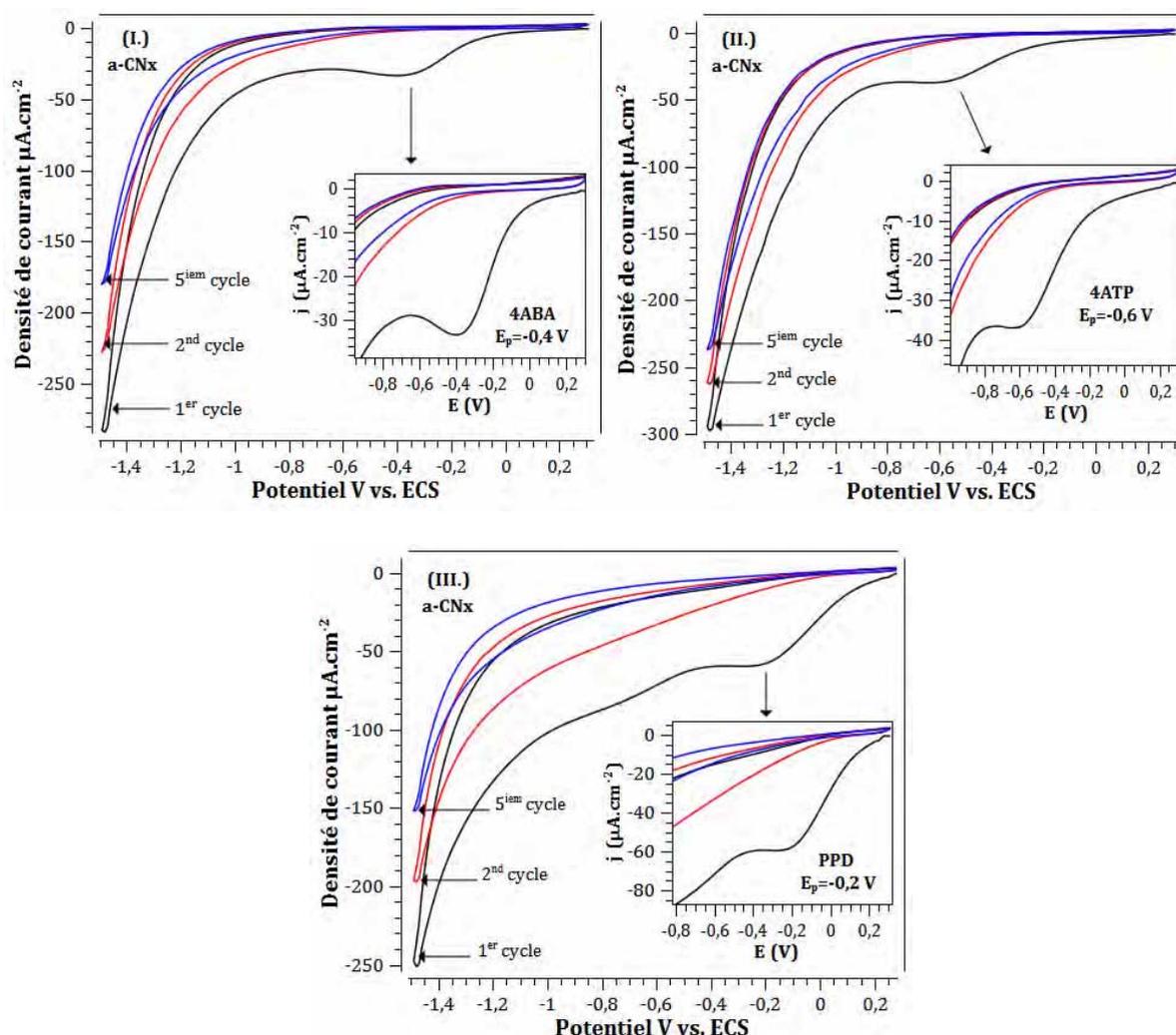


Figure 71: Voltampérogrammes cycliques d'électrode a-CN_x dans une solution HCl 0,5 M + 5 mM de (I.) 4-aminobenzène acide carboxylique (4ABA) ; (II.) 4-aminothiophénol (4ATP) ; (III.) p-phénylènediamine (PPD) ; + 1,05 équiv. NaNO₂. (pH = 2) ; V_b=100 mV.s⁻¹.

Le greffage a été réalisé sous agitation (environ 400 tr.min^{-1}) en mode voltammétrie cyclique pour une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} entre 0 et $-1,5 \text{ V}$ vs. ECS dans une solution aqueuse de NaNO_2 $5,025 \text{ mM}$ et HCl $0,5 \text{ M}$ pour les amines 4ABA (Figure 71.I), 4ATP (Figure 71.II) et PPD (Figure 71.III) à une concentration initiale de 5 mM (Figure 71). Ces courbes présentent au premier cycle un signal de réduction irréversible caractéristique de l'électrogreffage par des sels de diazonium à la surface d'une électrode a-CN_x, comme indiqué ci-dessus par échange d'un électron. Comme attendu, en fonction de l'amine utilisée, le potentiel de pic de réduction est différent. En effet, les pics de réduction sont obtenus pour le PPD, le 4ABA, et le 4ATP respectivement aux potentiels $-0,2$, $-0,4$ et $-0,6 \text{ V}$ vs. ECS (Figure 71). Le Tableau 7 rassemble les potentiels et courants de pic observés lors du premier cycle de réduction des sels de diazonium formés *in situ* ainsi que leur coefficient *sigma para* des substituants en position *para* par rapport à l'anion $-\text{N}_2^+$ correspondant.

Tableau 7 : Caractéristiques du premier cycle des voltampérogrammes cycliques de réduction des sels de diazonium. $V_b = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Sels de diazonium	E_p (V vs. ECS)	Constante σ_p [39]	$ I_p \mu\text{A.cm}^{-2}$
PPD	$-0,2$	$1,91^{32}$ ($\text{N}\equiv\text{N}^+$) $0,66$ (NH_3^+)	59,6
4ABA	$-0,4$	0,45	33,4
4ATP	$-0,6$	0,15	37,1

Nous remarquons que les potentiels de pics de réduction E_p dépendent de la nature des sels de diazonium (plus précisément du substituant en position *para* par rapport au cation $-\text{N}_2^+$) et est fonction de la constante de Hammett σ_p des substituants *para* correspondant à chaque type de sel de diazonium (Figure 72). Cette constante qui s'apparente à une énergie d'activation, caractérise l'effet donneur ou accepteur du substituant en position *para* et permet d'apprécier l'évolution de la réactivité de la molécule. Plusieurs études relatives à la réduction des sels de diazonium ont auparavant corrélé directement le potentiel de pic de réduction avec les coefficients (paramètres *sigma para*) de Hammett [40, 41] et ont toutes abouti à la même

³² Sur la base d'une diazotation des deux amines du composé.

conclusion que la nôtre. En effet, plus le noyau benzéique du sel d'aryldiazonium est appauvri en électrons (par le groupement électroattracteur $-\text{NH}_3^+$ « mono-diazotation » ou $-\text{N}_2^+$ « bis-diazotation » en position *para*), plus la réduction du sel de diazonium est facilitée et donc le potentiel de réduction élevé. Inversement, plus le noyau de benzénique est enrichi en électrons (par le groupement *para* électrodonneur $-\text{SH}$), plus le cation diazonium sera difficilement réductible.

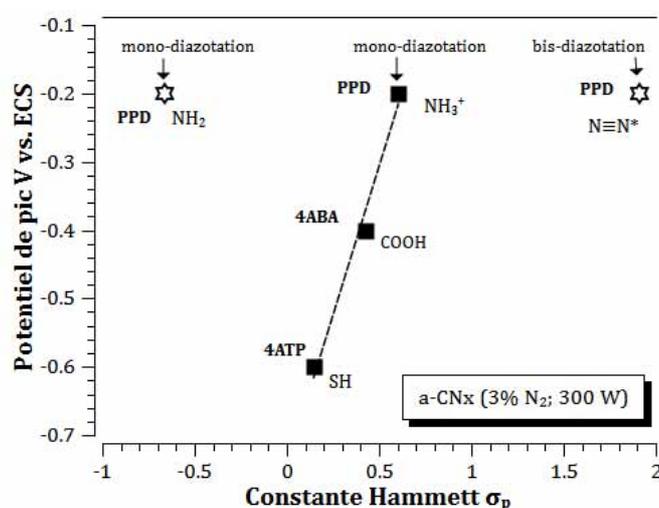


Figure 72 : Potentiel de pic de réduction des sels de diazonium (5 mM dans HCl 0,5 M) en fonction des constantes de Hammett des substituants *para*. $V_b = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En outre, la diazotation spontanée du PPD peut offrir éventuellement différentes formes de sels de diazonium. Ils sont représentés à la Figure 72. Nous constatons alors que la configuration « bis-diazotation » spontanée des deux amines du noyau aromatique s'éloignerait des prédictions de Hammett. En effet, la formation du bi-diazonium est, pour des raisons électrostatiques, très difficile à mettre en oeuvre. La deuxième amine substituée du sel phénylénamine « mono-diazoté » est moins réactive donc n'est pas favorable à la « bis-diazotation » [42]. De ce fait, au vu de la Figure 72, une seule des deux amines sera transformée en cation de diazonium (N_2^+ , $\sigma_p = 1,191$) puis réduite durant l'électrolyse, l'amine restante sera modifiée en ion ammonium (NH_3^+ , $\sigma_p = 0,66$) avant la réduction puis sera régénérée en amine (NH_2 , $\sigma_p = -0,66$). Un tel phénomène a été déjà observé par *Bélangier et al.* avec le greffage du PPD sur des substrats d'or [42].

Par ailleurs, le second cycle révèle une passivation de l'électrode a-CN_x avec une diminution significative du courant résiduel et une disparition totale du pic de réduction (*Figure 72*). En fait, cette passivation est due à un blocage progressif des processus réactionnels par la couche des groupements aryles formée à la surface de l'électrode a-CN_x. Enfin, un bain ultrasonique d'eau distillée de 5 minutes est nécessairement effectuée pour éliminer toutes substances adsorbées qui n'ont pas réagit.

b. Influence du greffage de fonctions aryles sur les propriétés surfaciques:

L'électrofonctionnalisation de la couche de carbone amorphe azotée va avoir un impact sur le transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte mais aussi la mouillabilité de l'électrolyte sur l'électrode a-CN_x modifiée. En effet, l'état énergétique de la surface des électrodes modifiées varie effectivement selon le substituant en *para* du sel diazonium électroréduit lors du processus de greffage.



Figure 73: Mesure des angles de contact (eau distillée) sur l'électrode a-CN_x A.) avant (32°) et B.) après (79°) fonctionnalisation par un groupement thiophénol dans 5 mM NaNO₂. $V_b=100$ mV.s⁻¹.

Nous avons évalué ceci par des mesures d'angles de contact d'eau distillée à la surface de l'électrode aCN_x avant et après le greffage. Nous notons ainsi que le 4-thiophénol ou l'acide 4-benzène acide carboxylique induisent respectivement une augmentation de l'angle de 32 à 79° et de 30 à 47°. Les deux mesures montrent donc une évolution de la mouillabilité de l'interface qui devient plus hydrophobe du fait de la présence du cycle aromatique. Cet effet est plus marqué pour le greffage du groupement thiophénol.

Du point de vue topographique, les mesures AFM ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) en mode contact de la surface de l'électrode a-CN_x avant (Figure 74.A) et après (Figure 74.B) greffage des groupements aryles issus de la réduction des sels de diazonium 4-ATP, montrent un revêtement de la surface. En effet, le profil topographique de l'électrode a-CN_x avec et sans greffage passe de 35 à 80 nm. La Figure 74 montre la morphologie de surface de l'électrode avant (aCN_x/Ti) et après (4-ATP/a-CN_x/Ti) greffage de l'acide 4-benzoïque.

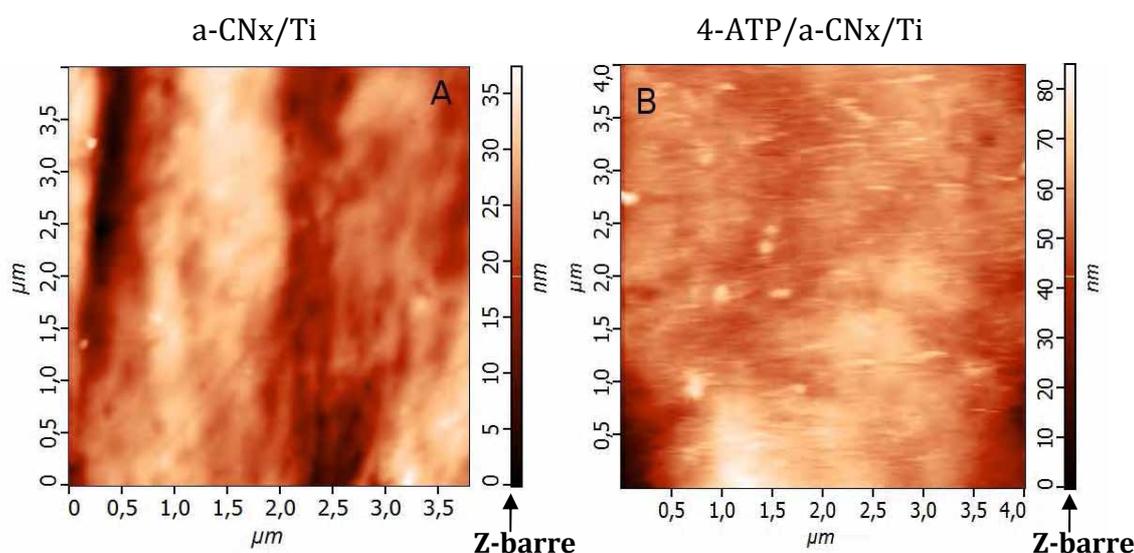


Figure 74 : Images Topographiques de la surface de l'électrode a-CN_x, par microscopie AFM, (A) avant (a-CN_x/Ti) et (B) après (4-ATP/a-CN_x/Ti) greffage du sel de diazonium 4-aminothiophénol (4ATP).

Le profil topographique de l'électrode sans greffage (jusqu' à 35 nm de taille des îlots, voir Z-barre, Figure 74.B) est attribué exclusivement à l'état de surface du substrat car les couches minces a-CN_x sont du point de vue rugosité topographique très faibles (profil rms 0,7 nm) et épousent parfaitement avec une croissance planaire la forme du substrat sur lequel elles sont déposées. Le greffage est homogène et couvre la presque totalité de la surface de l'électrode a-CN_x avec une épaisseur de couches électrogreffées de près de 50 nm de moyenne. Les zones foncées représentent les bas niveaux et sont des rayures dues au polissage mécanique des substrats de titane. Par conséquent, nous pouvons considérer que la surface de l'électrode est couverte par un revêtement de groupements aryles. Cependant, nous ne pouvons à ce stade apporter une affirmation ni sur le mode de croissance du revêtement, ni sur la structure ou le

nombre de couches de groupements aryles électrogreffés à la surface de la couche minces a-CN_x.

En outre, la microstructure du carbone amorphe azoté telle qu'elle se présente dans le spectre de vibration par spectroscopie d'absorption infrarouge (dans la zone 800-1800 cm⁻¹), ne facilite pas l'identification des groupements phényles électrogreffés à la surface de l'électrode a-CN_x. Ces groupements aryles (acide 4-benzoïque, 4-aminothiophénol et p-aminophenyl) présentent globalement les mêmes éléments et types de liaisons chimiques en de plus faibles quantités. De ce fait, dans les spectres infrarouges de vibrations des liaisons, leurs contributions dans la zone 800 à 1800 cm⁻¹ sont confondues avec celles caractéristiques des principales liaisons du carbone amorphe azoté. Ces liaisons C-C (1286 cm⁻¹), C=C (1600 cm⁻¹), C-N (1180 cm⁻¹) et C=N (1650 cm⁻¹) sont caractéristiques par de larges bandes d'absorption imbriquées. La Figure 75 montre les spectres infrarouges avant et après greffage de l'électrode a-CN_x dans la zone 600 –2500 cm⁻¹.

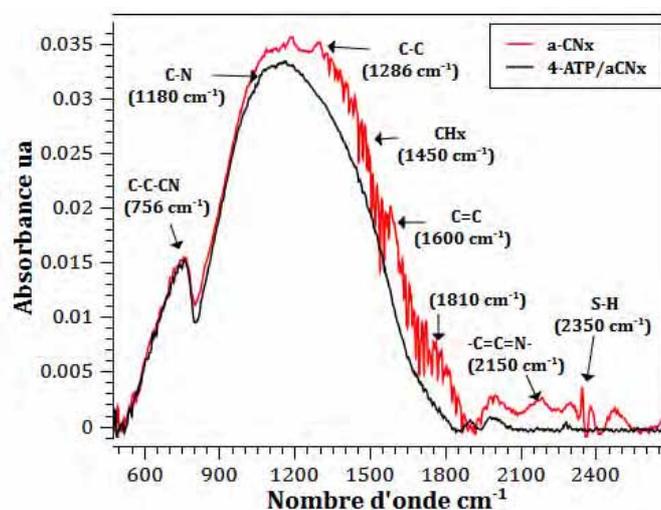


Figure 75 : Spectre infrarouge avant et après greffage 4-aminothiophénol.

Cependant, des contributions supplémentaires sont apportées par les vibrations des liaisons sp² C-H aromatiques autour de 1450 cm⁻¹ et C=C (autour de 1600 cm⁻¹). Le pic étroit autour de la fréquence 2350 cm⁻¹ est attribué à la vibration des liaisons S-H. Ce qui confirme le revêtement surfacique de la couche mince a-CN_x par les fonctions thiophényles. Toutefois,

l'apparition des spectres de vibration de la chaîne -C=C=N- révèle une possibilité que l'azote soit substitué dans un noyau aromatique. Enfin, dans la littérature les spectres IR du sel de diazonium 4-nitrobenzène électroréduit sur substrat d'or sont représentés par deux bandes de vibration symétrique et antisymétrique respectivement autour de 1520 et 1340 cm⁻¹ [43].

c. Effet de l'électrogreffage sur la réactivité électrochimique

Pour s'assurer de la modification de la surface par voie électrochimique, nous avons évalué l'évolution des voltampérogrammes pour le couple rapide de ferri/ferrocyanure de potassium 10⁻³ M + KCl 0,5 M après greffage. La Figure 76 illustre cette évolution pour les greffages réalisés à partir de 4ABA (Figure 76.I) et 4ATP (Figure 76.II).

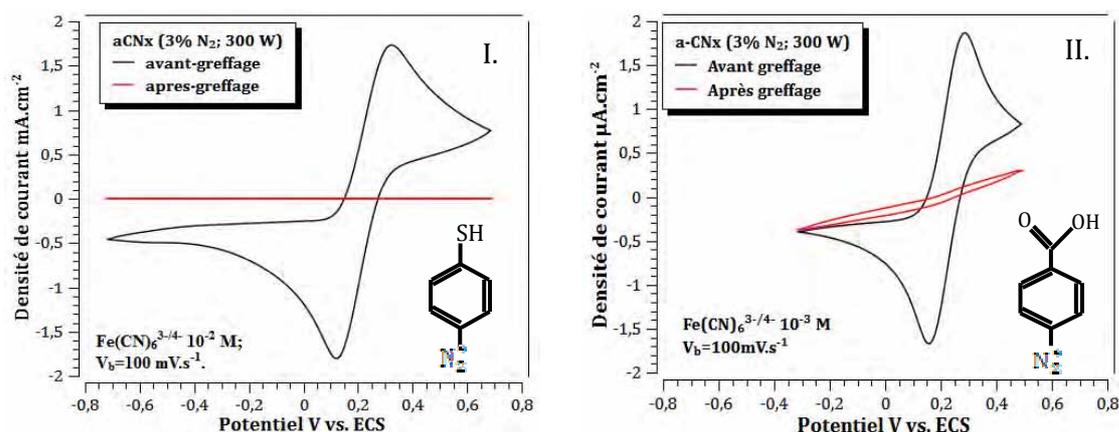


Figure 76 : Réactivité de l'électrode a-CN_x avant et après 5 cycles d'électrolyses réductives dans NaNO₂ 5 mM + HCl 0,5 M et 5 mM (I). 4ATP et (II). 4ABA, pH= 6,5 ; V_b= 100 mV.s⁻¹.

Nous pouvons noter une forte diminution, voir une disparition, de la réponse du couple ferri/ferrocyanure après le traitement. Ceci peut être expliqué par une saturation de la surface par les groupes aryl, empêchant ainsi l'accès à cette surface pour le couple électroactif. La modification surfacique par les groupements aryles 4-thiophénol constitue une couche plus compacte couvrant toute la surface de l'électrode a-CN_x et bloque entièrement tout processus d'échange de charges entre les espèces électroactives du système électrolytique et les sites actifs de l'électrode.

Il est important de noter que lorsque le pKa de surface de la couche de fonctions aryles dont le substituant *para* est celui de l'acide carboxylique (COOH) est inférieur au pH (4,9) de l'électrolyte, nous assistons à une déprotonation du groupement acide en surface, donnant (COO⁻) [44]. De ce fait, ces groupements carboxylates formés interagissent par répulsion électrostatique avec le système redox rapide de ferri-ferrocyanure de potassium. En effet, le pKa (4,2) de l'acide 4-carboxybenzoïque électrogreffé à la surface d'une électrode de carbone vitreux est estimé à partir du point d'inflexion de la courbe [45]: $I_{pa} = f(\text{pH})$, où I_{pa} est l'intensité de pic anodique des voltampérogrammes cycliques de l'électrode dans le ferri-ferrocyanure de potassium. Cette valeur du pKa ne devrait pas être éloignée de celle obtenue sur l'électrode de a-CN_x modifiée. Dans un tel système, les types d'interaction par affinité (acide-base au sens de Lewis par exemple) pourrait aussi avoir un rôle qui ne doit pas être négligé.

La modification par électrofonctionnalisation de l'électrode a-CN_x à partir des sels de diazonium 4-ABA, 4-ATP et PPD est utilisée dans la suite pour étudier les effets du greffage des sels de diazonium sur les performances électroanalytiques de détection du cuivre et du cadmium dans un tampon acétate.

d. Effet du greffage d'aryles sur la détection de métaux lourds :

La détection du cuivre et du cadmium a été étudiée avec les électrodes a-CN_x modifiées (4-benzène acide carboxylique, 4-thiophénol et p-phénylamine) issus de l'électroréduction des sels de diazonium. Pour cela le greffage sur l'électrode a été réalisé, dans un premier temps, à partir des trois sels de diazonium 5 mM générés *in situ* dans 1,05 équivalent de NaNO₂ + HCl 0,5 M (pH = 2) sous agitation magnétique à basse température.

i. Effet de la nature de la fonction greffée sur la détection

Le comportement électroanalytique de l'électrode a-CN_x modifiée diffère selon la nature du groupement aryle électrogreffé. La *Figure 77* montre par exemple les voltampérogrammes pour la détection du cuivre (*Figure 77.I* et *Figure 77.II*) et du cadmium (*Figure 77.III* et *Figure 77.IV*) respectivement avant (*Figure 77.I* et *Figure 77.III*) et après (*Figure 77.II* et *Figure 77.IV*) électrofonctionnalisation à partir du PPD dans un tampon acétate 0,1 M ; pH = 4,9. On peut noter une baisse importante des intensités obtenues après modification de la surface. Ceci est

concordant avec un blocage partiel de la surface de l'électrode comme nous l'avons vu pour la réactivité avec le couple ferri/ferrocyanure.

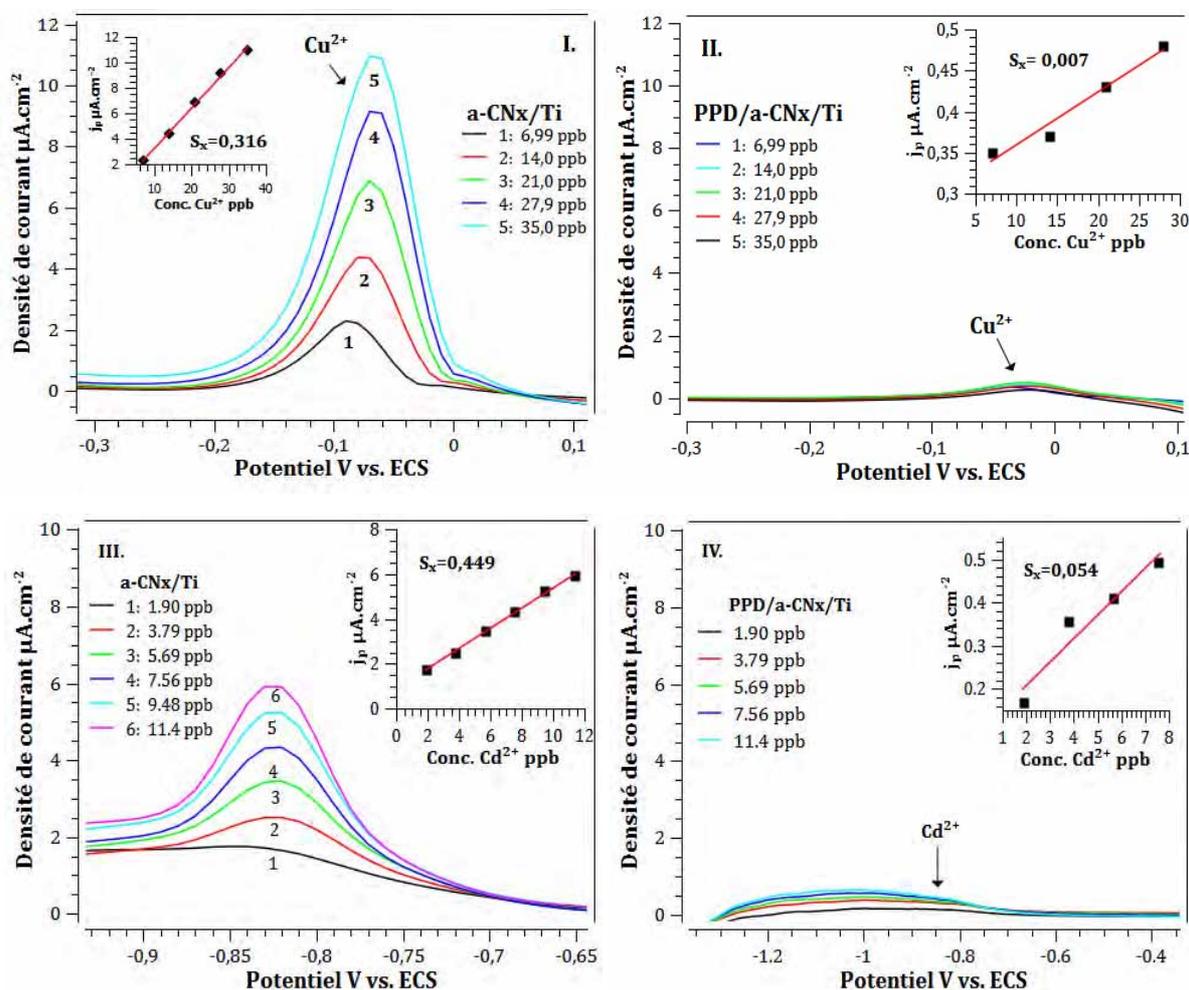


Figure 77: Voltampérogrammes inverses des électrodes a-CN_x avant (I. et III.) et après modification (II. et IV.) pour la détection à différentes concentrations de (I. et II.) Cu^{2+} (7 – 35 ppb) ou (III. et IV.) Cd^{2+} (1,9 – 12,4 ppb) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,90 ; $E_{\text{step}} = 10$ mV ; $E_{\text{pulse}} = 30$ mV ; $E_{\text{dép}} = -1,1$ V ; $T_{\text{dép}} = 120$ s ; $V_b = 50$ mV.s⁻¹. En insert, les courbes représentant les densités de courant de pic en fonction de la concentration de l'ion.

Les caractéristiques électroanalytiques des voltampérogrammes pour la détection du cadmium et du cuivre, avant et après la modification de l'électrode a-CN_x avec les trois types de fonctions organiques, sont reportées respectivement dans le *Tableau 8* et le *Tableau 9*. Les sensibilités obtenues sont fortement diminuées mais un domaine linéaire peut néanmoins être conservé dans certains cas. En effet, la sensibilité pour la détection du cadmium ($S_x = 0,054$ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$) de l'électrode a-CN_x modifiée à partir du sel PPD est dix fois meilleure que

dans le cas de la modification par le 4-thiophénol ($S_x = 0,005 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$). Par contre, la modification par le greffage à l'acide 4-benzoïque conduit à une « passivation » complète et le cadmium n'est plus détecté dans ce cas. Il en est de même pour la détection du cuivre dans ces conditions spécifiques d'électrofonctionnalisation (concentration de sel de diazonium et nombre de cycles d'électrolyse réductive) pour la fonctionnalisation à partir du 4ABA et du PPD.

Tableau 8 : Caractéristiques électroanalytiques avant et après greffage de fonctions organiques à partir de la réduction des sels de diazonium (5 mM, 5 cycles et $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) à la surface de l'électrode a-CN_x pour le dosage seul du Cadmium dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 ; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sels de diazonium 5 mM et 5 cycles	[Cd ²⁺] ppb	S _x (μA.cm ⁻² .ppb ⁻¹)	
		Avant	Après
4-aminobenzoïque acide (4ABA)	2 à 11.5		Pas de pics
p-phénylènediamine (PPD)	2 à 7.5	0,449	0,054
4-aminothiophénol (4ATP)	2 à 11.5		0,005

Tableau 9 : Caractéristiques électroanalytiques avant et après greffage de fonctions organiques à partir de la réduction des sels de diazonium (5 mM, 5 cycles et $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) à la surface de l'électrode a-CN_x pour le dosage seul du cuivre dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 ; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

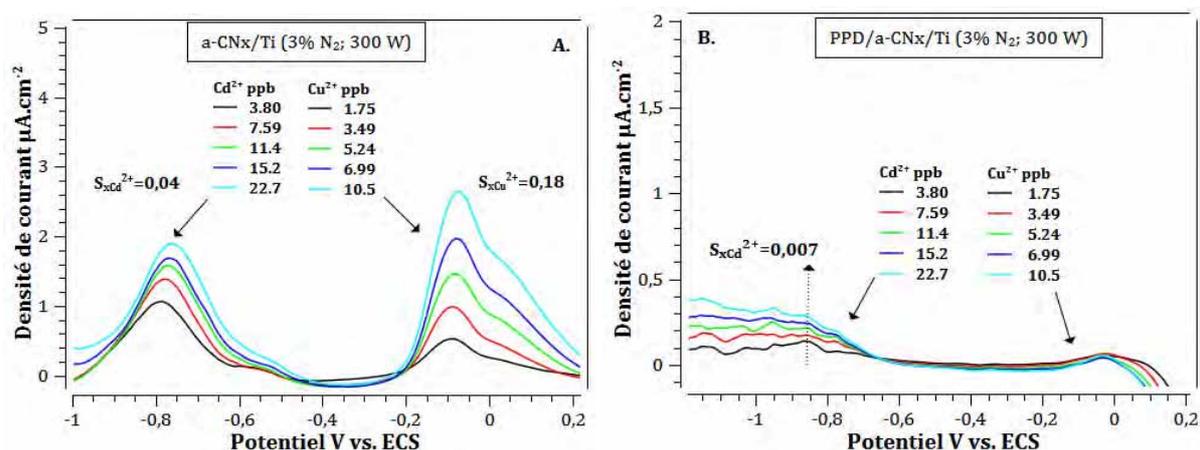
Sels de diazonium 5 mM et 5 cycles	Cu ²⁺ ppb	S _x (μA.cm ⁻² .ppb ⁻¹)	
		Avant	Après
4-aminobenzoïque acide (4ABA)			Pas de pics
p-phénylènediamine (PPD)	7 à 35	0,316	Pas de pics
4-aminothiophénol (4ATP)			0,007

Les sensibilités de l'électrode a-CN_x par rapport à la détection par DPASV du cadmium et du cuivre sont toutes fortement atténuées voire inexistantes après électrogreffage (5 mM et 5 cycles, voir *Tableau 8* et *Tableau 9*). En outre, cette diminution des sensibilités peut avoir deux origines. La première déjà décrite concerne un blocage de la surface par saturation des sites avec des groupements organiques diminuant ainsi l'efficacité du transfert de charge. La deuxième origine possible résulte de l'interaction entre les fonctions greffées (bases de Lewis)

avec les cations (acides de Lewis). Ainsi les cations Cu^{2+} , qui sont des acides durs suivant la classification de Pearson interagiront plus avec les bases dures (COO^-) plutôt qu'avec les bases moles de type thiophenol, ce qui est en total accord avec le *Tableau 9*. De même, pour le cadmium (acide mou), la sensibilité observée pour le thiophenol est plus basse que pour le PPD.

ii. Effet du greffage sur la détection simultanée du Cu^{2+} et du Cd^{2+}

Le comportement de l'électrode a-CN_x modifiée vis-à-vis de la détection simultanée des deux cations métalliques sera illustré avec les résultats obtenus par greffage à partir du PPD. En effet, nous venons d'établir que l'électrogreffage du p-phénylène diazonium (fonction aryle obtenue à partir de la réduction du sel de diazonium p-phénylènediamine, PPD 5 mM dans une solution NaNO_2 et HCl , $\text{pH} = 2$, voir *Tableau 8* et *Tableau 9*) permet d'obtenir une sensibilité qui reste non négligeable pour le cadmium ($S_x = 0,054 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$) alors que la sensibilité par rapport au cuivre est complètement annihilée. Ce comportement de l'électrode a-CN_x modifiée est donc de nature à conduire à une réponse sélective du cadmium par rapport au cuivre.



La *Figure 78* représente les voltampérogrammes obtenus pour l'électrode a-CN_x avant (*Figure 78.A*) et après (*Figure 78.B*) électrofonctionnalisation en utilisant le PPD. Notons que les sensibilités du cadmium et du cuivre en détection simultanée avant greffage sont respectivement de $S_{x\text{Cd}^{2+}} = 0,04 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ et de $S_{x\text{Cu}^{2+}} = 0,18 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ ³³. Par contre, pour la détection simultanée des deux cations métalliques, dans les mêmes conditions d'électrofonctionnalisation de l'électrode a-CN_x, la réponse est plus sélective au cadmium ($S_{x\text{Cd}^{2+}} = 0,007 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$) comparé au cuivre ($S_{x\text{Cu}^{2+}}$ proche de zéro), malgré le fait que le signal est très bruité, les pics de Cd^{2+} produits sont identifiables (*Figure 78.B*).

Bien que l'on voit ici un effet positif de la modification par greffage des couches a-CN_x, une étude approfondie de l'électrofonctionnalisation de l'électrode a-CN_x passe nécessairement par une optimisation de la concentration de greffage et l'examen de la sélectivité envers le cadmium d'une part et par une amélioration de la résolution des voltampérogrammes par DPASV.

iii. Optimisation du processus d'électrogreffage

Une série de tests de détection simultanée des cations métalliques en fonction de la concentration de sel de diazonium utilisée lors du greffage, en limitant à 1 le nombre de cycle de voltammétries cycliques pour le greffage du sel de diazonium utilisé permet d'affiner et de cerner les différents paramètres essentiels pour améliorer la sélectivité du cadmium par rapport au cuivre. La *Figure 79* montre les voltampérogrammes pour la détection de cadmium (2 ppb) obtenus avec l'électrode a-CN_x après électrogreffage, à partir de 4-benzoïque acide carboxylique diazonium en différentes concentrations (5 ; 1 et 0,25 mM). Nous notons que la sensibilité électrochimique du cadmium augmente inversement avec la concentration de greffage du 4-benzoïque (*Figure 79*). En effet, les faibles concentrations de greffage conduisent à des couches permettant mieux aux cations métalliques d'accéder aux sites actifs de la surface de l'électrode. Par conséquent, les interactions destructrices électrode/électrolyte diminuent avec les concentrations de greffage.

³³ A noter que ces sensibilités peuvent différer notablement d'une couche à l'autre. C'est pourquoi chaque électrode doit être systématiquement calibrée. De plus ici nous avons utilisé une électrode unique pour la comparaison des propriétés avant et après greffage.

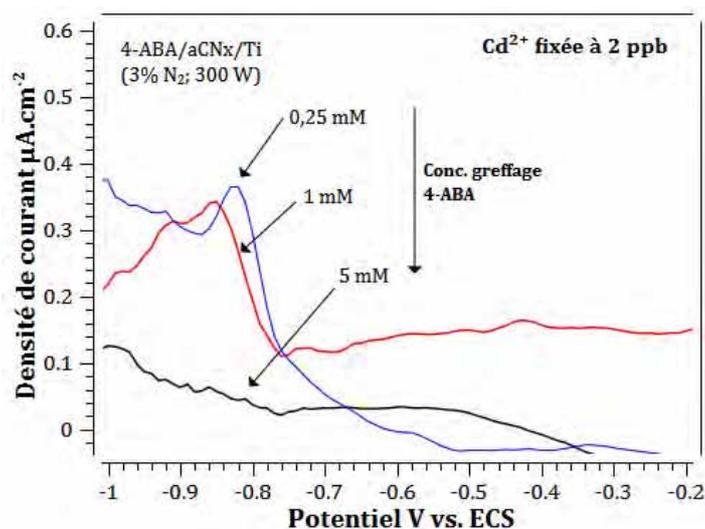


Figure 79 : Voltampérogrammes corrigés obtenus par DPASV avec une électrode a-CN_x après électrogreffage à partir de 4-benzoïque acide carboxylique diazonium (5 ; 1 et 0,25 mM ; 1 cycle) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 ; E_{step}= 10 mV ; E_{pulse} = 30 mV ; E_{dép} = -1,1 V ; T_{dép}=120 s ; V_b= 50 mV.s⁻¹.

Une analyse plus approfondie de la détection simultanée de la fonctionnalisation de l'électrode a-CN_x à partir de la réduction du sel de diazonium 4-carboxybenzène avec une concentration de greffage (0,25 mM) et un nombre de cycles (1 cycle) d'électrolyse réductive conduit à une augmentation significative de la sensibilité du cadmium en fonction de la concentration du cuivre. Le *Tableau 10* résume les différentes caractéristiques électroanalytiques de la détection simultanée du cadmium en fonction de la concentration du cuivre par l'électrode a-CN_x modifiée par l'acide 4-benzoïque.

Tableau 10 : Dosage simultané du cadmium en fonction de la concentration du cuivre dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; E_{dép} = -1,1 V ; T_{dép}=120 s ; V_b= 50 mV.s⁻¹. Caractéristiques électroanalytiques obtenues à partir du greffage de l'acide 4-benzoïque (0,25 mM, 1 cycle et 100 mV.s⁻¹) à la surface de l'électrode a-CN_x avant et après électrogreffage.

Cu ²⁺ ppb	Cd ²⁺ ppb		Sensibilité R _x = S _{xap} /S _{xav}
	Avant	Après	
139		25,1 à 99,6	0,155
14	1,26 à 12,6	6,3 à 99,6	0,135
0		1,26 à 99,6	0,075

Par ailleurs, nous avons étudié les variations de sensibilités du cadmium induites par les différentes concentrations du cuivre à cause des interférences cadmium-cuivre. Pour cela, nous avons introduit le rapport $R_x = S_{xap} / S_{xav}$ des sensibilités de l'électrode a-CNx modifiée vis-à-vis des cations métalliques (Cd^{2+}) avant et après greffage en fonction de la stœchiométrie en cations métalliques (Cd^{2+} et Cu^{2+}) de la solution. Ce rapport R_x peut être défini comme un rendement de sensibilité ou une spécificité de Cd^{2+} de l'électrode a-CNx modifiée par rapport au cation interférent (Cu^{2+}). En effet, malgré une diminution de la sensibilité de l'électrode modifiée, R_x augmente³⁴. Par conséquent, contrairement à l'électrode a-CNx non modifiée, la sélectivité du cadmium croît (R_x augmente de 0,075 à 0,155) avec une augmentation de la concentration du cuivre (de 0 à 139 ppb).

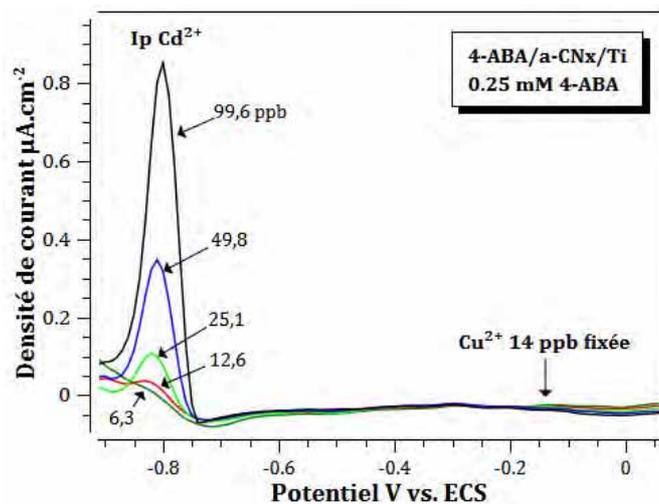


Figure 80 : Voltampérogrammes corrigés pour la détection de Cd^{2+} (6,3-99,6 ppb) avec Cu^{2+} fixée (14 ppb) obtenus par DPASV avec une électrode a-CNx après électrogreffage à partir de 4-ABA diazonium (0,25 mM) dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,9 ; E_{step} = 10 mV ; E_{pulse} = 30 mV ; $E_{dép}$ = -1,1 V ; $T_{dép}$ =120 s ; V_b = 50 mV.s⁻¹.

Pour finir, nous constatons que le pic de cuivre (14 ppb) n'évolue pas, ni en intensité, ni en potentiel de redissolution avec l'électrode modifiée (0,25 mM 4-ABA) contrairement à l'électrode nue (voir Figure 80). Une analyse des voltampérogrammes permet de dégager 2

34 $R_x = 1$ signifie que l'électrode modifiée est spécifique par rapport au Cd^{2+} car les sensibilités d'avant et d'après greffage seront égales et indépendantes de la teneur en Cu^{2+} . Par contre $R_x \neq 1$ montre une dépendance, par croissance ou décroissance, au Cu^{2+} de la sensibilité du Cd^{2+} .

hypothèses : La première est simplement que le cuivre n'a pas été déposé. Celle-ci n'expliquera pas alors la dépendance de la sensibilité du cadmium avec la hausse du cuivre. La seconde est plus complexe qui implique une formation d'une solution solide type Cu_xCd (dissolution du cuivre dans le cadmium) qui dissout le cadmium avec le cuivre.

2. Electrode a-C:N_x/Ti fonctionnalisée au cyclame:

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié l'effet d'une fonctionnalisation des couches a-CN_x sur la détection du cuivre. Il faut garder en tête que bien que nous ayons observé des évolutions, l'objectif était de se servir de ces fonctions pour greffer un ligand qui viendrait sélectivement complexer l'un des cations. Notons d'abord que dans la suite de ce document, nous appellerons communément par cyclame le macrocycle organique 1,4,8,11-tétraazocyclotétradécane. La fonctionnalisation par le cyclame de l'électrode a-CN_x a pour but de produire une telle interface sélective. En effet, cette macromolécule est très connue pour sa spécificité à complexer le Cu²⁺. Le logarithme des constantes de formation d'un complexe 1 :1 du cuivre et du cadmium avec le cyclame en milieux aqueux sont en effet respectivement de 27,2 [46] et 11,2 [47]. De ce fait, dans cette partie, nous détaillerons les processus de fonctionnalisation électrochimiques avec une fonction acide acétique en para et de couplage avec le cyclame. Avec l'électrode de a-CN_x ainsi fonctionnalisée, la technique dite de préconcentration ou d'accumulation par complexation sera utilisée pour doser le cuivre.

a. Procédé organique de fonctionnalisation au cyclame :

La fonctionnalisation de l'électrode a-CN_x avec le cyclame a été réalisée en deux étapes : la première est le greffage d'un groupement par réduction d'un sel d'aryldiazonium comportant la fonction acide acétique, puis la formation à partir de cette fonction d'un chlorure d'acyle qui réagit avec le cyclame (*Figure 81*) L'étape de couplage a été réalisée au laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes (LSCR)³⁵. Un descriptif de la méthode utilisée a été rapporté dans les études antérieures dudit laboratoire [48-50]. Toutefois, nous décrivons ci-dessous les spécificités de cette technique liées directement à notre étude.

³⁵Avec Dr. Florence Geneste de l'équipe MaCSE à l'Université Rennes 1, Rennes (France).

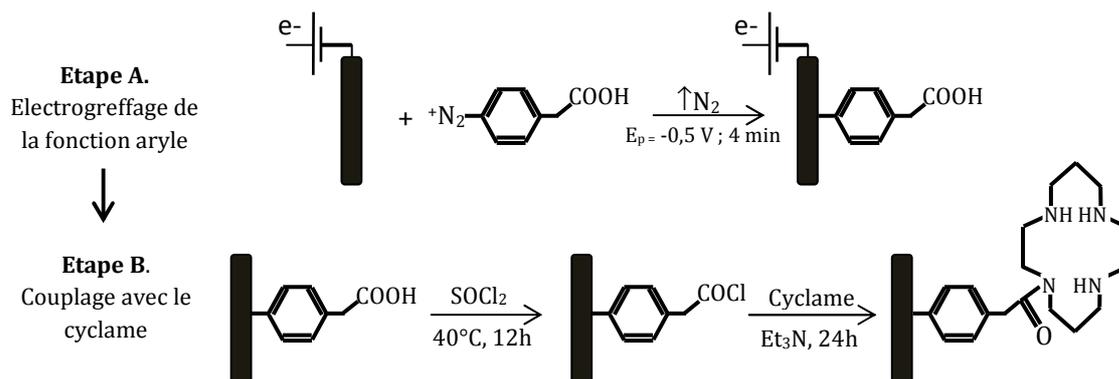


Figure 81 : Mécanisme de fonctionnalisation de l'électrode a-CNx par du cyclame (A.) la réduction des sels d'aryldiazonium à la surface de l'électrode a-CNx. (B.) transformation de l'acide acétique puis couplage avec le cyclame.

La modification de surface de nos électrodes a-CNx en utilisant les sels de diazonium comme précurseur (étape A *Figure 81*) a été largement détaillée dans les paragraphes précédents. Afin d'obtenir un couplage efficace, sur la base de l'expérience du laboratoire de Rennes 1, nous avons procédé à une électrolyse réductive à potentiel constant ($E_p = -0,5 \text{ V vs. ECS}$) du sel de diazonium 4-phényl acide acétique pendant une durée de 4 minutes suffisante pour recouvrir un maximum de surface de l'électrode d'une couche organique.

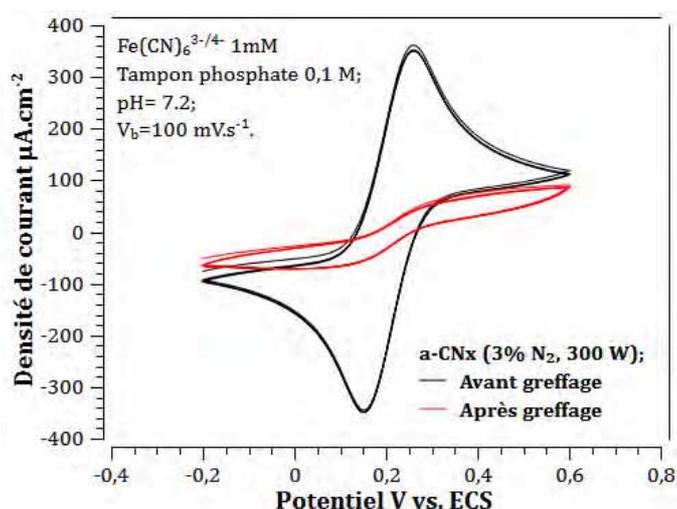


Figure 82 : Etude de la réactivité de l'électrode a-CNx envers le couple Ferri/Ferrocyanure 1mM avant et après modification avec 4-phényl acide acétique.

La formation de cette couche a été confirmée en testant la réactivité avec le couple ferri/ferrocyanure 1 mM dans un tampon phosphate 0,1 M (pH = 7,2 ; voir *Figure 82*) après sonication dans trois bains d'eau ultra pure de 3 minutes chacun pour l'électrode modifiée. De nouveau nous notons bien une diminution de l'accessibilité du couple redox sur la surface en raison de la présence des fonctions acides greffées

Cette fonction acide terminale a ensuite été activée, par la formation du chlorure d'acyle pour accueillir le macrocycle. Pour cela les électrodes a-CN_x ont été placées dans du toluène (100 ml) avec un excès de chlorure de thionyle SOCl₂ (2,7 M) à 40°C pendant 12 heures (Étape B *Figure 81*). La réaction est réalisée sous atmosphère inerte (Ar). Puis, une liaison amide est formée avec le cyclame par addition de 50 mg de cyclame dans le ballon contenant les électrodes a-CN_x, du dichlorométhane anhydre (CH₂Cl₂, 100 ml) et de triéthylamine (Et₃N) 0,7 M (étape B *Figure 81*). Le dispositif de greffage a été chauffé sous reflux pendant 24h sous argon. À noter que les électrodes avaient été préalablement séchées pendant 1h sous vide à 10⁻¹ mbar avant l'ajout du cyclame. Enfin, une sonication dans une solution de dichlorométhane (CH₂Cl₂) puis dans de l'eau ultra pure permet d'enlever les composés adsorbés à la surface des électrodes fonctionnalisées.

b. Observation des électrodes fonctionnalisées par AFM:

La morphologie de surface des électrodes a-CN_x fonctionnalisées par le cyclame a été obtenue par caractérisation AFM en mode contact (*Figure 83*). Nous remarquons dans un premier temps que le profil topographique moyen (taille des îlots, donnée ici par Z-barre à droite de l'image) après fonctionnalisation du cyclame sur substrat de titane poli (*Figure 83.B*) a augmenté d'un peu plus d'une soixantaine de nanomètres par rapport à celui de l'électrode non modifiée de a-CN_x (*Figure 83.A*). Ce qui peut être attribué à la contribution volumique due à la formation d'un revêtement à la surface de la couche mince a-CN_x. La présence de zones sombres (initialement attribuées aux rayures du substrat de titane) semble indiquer des surfaces faiblement couvertes voire sans greffage.

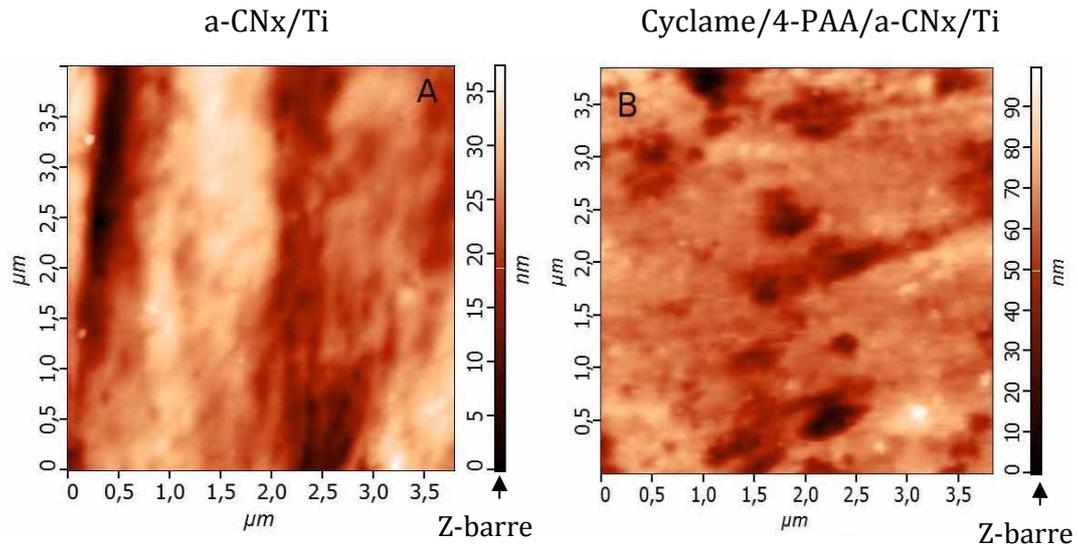


Figure 83 : Images topographiques par AFM sur substrat de titane (A) avant (rms 30 nm) ou (B) après, greffage (rms 90 nm) du cyclame.

Une analyse des images AFM montre aussi une configuration topographique homogène qui est matérialisée par un niveau de coloration sensiblement identique sur toute la zone sondée. Par conséquent, à l'instar de l'électro-fonctionnalisation à partir de la réduction des sels de diazonium, la modification de l'électrode a-CN_x par le cyclame couvre de façon homogène la surface de l'électrode a-CN_x. L'épaisseur du revêtement du fait de l'adjonction du ligand macrocyclique augmente environ de 10 nm.

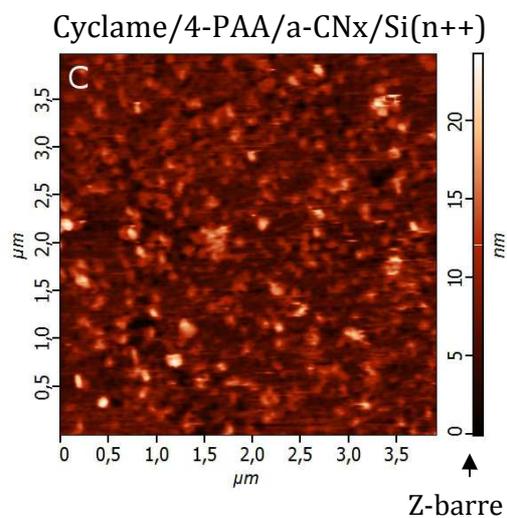


Figure 84 : Images topographiques par AFM sur substrat sur substrat de silicium (n++) après greffage du cyclame.

Par ailleurs, pour confirmer la présence du revêtement surfacique, nous avons aussi analysé la fonctionnalisation du cyclame par AFM (Figure 84)). Le profil de surface de la fonctionnalisation avec le cyclame de l'électrode a-CN_x déposée sur substrat de silicium dopé démontre en effet qu'un revêtement organique s'est formé à la surface du film a-CN_x. Car l'image topographique par AFM (en mode contact) de la couche a-CN_x sur substrat de silicium (très lisse) est perturbée par le bruit électronique et donc difficilement interprétable à cause de son caractère très lisse (rms < 0,1 nm).

c. Détection de métaux par DPASV : effet de la fonctionnalisation

Afin de déterminer qualitativement les effets de l'adjonction du cyclame sur la sensibilité et la sélectivité du transducteur à base de carbone amorphe azoté, une étude de la détection du Cu²⁺ et du Cd²⁺ par l'électrode fonctionnalisée a été réalisée. Pour cela, la voltampérométrie à impulsion différentielle (DPASV) précédée d'une préconcentration (dépôt par électrolyse réductive à potentiel constant), avec ou sans accumulation (complexation des cations métalliques à détecter) préalable a été mise en œuvre.

Les premières mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les électrodes non fonctionnalisées, c'est-à-dire avec un dépôt potentiométrique suivi directement d'un balayage en inverse pour ré-oxyder les métaux déposés. Que ce soit pour le cuivre et le cadmium, l'électrode a-CN_x fonctionnalisée avec le cyclame conduit à des réponses linéaires des pics de densité de courant avec la concentration en ion métallique sur toute la gamme testée (Figure 85.I). Toutefois, la sensibilité envers le cuivre de l'électrode a-CN_x fonctionnalisée ($S_{x_{ap}} = 0,002 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot ppb^{-1}$) est largement inférieure, au moins de deux ordres de grandeur, par rapport à la couche d'origine non modifiée ($S_{x_{av}} = 0,199 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot ppb^{-1}$). Une importante diminution de sensibilité est également observée dans le cas de la détection du cadmium seul avec une sensibilité de $0,003 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot ppb^{-1}$ vs. $1,33 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot ppb^{-1}$ (Figure 85.II).

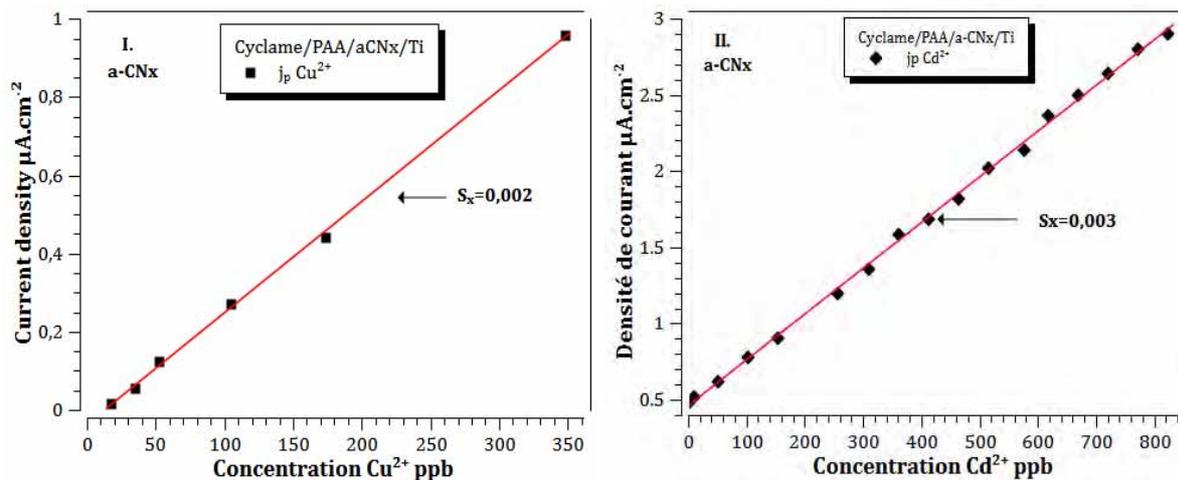


Figure 85 : Evolution des hauteurs de densités de courant de pic en fonction de la concentration (I) du cuivre et (II) du cadmium d'une électrode a-CNx fonctionnalisée avec du cyclame dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les caractéristiques électroanalytiques reportées dans le *Tableau 11* montrent les sensibilités de l'électrode a-CNx fonctionnalisée au cyclame vis-à-vis du cuivre dans la gamme de 10 à 350 ppb en présence de différentes concentrations de Cd^{2+} (0 ; 41,8 et 101,5 ppb). Nous notons une évolution semblable à celle observée pour le transducteur de carbone amorphe azoté activé non fonctionnalisé. En effet, une augmentation de la sensibilité du cuivre est induite par une hausse progressive de la concentration du cadmium.

Tableau 11 : Dosage par DPASV du cuivre en présence de cadmium à différentes concentrations dans un tampon acétate 0,1 M ; pH= 4,5 ; $E_{\text{dép}} = -1,1 \text{ V}$; $T_{\text{dép}}=120 \text{ s}$; $V_b= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une électrode a-CNx fonctionnalisée avec du cyclame.

Cd^{2+} ppb	Cu^{2+} ppb	Gamme Cu^{2+} linéaire	Sensibilité Cu^{2+} S_x ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$)
0		10 à 350	0,002
41,8	10 à 350	10 à 190	0,004
101,5		10 à 100	0,006

Les sensibilités électrochimiques des électrodes fonctionnalisées et non modifiées sont directement dépendantes d'interactions ioniques/électrostatiques à l'interface électrode-électrolyte. Cependant, les performances électroanalytiques de l'électrode de carbone amorphe azotée modifiée au cyclame sont très largement en deçà de celles obtenues avant modification de leur surface active. L'explication la plus logique serait qu'une grande partie des cations métalliques sont complexés au sein de la couche de cyclame greffés et n'ont ainsi pas accès à la surface de carbone pour être réduits. Ceci est intuitivement schématisé à la *Figure 86* ci-dessous. Ceci expliquerait les très faibles sensibilités électrochimiques du cuivre et dans une moindre mesure pour le cadmium, moins facilement complexé que le cuivre, enregistrées après fonctionnalisation de l'électrode.

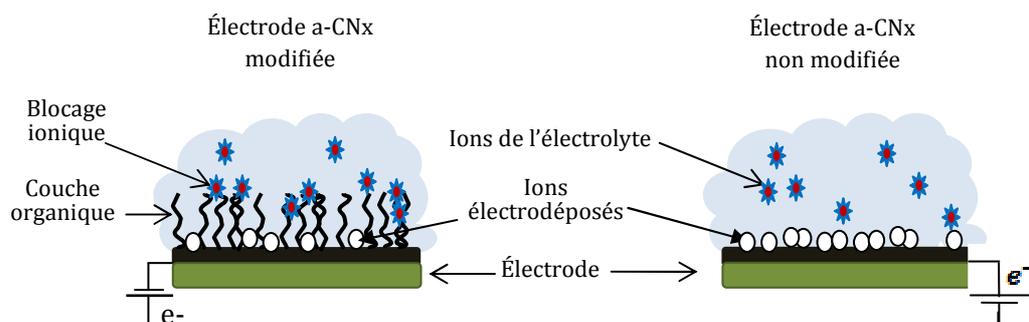


Figure 86 : Représentation schématique du blocage ionique par la couche organique électrogreffée à la surface de l'électrode a-CN_x comparée à l'électrode non modifiée.

Une détection quantitative du cuivre et du cadmium dosés séparément par DPASV est possible malgré les très faibles sensibilités de l'électrode a-CN_x modifiée au cyclame. Toutefois, les phénomènes d'interférences ioniques demeurent. A travers cette technique électroanalytique dite de préconcentration par électrolyse réductive (DPASV), la couche organique greffée ne confère donc pas une spécificité électroanalytique au transducteur à base de couche mince de carbone amorphe azotée, modifié par greffage du cyclame *via* la réduction du sel d'aryldiazonium 4-phénylacide acétique. Par conséquent, une autre procédure basée sur l'accumulation par complexation des cations métalliques a été testée.

d. Détection de Cu^{2+} par complexation ionique :

Dans cette section, nous étudions l'effet de la complexation en surface d'une électrode a-CNx sur la réponse électrochimique. Cette étude posera les premiers jalons dans l'élaboration d'un capteur ampérométrique en vue d'une détection plus sélective de métaux lourds dans une eau complexe, par exemple résiduaire. De ce fait, les premiers résultats montrent que la détection par complexation offre une très belle opportunité pour l'aboutissement d'un capteur spécifique ou sélectif.

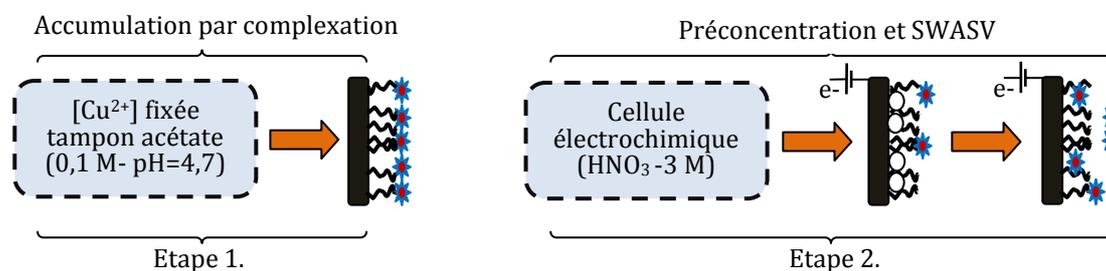


Figure 87 : Détection du cuivre par complexation (étape 1) suivie d'une SWASV (étape 2) de l'électrode a-CNx fonctionnalisée au cyclame.

La méthode de détection utilisée comporte plusieurs étapes. L'électrode a-CNx fonctionnalisée avec le cyclame est d'abord plongée dans l'analyte de volume et concentration ionique (Cu^{2+}) connus et fixés (Figure 87, étape 1). Durant cette étape, les cations cuivriques viennent alors se loger au sein du ligand, le cyclame. Chaque ligand macrocyclique constitue alors un site complexant sélectivement le Cu^{2+} . Les macrocycles azotés possèdent une très grande stabilité chimique mais leur réaction de complexation est souvent relativement lente. C'est pourquoi, l'étape de complexation a été réalisée sous agitation magnétique constante durant toute la durée d'accumulation des cations cuivrique à la surface de l'électrode pendant un temps donné. Après cette complexation, l'électrode est retirée de la solution analysée puis placée dans une cellule contenant uniquement une solution de HNO_3 à 3 M. La procédure qui suit est similaires aux mesures réalisées précédemment dans ce travail, c'est-à-dire une électrolyse réductive suivie d'une redissolution par balayage en potentiel anodique (Figure 87, étape 2). Le milieu acide permet de décomplexer les ions cuivre qui peuvent ensuite être réduit sur l'électrode de carbone. Par conséquent, l'étape de

conditionnement (électrolyse oxydative à potentiel constant de +0,5 V vs. ECS pendant 1 minute, décrite dans la seconde partie) sera volontairement omise pour ne pas relarguer les cations métalliques déjà complexés dans la cellule électrochimique durant l'étape 1.

Cette méthode analytique permet d'isoler une petite quantité d'ions cuivriques par complexation dans les sites macrocycliques. Les ions seront par la suite décomplexés, électroréduits puis réoxydés pour donner le signal analytique. La Figure 88 montre par exemple les voltampérogrammes pour la détection par accumulation de Cu²⁺ à 50 ppb (Figure 88 A et B) et 2 ppm (Figure 88 C et D).

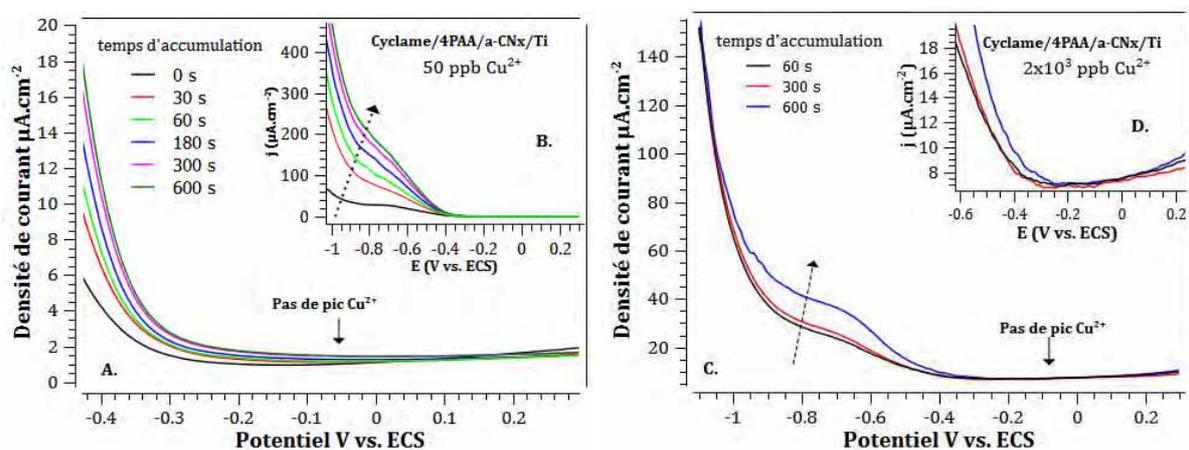


Figure 88 : Evolution des voltampérogrammes en fonction de la durée d'accumulation par complexation des cations Cu²⁺ 50 ppb (A et B) et 2 ppm (C et D) dans HNO₃ 3 M ; pH= 4,8 ; E_{dép} = -1,7 V ; [Cu²⁺]=70.10³ ppb ; V_b= 50 mV.s⁻¹

La technique électroanalytique de détection par accumulation appliquée à l'électrode a-CN_x fonctionnalisée avec le cyclame est à ce stade faiblement sensible vis-à-vis du cuivre. Ainsi nous avons trouvé que la plus faible concentration quantifiable dans nos conditions d'étude est de 70 mg.L⁻¹ ≈ 70 ppm pour 60 secondes d'accumulation et pour une densité de courant égale à 4,95 μA.cm⁻². Cette concentration est de très loin supérieure à la concentration maximale autorisée pour ce cation métallique (10³ ppb). Toutefois, nous notons la vague d'évolution des densités de courant attribuée au dégagement d'hydrogène s'accroît avec la fonctionnalisation.

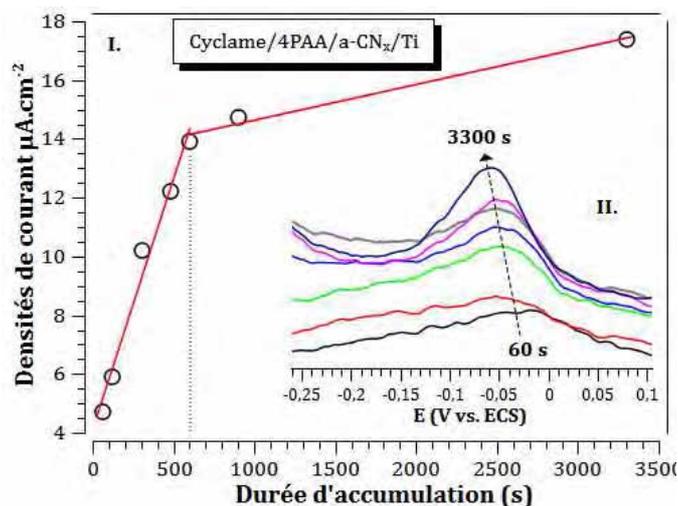


Figure 89 : évolution des densités de courant en fonction de la durée d'accumulation par complexation des cations Cu^{2+} (I) et en insert (II) évolution des voltampérogrammes dans HNO_3 3 M ; pH= 4,8 ; $E_{\text{dép}} = -1,7$ V ; $[\text{Cu}^{2+}] = 70 \cdot 10^3$ ppb ; $V_b = 50$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les densités de courant enregistrées avec l'électrode fonctionnalisée au cyclame et avec 70 ppm de cuivre dans le système électroanalytique sont de 1,02 μA par minute de complexation durant les 10 premières minutes (600 s) d'accumulation et de seulement 0,072 μA par minute au-delà. En outre, l'évolution des hauteurs de pics de densités de courant indique aussi une limite de temps d'accumulation au-delà de laquelle la sensibilité de l'électrode ne varie que très peu (Figure 89). Cette limite représenterait sans doute une saturation des sites macrocycliques disponibles. Par ailleurs, la sensibilité électrochimique du cuivre est directement liée à la quantité d'ions complexés et au nombre de sites macrocycliques disponibles. Ces derniers dépendent fortement de la densité de la couche organique électrogreffée à la surface de l'électrode a-CN_x. Cependant, cette quantité de macrocycles disponibles reste gouvernée, dans notre cas, par le taux de groupements aryles électrogréffés *via* la réduction des sels de diazonium.

En outre, les voltampérogrammes indiquent un ralentissement sensible des processus réactionnels au cours de la réoxydation des cations métalliques. Ces retards sont matérialisés par les très faibles densités de courant de pic et des potentiels de pic décalés anodiquement (vers les potentiels positifs) -0,05 (voir insert figure 86) contre - 0,1 V vs. ECS pour l'électrode non modifiée. Cependant, les densités de courant résiduel sont très élevées. Ceci

pourrait être la cause d'une contribution supplémentaire qui pourrait être de nature ohmique de la couche électrogréffée complexant les cations métalliques.

IV. Conclusions

Les performances électroanalytiques par rapport à la réactivité et la sensibilité électrochimique vis-à-vis des cations métalliques sont entièrement gouvernées par l'état de surface des électrodes. Nous avons vu qu'une optimisation des paramètres de préparation permettait d'obtenir des couches présentant de bonnes propriétés analytiques à la fois par l'obtention d'une large fenêtre électrochimique mais également avec un transfert de charge permettant de bonnes propriétés de détection d'ions. Le principal problème dont souffrent ces électrodes est le manque de sélectivité, notamment ici cadmium vs cuivre. C'est pourquoi une modification par fonctionnalisation a été tentée. L'électrofonctionnalisation par liaison covalente forte type C-C via la réduction des sels d'aryldiazonium diminue la réactivité de l'électrode a-CN_x modifiée. Cette diminution de réactivité découlerait notablement d'une couverture partielle de la surface de l'électrode diminuant la surface d'échange électronique électrode/électrolyte d'où les fortes baisses de sensibilités obtenues par rapport à l'électrode a-CN_x activée en milieu acide. Nous avons noté des interactions entre différentes fonctions et les ions qui permettent de modifier les sensibilités avec les ions en fonction de l'interaction d'acide/base de Lewis. Néanmoins, les essais réalisés avec un ligand « spécifique » au cuivre ont également montré une évolution non favorable de la limite de détection.

Bibliographie troisième partie

- [1] A. Lagrini, «Elaboration et caractérisations physico-chimiques de couches minces de carbone azotées a-CN_x pour applications électrochimiques,» Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2005.
- [2] O. Durand-Drouhin, «Etude microstructurale de couches minces de carbone amorphe azotées déposées par pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence et PECVD-ECR,» Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France, 2001.
- [3] F. Alibart, «Propriétés électroniques des nanostructures de carbone azotées : application aux dispositifs électroniques,» Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France, 2008.
- [4] J. H. Kaufman, S. Metin and D. D. Saperstein , «Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands,» *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 13053–13060, 1989.
- [5] J.M. Méndez, A. Gaona-Cuoto, S. Muhl and S. Jiménez-Sandoval, «Vibrational and optical properties of carbon nitride films prepared by reactive magnetron sputtering,» *J. Phys.:Condens. Matter*, vol. 11, pp. 5225-5236, 1999.
- [6] S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson and S. Muhl, «Infrared spectra of carbon nitride films,» *Thin Solids Films*, Vols. 1 sur 2420-421, pp. 122-131, 2002.
- [7] G. Fanchini, A. Tagliaferro, S.C. Ray, , «Electronic and vibrational structures of amorphous carbon nitrides,» *Diamond and Rel. Mat.*, vol. 12, p. 208 , 2003.
- [8] M. Lejeune, M. Benlahsen, P. Lemoine,, «Effect of air post contamination on mechanical properties of amorphous carbon nitride thin films,» *Solid State Com.*, vol. 135, pp. 434-439, 2005.
- [9] M. Lejeune, «Etudes des corrélations entre la microstructure locale et les propriétés des couches minces de carbone amorphe hydrogéné et de carbone amorphe nitruré,» Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France, 2002.
- [10] L. Ipaz, L. Yate, T. Polcar, E. Camps, L. Escobar-Alarcon, G. Zambrano and P. Prieto, «Mechanical and tribological characterization of CN_x films deposited by d.c. magnetron sputtering,» *phys. stat. sol. (c)*, vol. 4, p. 4267–4274, 2007.
- [11] W. Lu and K. Komvopoulos, «Microstructure and nanomechanical properties of nitrogenated amorphous carbon thin films synthesized by reactive radio frequency sputtering,» *J. Appl. Phys., Vol., No. , 1 March* , vol. 85, n° 15, pp. 2642-2651, 1999.
- [12] MD. Anisur Rahman, N. Soin, P. Maguire, R.A. D'Sa, S.S. Roy, C.M.O. Mahony, P. Lemoine, R. McCann, S.K. Mitra, J.A.D. McLaughlin, «Structural and surface energy analysis of nitrogenated ta-C films,» *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 294–301, 2011.
- [13] W. Haenni, P. Rychen, M. Fryda and C. Comninellis, «in: Ch.Nebel Semiconductors and Semimetals series,» *Thin-Film Diamond Part B: Academic Press, Elsevier*, p. 149, 2004.

- [14] T.Yano, D.A.Tryk, K.Hashimoto and A.Fujishima, «Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 1870-1876, 1998.
- [15] A. Zeng, M. M.M. Bilek, D. R. McKenzie and P. A. Lay, «Correlation of film structure and molecular oxygen reduction at nitrogen doped amorphous carbon thin film electrochemical electrodes,» *Diamond & Related Materials*, vol. 18, p. 1102–1108, 2009.
- [16] N. C. Yee, Q. Shi, W. B. Cai, D. A. Scherson, and B. Miller, « Electrochemical characterization of nitrogen-incorporated tetrahedral carbon films grown by a filtered cathodic vacuum arc,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, n° 110, pp. E42-E44, 2001.
- [17] N. W. Khun, E. Liu and H. W. Guo, «Cyclic Voltammetric Behavior of Nitrogen-Doped Tetrahedral Amorphous Carbon Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum Arc,» *Electroanalysis* 20, 2008, No. 17, , vol. 20, n° 117, p. 1851 – 1856, 2008.
- [18] I. Duo, A. Fujishima and Ch. Comminellis, «Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³)–graphite (sp²) electrodes,» *Electrochemistry Communications*, vol. 5, p. 695–700, 2003.
- [19] A. Zeng, M. M.M. Bilek, D. R. McKenzie and P. A. Lay, «Semiconductor properties and redox responses at a-C:N thin film electrochemical electrodes,» *Diamond & Related Materials*, vol. 18, p. 1211–1217, 2009.
- [20] Y. Tanaka, M. Furuta, K. Kuriyama, R. Kuwabara, Y. Katsuki, T. Kondo, A. Fujishima and K. Honda, «Electrochemical properties of N-doped hydrogenated amorphous carbon films fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition methods,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 1172–1181, 2011.
- [21] M.C. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M.D. Koppang, J.E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J.W. Strojek and G.M. Swain, «Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes,» *Anal. Chem.*, vol. 72, p. 3793–3804, 2000.
- [22] K.L. Soh, W.P. Kang, A.J.L. Davidson, Y.M. Wong, A. Wisitsora-at, G. Swain and D.E. Cliffel, «CVD diamond anisotropic film as electrode for electrochemical sensing,» *Sensors and Actuators B*, vol. 91, p. 39–45, 2003.
- [23] O. El Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, «Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Nanocrystalline Boron-Doped Diamond Electrode,» *Electroanalysis*, vol. 19, n° 111, pp. 1152-1159, 2007.
- [24] A. Manivannan, R. Kawasaki, D.A. Tryk and A. Fujishima, «Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 49, p. 3313–3318, 2004.
- [25] C. Babyak and R. B. Smart, «Electrochemical Detection of Trace Concentrations of Cadmium and Lead with a Boron-Doped Diamond Electrode: Effect of KCl and KNO₃ Electrolytes, Interferences and Measurement in River Water,» *Electroanalysis*, vol. 16, n° 13, pp. 175-182, 2004.
- [26] J. Wang, «Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review,» *Electroanalysis*, vol. 17, n° 115-16, pp. 1341-1346, 2005.
- [27] D. Demetriades, A. Economou and A. Voulgaropoulos, «A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry,» *Anal. Chim. Acta*, vol. 519, pp. 167-172, 2004.
- [28] J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R.G. Compton and M. F. Cardosi, «Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode,» *Analyst*, vol. 125, p. 737–742, 2000.

- [29] B. Tremillon, G. Durand, «Préliminaires à l'étude de l'électrolyse,» *Techniques de l'ingénieur*, n° 1J1602, 1999.
- [30] S. M. Seck, S. Charvet, M. Fall, E. Baudrin, M. Lejeune and M. Benlahsen, «Detection of Cadmium and Copper Cations Using Amorphous Nitrogenated Carbon Thin Film Electrodes,» *Electroanalysis*, vol. 24, n° 19, p. 1839 – 1846, 2012.
- [31] C. Européenne, «Directives européennes 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.,» 1998.
- [32] D. MacDougall and W. B. Crummett, «Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry,» *Analytical Chemistry*, vol. 52, pp. 2242-2249, 1980.
- [33] S. B. Hocevar, J. Wang, R. P. Deo and B. Ogorevc, «Potentiometric Stripping Analysis at Bismuth-Film Electrode,» *Electroanalysis*, vol. 14, n° 12, pp. 112-115, 2002.
- [34] M. de la Gala Morales, M^a R. P. Marín, L. C. Blázquez, E. P. Gil, «Performance of a Bismuth Bulk Rotating Disk Electrode for Heavy Metal Analysis: Determination of Lead in Environmental Samples,» *Electroanalysis*, vol. 24, n° 15, pp. 1170-1177, 2012.
- [35] P. R. M. Silva, M. A. El Khakani, M. Chaker, G. Y. Champagne, J. Chevalet, L. Gastonguay, R. Lacasse and M. Ladouceur, «Development of Hg-electroplated-iridium based microelectrode arrays for heavy metal traces analysis,» *Anal. Chim. Acta*, vol. 385, pp. 249-255, 1999.
- [36] J-H Yoon, J-E Yang, J-P Kim, J-S. Bae, Y-B. Shim and M-S. Won, «Simultaneous detection of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II) ions in dyes wastewater using a boron-doped diamond electrode with DPASV,» *Bull. Korean Chem. Soc. 2010, Vol. 31, No. 1*, vol. 31, n° 11, pp. 140-145, 2010.
- [37] V. D. Jovic, R. M. Zejnilovic, A. R. Despic and J. S. Stevanovic, «Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry,» *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, pp. 511-520, 1988.
- [38] W. R. MacKinnon, Insertion electrodes I: Atomic and electronic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds, Cambridge: in *Solid State Electrochemistry* (Ed: P. G. Bruce) Cambridge University Press, 1995.
- [39] C. Hansch, A. Leo and R. W. Taft, «A survey of Hammett substituent constants and resonance end field parameters,» *Chemical Review*, vol. 91, pp. 165-191, 1991.
- [40] A. Adenier, N. Barre, E. Cabet-Deliry, A. Chausse, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, Vautrin-UI C., «Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts,» *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 4801-4812, 2006.
- [41] C. P. Andrieux and J. Pinson, «The Standard Redox Potential of the Phenyl Radical/Anion Couple,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 14801-14806, 2003.
- [42] J. Lyskawa and D. Bélanger, «Direct Modification of a Gold Electrode with Aminophenyl Groups by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Aminophenyl Monodiazonium Cations,» *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 4755-4763, 2006.
- [43] J. Pinson and F. Podvorica, «Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction by diazonium salt,» *Chemical Society Reviews*, vol. 34, p. 429–439, 2005.
- [44] M. G. Paulik, P. A. Brooksby, A. D. Abell, and A. J. Downard, «Grafting Aryl Diazonium Cations to Polycrystalline Gold: Insights into Film Structure Using Gold Oxide Reduction, Redox Probe Electrochemistry, and Contact Angle Behavior,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 121, pp. 7808-7815, 2007.

- [45] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne and D. Bélanger, «Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups,» *Langmuir* 1997, vol. 13, pp. 6805-6813, 1997.
- [46] A. E. Martell, R. D. Hancock, R. M. Smith and R. J. Motekaitis, «Coordination of Al(III) in the environment and in biological systems,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 149, pp. 311-328, 1996.
- [47] V.J. Thöm, G.D. Hosken and R.D. Hancock, «Anomalous metal ion size selectivity of tetraaza macrocycles,» *Inorganic Chemistry*, vol. 24, p. 3378–3381, 1985.
- [48] R. Nasraoui, D. Floner, F. Geneste, «Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocyclic for the preconcentration of lead ions onto the electrode,» *Electrochemistry Communications*, vol. 12, p. 98–100, 2010.
- [49] R. Nasraoui, D. Floner, F. Geneste, «Analytical performances of a flow electrochemical sensor for preconcentration and stripping voltammetry of metal ions,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 629, pp. 30-34, 2009.
- [50] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, F. Geneste, «Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 638, p. 9–14, 2010.

CONCLUSIONS

L'objectif de ces trois années de thèse était le développement d'un transducteur électrochimique à base de carbone amorphe azoté, élaboré par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (13,56 MHz), en vue de la réalisation d'un capteur ampérométrique pour la détection de métaux lourds dans une eau résiduaire ou industrielle en cours de traitement.

Le développement d'un tel récepteur chimique aux propriétés électrochimiques optimales offrant des caractéristiques électroanalytiques performantes a été entamé afin de concevoir ce capteur. Dans cette optique, les différents paramètres de synthèse par pulvérisation cathodique (essentiellement le taux d'azote dans le plasma et la puissance de dépôt) ont été corrélés d'abord aux propriétés physiques (distribution microstructurale, conductivité électrique) puis aux performances électrochimiques (fenêtre de potentiel de travail et réactivité électrochimique). Ces dernières sont essentiellement gouvernées par le taux d'azote dans le plasma, corrélativement à son incorporation dans la couche mince de carbone amorphe azoté. Par conséquent une petite quantité d'azote (3% N₂ pour une pression totale Ar + N₂ à 1 Pa) dans le plasma, activé à une puissance radiofréquence adéquate (300 W), fournit un matériau de carbone amorphe azoté dur et non poreux (faible quantité voire absence de liaisons terminales C-H et C≡N). Cette couche mince élaborée dans ces conditions optimales est composée de carbone essentiellement de type sp² (> 80%) et d'une très bonne conductivité électronique (≈120 mS.cm⁻¹). Ces propriétés physiques offrent à l'électrode a-CN_x/Ti (3% N₂ ; 300 W) un très large domaine de potentiel de travail en milieu aqueux (> 3 V) et une très forte réactivité électrochimique avec le système rapide de ferri-ferrocyanure de potassium 10⁻² M + KCl 0,5 M. Le constante de vitesse de transfert de charges par rapport au Fe(CN)₆³⁻ est estimée à 3,2 10⁻³ cm.s⁻¹. Une haute sensibilité électrochimique est accessible grâce à un prétraitement électrochimique en milieu acide (H₂SO₄ 0,5 M). Obtenues par voltampérométrie cyclique, ces propriétés électrochimiques sont qualitativement comparables à celles de l'électrode commerciale de diamant dopé au bore (DDB).

L'application de l'électrode de a-CN_x ainsi activée, est optimisée pour la reconnaissance et la quantification de cations de métaux lourds tels que Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ et Cd²⁺ en solution

aqueuse. Pour cela, les différents paramètres électroanalytiques permettant une meilleure résolution des voltampérogrammes et la mise en œuvre de la détection des cations métalliques ont d'abord été analysés. En ce sens, les caractéristiques électroanalytiques telles que les sensibilités vis-à-vis du cuivre ($0,199 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$) et du cadmium ($1,33 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$), de l'électrode a-CN_x activée, sont aussi performantes que celles de l'électrode commerciale de diamant dopé au bore ($0,118$ et $0,199 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ppb}^{-1}$ respectivement pour Cu^{2+} et Cd^{2+}). Elles ont été évaluées dans un tampon acétate à $0,1 \text{ M}$ de pH égal à $4,8$ par voltampérométrie à impulsion différentielle nommée DPASV. L'électrode a-CN_x permet alors de déterminer de très faibles quantités d'espèces ioniques attestées par les basses limites de détection respectives du cuivre (5 ppb) et du cadmium (2 ppb). De ce fait, les cations métalliques peuvent être évalués séparément avec des concentrations en deçà de leurs normes légales (concentrations maximales autorisées de ces espèces dans l'eau destinée à la consommation humaine) dans l'Union Européenne. En outre, une problématique majeure qu'est la sélectivité s'est posée avec la détection simultanée de plusieurs espèces (Cu^{2+} et Cd^{2+}) en solution aqueuse. En effet, une dépendance mutuelle des densités de courant de pics est notée lors de la détection simultanée des deux cations métalliques. Nous avons montré que les formes d'une telle interférence sont soit catalytiques (augmentation du signal de l'espèce interférente sur l'espèce interférée), soit inhibitrices (diminution du signal de l'ion interférent sur l'ion interféré) selon la nature des espèces interférentes [1]. Ainsi, les pics de courant de reconnaissance et/ou d'évaluation des deux espèces électroactives dépendent du rapport des concentrations cuivre/cadmium dans le système électroanalytique étudié.

Une modification de surface a alors été entamée pour améliorer/modifier la sélectivité. Par conséquent, une électrofonctionnalisation à partir de la réduction des sels de diazonium correspondants substitués en para par différentes fonctions organiques a été réalisée. L'étude de la réduction des différents sels d'aryldiazonium a été d'abord corrélée avec la constante de Hammett de leur substituant *para* correspondant, puis la surface de l'électrode a-CN_x modifiée est caractérisée par AFM. L'électrogreffage des groupements aryles substitués modifie complètement le comportement de l'électrode vis-à-vis de la détection du cuivre et du cadmium. Après optimisation de la nature du sel d'aryldiazonium (p-phénylènediamine), de sa concentration de greffage ($0,25 \text{ mM}$) et du nombre de cycles de voltammétrie cyclique (optimum 1 cycle de 0 à $-1,7 \text{ V}$ vs. ECS), nous avons observé que la sensibilité de l'électrode a-CN_x vis-à-vis du cadmium augmente avec la concentration du cuivre. Contrairement à

l'électrode a-CN_x non modifiée, le signal du cadmium augmente avec la concentration du cuivre dans le système électroanalytique [2].

Toutefois, ce greffage de groupements aryles par voie électrochimique diminue les sensibilités électroanalytiques de l'électrode a-CN_x modifiée. Cette baisse de sensibilité est accentuée lorsque le cyclame est greffé. Si la fonctionnalisation par le cyclame permet une quantification dans le cadre d'une détection du cadmium ou du cuivre seules en solutions aqueuses par DPASV, elle est établie pour ses propriétés à se complexer plus facilement avec le cuivre et éventuellement avec d'autres cations métalliques. De ce fait, la détermination ionique par complexation, clairement décrite par la technique dite d'accumulation, a été appliquée à l'électrode a-CN_x fonctionnalisée au cyclame dans le cadre de la détection du cuivre. Cependant, les faibles sensibilités liées à cette technique par complexation constituent de sérieux freins pour le développement d'un capteur dans les conditions d'électroanalyse en mode statique dans une cellule électrochimique. Pour palier à cela, une méthode électroanalytique constituée d'un système de détection à flux continu de l'analyte utilisant de très petites surfaces d'électrode serait plus adéquate et plus sensible à la détermination par complexation sélective à de très faibles concentrations, car elle permettra une augmentation du taux de complexation et donc la sensibilité. Toutefois ces performances devront être optimisées en fonction des différents paramètres électroanalytiques et des propriétés surfaciques de l'électrode fonctionnalisée.

Bien que son efficacité sur la sensibilité de l'électrode nue ait été nettement observée, la détermination des énergies de surface (à travers des mesures d'angles de contact utilisant différentes solutions en plus de l'eau distillée) corrélée avec de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après pré-traitement en milieu acide conduira à une meilleure compréhension sur l'élimination des phénomènes limitant les échanges électrochimiques avant traitement ou sur la création d'une interface plus favorable.

En outre, un élargissement du spectre de cations métalliques quantifiables avec l'électrode a-CN_x pourrait être envisagé, accompagné d'une analyse profonde de l'interdépendance des ions à travers une étude de sélectivité les uns vis-à-vis des autres. Une recherche approfondie de l'électrofonctionnalisation à partir des sels de diazonium et de leur effet sur la sensibilité et la sélectivité de l'électrode a-CN_x. Cette étude supplémentaire pourra entre autre s'orienter quantitativement vers une détermination et une optimisation de la concentration de surface (Γ) du revêtement le plus efficace, par exemple. Une piste a été établie dans cette étude avec

l'analyse de la concentration de greffage et son nombre de cycle sur la sensibilité de l'électrode. Sur le plan de la composition microstructurale et atomique de la surface, il serait intéressant d'établir des mesures supplémentaires par XPS avant et après réduction des sels de diazonium ainsi que l'évolution de la conductivité pour mieux expliquer la perte de sensibilité. Puis, la fonctionnalisation de surface à partir des diverses macromolécules de synthèse (cyclame, tétrame et dérivés, voir la première partie) et de reconnaissance spécifique par complexation, permettrait de tester sélectivement chacune des espèces métalliques. Ceci offrira donc une approche basée sur l'utilisation de plusieurs transducteurs spécifiques chacun à un cation métallique donné. De ce fait, avec un tel outil électroanalytique, une analyse matricielle par un réseau de capteurs sélectifs permettrait de remonter mieux, d'une manière complète et entière, aux informations qualitatives ou quantitatives d'un système analytique complexe. Un tel système électroanalytique adapté au mode de détection à flux continu serait plus performant voire plus efficace et aisément automatisable. Une autre approche électroanalytique est d'éliminer les ions interférents par électrolyse réductive à (dépôt de métaux dont le potentiel redox est plus élevé que l'ion recherché à la surface du transducteur) ou par complexation (complexer puis retirer le transducteur du système électroanalytique) Enfin, une procédure de miniaturisation micrométrique du transducteur peut être envisagée pour mieux s'adapter aux systèmes d'analyse intégrés et être facilement transportable sur les sites de mesures difficilement accessibles.

Nous avons vu dans la seconde partie du document que contrairement aux matériaux DLC (*Diamond Like Carbon*), aux nanomatériaux, aux semi-conducteurs ou aux métaux nobles, les couches minces a-CN_x sont élaborées à température ordinaire avec un procédé plasma sûr, propre, facile à mettre à œuvre et adoptable pour la production industrielle à grande échelle. Ceci constitue à la fois un avantage, un enjeu économique considérable, un défi technologique majeur mais aussi une excellente réponse aux réglementations drastiques en plus de la complexité des systèmes mesurés. Leurs utilisations comme matériaux d'électrode pour l'électroanalyse de métaux lourds voire d'autres espèces chimiques ou biologiques sont envisageables à travers des méthodes propres telles que la voltampérométrie anodique à impulsion différentielle. En effet, cette technique ampérométrique utilise l'électron comme réactif dans l'analyse des systèmes étudiés. En plus, les matériaux de carbone amorphe azotés élaborés par pulvérisation cathodique sont facilement recyclables. Par conséquent, ils se voudront écologiques et respectueux de l'environnement. Ainsi, leurs usages comme capteur

chimique d'espèces ioniques contribueront, à leur niveau, à la préservation de la santé humaine et la sauvegarde de la planète.

Références de la conclusion

- [1] S. M. Seck, S. Charvet, M. Fall, E. Baudrin, M. Lejeune and M. Benlahsen, «Detection of Cadmium and Copper Cations Using Amorphous Nitrogenated Carbon Thin Film Electrodes,» *Electroanalysis*, vol. 24, n° 19, p. 1839 – 1846, 2012.
- [2] S.M. Seck et al. «Simultaneous Detection of Cadmium and Copper Ions Using Nitrogenated Amorphous Carbon Thin Film Functionalized Electrodes», en préparation.

RESUME

Nous avons étudié dans cette thèse un transducteur électrochimique à base de carbone amorphe azoté (a-CN_x) destiné à la mesure en ligne de métaux lourds dans une eau résiduaire ou industrielle.

Les couches minces de a-CN_x sont élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (13,56 MHz) sur disque de titane (poli et non poli) et sur substrat de silicium. Les propriétés physico-électrochimiques sont optimisées en fonction des paramètres de dépôt (taux d'azote dans le plasma et puissance radioélectrique). Les voltampérométries cyclique et inverse différentielle sont utilisées pour les caractérisations électroanalytiques de nos couches. Ces dernières sont directement corrélées avec les propriétés microstructurales, électriques, etc. Le domaine de potentiel de travail (-1,5 to +1,8 V vs. ECS) et la réactivité de l'électrode ($\Delta E_p = 110$ mV) de a-CN_x, les sensibilités aux ions Cu²⁺ et Cd²⁺ ainsi les limites de détection sont comparables à celles de l'électrode commerciale de diamant dopé au bore avec des coûts de fabrication beaucoup moins onéreux. Les performances électroanalytiques (sensibilités et sélectivité) sont étudiées en détection séparée et simultanée du cuivre et du cadmium, et les interférences intermétalliques notées sont étudiées.

La spécificité d'un tel capteur pour certains cations métalliques peut être améliorée par fonctionnalisation de l'électrode. Cette modification superficielle est exécutée par greffage de sels d'aryldiazonium, qui présentent une interaction spécifique avec des ions dans la solution, et par fonctionnalisation au cyclame. Le greffage est effectué par voie électrochimique, en réduisant le radical aryle ($-N^+ \equiv N$) qui produit une liaison covalente forte de type C-C à la surface de film. La concentration de greffage et le nombre de cycles sont optimisés et corrélés à la spécificité et à la sensibilité de Cu²⁺ et/ou du Cd²⁺. Le revêtement de l'électrode par le cyclame par voie organique thermique, à partir des groupements aryles, est testé par AFM (mesures topographiques), par spectroscopies IR, par mesure d'angles de contact (mouillabilité) et électrochimiquement par des tests de réactivité par rapport au ferri-ferrocyanure potassium avant et après greffage. La fonctionnalisation par le cyclame permet une quantification dans le cadre d'une détection séparée par DPASV, elle est établie pour sa spécificité à se complexer avec le cuivre et éventuellement à d'autres cations métalliques. De ce fait, la détermination ionique par complexation, clairement décrite par la technique dite d'accumulation, a été appliquée à l'électrode a-CN_x fonctionnalisée au cyclame dans le cadre de la détection du cuivre.

Mots clés: métaux lourds, carbone amorphe azoté, pulvérisation cathodique, électrogreffage, sels d'aryldiazonium, cyclame, capteur ionique.

ABSTRACT

Nitrogenous amorphous carbon (a-CN_x) thin films were deposited by radio-frequency (13.56 MHz) cathodic magnetron sputtering on titanium disks (polished and etched) and on silicon substrate. While these films are cheaper to prepare than commonly reported carbon-based electrodes, the usable electrochemical window in aqueous solution is within the same range and spans from -1.5 to +1.8 V vs. SCE. The electrochemical reactivity ($\Delta E_p = 110$ mV) was tested using the ferri-ferrocyanide redox couple as a function of the thin films preparation parameters. The obtained electrochemical properties allow the use of these a-CN_x thin films for stripping electroanalysis of cations in water, minimizing potential solvent reactivity. Cadmium and copper were used to test these detection abilities. Better analytical properties (notably sensitivity and linearity) were obtained as compared to a commercial boron doped diamond electrode. Preliminary competition/interaction experiments for these two cations were performed.

The specificity of such a sensor relative to a certain metal cation (copper and cadmium) can be improved by functionalization of the electrode. This surface modification is performed using cyclame by electrografting of diazonium salts which present a specific interaction with ions in solution. Cyclic voltammetry from +0.3 to -1.0 V vs. SCE is used for the grafting process by reducing the aryl radical ($-N^+\equiv N$) to obtain a covalent C-C bound to the film surface. The grafting precursor concentration and number of cycles are optimized and correlated to the specificity and sensitivity of copper and/or cadmium cation detection. The coverage of the electrode, tested in AFM, IR, contact angle measurement and electrochemically in $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ shows that the grafting of diazonium salt is effective on the surface of the aC:N_x electrode. Greater sensitivity of the electrode to Cd^{2+} is observed for the highest concentrations of grafting salts. Moreover, a marked modification after grafting of the alteration of the Cd^{2+} signal due to the presence of Cu^{2+} is observed, giving way to a better specificity of these functionalized sensors. The sensitivity of cyclam modified electrode is lower than the unmodified sensor.

Keywords: heavy metals, amorphous nitrogenated carbon, sputtering, electrografting, diazonium salt, cyclam, ion sensors.