



De la molécule au dispositif: utilisation de complexes métalorganiques pour la décoration de couches minces carbonées par des nanoparticules d'argent et application à l'analyse électrochimique

Maxime Puyo

► To cite this version:

Maxime Puyo. De la molécule au dispositif: utilisation de complexes métalorganiques pour la décoration de couches minces carbonées par des nanoparticules d'argent et application à l'analyse électrochimique. Génie chimique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT: 2019TOU30270 . tel-02974902

HAL Id: tel-02974902

<https://theses.hal.science/tel-02974902>

Submitted on 22 Oct 2020

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Maxime PUYO

Le 5 novembre 2019

**De la molécule au dispositif : utilisation de complexes
métalorganiques pour la décoration de couches minces carbonées
par des nanoparticules d'argent et application à l'analyse
électrochimique**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Myrtil KAHN et Katia FAJERWERG

Jury

M. Christophe PETIT, Rapporteur

Mme Christel LABERTY, Rapporteur

M. Miguel MONGE OROZ, Examineur

M. Fabien DELPECH, Examineur

Mme Myrtil KAHN, Directrice de thèse

Mme Katia FAJERWERG, Co-directrice de thèse

« La maturité de l'homme est d'avoir retrouvé le sérieux qu'on avait au jeu quand on était enfant »

Alain Damasio

« Soit dit en passant, c'est une chose assez hideuse que le succès. Sa fausse ressemblance avec le mérite trompe les hommes. »

Victor Hugo

« Il faut rire de tout. C'est extrêmement important. C'est la seule humaine façon de friser la lucidité sans tomber dedans. »

Pierre Desproges

« A tout le monde
A tous mes amis
Je vous aime »

Megadeth

Remerciements

« Un petit rappel pour ceux qu'on vient d'extraire de la cale, sachez qu'une Horde se compose d'un Fer, (...) d'un Pack (et) d'une traîne. A tout geigneur tout honneur, nous commencerons par l'arrière pour revenir, progressivement – concentrez-vous c'est difficile – vers l'avant ! »

Alain Damasio

Et pour commencer, pas d'amont sans aval. Ces remerciements s'ouvrent donc avec ceux qui m'ont donné le leur, mes rapporteurs, Christel Laberty et Christophe Petit ; merci à eux ainsi qu'à Miguel Monge-Oroz et à Fabien Delpech pour leurs conseils et pour nos échanges lors de la soutenance.

Avec l'aval vient le sillage et l'origine : ceux sans qui cette aventure n'aurait jamais pu débuter. Je veux donc commencer par adresser un remerciement à l'ensemble des personnes qui m'ont permis de me lancer et m'ont tous soutenu au cours de ces trois années.

Merci donc à Katia Fajerwerg qui m'a permis de rejoindre ce projet, qui a pris le temps de m'enseigner patiemment les rudiments de l'électrochimie et a rendu possible les collaborations qui ont fait de cette thèse ce qu'elle est aujourd'hui. Merci également à Myrtil Kahn qui, bien que « simple caution HDR » selon ses propres termes, a toujours su garder sa porte ouverte et trouver un moment pour écouter dans les moments de tempête où le doute et les échecs m'empêchaient d'avancer. Merci aussi à Christine Lepetit pour sa gentillesse et sa patience pour faire rentrer dans ma tête de pioche les rudiments de la DFT et pour ses discussions politiques et passionnantes. Merci enfin à Pierre Fau pour m'avoir tant appris, de l'hydrogénolyse à la maintenance des boîtes à gants, pour nos échanges scientifiques comme politiques, pour sa patience, pour sa bienveillance et pour ses encouragements.

Viennent ensuite toutes les personnes rencontrées tout au long de la route. Ceux avec qui j'ai eu la chance de collaborer, ponctuellement ou dans la durée, et qui ont fait de cette thèse une expérience aussi riche, scientifiquement et humainement. Merci donc à Jérôme Launay, à Cédric Trupin, à Brigitte Dubreuil et à Nicole Jaffrezic pour leur aide ô combien précieuse. Merci du fond du cœur à Jérôme Esvan et Jean-Baptiste Doucet et Adnen Mlayah et Benoît Lantin d'avoir pris le temps de répondre à mes questions naïves et de m'avoir tant appris. Merci enfin à Viviane Turq et Raphaël Laloo, à David Mesguich, à Stéphane Le Blond du Plouy et à Simon Tricard pour leur gentillesse et pour m'avoir montré la direction lorsque je piétinais à tâtons. Un merci tout particulier à ceux qui, au LCC, m'ont apporté leur aide : Christian Bijani et Yannick Coppel pour leurs explications des arcanes de la RMN, Vincent Collière et Gabor Molnar sans qui ce manuscrit serait bien vide, Marine Tasse et Laure Vendier pour leur patience et pour m'avoir aidé à comprendre l'AFM et la DRX, Florence Di-Clemente pour son sourire et sa bonne humeur inoxydable et enfin le duo de choc Alix Sournia-Saquet et Alain Moreau pour leur aide, leurs conseils et pour avoir su rendre moins longues les séances de polissage. A vous tous, merci d'avoir été là et prêts à m'aider à chaque fois que j'en avais besoin.

Viennent enfin les Crocs, ceux que l'on serre au cœur de la tourmente et qui permettent d'encaisser les chocs, marchant en arrière ou plutôt, en soutien. Collègues et famille, merci à vous pour votre soutien discret au quotidien, pour ces moments de joies dans les périodes mornes, pour ces discussions qui vous font relever le nez de la poussière et vous rappellent que le monde est beau. Merci à ma famille pour son aide logistique et son soutien moral. Merci à ma mère et à toi, Anne-Sophie, pour votre aide à pêcher les coquilles alors que je n'en pouvais plus de me brûler les yeux sur mon manuscrit. Merci à toutes celles et à ceux que j'ai pu croiser pendant ces trois années. Merci à Zhihua, à Halla, à Laurent, à Emmanuel, à Marie, à Tony, à Sirena et à Ekaterina pour vos conseils, nos discussions et ces moments de rires partagés, vous êtes des personnes merveilleuses et j'espère vous recroiser à nouveau ! Merci

enfin à toi Yin Ping pour m'avoir aidé à lever le nez du guidon, je te souhaite de réussir à vivre la vie que tu souhaites.

Précédant les Crocs marche le Pack, épaulé contre épaulé, en une masse unie face aux bourrasques et aux rafales. Amis, merci à vous tous pour votre énergie qui m'a permis d'avancer et votre appui qui m'a empêché de reculer.

Merci à vous, Louis, Bruno, Mayeul, Damien et Gauthier qui êtes là depuis si longtemps, toujours présents, peu important les kilomètres et dont les sourires et les conversations font de la vie une fête. Merci à tous les anciens de l'A7 et du GIFI pour leurs encouragements, pour leur présence dans les moments difficiles et, plus important, pour ces moments de joie partagés : à Mathilde et Seb', Pauline et les rat-leuses Julie et Maë, à Marion, Pierre, Quentin et Yvan, merci à vous tous pour votre gentillesse et ce grain de folie qui vous rend uniques et si précieux. Merci enfin et tout particulièrement à vous, Annabelle et Nancy, pour votre soutien et votre aide dans la dernière ligne droite et pour avoir fait de ce jour de soutenance, une merveilleuse surprise.

Merci à vous tous, amis joueurs et rôlistes passionnés, pour ces moments de complicité, d'émotion et de création débridée. Parcourant les univers à la seule force de l'imagination, doublant les liens d'amitiés de ces moments qui n'appartiennent qu'à nous et autour desquels nous nous retrouvons des années après. Merci à vous, Nathan, Valentin et Xavier ; Aliénor, Pim' et Augustin ; David, Rémi, Ben', Flo', Jim et Margaux, pour ces épopées grandioses, ces fous rires, ces moments de grâce et ses instants où l'émotion suspend le temps. Merci aussi à tous ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer en convention : créateurs, conteurs ou joueurs, fêrus d'histoires et mordus de l'imaginaire.

Merci à vous tous, compères du LCC et assimilés, pour ces moments autour d'un verre, à vos conseils et vos mots de réconfort. Merci à vous adorables vieux cons ! Merci à vous, Aurélien, Kévin et Jérémy, pour votre bonne humeur et vos encouragements, cachant derrière une pique bien sentie une amitié et une présence bien réelles, merci à vous et à Paul, Nadia et Hélène pour ces moments d'évasion autour d'un verre, parenthèses d'air frais dans une atmosphère parfois asphyxiante.

Merci à vous, camarades doctorants aux côtés de qui je me suis embarqué, innocent et incrédule, dans cette aventure, merci à vous pour ces moments de complicité dans la galère, pour ces discussions autour d'un café, pour ces mots, et parfois ces silences, échangés au coin d'une pause. Merci à vous qui avez déjà mené votre projet « à bout », merci à toi Lucas, sympathique grincheux devant l'éternel ; merci à toi Idir pour ta positivité et ta gentillesse. Merci à ceux pour qui il reste encore des mois à pousser le rocher. Merci à toi Paul, pour ta fanfaronne bonne humeur et ta générosité ; merci à toi Elena, pour ta joie de vivre indéboulonnable et ton ouverture d'esprit aux dimensions cosmiques ; merci à toi Thibaut, pour ta curiosité sans borne et pour ta persévérance ; merci à toi doctyran Eudes, pour ces soirées à discuter de tout et de rien autour d'un jeu, courage à vous tous dans ces derniers mois qui s'annoncent ! Merci enfin à tous ceux qui sont arrivés sur le tard et qui aujourd'hui se sont lancés à leur tour dans cette traversée de la mer. Merci à toi Kevin, mon andorran favori, pour ton optimisme nonchalant et pour ta présence sans faille dans les moments de galère, accroche toi mec, la route est longue mais la vue est belle ; merci à toi Chara, pour ton sourire éclatant et ta joie de vivre explosive qui faisaient de tes visites à « Rita » autant de petites fêtes ; merci enfin à toi Clémence, petit toon déluré, pour ton énergie dans les moments de creux, pour les cafés glacés, pour tes encouragements et pour nos discussions à cœur ouvert.

Vient enfin le Fer, fendant le flux, à la proue, en triangle de percussion. Un bloc uni par la bourrasque, chaîné au corps et soudé aux tripes, trois marchant comme un, arc-boutés les uns aux autres face aux trombes. Un trio que l'adversité partagée et les joies communes ont fondus en un tout, dépassant

le je et le eux : en un nous. Amis pandas, compères de galères, c'est avec vous deux que j'ai commencé ce voyage. C'est avec vous que je fermerai ces pages.

Honneur aux dames ... et quelle dame ! Ségolène, les mots me manquent pour te dire ma gratitude. Merci pour ces années, pour cette amitié offerte sans condition, forgée à la chaleur de la complicité, au rythme du heavy-metal, trempée par les larmes partagées et chantant d'une note de rires. Tu es devenue, en trois ans seulement, une amie formidable et je te souhaite de tout cœur de rester toi-même et de te faire accepter sans renier ta sensibilité et sans cultiver ce chiendent vulgaire qu'on appelle cynisme. Je ne compte plus les fois où tu as supporté mes délires et mes vannes avec bienveillance. Je ne compte plus les moments de doute et de détresse où tu m'as fait assez confiance pour t'en ouvrir à moi et ceux où tu as trouvé le temps de m'écouter et la force de m'épauler. Pour tout ceci, merci à toi. Et merci pour les moments de joies et pour les rires. Force et houmous !

Dernier sur ma liste, au premier rang dans mon cœur, Guillaume. Patron du café des délires tu es de ces personnes que l'on croise trop rarement, de ces rencontres dont on ne sort jamais indifférent. En trois années, ta folie créatrice (et bien souvent capillaire), ton enthousiasme échevelé et ta vitalité exubérante m'ont apporté nombre de fous rires. Au-delà de tes choix vestimentaires punk et de ton goût pour les diapos psychédéliques, tu t'es révélé être un CHOQUETTE gars et un ami précieux. Ton optimisme insouciant et ta confiance permanente m'ont appris à lâcher du lest et à dédramatiser une faute ou un retard : après tout, les deadlines sont faites pour être dépassées. Je te souhaite une longue et belle continuation, tant dans la quête de la compréhension du monde que dans la composition musicale et dans l'art du photomontage de combat. Tu es un drôle de type mais un gars génial, PUTAIN !!!

Merci à tous, vous pouvez être fiers de nous !

Table des matières

Table des matières	1
Abréviations scientifiques	7
Introduction générale	9
Chapitre 1 Etude bibliographique	11
1.1. Le 4-nitrophénol, notre molécule cible modèle	11
1.1.1. Les aspects environnementaux du 4-nitrophénol	12
1.1.2. Principales méthodes de détection du 4-nitrophénol	13
1.1.2.1. Méthodes de détection chromatographiques	13
1.1.2.2. Méthodes de détection basées sur la luminescence	13
1.1.2.3. Méthodes de détection basées sur les biocapteurs	15
1.1.3. Méthodes de détection électrochimiques	15
1.1.3.1. Généralités	15
1.1.3.2. Détection du 4-nitrophénol par des électrodes composites	16
1.1.3.2.1. Intérêt des nano-objets	16
1.1.3.2.2. Choix de l'électrode support	17
1.1.3.2.3. Electrodes composites à base de nano-objets carbonés	17
1.1.3.2.4. Electrodes composites à base de nanoparticules métalliques et oxydes ...	19
1.1.3.2.5. Electrodes composites complexes	20
1.2. Nanoparticules d'argent et 4-nitrophénol	21
1.2.1. Propriétés des nanoparticules d'argent	21
1.2.2. Applications des nanoparticules liées au 4-nitrophénol	22
1.2.2.1. Réduction catalytique du 4-nitrophénol	22
1.2.2.2. Détection du 4-nitrophénol	23
1.2.3. Préparation d'électrodes composites à base d'argent	24
1.2.3.1. Principales méthodes de préparation des nanoparticules colloïdales	24
1.2.3.1.1. Généralités	25
1.2.3.1.2. Réduction chimique dans l'eau	26
1.2.3.1.3. Réduction chimique en milieu organique	28
1.2.3.1.4. Méthode polyol	30
1.2.3.1.5. Réduction photochimique	31
1.2.3.1.6. Autres méthodes : réduction sonochimique et décomposition thermique .	33
1.2.3.2. Principales méthodes de dépôt de nanoparticules colloïdales	34
1.2.3.2.1. Enduction par dépôt : drop-casting et ink-jet	35
1.2.3.2.2. Enduction par centrifugation : spin-coating	35
1.2.3.2.3. Enduction par trempage : dip-coating et film de Langmuir-Blodgett	36

1.2.3.2.4.	Convective self-assembly	38
1.2.3.2.5.	Auto-assemblage des nanoparticules sur la surface	39
1.2.3.3.	Principales méthodes de préparation directe de nanoparticules supportées.	40
1.2.3.3.1.	Dépôt de nano-objets à l'aide de techniques de lithographie	40
1.2.3.3.2.	Dépôt électrochimique de nanoparticules	43
1.2.3.3.3.	Synthèse de nanoparticules supportées par réduction du précurseur déposé sur le substrat	44
1.2.3.3.4.	Fonctionnalisation <i>in-situ</i> des substrats	46
	Conclusion.....	48
Chapitre 2 Etude des précurseurs amidinates d'argent		57
2.1.	Etude des précurseurs amidinates d'argent	57
2.1.1.	Présentation des amidinates d'argent étudiés.....	57
2.1.2.	Méthode de synthèse des amidinates d'argent	58
2.1.3.	Caractérisation des précurseurs amidinates d'argent à l'état solide.....	59
2.1.4.	Comparaison de la stabilité thermique des amidinates d'argent à l'état solide	60
2.1.5.	Caractérisation des précurseurs amidinates d'argent en solution et de leurs dérivés	61
2.1.5.1.	Caractérisation du méthylamidinate d'argent	62
2.1.5.2.	Caractérisation de la méthylamidine libre	64
2.1.5.3.	Caractérisation du butylamidinate d'argent	65
2.1.5.4.	Caractérisation de la butylamidine libre.....	68
2.1.5.5.	Détermination de la nature chimique des formes du butylamidinate d'argent en solution	69
2.1.6.	Comparaison de la stabilité thermique des amidinates d'argent en solution ...	70
2.2.	Etude des formes du butylamidinate d'argent en solution	71
2.2.1.	Problématique et données	71
2.2.2.	Choix du rayon approché.....	74
2.2.3.	Choix de la relation	75
2.2.4.	Exploration des formes du butylamidinate d'argent : un couple de tétramères	77
2.2.5.	Exploration des formes du butylamidinate d'argent : un couple d'oligomères .	79
2.2.6.	Détermination des formes du butylamidinate d'argent : une étude RMN, entre simulation et expérimentation.....	82
	Conclusion.....	85
Chapitre 3 Etudes des substrats carbonés PPF		89
3.1.	Miniaturisation des électrodes carbonées, généralités et enjeux	89
3.2.	Préparation des substrats PPF	91
3.2.1.	Préparation du substrat silicium	91
3.2.2.	Choix des conditions expérimentales de préparation du PPF.....	92

3.2.2.1.	Choix de la résine	93
3.2.2.2.	Influence de la pyrolyse sur l'épaisseur des couches de PPF.....	95
3.2.2.3.	Influence de la vitesse de rotation	95
3.2.2.4.	Influence du nombre des couches.....	97
3.3.	Caractérisation des substrats PPF	98
3.3.1.	Caractérisation des couches PPF.....	98
3.3.1.1.	Caractérisation chimique et structurale des couches de PPF.....	98
3.3.1.2.	Influence de l'épaisseur des couches PPF sur leur chimie et leur structure cristalline	103
3.3.2.	Etude de l'adhérence des couches PPF sur le silicium.....	104
3.3.2.1.	Caractérisation des substrats PPF par nano-rayure (nanoscratch)	104
3.3.2.2.	Etude de l'influence de l'épaisseur sur l'adhérence du PPF.....	105
3.3.2.3.	Stabilité des substrats PPF au cours du temps	107
3.3.3.	Caractérisation de la surface des substrats PPF	108
3.3.3.1.	Etude de la topologie des substrats PPF	108
3.3.3.2.	Etude de la chimie de surface des substrats PPF	109
3.4.	Modification chimique des PPF.....	111
3.4.1.	Objectifs et principe du traitement plasma.....	111
3.4.2.	Caractérisation chimique et structurale des couches de PPF _{H2}	112
3.4.3.	Caractérisation de la surface des substrats PPF _{H2}	113
3.4.3.1.	Etude de la topologie des substrats PPF	113
3.4.3.2.	Etude de la chimie de surface des substrats PPF _{H2}	115
	Conclusion.....	115
Chapitre 4 Décoration des substrats PPF par des nanoparticules d'argent		121
4.1.	Modification des films PPF par des nanoparticules d'argent	121
4.1.1.	Validation et optimisation du procédé	122
4.1.1.1.	Modification de surface d'or avec [Ag(Me-amd)] : validation de la méthode.....	122
4.1.1.2.	Modification de surface d'or avec [Ag(Bu-amd)].....	124
4.1.1.3.	Transposition des substrats d'or aux substrats PPF.....	126
4.1.2.	Etude de l'influence des paramètres expérimentaux.....	128
4.1.2.1.	Influence du temps de réaction sur les dépôts de nanoparticules d'argent ..	128
4.1.2.2.	Influence du temps de réaction sur les surnageants	130
4.1.2.3.	Influence de la concentration du précurseur [Ag(Bu-amd)]	131
4.1.2.4.	Influence de la chimie de surface du support	133
4.2.	Etude du mécanisme de formation des dépôts d'argent AgNP(C ; t)/Substrat	135
4.2.1.	Etude des nanoparticules en solution	136
4.2.2.	Etude des nanoparticules déposées sur les substrats PPF	138

4.2.2.1. La 2D-plot, un outil avancé pour l'étude des données de microscopie électronique	138
4.2.2.2. Application de la 2D-plot aux nanoparticules d'argent déposées sur les substrats PPF	139
4.2.2.3. Mécanisme de formation des nanoparticules déposées sur les substrats PPF	141
4.3. Caractérisation des dépôts de nanoparticules sur PPF	143
4.3.1. Etude des propriétés structurales des dépôts par DRX	143
4.3.2. Caractérisation des propriétés optiques des dépôts	144
4.3.2.1. Influence du temps de dépôt et effet SERS.....	145
4.3.2.2. Identification des pics et effet de blinking	148
4.3.3. Etude de la stabilité du dépôt de nanoparticules	153
4.3.3.1. Stabilité intrinsèque des dépôts de nanoparticules	153
4.3.3.2. Stabilité des dépôts dans le milieu électrolytique phosphate	155
Conclusion.....	158
Chapitre 5 Application des dépôts de nanoparticules d'argent sur PPF et PPF _{H2} à l'analyse électrochimique du 4-nitrophénol.....	163
5.1. Etudes préliminaires.....	163
5.1.1. Détermination des conditions expérimentales.....	163
5.1.2. Présentation des milieux électrolytiques et détermination des domaines d'électroactivité	164
5.1.2.1. Choix du milieu électrolytique pour l'analyse du 4-nitrophénol.....	165
5.1.2.2. Réactivité électrochimique du 4-nitrophénol	167
5.1.3. Amélioration du dispositif électrochimique	172
5.1.3.1. Description de la micro-cellule.....	173
5.1.3.2. Validation des substrats PPF et PPF _{H2} comme électrodes de travail	174
5.1.4. Détermination de la surface électroactive	177
5.1.4.1. Utilisation de sondes redox réversibles pour déterminer la surface d'une électrode	179
5.1.4.2. Présentation du viologène utilisé	180
5.1.4.3. Détermination du coefficient de diffusion D	182
5.1.4.4. Evaluation de la surface active des électrodes nanocomposites	182
5.2. Analyse électrochimique du 4-nitrophénol à l'aide des électrodes composites AgNP(2 mM ; t)/PPF et AgNP(2 mM ; t)/PPF _{H2}	184
5.2.1. Influence du temps d'hydrogénolyse	184
5.2.2. Influence du substrat utilisé.....	188
5.2.3. Influence de la structure des dépôts de nanoparticules.....	189
5.3. Essais préliminaires de détection du 4-nitrophénol faiblement concentré.....	192
5.3.1. Détermination de la limite de détection et de la limite de quantification de l'électrode PPF.....	192

5.3.2. Détermination de la limite de détection et de la limite de quantification de l'électrode composite AgNP(2 mM ; 60min)/PPF _{H2}	193
5.4. Vers le développement d'un capteur : études de la stabilité des propriétés électrochimiques des dépôts	194
5.4.1. Effet de l'immersion passive dans la solution tampon phosphate sur les propriétés électrochimiques de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}	194
5.4.2. Réutilisabilité des électrodes composites	196
Conclusion.....	199
Chapitre 6 Partie Expérimentale	203
6.1. Synthèses et produits chimiques.....	203
6.1.1. Réactifs et gaz utilisés en synthèse	203
6.1.1.1. Gaz	203
6.1.1.2. Solvants	203
6.1.1.3. Réactifs	203
6.1.1.4. Substrats Si	204
6.1.1.5. Instrumentation et matériel pour la synthèse.....	204
6.1.2. Synthèse des précurseurs	204
6.1.2.1. Précurseur [Ag(Me-amd)]	205
6.1.2.2. Précurseur [Ag(Bu-amd)]	205
6.1.3. Préparation du PPF.....	206
6.1.3.1. Prétraitement chimique du support silicium	207
6.1.3.2. Dépôt et pyrolyse de la couche de PPF	207
6.1.3.3. Traitement plasma du PPF	208
6.1.4. Préparation des dépôts de nanoparticules AgNP(C ; t)/Substrat.....	208
6.2. Méthodes d'analyse et instrumentation	209
6.2.1. Analyse des précurseurs.....	209
6.2.1.1. RMN (résonance magnétique nucléaire).....	209
6.2.1.1.1. COSY (correlation spectroscopy)	209
6.2.1.1.2. HSQC (hetero single quantum coherence spectroscopy)	209
6.2.1.1.3. HMBC (hetero multiple-bond coherence spectroscopy)	210
6.2.1.1.4. ROESY (rotational frame Overhauser effect spectroscopy).....	210
6.2.1.1.5. DOSY (diffusion ordered spectroscopy)	210
6.2.1.2. ATG (analyse thermo-gravimétrique).....	210
6.2.1.3. DRX (diffractométrie des rayons X) sur monocristaux.....	211
6.2.2. Analyse des substrats PPF, AgNP/PPF et AgNP/PPF _{H2}	211
6.2.2.1. Profilométrie	211
6.2.2.2. Nano-indentation	212
6.2.2.3. Nano-scratch	214

6.2.2.4.	MEB (microscopie électronique en balayage)	215
6.2.2.5.	Analyse EDX (energy dispersive X-ray).....	216
6.2.2.6.	Exploitation des images MEB : calcul du taux de recouvrement.....	216
6.2.2.7.	Caractérisation des nanoparticules d'argent : analyse par 2D-plot.....	217
6.2.2.8.	AFM (microscopie à force atomique)	218
6.2.2.9.	Mesure d'angle de goutte	219
6.2.2.10.	Spectroscopie Raman.....	219
6.2.2.11.	Effet SERS et évaluation de l'exaltation des signaux Raman à la surface des dépôts de nanoparticules d'argent sur PPF et PPF _{H2}	220
6.2.2.12.	DRX en réflexion et en incidence rasante.....	220
6.2.2.13.	XPS (spectroscopie photoélectronique X)	221
6.3.	Analyses électrochimiques.....	221
6.3.1.	Micro-cellule	221
6.3.2.	Electrodes	222
6.3.3.	Voltammétrie cyclique	222
6.3.4.	Détermination du coefficient de diffusion du viologène	223
6.3.5.	Détermination des limites de détection et de quantification du 4-nitrophénol.....	224
6.4.	Etudes théoriques.....	226
6.4.1.	Modélisation des structures connues et calculs de volume	226
6.4.2.	Exploration des structures possibles du précurseur [Ag(Bu-amd)]	227
Conclusion générale et perspectives.....		231
Résumé.....		233
Abstract		234

Abréviations scientifiques

Abréviation	Signification
ADN	Acide désoxyribonucléique
ALD	<i>Atomic layer deposition</i>
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
ATG	Analyse thermo-gravimétrique
ATP	Adénosine triphosphate
AuE	Electrode d'or
CC2	Charge critique 2 (charge du premier écaillage)
CC4	Charge critique 4 (charge du début de la délamination)
CNT	<i>Carbon nanotubes</i> (Nanotubes de carbone)
CSA	<i>Convective self-assembly</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DFT	<i>Density functional theory</i>
DPV	<i>Differential pulse voltammetry</i>
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energy dispersive X-ray
GCE	<i>Glassy carbone electrode</i> (électrode de carbone vitreux)
GO	<i>Graphene oxide</i>
HDA	Hexadécylamine
ITO	<i>Indium-tin oxide</i>
ITOE	Electrode d'ITO
LoD	<i>Limit of detection</i> (limite de détection)
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
MIP	<i>Molecularly imprinted polymer</i>
NP	Nanoparticules
PANI	Polyaniline
PGMEA	<i>Propylene glycol methyl ether acetate</i>
PPF	<i>Pyrolyzed polymer film</i>
PPF _{H2}	<i>Pyrolyzed polymer film</i> traité par plasma de H ₂
PVP	Polyvinylpyrrolidone
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SERS	<i>Surface-enhanced Raman spectroscopy</i>
TBAB	Tert-butylamine borane
UV	Ultra-violet
XPS	Spectroscopie photoélectronique X

Introduction générale

La généralisation de l'usage produits chimiques dans nos vies quotidiennes (produits phytosanitaires dans l'industrie agroalimentaire, retardateurs de flamme dans les textiles, perturbateurs endocriniens ...) a amené dans notre environnement une multitude de substances chimiques synthétiques. Bien que présentes en faibles quantités, ces substances ne sont pas sans conséquences sur l'environnement et la santé humaine. Outre leur présence dans l'environnement à l'état de traces, ces molécules sont accompagnées de plusieurs interférents susceptibles de les masquer.

Les systèmes capables de détecter ces produits doivent donc être toujours plus sensibles, toujours plus sélectifs, toujours plus rapides et toujours plus abordables pour permettre une utilisation la plus large possible. Dans ce contexte, on préfère aux méthodes chromatographiques, performantes mais lentes et complexes, d'autres approches analytiques. De nombreux dispositifs, de plus en plus miniaturisés, ont ainsi été développés par la communauté scientifique, exploitant les propriétés des nanoparticules pour abaisser les temps d'analyse et améliorer toujours plus les limites de détection et de quantification.

Depuis de nombreuses années, l'équipe « Nanochimie, Organisation et Capteurs » du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS synthétise des nanoparticules par la voie organométallique et les emploie dans des domaines divers (santé, énergie, capteurs pour l'environnement ...). Grâce à son approche « de la molécule au dispositif », l'équipe vise la compréhension de chaque étape de la conception de ses détecteurs et est ainsi capable d'établir une stratégie globale pour parvenir à des nano-systèmes innovants et adaptés aux problématiques actuelles. Récemment, l'équipe a ainsi développé un procédé de métallisation pour la micro-électronique et un capteur électrochimique adapté à la détection des nitrates à l'état de traces dans les milieux océaniques. Ces deux applications partagent l'utilisation de nanoparticules formées à partir de précurseurs métalorganiques préparés au sein de l'équipe.

Mes travaux s'inscrivent dans ce contexte et ont eu pour objet la préparation d'électrodes composites et nanostructurées pour l'analyse électrochimique d'un polluant modèle, le 4-nitrophénol en milieu aqueux neutre. Ces électrodes sont obtenues par le dépôt, à partir de complexes métalorganiques d'argent, de nanoparticules d'argent synthétisées sur des surfaces carbonées reproductibles. Ce travail a permis de développer une nouvelle composition chimique de précurseur métalorganique d'argent, et de mettre au point le procédé de décoration contrôlée de films minces de carbone amorphe sur silicium par des nanoparticules d'argent. Ces dispositifs ont été testés en voltammétrie cyclique pour la détection du 4-nitrophénol dans une cellule électrochimique miniaturisée.

Ce travail de thèse est organisé en six chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique qui présente le contexte et les enjeux liés à la détection de notre polluant cible ainsi que les méthodes existantes. La détection électrochimique du para-nitrophénol fait l'objet d'une étude plus avancée qui présente également les principales catégories de dispositifs électrochimiques existants. Enfin, l'utilisation des nanoparticules d'argent ainsi que les techniques les plus fréquemment employées pour les préparer et les déposer sur un substrat sont détaillées.

Le deuxième chapitre présente les études portant sur les complexes métalorganiques d'argent utilisés dans le cadre de ce travail de thèse. Leur synthèse et l'ensemble de leurs caractérisations sont détaillées dans cette partie. Cette étude a permis de mettre en évidence les propriétés particulières de chacun des précurseurs et les liens entre leurs structures et leurs propriétés. Une étude combinant chimie théorique et spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) a été menée afin d'étudier les changements de structure d'un de ces précurseurs lors de sa solubilisation en milieu organique.

Le troisième chapitre est consacré aux études menées sur la préparation des couches minces carbonées utilisées comme matériau des électrodes pour la détection électrochimique. Ces couches minces sont des films de résine photosensible pyrolysés appelés PPF (pyrolyzed polymer films) déposés sur un support de silicium dopé. Nous décrivons leur procédé de fabrication ainsi que les relations entre leur structure (épaisseur, nombre de couches) et leurs propriétés chimiques et mécaniques. La modification chimique de la surface des PPF par traitement plasma de dihydrogène est également étudiée dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre exploite les résultats des deux chapitres précédents et présente l'utilisation des précurseurs métallorganiques d'argent pour la décoration contrôlée des substrats PPF. Une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des différents paramètres expérimentaux sur l'organisation des nanoparticules d'argent à la surface du substrat et à la compréhension du mécanisme de formation des dépôts. L'influence de l'organisation des nanoparticules d'argent sur les propriétés des films composites est également étudiée.

Le cinquième chapitre présente le comportement électrochimique des substrats PPF et des films composites pour l'électroréduction, réaction utilisée pour l'analyse du 4-nitrophénol. Un nouveau dispositif électrochimique, adapté à nos substrats, est présenté et évalué dans ce chapitre. L'influence de l'organisation des nanoparticules d'argent sur le comportement électrochimique du polluant modèle est étudiée au sein de ce chapitre.

Le sixième et dernier chapitre de ce manuscrit présente les expériences et méthodes de caractérisation employées au cours de ces travaux.

Enfin, une conclusion, résumant les principaux résultats obtenus et présentant les perspectives de cette étude, clôt ce travail de thèse.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Aidée par la prise de conscience de l'impact des activités humaines sur l'environnement, la recherche s'intéresse de plus en plus aux questions de la préservation des milieux naturels. En effet, les enjeux dépassent la seule protection de la faune et de la flore et s'étendent jusqu'à la santé humaine via des domaines tels que le contrôle de la qualité de l'air, de l'eau et la recherche de polluants dans l'alimentation.

Dans ce contexte, la recherche de systèmes capables de détecter des polluants est pleinement justifiée pour évaluer le plus tôt possible la pollution et assurer la sûreté sanitaire de la population et de l'environnement. L'étude et le suivi des polluants émergents demandent le développement de capteurs toujours plus sensibles et sélectifs. En effet, ces polluants (produits pharmaceutiques et résidus métabolisés, produits chimiques domestiques et industriels) se trouvent parfois en faibles concentrations dans l'environnement. Néanmoins, ils sont suspectés de représenter un risque à long terme du fait de leur persistance et de leur accumulation.

Le contrôle continu de la qualité des eaux continentales impose des contraintes supplémentaires : en plus d'être performants et sélectifs, les détecteurs doivent, de plus en plus, être facilement déployables (et donc portables, faciles d'utilisation et économiquement abordables). En outre, ces détecteurs doivent présenter des temps d'analyses suffisamment courts (voire permettre une analyse en continu) pour permettre une réaction rapide en cas de pollution du milieu.

Les polluants évoluent sous l'effet des conditions environnementales (réactions photochimiques, métabolisation dans le milieu ...) et se présentent donc sous des formes diverses, généralement mélangées à d'autres espèces (des sels minéraux, molécules issues de l'environnement ...). La complexité des milieux, alliée aux faibles concentrations impose aux équipes développant des capteurs de tester au préalable leurs dispositifs dans des conditions de laboratoire, plus simples et avec des polluants modèles. Ces derniers sont des molécules dont les comportements sont bien connus et dont la structure chimique est similaire aux polluants ciblés. La détection de ces molécules dans un milieu simplifié est un préalable nécessaire aux tests en conditions réelles. La cible de notre étude, le 4-nitrophénol, fait partie de ces polluants modèles.

1.1. Le 4-nitrophénol, notre molécule cible modèle

Le 4-nitrophénol (ou *para*-nitrophénol) est un composé nitroaromatique dérivé du phénol. A l'état solide il se présente sous la forme d'une poudre incolore à jaune pâle. Soluble dans l'eau jusqu'à 12,4 g/L (soit 89,1 mmol/L), il donne une solution incolore à pH acide et vire au jaune-vert à pH basique : sa forme anionique ($pK_a = 7,15$) présente une bande d'absorption centrée vers 405 nm.

Avec ses dérivés, ce composé de synthèse intervient dans la synthèse de plusieurs pesticides (parathion, nitrofène), d'explosifs, de pigments et de certains médicaments. Il est également un produit de décomposition de produits tels que le paracétamol ou les parathions (des insecticides, interdits en Europe ; Figure 1-1).¹ Considéré comme le plus toxique des mononitrophénols, il fait l'objet de nombreuses études selon deux axes : sa détection et sa réduction.

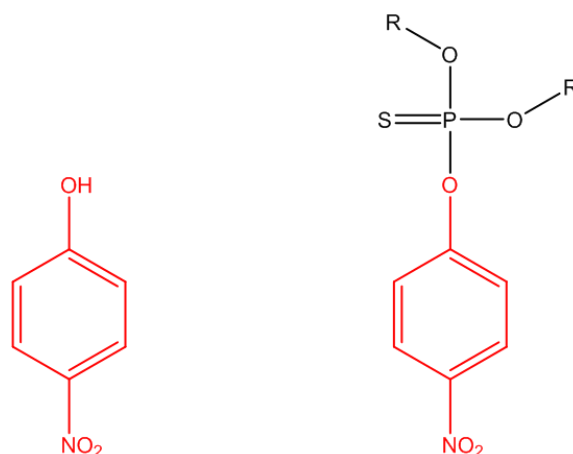


Figure 1-1 (Gauche) Structure chimique du 4-nitrophénol et (Droite) structure générale des parathions (R = Me ou Et)

Ce dernier axe peut avoir pour but l'élimination du 4-nitrophénol ou des applications industrielles telles que l'obtention de l'aminophénol. Cette dernière est le produit de la réduction du 4-nitrophénol et est recherchée en tant qu'intermédiaire intervenant en chimie pharmaceutique ou comme agent lubrifiant et inhibiteur de corrosion.²

Dans le cadre de notre étude, nous nous concentrerons sur la détection du 4-nitrophénol.

1.1.1. Les aspects environnementaux du 4-nitrophénol

Dans un rapport de l'OMS publié en 2000,³ le 4-nitrophénol est décrit comme un composé non volatile. Toutefois, le rapport n'exclut pas que des poussières de 4-nitrophénol puissent se trouver en suspension dans l'air et ainsi participer à sa propagation par voie aérienne. Cependant et en raison de sa solubilité, le 4-nitrophénol est plus susceptible de polluer l'hydrosphère, notamment par dissolution de ses poussières volatiles. Le 4-nitrophénol peut ainsi contaminer les eaux de surface et être ingéré *via* l'eau de boisson ou par contamination d'aliments. Une exposition au 4-nitrophénol par inhalation est également envisageable en cas de brouillard.

Dans l'eau, le 4-nitrophénol a une durée de demi-vie comprise entre 2,8 et 13,7 jours en conditions de photodégradation et est biodégradable en milieu aérobie. Les études portant sur le sujet ne relèvent pas de phénomènes de bioaccumulation, la majorité du 4-nitrophénol étant éliminée par les urines dans les 48h. Aucune toxicité chronique et aucun effet cancérogènes (en cas d'exposition cutanée) ou reprotoxiques (en cas d'inhalation ou d'ingestion) n'ont pu être mis en évidences chez les mammifères. Les auteurs du rapport soulignent néanmoins un manque de données fiables permettant une conclusion certaine.

Toutefois, le rapport fait état d'une toxicité aigüe du 4-nitrophénol. L'ingestion répétée de fortes doses de 4-nitrophénol peut ainsi entraîner la formation de méthémoglobine, une forme de l'hémoglobine où le dioxygène est lié de manière irréversible, ce qui empêche son transport et cause une hypoxie. La formation de la méthémoglobine peut se traduire par des nausées, des migraines, des somnolences et des cyanoses. Le 4-nitrophénol peut présenter également des effets irritants au contact de la peau, des voies respiratoires ou des yeux pouvant s'accompagner d'une opacification de la cornée (chez les rats), en cas d'exposition prolongée. Enfin, une action de sensibilisation de la peau est également suspectée.

L'écotoxicité du 4-nitrophénol a également été étudiée. Dans les sols, le 4-nitrophénol semble n'affecter les plantes ou les microorganismes qu'à des quantités comprises entre 35 à 260 mg/kg de sol, indiquant une toxicité modérée. Dans l'eau, l'impact du 4-nitrophénol est le plus marqué sur les microorganismes et les microalgues, parvenant à inhiber leur multiplication à des concentrations allant de 0,83 mg/L (5 μ mol/L) (protozoaire *Entosiphon sulcatum*) à 6,93 mg/L (49,8 μ mol/L) (micro-algue *Chlorella vulgaris*). Sur de plus gros êtres vivants, les concentrations létales à 50 % minimales sont de l'ordre de 10 mg/L (71 μ mol/L) (truite arc-en-ciel, poisson zèbre). Ces concentrations restent très supérieures aux concentrations de 4-nitrophénol rapportées en milieu naturel. Même dans les eaux usées de zone fortement industrialisées ou densément peuplées, les teneurs en 4-nitrophénol restent systématiquement inférieures au microgramme par litre.⁴

Compte tenu de son faible temps de vie et des faibles concentrations rencontrées dans les eaux de surface, le 4-nitrophénol n'est pas considéré comme un danger sérieux pour le milieu aquatique (hors cas de pollution accidentelle et ponctuelle). Pour autant, cela ne remet pas en cause sa pertinence comme polluant modèle pour d'autres molécules aux structures similaires et à l'écotoxicité bien supérieure.

1.1.2. Principales méthodes de détection du 4-nitrophénol

Plusieurs méthodes existent pour détecter le 4-nitrophénol, chacune reposant sur des principes différents et présentant des avantages et des limites uniques.

1.1.2.1. Méthodes de détection chromatographiques

En matière d'analyse, l'emploi de méthodes chromatographiques est souvent privilégié. En effet, celles-ci, par des procédés de préconcentrations et la séparation des molécules présentes dans un échantillon permettent d'isoler, d'identifier et de quantifier des espèces à l'état de traces dans des échantillons complexes. Par exemple, en faisant passer une solution contenant du 4-nitrophénol sur une colonne échangeuse d'ion, il est possible de préconcentrer suffisamment le 4-nitrophénol pour le détecter à des concentrations proches de la nanomole par litre.⁵ La détection du 4-nitrophénol en sortie de colonne peut se faire par spectroscopie de masse ou à l'aide de détecteurs UV-Visible si la molécule est sous sa forme anionique (et donc colorée).

Bien que puissantes et sélectives, les méthodes chromatographiques reposent sur des appareils coûteux et les procédures de prétraitement et de séparation nécessitent une haute qualification et un long temps d'analyse, généralement de l'ordre de l'heure.^{6, 7} La chromatographie, si elle permet une quantification précise et fiable est difficilement adaptable à l'analyse en continu ou à l'analyse d'un grand nombre d'échantillons. Pour cette raison, d'autres méthodes de détection ont été développées.

1.1.2.2. Méthodes de détection basées sur la luminescence

Parmi celles-ci se trouvent les méthodes reposant sur la modification des propriétés de luminescence de composés et d'objets (rassemblés sous le terme de « luminophores ») en présence du 4-nitrophénol. Cette modification peut être causée par l'absorption de la radiation émise par luminescence (effet de filtre interne), *via* des transferts d'énergie avec les fluorophores que ce soit par collision ou complexation. Ces interactions peuvent également provoquer un déplacement du maximum d'émission (généralement vers de plus hautes longueurs d'onde) ou une extinction de la luminescence (Figure 1-2).

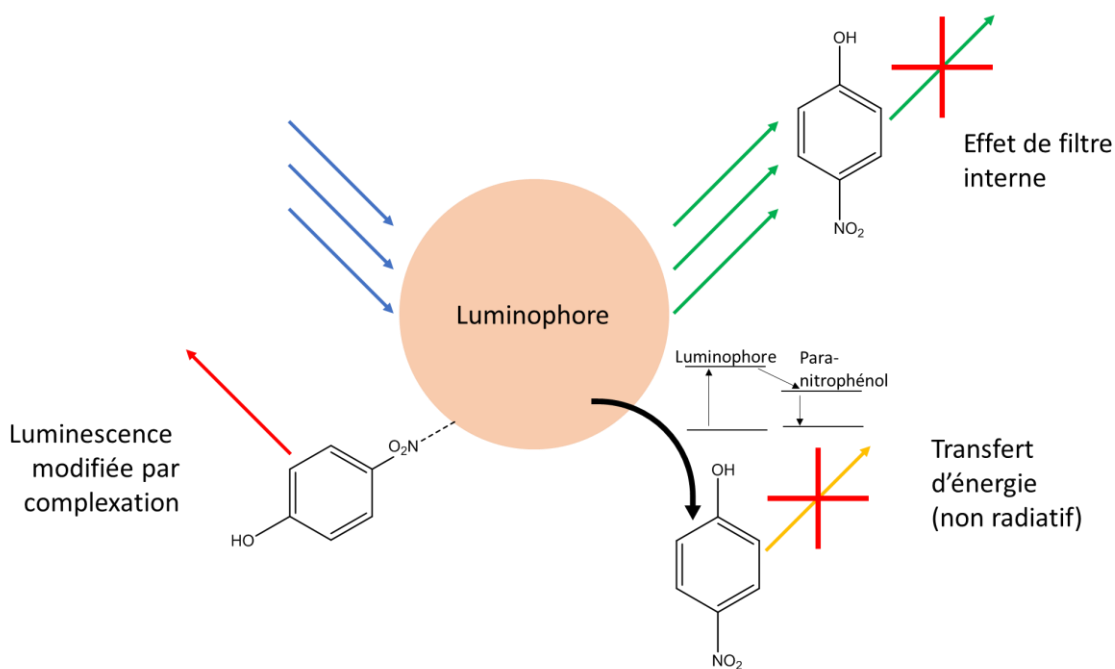


Figure 1-2 Modification de la luminescence par le 4-nitrophénol

Généralement, la quantification du 4-nitrophénol se base sur la décroissance de la luminescence à une longueur d'onde donnée lors de l'ajout du 4-nitrophénol. La relation de Stern-Volmer est alors utilisée pour modéliser la relation entre perte de luminescence et la concentration de désactivateur dans le milieu.

$$\frac{I_f^0}{I_f} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (1.1)$$

Avec I_f^0 , l'intensité initiale, mesurée en l'absence de désactivateur

I_f , l'intensité mesurée en présence du désactivateur

k_q , le coefficient du taux de désactivation

τ_0 , la durée de vie de l'état excité du luminophore en l'absence du désactivateur

$[Q]$, la concentration du désactivateur

Plusieurs luminophores ont été développés pour le 4-nitrophénol, allant de molécules organiques (naphthalènes⁸ ...) à des nanoparticules de semi-conducteurs : les quantum-dots.^{9, 10} En présence de 4-nitrophénol, l'extinction de la luminescence est le plus souvent causée par des transferts énergétiques entre luminophore et 4-nitrophénol¹⁰⁻¹² ou du fait de l'interaction entre le luminophore et le 4-nitrophénol.^{9, 13}

Généralement, les luminophores sont peu sélectifs, amenant les équipes de recherche à les fonctionnaliser à l'aide d'assemblages moléculaires capables d'interagir spécifiquement avec l'analyte. Les MIP (molecularly imprinted polymer) sont les exemples les plus fréquents de ces assemblages. Les MIP sont des films polymériques formés en présence de la molécule cible, cette dernière est ensuite éliminée, laissant dans le polymère une empreinte capable d'accueillir, par la suite, la molécule. De tels assemblages permettent d'augmenter grandement la sélectivité des dispositifs où ils sont employés.

Lorsque l'extinction est causée par l'interaction entre le luminophore et l'analyte, les MIP peuvent également apporter un gain de sensibilité.⁴

L'utilisation de luminophores permet une détection et une quantification rapide du 4-nitrophénol. Bien que quelques dispositifs parviennent à détecter quelques dizaines de nanomoles de 4-nitrophénol par litre^{9, 14}, la plupart des dispositifs présentent des limites de détection de l'ordre de la micromole par litre⁸. En outre, les systèmes utilisés sont issus d'étape de préparation et de synthèse complexes, raison pour laquelle des dispositifs à la préparation plus simples ont été développés.

1.1.2.3. Méthodes de détection basées sur les biocapteurs

Les biocapteurs sont basés sur la réaction de systèmes biologiques (enzymes, bactéries, virus) à la présence de polluants, le 4-nitrophénol par exemple. Les changements comportement des systèmes biologiques sont souvent détectés à l'aide de dispositifs électrochimiques. Toutefois, la plupart des biocapteurs présentent des temps d'analyse de plusieurs minutes,^{15, 16} difficilement compatibles avec l'analyse en continu, et requièrent des conditions de pH et de température précises. Dans le but de faciliter l'utilisation de tels capteurs, plusieurs travaux ont été menés pour développer des capteurs aux conditions d'utilisation plus souples.¹⁷ Néanmoins, ces capteurs conservent un point de fonctionnement optimal lié à des conditions de température et de pH précis. En outre, les biocapteurs présentent généralement des limites de détection relativement élevées, de l'ordre de quelques micromoles par litre.^{18, 19}

Bien que bon marché et simples à préparer et à utiliser, les biocapteurs présentent des temps d'analyse trop longs (plusieurs minutes) pour être utilisés pour l'analyse en continu. En outre, leurs performances nécessitent des conditions expérimentales précises et ils tolèrent mal une exposition à de trop fortes quantités de polluant.

Une dernière alternative à la détection du 4-nitrophénol est le recours à des dispositifs électrochimiques.

1.1.3. Méthodes de détection électrochimiques

L'objectif final de ce travail de thèse étant la création d'un capteur électrochimique, nous développerons davantage la présentation des stratégies mises en place dans la littérature.

1.1.3.1. Généralités

Une part significative des travaux visant la détection du 4-nitrophénol a opté pour des dispositifs électrochimiques. En effet, le 4-nitrophénol est une espèce électro-active dont le schéma réactionnel le plus souvent proposé²⁰ est représenté dans la Figure 1-3 :

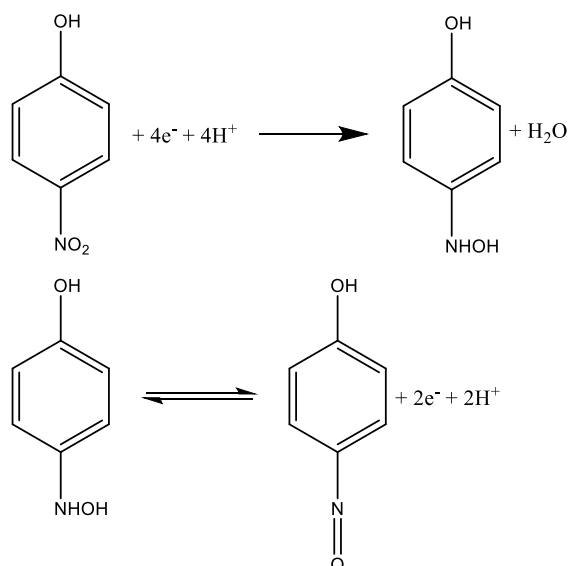


Figure 1-3 Mécanisme redox du 4-nitrophénol

Si l'électro-activité du 4-nitrophénol permet sa détection par électrochimie, le choix des électrodes utilisées est crucial pour les performances du dispositif final. Généralement, ces capteurs électrochimiques se placent entre les méthodes chromatographiques et les autres méthodes de détection en termes de limite de détection. Cependant, et contrairement à la chromatographie, les capteurs électrochimiques possèdent des temps d'analyses courts, de quelques secondes. En outre, ils peuvent être miniaturisés sans altération de leurs performances et sont généralement suffisamment robustes pour être adaptés aux études de terrain. Les capteurs électrochimiques présentent ainsi un bon compromis entre performances en détection, simplicité d'utilisation et portabilité.

Une des stratégies les plus fréquemment utilisées pour abaisser les valeurs de limites de détection est l'utilisation de nano-objets déposés sur une surface conductrice (classiquement, une électrode massive), l'ensemble formant une électrode composite. Cette modification de la surface de l'électrode peut modifier le comportement redox du 4-nitrophénol à la surface de l'électrode composite et améliorer les performances du dispositif.

1.1.3.2. Détection du 4-nitrophénol par des électrodes composites

Le terme « électrode composite » désigne une électrode support modifiée par le dépôt de nano-objets dans le but d'en augmenter les performances en détection. Si des paramètres tels que le pH²¹⁻²³ ou la technique électrochimique utilisée²⁴ peuvent influencer les performances du dispositif, la conception de l'électrode reste un facteur central en raison des propriétés particulières des nano-objets.

1.1.3.2.1. Intérêt des nano-objets

En effet, l'électrochimie est une science des interfaces où détecter de faibles quantités d'analytes implique de parvenir à mesurer des intensités aussi importantes que possible pour une concentration donnée d'analyte.

L'intensité électrique mesurée étant intimement liée à la surface active de l'électrode, la stratégie la plus directe est de parvenir à développer des surfaces actives toujours plus grandes sans augmenter l'encombrement du dispositif. En cela, le recours à des nano-objets est un choix pertinent : ces derniers

présentent, du fait de leurs dimensions, des surfaces spécifiques (surface rapportée au volume) élevées. Avec des nano-objets conducteurs (nanoparticules métalliques, nanotubes de carbone ...) il est possible de démultiplier la surface active de l'électrode support sans augmenter significativement son volume.

L'utilisation de nano-objets présente un avantage supplémentaire : ces derniers peuvent présenter des propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction utilisée pour la détection de l'analyte. A la surface des nanoparticules, cette réaction nécessite moins d'énergie et peut se voir accélérée. Si la catalyse est sélective, il est alors possible de discriminer des espèces réagissant en temps normal à des potentiels proches. Cette propriété peut permettre de détecter des réactions masquées par le mur du solvant (le pic lié à la réaction du solvant).²⁵ Enfin, l'accélération des réactions peut donner lieu à des intensités supérieures pour une même concentration.²⁴

Dans le cas du 4-nitrophénol plusieurs dispositifs ont été développés par l'association d'électrodes supports classiques et de différents nano-objets.

1.1.3.2.2. Choix de l'électrode support

Les électrodes support sont la plupart du temps des électrodes massives d'or ou de carbone. Le choix de l'une ou l'autre par les équipes de recherche repose principalement sur les techniques déployées pour les modifier.

Ainsi l'électrode d'or (AuE) a l'avantage de se fonctionnaliser aisément par greffage de molécules thiolées, par exemple. De telles molécules (appelées « linkers ») peuvent par la suite servir d'ancrages pour les nano-objets à déposer, par exemples s'ils présentent une fonction capable de se coordonner ou de réagir avec le matériau composant ce dernier (un thiol pour l'or ou l'argent).²⁶ A cela s'ajoute le fait que des électrodes d'or poreuses peuvent être facilement obtenues, par dissolution sélective d'électrodes composées d'un alliage or-argent.²⁷ De telles électrodes possèdent une surface active supérieure à une électrode massive, ce qui augmente le gain potentiel d'intensité après fonctionnalisation. Néanmoins, la porosité de l'électrode peut être préjudiciable à la répartition homogène des nano-objets dans son volume puisque ceux-ci doivent alors parvenir au cœur de l'électrode par diffusion dans les pores.

Les électrodes de carbone et notamment de carbone vitreux (« GCE » pour glassy carbon electrode) sont une alternative viable à l'or. En effet, celles-ci sont plus abordables et possèdent une résistance mécanique, chimique et thermique comparable sinon supérieure aux électrodes d'or. Comme avec l'or, il est possible de fonctionnaliser la surface de ces électrodes avec des molécules. Les linkers peuvent être greffés *via* des liaisons covalentes²⁸ (*via* la réaction de sels de diazoniums à la surface de l'électrode ...) ou du fait d'interactions faibles²⁹ (π -stacking ...), ce qui offre aux expérimentateurs une certaine latitude quant au choix des linkers.

L'utilisation de linkers n'est cependant pas indispensable à la modification des électrodes. Les différentes méthodes de dépôt à la disposition des expérimentateurs seront développées plus tard dans ce chapitre (Partie 1.2.3.2 et Partie 1.2.3.3).

Sur la base de ces deux électrodes support, plusieurs électrodes composites ont été réalisées, exploitant plusieurs sortes de nano-objets.

1.1.3.2.3. Electrodes composites à base de nano-objets carbonés

Parmi les nano-objets qu'il est possible de déposer à la surface d'électrodes, les nano-objets à base de carbone représentent une famille régulièrement utilisée. On y retrouve les nanotubes de carbone et les dérivés du graphène, généralement déposés sur des électrodes de carbone où le π -stacking est favorisé, améliorant leur ancrage sur la surface.

Les nanotubes de carbone (appelés « CNT » pour « carbon nanotubes ») ont en effet l'avantage d'être conducteurs et de posséder une surface spécifique très importante. Leur ajout à la surface d'une électrode amène un gain de la surface active et ainsi des intensités supérieures. Leur utilisation permet donc d'atteindre des limites de détection très faibles avec des électrodes très simples, aussi bien dans leur conception que dans leur préparation.³⁰

Le graphène, de son côté, est généralement utilisé sous forme oxydée (un traitement chimique crée des défauts dans sa structure et le fonctionnalise avec des fonctions oxygénées telles que des hydroxyles, des carboxyles ...). La raison de ce choix est généralement technique : l'oxyde de graphène (appelé « GO » pour « graphene oxide ») est plus hydrophile que le graphène et peut donc être plus facilement dispersé en solution, ce qui facilite son dépôt à la surface des électrodes. En plus de sa surface spécifique, supérieure à celle des nanotubes de carbone, l'oxyde de graphène présente des propriétés électroniques et chimiques uniques. Utilisé pour la détection du 4-nitrophénol, il permet d'augmenter significativement les intensités de courant mesurées et présente des effets électrocatalytiques, notamment vis-à-vis de la réduction du 4-nitrophénol. Une des explications de ce comportement particulier est la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions de l'oxyde de graphène et le 4-nitrophénol d'une part et de liaisons π - π entre les cycles aromatiques du graphène et celui du 4-nitrophénol d'autre part. Ces interactions favorisent l'accumulation du 4-nitrophénol à proximité de la surface de l'oxyde de graphène et catalysent la réduction de la molécule.²²

Utiliser les nanotubes de carbone ou les graphènes présente un avantage supplémentaire : il est facile de les modifier chimiquement. Si l'oxydation du graphène lui confère déjà la capacité de former des liaisons hydrogènes avec le 4-nitrophénol, son dopage par des atomes d'azote (lesquels remplacent des atomes de carbone dans la structure du graphène) permet d'accroître encore le phénomène. Il en résulte alors un accroissement des performances du détecteur composite.³¹

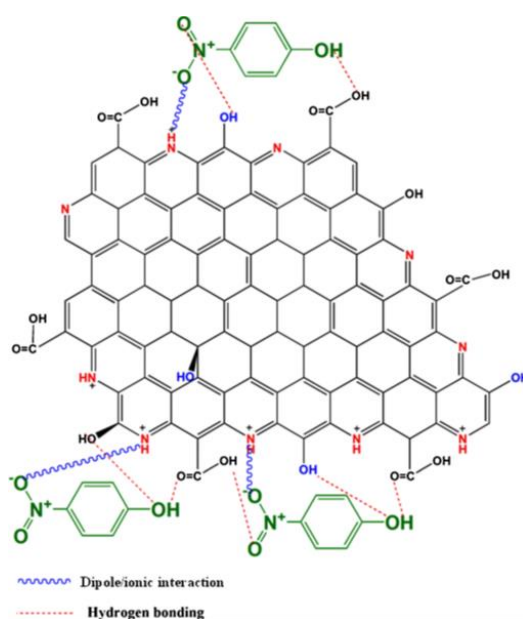


Figure 1-4 Dopage de l'oxyde de graphène pour créer de nouvelles interactions avec le 4-nitrophénol³¹

Toutefois, les nanotubes de carbone et les dérivés du graphène ne sont pas les seuls nano-objets à présenter de grandes surfaces spécifiques et des propriétés électrocatalytiques.

1.1.3.2.4. Electrodes composites à base de nanoparticules métalliques et oxydes

L'utilisation de nanoparticules métalliques ou à base d'oxydes métalliques est une approche récurrente pour la détection du 4-nitrophénol. Les nanoparticules les plus fréquemment utilisées sont des nanoparticules déjà éprouvées dans le domaine de la catalyse de réactions faisant intervenir le 4-nitrophénol. On retrouve ainsi régulièrement des nanoparticules d'or ou de cuivre ainsi que des oxydes de cuivre, de zinc ou de fer.

De telles nanoparticules peuvent être utilisées pour augmenter les performances en détection des dispositifs *via* l'accroissement de leur surface active. L'augmentation du nombre de nanoparticules permet alors d'augmenter la surface de l'électrode de manière simple et efficace. Néanmoins, cette stratégie possède des limites : la croissance des nanoparticules déjà formées et la densification des dépôts peuvent provoquer l'agglomération de nanoparticules, donnant lieu parfois à des agrégats massifs. Ces structures peuvent avoir des performances particulières mais leur développement amène généralement à une baisse de la surface active de l'électrode et donc à une perte de sensibilité du dispositif.³²

A l'augmentation de la surface des électrodes peuvent s'ajouter les propriétés electrocatalytiques des nanoparticules, lesquelles peuvent donner lieu à une augmentation des intensités mesurées à concentration fixe et améliorer la résolution des pics en modifiant les potentiels de réaction.²⁴

Dans certains cas, l'activité catalytique peut être telle qu'elle modifie la réaction observée : il est alors possible que la réduction du 4-nitrophénol, par exemple, ne se fasse plus avec 4 électrons mais avec 6, donnant le 4-aminophénol et donnant lieu à des pics plus intense et situés à un potentiel différent³³ (Figure 1-5).

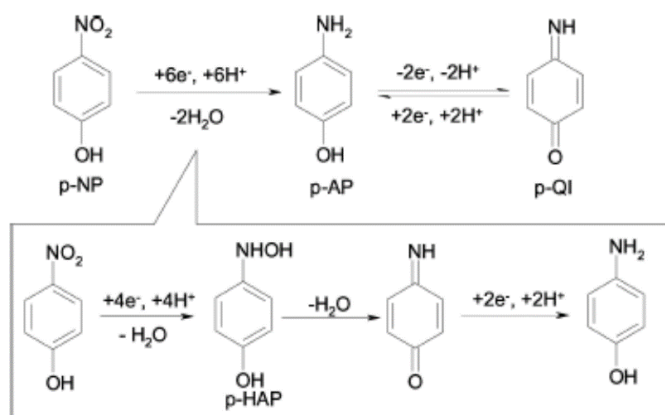


Figure 1-5 Equation chimique de l'électroréduction du 4-nitrophénol sur des nanoparticules de cuivre³³

De même, les oxydes peuvent voir certains des atomes d'oxygène de leur surface consommés par la réaction, augmentant la conductivité du matériau et favorisant les transferts électroniques.³⁴ A cela s'ajoute l'exploitation des propriétés de semi-conducteur de certains oxydes métalliques, capables de générer des paires électrons-trous sous l'effet d'une irradiation lumineuse. Cette propriété est exploitée dans le cadre de dispositifs photo-électrochimiques où l'irradiation lumineuse accroît encore le courant mesuré en présence du 4-nitrophénol.³⁵

La modification d'électrodes massives par des nanoparticules ou des nano-objets à base de carbone permet donc d'accéder à des limites de détection très faibles. Il est toutefois possible de repousser encore davantage ces limites, en combinant plusieurs nano-objets au sein d'une même électrode composite.

1.1.3.2.5. Electrodes composites complexes

Il est ainsi possible d'associer plusieurs nano-objets à la surface d'une même électrode pour bénéficier des avantages combinés des deux (grande surface spécifique, activité électrocatalytique ...). Dans certains cas, des effets de synergie peuvent apparaître entre les différents nano-objets, donnant lieu à des phénomènes à l'intensité démultipliée.

Parmi les nano-objets les plus fréquemment associés à d'autres nano-objets au sein d'électrodes complexes se trouvent les MIP. Celles-ci sont généralement réalisées dans un polymère conducteur tel que la polyaniline bien que d'autres polymères puissent être employés (comme le chitosane), seuls ou en mélange. L'association de MIP avec des nanoparticules permet d'obtenir des dispositifs sensibles et sélectifs pour le 4-nitrophénol (généralement testés en comparant les intensités obtenues pour le 4-nitrophénol et ses isomères : l'ortho et le méta-nitrophénol³⁶).

Le greffage de nanoparticules à la surface de nanotubes de carbone est une stratégie courante pour améliorer la stabilité de catalyseurs et faciliter leur réutilisation. Sur une électrode, cette association modifie généralement la position du pic du 4-nitrophénol tout en augmentant l'intensité mesurée du fait de la combinaison de l'importante surface active des nanotubes avec les effets électrocatalytiques des nanoparticules.³⁷

Enfin, il est possible de complexifier encore davantage les systèmes en associant MIP, nanoparticules et nanotubes de carbone, donnant lieu à un capteur à la fois sélectif et sensible.³⁸ Néanmoins la complexité du système complexifie l'étude de l'apport de chacun de ses composants et donc la découverte d'une éventuelle synergie entre eux.

De nombreux détecteurs électrochimiques existent pour le 4-nitrophénol. L'utilisation de nano-objets leur permet d'atteindre des limites de détection proches de celles obtenues en chromatographie. Comme le montre le Tableau 1-1, l'association de plusieurs nano-objets au sein d'une même électrode composite, si elle en augmente la complexité, permet d'atteindre des limites de détection encore plus faibles.

Tableau 1-1 Performances de quelques électrodes composites pour la détection du 4-nitrophénol

Electrodes	LoD ^a	Méthode électrochimique utilisée Conditions optimales	Source
CNT/GCE	7,7 nmol/L	DPV Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 7,2)	30
GO/GCE	20 nmol/L	Voltammétrie cyclique Tampon acétate (0,1 mol/L ; pH 4,8)	22
GO dopé/GCE	7 nmol/L	Voltammétrie linéaire Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 7)	31
Au NP/GCE	8 µmol/L	Voltammétrie cyclique Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 6)	32
ZnO NP/AuE	800 nmol/L	Ampérométrie	24
α-Fe ₂ O ₃ NP/AuE	3 µmol/L	Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 7)	
Cu NP/AuE	0,34 nmol/L	DPV ^b Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 7)	33
MIP/Au NP/ GCE	52 nmol/L	DPV Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 7)	29
ZrO ₂ NP/CNT/GCE	30 nmol/L	Voltammétrie linéaire Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 7)	37
MIP/ZnO NP/CNT/ITOE ^c	1 nmol/L	Voltammétrie linéaire Tampon Phosphate (0,1 mol/L ; pH 7)	38
^a LoD : limite de detection (limit of detection)			
^b DPV : Differential Pulse Voltammetry			
^c ITOE : electrode d'ITO (indium-tin oxide)			

Il est donc possible de détecter de très faibles concentrations de 4-nitrophénol en électrochimie en exploitant les propriétés catalytiques et la grande surface spécifique des nano-objets. Le Tableau 1-1 ne présente néanmoins aucun dispositif à base de nanoparticules d'argent.

Celles-ci sont pourtant régulièrement utilisées dans des applications liées au 4-nitrophénol.

1.2. Nanoparticules d'argent et 4-nitrophénol

Les nanoparticules d'argent présentent des propriétés uniques à l'état nanométrique. Certaines de ces propriétés ont été exploitées par plusieurs groupes de recherche travaillant sur le 4-nitrophénol.

1.2.1. Propriétés des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent sont connues pour leurs propriétés de conduction électrique : l'argent est en effet le métal doté (à l'état massif) de la résistivité la plus faible. Malgré le développement de la catalyse à base d'or, la hausse du prix de ce dernier amène de plus en plus de groupes de recherches à considérer à nouveau l'argent comme une alternative viable à l'or.³⁹

Comme de nombreux autres nano-objets les nanoparticules d'argent sont étudiées pour leurs propriétés catalytiques. Elles sont ainsi particulièrement utilisées pour l'oxydation des alcools,⁴⁰ la synthèse d'hétérocycles⁴¹ et la réduction de composés nitro-aromatiques.⁴²

A l'instar du cuivre ou de l'or, les nanoparticules d'argent présentent une bande d'absorption située dans le domaine du rayonnement visible. Ce phénomène appelé résonance de plasmon de surface localisé provient de l'oscillation collective des électrons de conduction du métal sous l'effet d'une

excitation électromagnétique. La position et l'intensité de cette absorption dépendent fortement de la composition, de la forme et de la cristallinité de la nanoparticule : le spectre UV-Visible d'une solution colloïdale de nanoparticules peut donc être utilisé pour caractériser ces dernières en complément de techniques de microscopie.⁴³ Le phénomène de résonance plasmonique de surface peut être exploité dans plusieurs domaines d'application telle que la détection spectrométrique^{43, 44} de molécules ou la photocatalyse.⁴⁵

Enfin, les nanoparticules d'argent sont largement étudiées en raison de leur caractère antimicrobien et plus particulièrement bactéricide. Les mécanismes responsables de cette action sont encore soumis à controverse mais trois hypothèses principales peuvent être trouvées dans la littérature. La première propose que les nanoparticules fassent office de source d'ions Ag^+ qui, après diffusion jusqu'à la bactérie, bloquent les métabolismes de production de l'ATP et de la réplication de l'ADN, provoquant la mort de la cellule. La deuxième hypothèse repose sur les propriétés catalytiques des nanoparticules d'argent et propose que celles-ci favorisent la génération d'espèces réactives (ions superoxyde O_2^- , H_2O_2 , radicaux $\text{OH}^\bullet$) à partir de l'oxygène dissout dans le milieu, lesquelles sont capables d'altérer les parois cellulaires et l'ADN ainsi que d'inhiber les processus biologiques nécessaires à la vie de la bactérie. Enfin les nanoparticules peuvent s'adsorber à la paroi cellulaire voire pénétrer dans la cellule et provoquer la rupture de la paroi cellulaire.⁴⁶ Ces trois hypothèses ne s'excluent pas mutuellement et il est parfaitement envisageable que certains mécanismes agissent de concert.

1.2.2. Applications des nanoparticules liées au 4-nitrophénol

Certaines des propriétés particulières des nanoparticules d'argent ont été appliquées au 4-nitrophénol, tout particulièrement afin de le réduire et de le détecter.

1.2.2.1. Réduction catalytique du 4-nitrophénol

La réduction catalytique du 4-nitrophénol est le domaine pour lequel les nanoparticules d'argent sont le plus souvent utilisées. La réaction de réduction du 4-nitrophénol en aminophénol est étudiée en présence d'un excès d'un agent réducteur, le plus souvent NaBH_4 (Figure 1-6). Cette réaction est l'une des plus utilisée pour évaluer le potentiel de catalyseurs à base de nanoparticules d'argent.

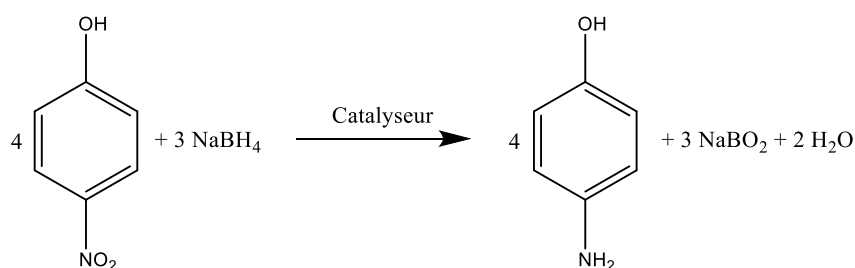


Figure 1-6 Equation chimique de la réduction catalytique du 4-nitrophénol par NaBH_4 ⁴⁷

La cinétique de la réaction est étudiée par spectrométrie UV-Visible de la solution. En effet, la disparition du 4-nitrophénol peut être suivie *via* la diminution de l'absorption de sa forme basique ($\lambda_{\text{max}} \approx 400 \text{ nm}$) et la formation du 4-aminophénol se traduit par une absorption faible vers $\lambda_{\text{max}} \approx 300 \text{ nm}$.

Bien que les nanoparticules d'or soient plus efficaces pour la réduction du 4-nitrophénol,^{48, 49} l'argent reste un candidat viable du fait de son activité, de sa sélectivité et de son prix, bien inférieur à celui de l'or.⁴⁷

1.2.2.2. Détection du 4-nitrophénol

Les propriétés optiques des nanoparticules d'argent peuvent trouver une application pour la détection spectroscopique de molécules *via* l'exploitation de l'effet SERS (« *surface enhanced Raman scattering* »). Cet effet résulte de l'interaction des plasmons de surface de nanoparticules proches de quelques nanomètres : en plus de modifier le spectre d'absorption des nanoparticules (en décalant la fréquence de leur maximum d'absorption), ces interactions provoquent une concentration élevée de l'intensité lumineuse (appelée « point chaud ») dans l'espace entre les nanoparticules. Toute molécule localisée dans un point chaud voit son émission exaltée, permettant sa détection à des concentrations infinitésimales (sous la zeptomole pour les meilleurs détecteurs).^{50, 51}

Néanmoins, il n'existe à notre connaissance que peu d'études menées sur le 4-nitrophénol avec des nanoparticules d'argent. Il est cependant possible d'observer le 4-nitrophénol adsorbé à la surface de nanoparticules en spectroscopie Raman.

M. Erol *et al.* ont ainsi observé grâce à l'effet SERS la signature du 4-nitrophénol jusqu'à 1.10^{-12} mol/L. Les auteurs ont également relevé un changement du spectre du 4-nitrophénol en fonction de sa concentration, en raison d'un changement de conformation de la molécule à la surface des nanoparticules : disposition à plat à basse concentration et liée par la fonction nitro à plus haute concentration (Figure 1-7).⁵²

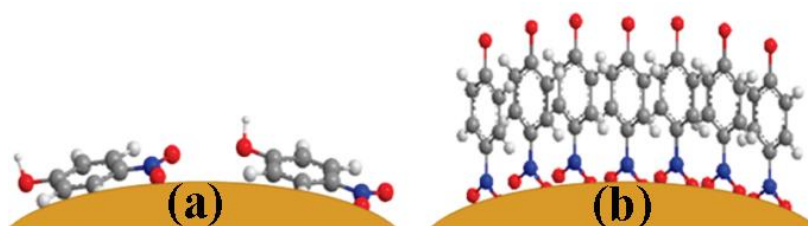


Figure 1-7 Modes d'adsorption du 4-nitrophénol à la surface de nanoparticules d'argent à (a) faible concentration ; (b) haute concentration ⁵²

Les nanoparticules d'argent peuvent également être employées pour la détection électrochimique du 4-nitrophénol grâce à leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de cette molécule. Cependant l'or et le cuivre sont généralement plus efficaces et les travaux sur des détecteurs électrochimiques à base d'argent restent minoritaires. Il est toutefois possible de trouver quelques études où les nanoparticules d'argent permettent d'atteindre des limites de détection proches de celles atteintes avec les dispositifs présentés dans le Tableau 1-1.^{29, 53-55} Les meilleurs détecteurs à base d'argent sont présentés dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 Meilleurs dispositifs à base d'argent pour la détection électrochimique du 4-nitrophénol

Electrodes	LoD ^a	Méthode électrochimique utilisée Conditions optimales	Source
AgNP-chitosane/GCE	70 nmol/L	Voltamétrie à vagues carrées Tampon Britton-Robinson (pH 3,0) ^b	53
AgNP-PANI/GCE	52 nmol/L	DPV ^c Tampon phosphate (pH 7,0) ^b	29
AgNP/GCE	15 nmol/L	DPV ^c Tampon acétate (0,05 mol/L ; pH 5)	54
AgNP/GO/GCE	1,2 nmol/L	Voltamétrie à vagues carrées Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 7,2)	55
^a LoD : limite de detection (« <i>Limit of detection</i> ») ^b Concentration non précisée ^c DPV : <i>Differential Pulse Voltammetry</i>			

Comme avec les électrodes composites citées précédemment, l'ajout de nanoparticules d'argent se traduit systématiquement par un changement du comportement électrochimique du 4-nitrophénol : celui-ci voit le potentiel et l'intensité de son pic de réaction changés par rapport à l'électrode de carbone vitreux initiale.

Si nous savons désormais qu'il est possible de détecter le 4-nitrophénol grâce à des électrodes composites à base d'argent, il nous reste encore à voir comment celles-ci peuvent être préparées.

1.2.3. Préparation d'électrodes composites à base d'argent

Nous avons défini précédemment les électrodes composites comme des électrodes massives à la surface desquelles sont déposées des nano-objets. Cette définition, bien que simpliste, illustre que la préparation d'une telle électrode passe nécessairement par sa modification à l'aide de nanoparticules d'argent.

Deux stratégies peuvent être mises en place pour arriver à un tel résultat : synthétiser préalablement des nanoparticules d'argent avant de les déposer à la surface de l'électrode ou former directement ces nanoparticules à la surface de l'électrode. Les deux stratégies ont été expérimentées dans la littérature et toutes deux présentent des avantages et des défauts spécifiques.

1.2.3.1. Principales méthodes de préparation des nanoparticules colloïdales

Dans le cadre de la stratégie de préparation d'une électrode composite en deux étapes (synthèse des nanoparticules puis dépôt), il est nécessaire de préparer dans un premier temps des nanoparticules, généralement sous forme de solution colloïdale.

Un grand nombre de voies de synthèse ont été proposées pour synthétiser des nanoparticules d'argent de taille et de forme régulière et maîtrisée. De même, de nombreuses techniques permettent de déposer des nanoparticules en suspension sur une surface. Aussi allons-nous présenter brièvement les principales techniques pour chacune de ces étapes, en commençant par les voies de synthèse des nanoparticules d'argent.

1.2.3.1.1. Généralités

Classiquement, les stratégies permettant de former des nanoparticules sont réparties entre deux familles de méthodes : les méthodes ascendantes (« bottom-up ») et les méthodes descendantes (« top-down ») (Figure 1-8).

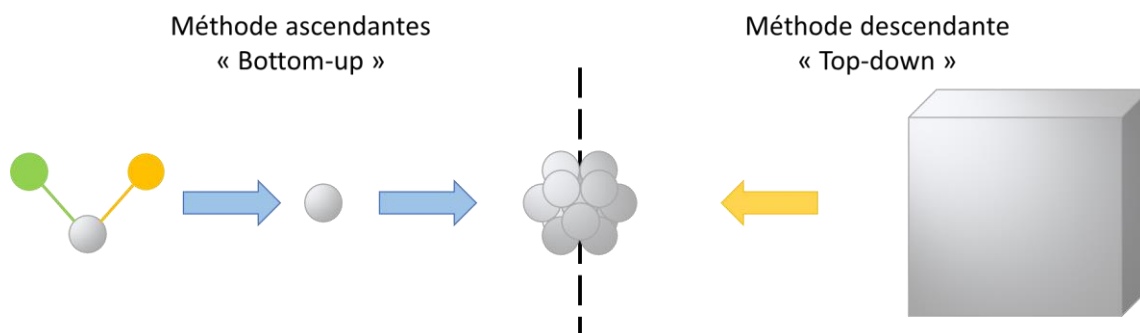


Figure 1-8 Différence entre méthodes ascendantes et méthodes descendantes

Les méthodes ascendantes reposent sur des complexes ou des sels d'argent (appelés « précurseurs d'argent ») dont la réaction va donner un atome d'argent métal Ag^0 . Du fait de leur énergie élevée les atomes ainsi formés vont s'agglomérer afin de tendre vers l'état le plus stable thermodynamiquement : l'état massif. Il est néanmoins possible, *via* les conditions expérimentales et la composition du milieu, d'orienter l'agglomération des atomes et de la stopper dans un état méta-stable situé entre l'atome isolé et le massif : la nanoparticule. Ces méthodes reposent principalement sur des processus chimiques et le choix des espèces présentes dans le milieu réactionnel est capital pour la bonne maîtrise des nanoparticules formées.

A contrario, les méthodes descendantes utilisent une source massive d'argent ultra-pure dont la désagrégation (sous l'effet d'un apport d'énergie important et de conditions particulières) va permettre la formation d'agrégats de dimensions nanométriques. Les méthodes descendantes font intervenir des phénomènes purement physiques et le choix des conditions expérimentales y est déterminant.

Nous n'aborderons pas ici les méthodes par voie physique et nous concentrerons sur les principales voies de synthèses des nanoparticules d'argent. Dans ces stratégies, l'argent se présente, la plupart du temps, au degré d'oxydation +1 au sein du précurseur. C'est sa réduction au degré d'oxydation 0 qui va initier la formation des nuclei (aussi appelée « nucléation ») dont la croissance, contrôlée et orientée par la présence d'agents stabilisants, donnera les nanoparticules.⁵⁶

Ces agents stabilisants sont des molécules (tensioactifs, polymères ...) capables de se coordonner à la nanoparticule et de générer une gêne stérique (ou électrostatique) suffisante pour empêcher l'agrégation de deux nanoparticules voisines. En se coordonnant préférentiellement sur des plans cristallins et par leur organisation dans le milieu réactionnel, les agents stabilisants peuvent orienter la croissance de la nanoparticule dans une direction privilégiée, permettant la formation de nanoparticules anisotropes (Figure 1-9).

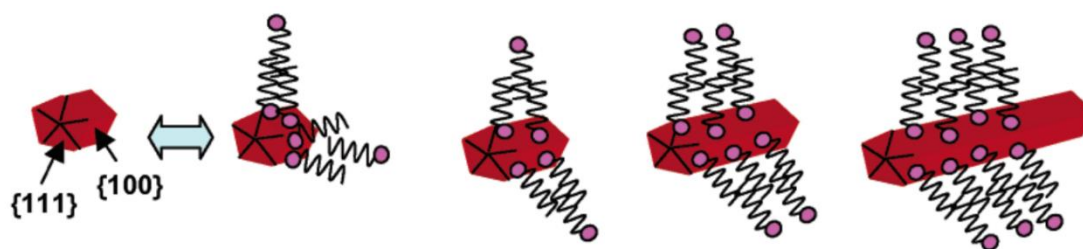


Figure 1-9 Orientation de la croissance des nanoparticules par la coordination préférentielle du ligand⁵⁶

Plusieurs techniques permettent de provoquer la réduction du précurseur.

1.2.3.1.2. Réduction chimique dans l'eau

La méthode la plus fréquemment utilisée pour réduire les précurseurs d'argent est l'utilisation d'une espèce réductrice dont l'ajout au milieu réactionnel va initier la réduction du précurseur et donc la formation des nanoparticules. Plusieurs espèces peuvent être utilisées selon le milieu et les contraintes de morphologies et d'environnement chimique des nanoparticules et nous ne citerons ici qu'une infime fraction des méthodes et variantes proposées dans la littérature. Bien que certaines synthèses soient réalisées en milieu biphasique,^{57, 58} nous distinguerons seulement deux catégories : les synthèses réalisées dans l'eau et celles menées en milieu organique pour plus de clarté. Dans le cas de synthèses préparées en milieu biphasique, nous nous intéresserons à la phase où se trouve l'agent réducteur pour classer la synthèse.

Historiquement, une part non négligeable des méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent sont des adaptations ultérieures de méthodes développées initialement pour préparer des nanoparticules d'or.

La méthode de Turkevich est une des plus anciennes voies de synthèse de nanoparticules d'argent puisqu'elle date de 1951.⁵⁹ Elle est néanmoins encore utilisée de nos jours, notamment pour préparer des nanoparticules d'argent isotropes de diamètre compris entre 8 et 10 nm avec une distribution en taille inférieure à 2 nm.⁶⁰ La méthode de Turkevich repose sur la réduction du nitrate d'argent (AgNO_3) par le citrate de sodium à reflux. Le citrate de sodium joue, ici, le rôle d'agent réducteur et d'agent stabilisateur.

La méthode de Brust est une méthode de synthèse en milieu biphasique permettant de former des nanoparticules isotropes de petite taille (1 à 3 nm), isolées en phase organique (dans le toluène) et donc récupérable par simple évaporation.⁵⁸ Dans la méthode de Brust, le précurseur AgNO_3 est transféré dans le toluène (où se trouve également le dodécane-thiol) grâce au bromure de tétraoctylammonium. Une solution aqueuse de NaBH_4 est ajoutée et le mélange biphasique est agité fortement afin de maximiser la surface de l'interface entre les deux phases. Le NaBH_4 réduit AgNO_3 à l'interface entre l'eau et le toluène et les atomes de Ag^0 , du fait de leur stabilisation par le dodécane-thiol restent en phase organique où ils s'agrègent et forment des nanoparticules de $2,3 \pm 0,3$ nm tandis que les autres produits de réaction (HNO_3 , NaBO_2 ...) restent en phase aqueuse.⁶¹

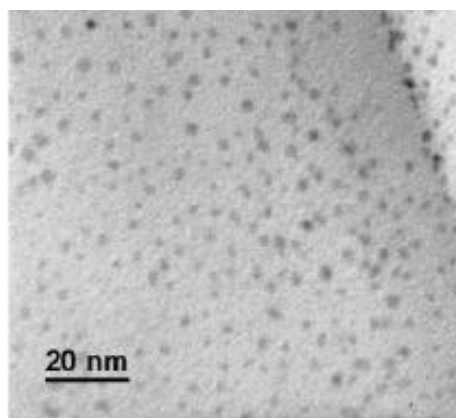


Figure 1-10 Nanoparticules d'argent formées par la méthode de Brust observées au microscope électronique en transmission (MET)⁶¹

Le NaBH_4 est un agent réducteur courant pour la synthèse de nanoparticules dans l'eau. L'abandon du milieu biphasique impose toutefois de trouver d'autres agents stabilisants que le dodécane-thiol de la méthode de Brust. Toutefois, le choix de l'agent stabilisant est déterminant pour la morphologie des nanoparticules formées. Ainsi, remplacer le dodécane-thiol par un mélange de citrate de sodium, de PolyVinylPyrrolidone (PVP) et de L-arginine pourra donner, suite à la réduction de AgNO_3 par NaBH_4 des nanoparticules décaédrique de 35 à 45 nm⁶² (Figure 1-11).

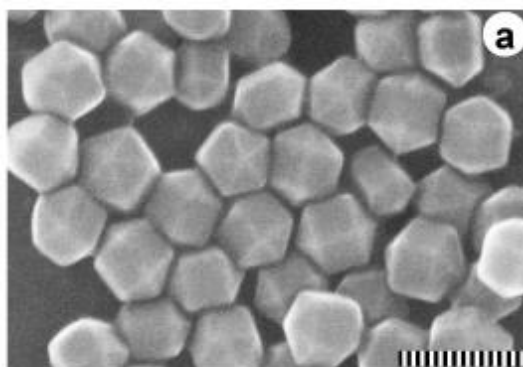


Figure 1-11 Nanoparticules d'argent décaédriques formées en modifiant les agents stabilisants par rapport à la méthode de Brust, observées en microscopie électronique à balayage (MEB)⁶²

Le choix des agents stabilisants n'est pas le seul facteur permettant d'orienter la croissance des nanoparticules. Des nanoparticules préalablement synthétisées (appelées « germes ») peuvent être utilisées comme substrats à la surface desquels les atomes d'argent formés en solution se déposeront, participant à la croissance des nanoparticules. Selon les plans atomiques présents sur les germes et les agents stabilisants utilisés, la croissance peut être isotrope ou se faire selon une orientation préférentielle. C'est le cas, notamment des nano-bâtonnets présentés sur la Figure 1-12 et obtenus par ajout, en présence des nanoparticules de la Figure 1-11, de AgNO_3 et sa réaction en présence de citrate de sodium et de PVP, à reflux.⁶²

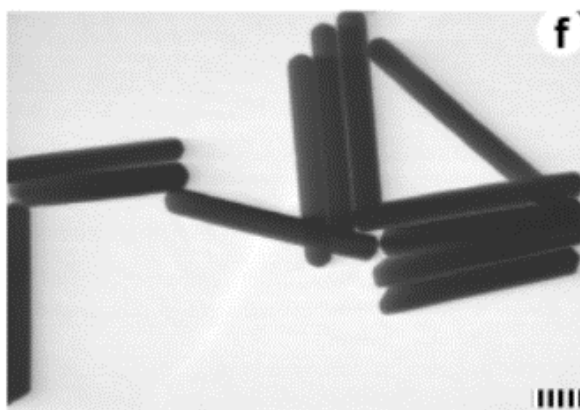


Figure 1-12 Nanobâtonnets obtenus à partir de germes décahédriques, observés en MET⁶²

Si la réduction rapide du précurseur d'argent permet une nucléation rapide, souvent considérée comme nécessaire au bon contrôle de la taille des nanoparticules, plusieurs travaux ont cherché à utiliser des agents réducteurs moins dangereux et plus doux que le NaBH_4 . Parmi les alternatives les plus communes se trouve le glucose⁶³ ou, sous l'impulsion des principes de la chimie verte, des extraits de plantes. Ces derniers sont parfois utilisés à la fois comme agent réducteur et comme agent stabilisant.⁶⁴

Tableau 1-3 Résumé des synthèses de réduction chimique dans l'eau

Méthode	Précurseur	Agent réducteur	Agent stabilisant	Morphologie des nanoparticules	Source
Turkevich	AgNO_3	Citrates de sodium		Sphérique ; 8-10 nm	⁶⁰
Brust	AgNO_3	NaBH_4	Dodécane-thiol	Sphérique ; $2,3 \pm 0,3$ nm	⁶¹
Autres réductions chimiques en phase aqueuse	AgNO_3	NaBH_4	Dodécane-thiol PVP L-Arginine	Décahédrique ; 35-45 nm	⁶²
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{NO}_3]$	Glucose	Synthèse dans la silice poreuse	Sphérique ; 8,9 nm	⁶³
	AgNO_3	Extrait d' <i>Oxalis corniculata</i>		Sphérique ; 20-80 nm	⁶⁴

S'il existe une grande variété de voies de synthèses de nanoparticules dans l'eau, permettant d'obtenir de nombreuses morphologies de nanoparticules, la grande majorité de ces méthodes repose sur le précurseur AgNO_3 . En parallèle, de nombreuses voies de synthèse de nanoparticules d'argent ont été développées pour les milieux organiques.

1.2.3.1.3. Réduction chimique en milieu organique

Contrairement aux synthèses en milieu aqueux, les synthèses en milieu organique utilisent le plus souvent des complexes d'argent comme précurseur : les sels, tels que AgNO_3 , sont en effet peu solubles dans ces milieux. Plusieurs précurseurs ont été développés, ajoutant un facteur de plus dans le choix des conditions expérimentales.

Parmi les méthodes historiques développées pour les milieux organiques se trouve la méthode de Stucky. Celle-ci, initialement développée pour l'or, est connue pour permettre l'obtention de

nanoparticules isotropes monodisperses (c'est-à-dire présentant une dispersion en taille inférieure à 5 %) de 6,2 nm.⁶⁵ Cette méthode reposait initialement sur la réduction du complexe métalorganique Au(PPh₃)Cl par la tert-butylamine borane (TBAB), réducteur plus doux que NaBH₄, donnant des nanoparticules stabilisées par le dodécane-thiol. Dans le même article G.D. Stucky *et al.* ont transposé cette méthode à l'argent en utilisant le précurseur AgCF₃COO, donnant lieu à des nanoparticules sphériques de 5,5 ± 0,3 nm.⁶⁵ Cette différence de diamètres entre nanoparticules d'or et d'argent est la conséquence de la différence de réactivité entre les précurseurs Au(PPh₃)Cl et AgCF₃COO ainsi que de la différence d'affinité entre l'or et l'argent avec le dodécane-thiol.

Cette influence du précurseur sur la morphologie des nanoparticules est encore plus flagrante au travers de comparaison des nanoparticules d'or de G.D. Stucky *et al.* et des nanoparticules obtenues par A. Courty *et al.* : ces dernières, obtenues à partir du précurseur Ag(PPh₃)Cl par la méthode de Stucky mesurent seulement 3,4 nm.⁶⁶

Le choix de l'ion métallique n'est pas le seul facteur capable de modifier la morphologie des nanoparticules. Les ligands et les contre-ions participent également à la détermination de la taille des nanoparticules (Tableau 1-4 et Tableau 1-5) en modifiant respectivement la réactivité du précurseur et la stabilisation des nanoparticules (PPh₃ jouant le rôle d'agent stabilisant secondaire).

Tableau 1-4 Influence du contre-ion sur la morphologie des nanoparticules

Précurseur	Ag(PPh ₃)Cl	Ag(PPh ₃)Br	Ag(PPh ₃)NO ₃
Diamètre moyen (nm) ^a	4,8	3,4	2,5
Ecart-type (%) ^a	≈ 8	≈ 8	≈ 15
Les nanoparticules ont été synthétisées par la méthode de Stucky par A. Courty <i>et al.</i> en 420 min ⁶⁶			
^a calculé grâce aux clichés MET			

Tableau 1-5 Influence du nombre de ligands sur la morphologie des nanoparticules

Précurseur	Ag(PPh ₃)Cl	Ag(PPh ₃) ₃ Cl
Diamètre moyen (nm) ^a	3,4	2,1
Les nanoparticules ont été synthétisées par la méthode de Stucky par A. Courty <i>et al.</i> en 30 min ⁶⁶		
^a calculé grâce aux clichés MET		

Dans le but de simplifier l'étude des mécanismes de formation et de limiter les sources potentielles d'impuretés, il est possible de vouloir limiter le nombre d'espèces présentes dans le milieu réactionnel. Dans ce but, l'utilisation du dihydrogène (H₂) comme agent réducteur permet de s'affranchir des sous-produits de réaction de l'agent stabilisant (NaBO₂ pour NaBH₄, par exemple).

Dans notre équipe, la synthèse de nanoparticules d'argent a été effectuée par la décomposition thermique sous pression de H₂ du précurseur N,N'-diisopropylacetamidinate d'argent.⁶⁷ La réduction du précurseur s'effectue spontanément à température ambiante en présence d'hexadécylamine (HDA) mais elle donne alors lieu à des nanoparticules à forte dispersion de taille avec de nombreux agrégats (taille moyenne 2,5 nm, σ = 1,2 nm). La réduction du précurseur à 60°C sous une pression modérée de H₂ (3 bars), et en présence de 2 équivalents de HDA, conduit à la synthèse de solutions colloïdales stables de particules beaucoup plus homogènes en taille (taille moyenne 6 nm, σ = 1 nm) (Figure 1-13). La réduction douce sous H₂ permet donc d'améliorer le contrôle de taille des nanoparticules formées. Les ligands amidine libérés lors de l'hydrogénolyse participent à la stabilisation des nanoparticules en association avec les ligands HDA. Des études SERS et RMN montrent que les ligands amidines sont présents en tant que première couche de coordination sur les nanocristaux, tandis que la HDA s'échange entre surface de la nanoparticule et le solvant environnant.

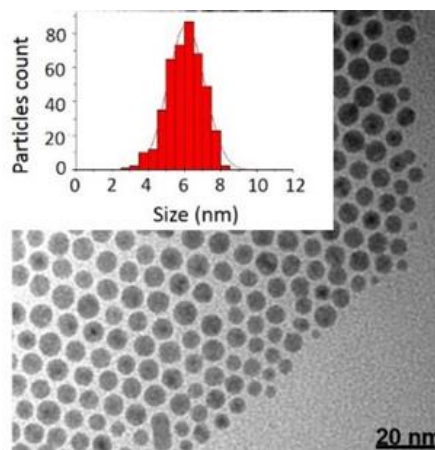


Figure 1-13 Cliché MET de nanoparticules d'argent par décomposition thermique à 60°C sous H₂ de N,N'-diisopropylacetamidinate d'argent en présence de 2 équivalents de HDA⁶⁷ Insert : histogramme de distribution en taille des nanoparticules d'Ag

Tableau 1-6 Résumé des synthèses de réduction chimique en milieu organique

Méthode	Précurseur	Agent réducteur	Agent stabilisant	Morphologie des nanoparticules	Source
Stucky	Ag(PPh ₃)Cl	TBAB	Dodécanethiol	Sphérique ; 3,4 ^a ou 4,8 nm ^b	66
	Ag(PPh ₃)Br	TBAB	Dodécanethiol	Sphérique ; 3,4 nm ^b	
	Ag(PPh ₃)NO ₃	TBAB	Dodécanethiol	Sphérique ; 2,5 nm ^b	
	Ag(PPh ₃) ₃ Cl	TBAB	Dodécanethiol	Sphérique ; 2,1 nm ^a	
Autres réductions chimiques en phase organique	AgCF ₃ COO	TBAB	Dodécanethiol	Sphérique ; 5,5 ± 0,3 nm	65
	[Ag(Me-amd)]	H ₂	HDA	Sphérique ; 6 ± 1 nm	67
^a Temps de réaction : 30 min					
^b Temps de réaction : 420 min					

D'autres méthodes de synthèse existent, parvenant à réduire les précurseurs d'argents en nanoparticules non plus par l'ajout d'un agent réducteur mais *via* divers procédés physicochimiques.

1.2.3.1.4. Méthode polyol

Parmi ces méthodes, la plus connue est la méthode polyol. Celle-ci exploite la réactivité des solvants alcools (l'éthanol ou l'éthylène glycol le plus souvent) pour provoquer la réduction des ions Ag⁺ en atomes d'argent métalliques. En effet, le chauffage de ces solvants provoque la formation d'aldéhydes réducteurs (Figure 1-14, pour l'éthylène glycol).

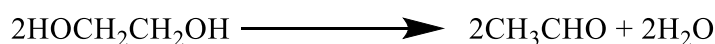


Figure 1-14 Réaction de réduction de l'argent par la méthode polyol⁶⁸

Le nitrate d'argent étant soluble dans l'éthanol et l'éthylène glycol, il est fréquent de le retrouver comme précurseur dans les méthodes polyol. Une des grandes forces de la méthode polyol est qu'elle permet d'obtenir facilement des morphologies de nanoparticules très différentes.

Par exemple, en présence de PVP seul ($M_w = 55000$ g/mol), la réduction de AgNO_3 par la méthode polyol produit des fils d'argent de 60 ± 8 nm dont la longueur dépend notamment de la quantité de PVP. En optimisant les conditions il est possible d'obtenir des fils de plusieurs micromètres de long.⁶⁹ Utiliser des chaînes PVP plus courtes ($M_w = 40000$ g/mol) ou plus longue ($M_w = 1300000$ g/mol) donnera respectivement des fils eux aussi plus courts (4,55 μm) ou plus longs (36,4 μm), l'allongement de la chaîne polymérique favorisant la croissance de nanoparticules à partir des premiers germes formés selon la direction [100].⁷⁰

Ajouter du HCl à ce milieu réactionnel modifie la cinétique de réduction et la formation des germes, donnant alors lieu à des nanocubes d'environ 30 nm d'arête (Figure 1-15).⁶⁸

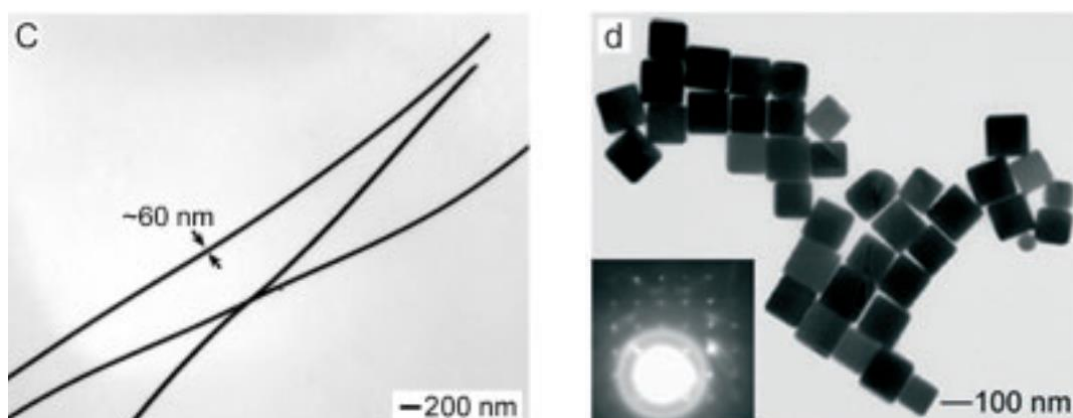


Figure 1-15 (Gauche) Nanofils obtenus en présence de PVP⁶⁹ ; (Droite) Nanocubes obtenus en présence de PVP et de HCl⁶⁸

1.2.3.1.5. Réduction photochimique

La synthèse photochimique de nanoparticules d'argent exploite la sensibilité des sels d'argent à la lumière. Ceux-ci subissent une réduction lorsqu'ils sont exposés à la lumière, principe exploité dès le XIX^{ème} siècle en photographie argentique. Les processus chimiques amenant à la photoréduction du précurseur dépendent de sa nature et de son environnement chimique et passent par la décomposition du précurseur ou d'un intermédiaire réactionnel formé à partir du précurseur par photochimie. Cette décomposition s'accompagne de la réduction de l'argent en argent métallique (Figure 1-16).

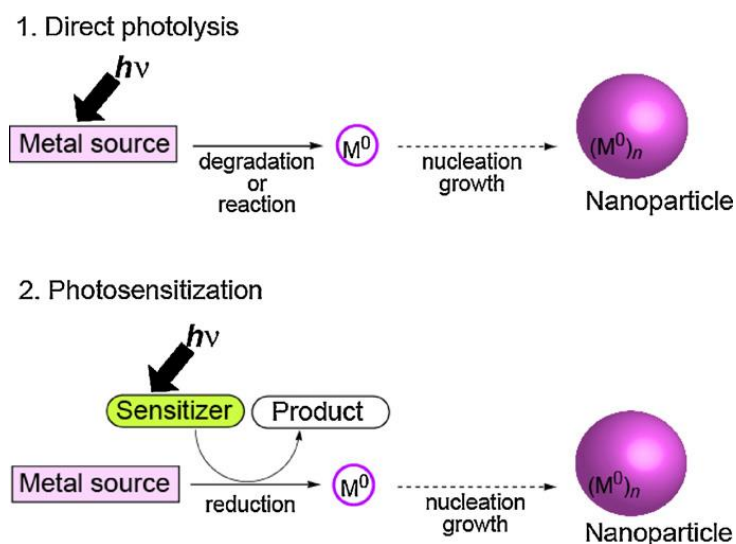


Figure 1-16 Principe général de la photoréduction du précurseur et de la formation des nanoparticules⁷¹

Dans le cas de l'argent, la plupart des synthèses photochimiques de nanoparticules sont menées dans l'eau ou les alcools (généralement l'alcool) et ont AgNO_3 pour précurseur. Dans ces conditions l'argent se réduit selon les équations suivantes :

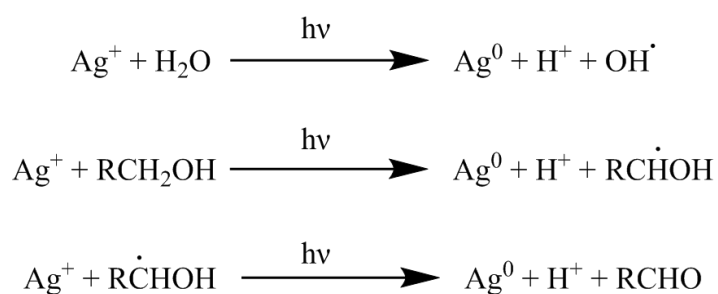


Figure 1-17 Réactions de photoréduction de l'argent⁷¹

Le recours à la photochimie, comme la méthode polyol permet d'éviter l'emploi de solvants et d'agent réducteurs potentiellement toxiques. En outre, elle permet un contrôle facile de la réaction, *via* les temps d'irradiation,⁷² le choix de la puissance et de la longueur d'onde et l'étendue de la zone irradiée. Utilisée sur des gels contenant le précurseur, elle permet de dessiner des motifs dont la précision dépend alors de la résolution du (ou des) faisceau lumineux utilisé (Figure 1-18).

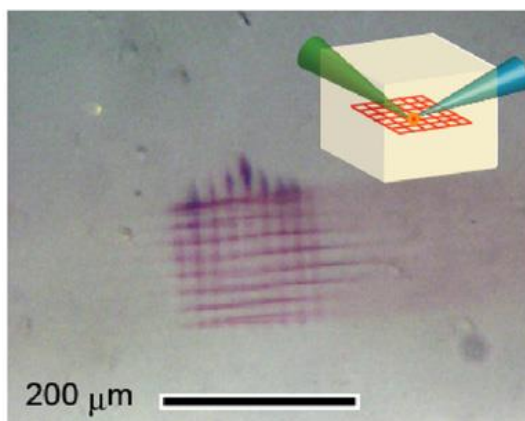


Figure 1-18 Réseau de nanoparticules d'or formées dans un bloc de polyacétate de vinyle à l'intersection de deux lasers (largeur des lignes 4-5 μm)⁷³

Comme pour la méthode polyol, le contrôle de la morphologie des nanoparticules ainsi formées dépend grandement du choix d'agents stabilisants adaptés.^{72, 74}

D'autres méthodes, plus rarement utilisées ont été développées pour obtenir des nanoparticules sans utiliser de réducteur chimique.

1.2.3.1.6. Autres méthodes : réduction sonochimique et décomposition thermique

L'approche sonochimique repose sur l'application au milieu de vibrations de hautes fréquences. Sous l'effet de ces ondes, des phénomènes locaux de cavitation et d'effondrement des bulles se produisent, donnant lieu à des conditions de pression et de température extrêmes en des points localisés du milieu. Ces conditions de température sont capables de provoquer la formation d'espèces radicalaires réactives.

Afin de favoriser la réaction du précurseur, une stratégie peut être de former un intermédiaire réactionnel à partir du précurseur et de l'agent stabilisant.⁷⁵ Cet intermédiaire pourra alors réagir sous l'effet de la sonication (Figure 1-19), donnant lieu à la réduction de l'argent.

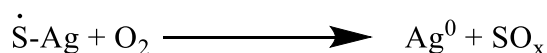
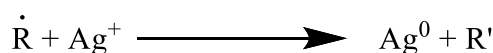
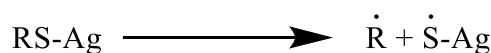
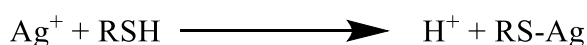


Figure 1-19 Réaction sonochimique de réduction de l'argent en présence de thiols⁷⁵

Cette stratégie peut être employée sans sonication. L'énergie thermique apportée par le chauffage à reflux du milieu peut suffire à provoquer la décomposition réductrice d'intermédiaires réactionnels formés à partir du précurseur et de l'agent stabilisant. A titre d'exemple, on peut ainsi citer la synthèse

utilisée par E.J. Fernandez pour synthétiser des nanoparticules d'argent stabilisées par l'hexadécylamine (« HDA ») (Figure 1-20).⁷⁶

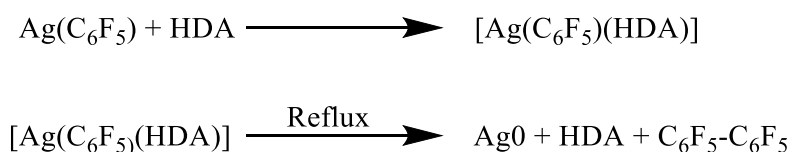


Figure 1-20 Réduction de l'argent par décomposition spontanée de l'intermédiaire réactionnel $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{HDA})]$

Dans un cas comme dans l'autre, la maîtrise de la forme et de la taille des nanoparticules dépend grandement du choix des précurseurs et des espèces présentes dans le milieu.

Tableau 1-7 Résumé des synthèses sans ajout d'agent chimique réducteur

Méthode	Précurseur	Agent réducteur	Agent stabilisant	Morphologie des nanoparticules	Source
Polyol	AgNO_3	Aldéhydes issus du solvant	PVP	Nanofil ; 60-100 nm x 4-40 μm	70
	AgNO_3	Aldéhydes issus du solvant	PVP, HCl	Nanocube ; 30 nm	68
Photochimie	AgNO_3	Lumière	Polymère mésoporeux	Sphérique ; 3,9 nm	74
Sonochimie	AgNO_3	Sonication	Benzylmercaptan	Sphérique ; 2-10 nm ^a	75
Décomposition thermique	$\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)$	Instabilité des intermédiaires	HDA	Sphérique ; 10 nm	76
^a Selon le rapport molaire entre agent stabilisant et précurseur (15 / 1 à 2 / 1) ⁷⁵					

1.2.3.2. Principales méthodes de dépôt de nanoparticules colloïdales

Une fois les nanoparticules d'argent synthétisées et mises en solution colloïdale, il est possible de les déposer à la surface d'un substrat. Cette approche laisse une certaine flexibilité quant à la synthèse des nanoparticules et donne ainsi un accès plus facile à des morphologies particulières de nanoparticules. En revanche la multiplication des étapes complexifie le procédé global de préparation des électrodes composites et les techniques de dépôt demandent pour la plupart un savoir-faire spécifique.

Plusieurs méthodes ont été développées pour déposer des nanoparticules de manière maîtrisée sur des surfaces. En effet, parvenir à un dépôt homogène et maîtrisé est important et, dans le cas de certaines applications, une organisation particulière des nanoparticules à la surface du substrat peut être souhaitée, tout particulièrement avec des nanoparticules anisotropes. L'état et la régularité de la surface du substrat est généralement un paramètre critique dans la plupart de celles-ci. C'est pourquoi les électrodes sont décapées, lavées puis séchées préalablement au dépôt afin d'en éliminer toute pollution.

Nous allons présenter succinctement les principales techniques de dépôt de nanoparticules à partir d'une solution colloïdale.

1.2.3.2.1. Enduction par dépôt : drop-casting et ink-jet

Le dépôt par *drop-casting* est la méthode de dépôt la plus simple : une solution colloïdale de nanoparticules est préparée dans un solvant volatil (méthanol ...). Afin de s'assurer de la bonne dispersion des nanoparticules dans la solution, une opération de sonication peut être réalisée avant le dépôt et des espèces polymères (nafion ...) peuvent également être ajoutées à la formulation de la solution afin d'améliorer l'adhérence des nanoparticules sur la surface. La solution est prélevée et une goutte est déposée à la surface de l'électrode où elle est séchée. Un flux de gaz ou un chauffage peut être utilisé pour accélérer l'évaporation du solvant (Figure 1-21). Le dépôt peut être répété au besoin.

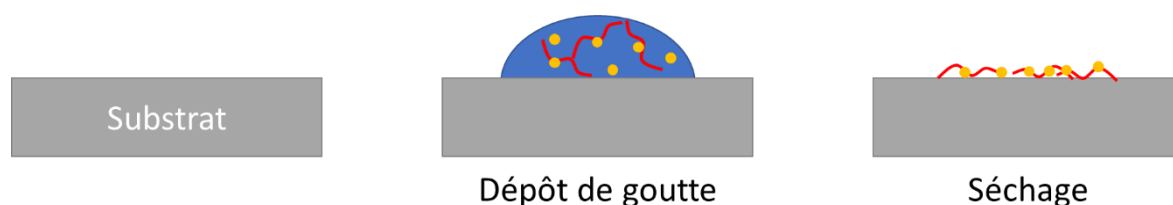


Figure 1-21 Principe général du dépôt par drop-casting

Le principal avantage de cette méthode de dépôt est sa simplicité : elle ne demande aucun matériel spécifique et ne présente aucune opération complexe. Pour cette raison, elle est fréquemment utilisée pour préparer des électrodes composites rapidement.^{29, 77}

Cependant cette méthode manque de précision en termes de quantité de nanoparticules déposées (le volume de solution déposé avec une goutte n'est pas maîtrisé) et de position du dépôt sur la surface. En outre, le dépôt obtenu est généralement irrégulier et rien ne vient assurer son homogénéité.

Le dépôt par ink-jet est une méthode de dépôt sophistiquée reposant sur le même principe que le drop-casting : une tête d'injection micrométrique alimentée par la solution colloïdale est déplacée au-dessus de la surface du substrat. Des motifs peuvent ainsi être dessinés en injectant des microgouttelettes de solution à différentes coordonnées de la surface grâce à un injecteur à fréquence réglable. La principale force de cette méthode est la précision des motifs qu'elle permet d'obtenir du fait du faible volume des gouttes déposées,⁷⁸ permettant ainsi de dessiner rapidement des motifs micrométriques et des circuits électriques miniatures sans utiliser de masque.^{79, 80}

1.2.3.2.2. Enduction par centrifugation : spin-coating

La méthode de dépôt par spin-coating est une méthode de dépôt permettant de former facilement un film d'épaisseur régulière et répétable. Le principe de la technique est simple : le substrat est placé sur une tournette et la solution contenant les nanoparticules est déposée à sa surface. L'échantillon est mis en rotation à une vitesse fixe, provoquant, par centrifugation, l'étalement de la solution à la surface de l'échantillon et l'éjection de l'excédent. La centrifugation a également pour effet d'éliminer la majorité de solvant, ne laissant à la surface de l'échantillon qu'un mince film contenant principalement les éventuelles espèces polymériques et les nanoparticules. Une étape de séchage permet d'éliminer les résidus de solvant (Figure 1-22).

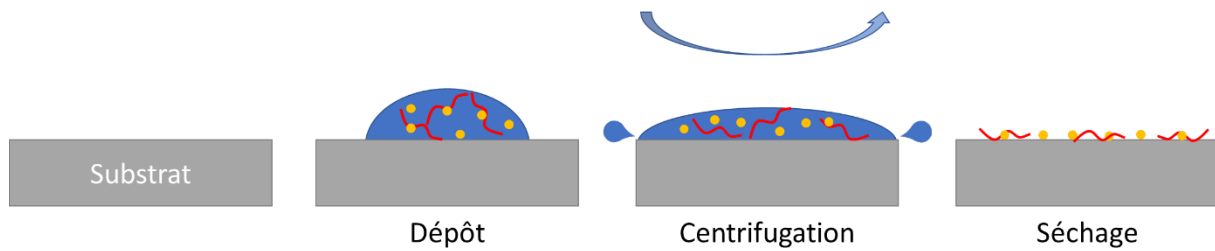


Figure 1-22 Principe général du dépôt par spin-coating

En plus de permettre un étalement régulier de la solution à la surface de l'échantillon, le spin-coating offre un certain contrôle sur l'épaisseur du film obtenu *via* la vitesse de rotation. Il est considéré que l'épaisseur du film est liée à la vitesse de rotation par la relation suivante :

$$H \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (1.2)$$

Avec H , l'épaisseur du film ;
 ω , la vitesse de rotation

D'autres paramètres viennent également modifier l'épaisseur et l'aspect du film : la viscosité de la solution, la température, l'affinité du dépôt vis-à-vis du dépôt ... En contrôlant précisément l'ensemble des paramètres du dépôt, il est en théorie possible d'obtenir des monocouches de nanoparticules à la surface du substrat.⁸¹ Enfin le spin-coating est la méthode la plus souvent choisie pour déposer des films composites (film polymérique contenant des nanoparticules).⁸²

Cependant, le spin-coating peut, comme les autres méthodes d'induction, donner lieu à des défauts de surface du fait de l'étape de séchage. L'évaporation du solvant provoque une contraction du film, laquelle peut donner lieu à des défauts (craquelures ...).⁸¹ En outre, le spin-coating, s'il est fréquemment utilisé en recherche est plus rare à l'échelle industrielle en raison de son caractère non continu, de sa consommation de solution (puisque la majorité du solvant est chassé par centrifugation) et du nombre d'opérations nécessaires à la préparation d'un dépôt.

On lui préfère donc généralement d'autres méthodes d'enduction, telles que le dip-coating.

1.2.3.2.3. Enduction par trempage : dip-coating et film de Langmuir-Blodgett

Le dip-coating permet la réalisation rapide de films composites à partir d'une solution colloïdale. Elle consiste à tremper un échantillon dans la solution (un temps de trempe peut être observé) avant de le relever à vitesse constante. L'excédent de solution et de solvant s'élimine en coulant par gravité le long de l'échantillon. Une étape de séchage permet enfin d'éliminer les restes de solvant et d'obtenir le film (Figure 1-23).

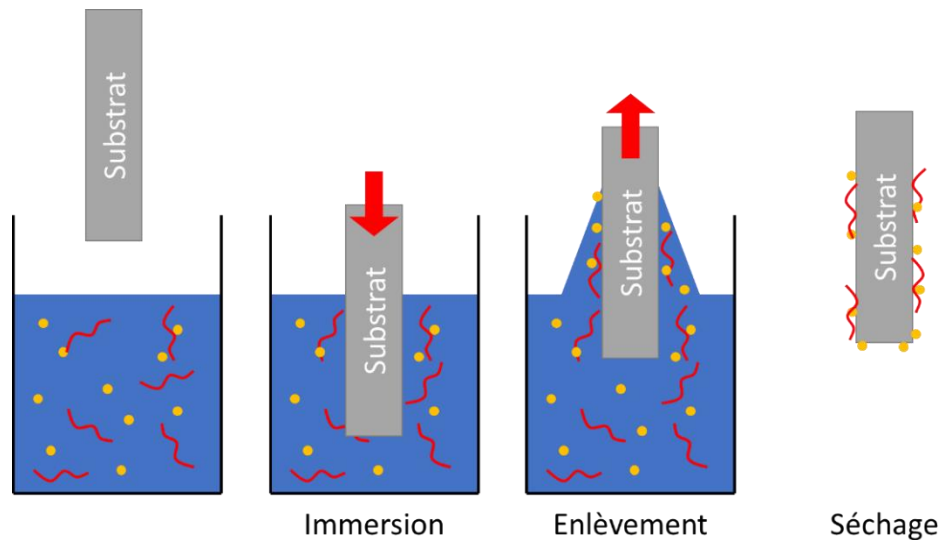


Figure 1-23 Principe général du dépôt par dip-coating

L'épaisseur du film dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels la viscosité de la solution, la température, la durée d'immersion (une durée plus longue donnera lieu à un film plus épais) et la vitesse d'enlèvement : plus l'enlèvement est rapide et plus le film sera épais. Dans le cas de nanoparticules anisotropes, celles-ci auront tendance à s'orienter dans le sens de l'enlèvement du substrat, sous l'effet de l'écoulement du solvant. Plus l'enlèvement sera lent moins le flux de solvant sera important et moins les nanoparticules seront organisées.⁸³ La vitesse d'enlèvement est donc un paramètre clef pour la préparation de films organisés. La plupart des appareils permettent de programmer les durées d'immersion et d'enlèvement, permettant une automatisation du procédé.

Contrairement au spin-coating, le dip-coating peut être réalisé en continu (avec un substrat continu qui traverse la cuve au lieu d'y être plongé puis enlevé), raison pour laquelle il lui est préféré dans les applications industrielles.

Dans le cas de certains dépôts, il est possible de préparer plusieurs couches superposées (à la manière d'un mille-feuille) par dip-coating ou spin-coating. Généralement une étape de cuisson, chargée de durcir le dépôt précédent est nécessaire.⁸⁴

Le dépôt de nanoparticules par film de Langmuir-Blodgett, bien que plus délicat, repose sur un procédé similaire. La principale différence avec le dépôt par dip-coating est l'utilisation non plus d'une solution colloïdale bien dispersée, mais d'un milieu (classiquement de l'eau pure) où se trouvent des nanoparticules stabilisées par des agents stabilisants amphiphiles.^{85, 86} Les nanoparticules forment alors une monocouche localisée à l'interface entre l'eau et l'air appelée film de Langmuir-Blodgett (du fait du caractère amphiphile des agents stabilisants, sous certaines conditions de concentration). Le substrat, initialement immergé est relevé à vitesse régulière (plus lentement que pour le dip-coating). La monocouche de nanoparticules est transférée sur le substrat. Une compression doit être appliquée pour diminuer la surface de la cuve et maintenir stable la densité de la monocouche à la surface (Figure 1-24).

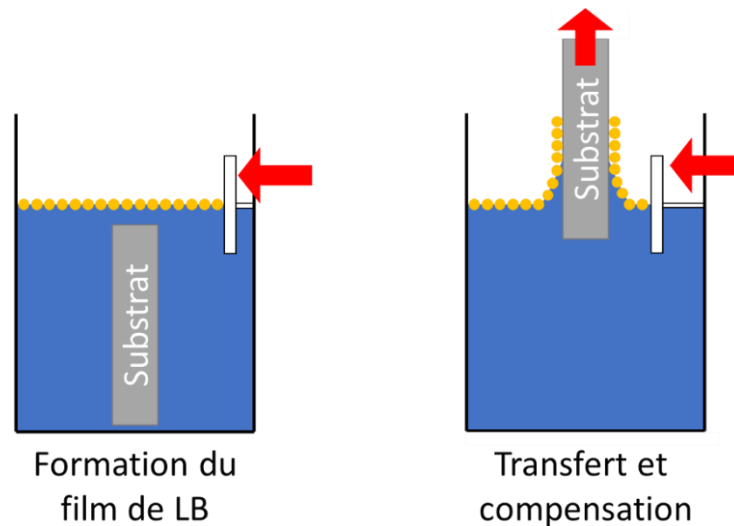


Figure 1-24 Principe général du dépôt par film de Langmuir-Blodgett

Le dépôt par film de Langmuir Blodgett présente l'avantage de permettre l'obtention de monocouches organisées et régulières de nanoparticules

1.2.3.2.4. Convective self-assembly

La méthode de nanoparticules par convective self-assembly (« CSA ») permet de réaliser un dépôt organisé de nanoparticules et repose sur le transfert de nanoparticules d'une solution vers le substrat sous l'effet de la convection causée par l'évaporation du solvant. La solution colloïdale est piégée entre une lame et le substrat positionnés selon un angle θ . Du fait de l'espace ouvert entre la lame et le substrat, un ménisque se forme.

Le substrat se trouve sur une plateforme mobile se déplaçant à une vitesse constante, étirant le ménisque. Au niveau de celui-ci, le solvant s'évapore, causant un mouvement de convection depuis la solution vers le ménisque qui augmente localement la concentration de nanoparticules au niveau du ménisque. Cette forte concentration et l'évaporation du ménisque forcent les nanoparticules à s'organiser selon un empilement régulier. Le séchage du solvant a pour effet de figer cette organisation (Figure 1-25).

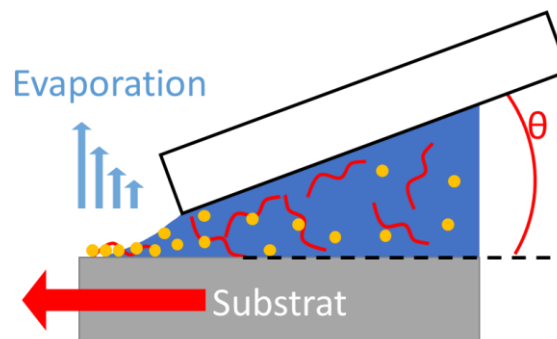


Figure 1-25 Principe général du dépôt par CSA

Si elle donne de bons résultats, permettant d'obtenir des films et des monocouches de nanoparticules organisées, cette méthode est délicate et complexe. De nombreux paramètres doivent être pris en compte,⁸⁷ tels que la vitesse d'évaporation du solvant, la vitesse de déplacement du substrat, la forme du ménisque, la formulation de la solution ... Par exemple un déplacement du substrat trop lent par rapport à l'évaporation du solvant provoquera l'accumulation excessive de nanoparticules, donnant lieu à des défauts (craquelures ...). Pour gagner en flexibilité, des variantes de cette méthode ont été développées.⁸⁸

1.2.3.2.5. Auto-assemblage des nanoparticules sur la surface

La dernière méthode de dépôt de nanoparticules repose sur l'auto-assemblage des nanoparticules à la surface du substrat sous l'effet d'affinités chimiques. Comparée aux méthodes précédentes, cette approche nécessite une étape supplémentaire de fonctionnalisation de la surface du substrat. Il est en effet nécessaire de greffer une monocouche de fonctions capables de servir de sites d'ancrage aux nanoparticules à la surface du substrat et appelées linkers. Le greffage peut s'effectuer par des réactions électrochimiques²⁸ (sur des électrodes de carbone, généralement) ou en choisissant des linkers présentant un groupement fonctionnel capable de former des liaisons covalentes avec la surface (dans le cas de l'or ou de l'argent, les thiols sont le plus souvent choisis). Le substrat fonctionnalisé est ensuite plongé dans la solution colloïdale afin de permettre aux nanoparticules de s'ancrer aux linkers. Ceux-ci se présentent généralement comme des chaînes dont l'une des extrémités est greffée à la surface et l'autre présente une fonction thiol, capable de former une liaison covalente avec la surface²⁶ (Figure 1-26).

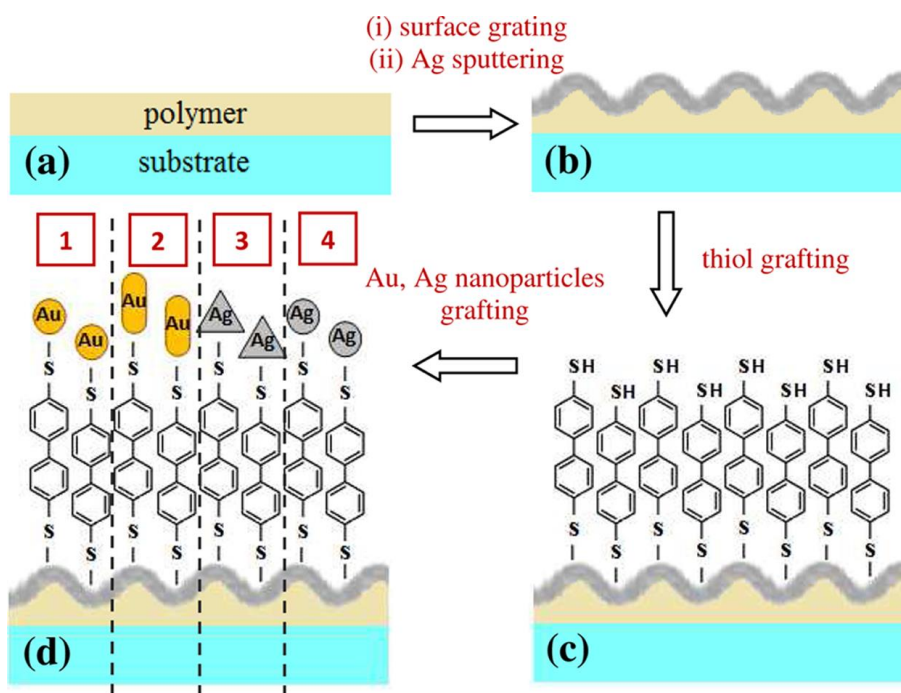


Figure 1-26 Utilisation de linkers dithiolés pour greffer des nanoparticules d'or ou d'argent sur une surface d'argent²⁶

Il est également possible de procéder à l'ancrage des nanoparticules en fonctionnalisant la surface du substrat avec des espèces capables de se lier aux agents stabilisants des nanoparticules, par chimie click, par exemple.⁸⁹

Tableau 1-8 Résumé des méthodes de fonctionnalisation à partir de solutions colloïdales

Méthode	Origine des nanoparticules déposées	Source
Drop-casting	Séchage de la solution colloïdale	29, 77
Ink-jet	Séchage de la solution colloïdale	78-80
Spin-coating	Centrifugation du solvant et séchage de la solution colloïdale	81, 82
Dip-coating	Enlèvement du substrat et séchage de la solution colloïdale	83, 84
Langmuir-Blodgett	Enlèvement du substrat et tension de surface et séchage de la solution colloïdale	85, 86
Convective Self-Assembly	Mouvement de convection et évaporation du solvant	87, 88
Auto-assemblage	Affinités chimiques avec les linkers	26, 89

Il est cependant possible d'adopter une approche plus radicale et plus directe pour déposer des nanoparticules sur un substrat, en les formant directement à sa surface.

1.2.3.3. Principales méthodes de préparation directe de nanoparticules supportées

Dans le but de simplifier les procédés de dépôt ou de limiter les variables, plusieurs méthodes en une étape ont été développées pour former des nanoparticules directement sur la surface. Cependant, cette diminution du nombre d'étape rajoute une contrainte sur les conditions expérimentales, lesquelles seront déterminantes pour la forme des nanoparticules formées et pour leur ancrage sur les surfaces.

1.2.3.3.1. Dépôt de nano-objets à l'aide de techniques de lithographie

Les méthodes lithographiques consistent à déposer à la surface d'un substrat des motifs à l'aide d'un masque permettant le recouvrement sélectif de la surface. Le masque ne révélant que certains sites choisis du substrat, ceux-ci seront recouverts d'un film métallique qui dessinera un motif après retrait du masque. La préparation du masque se fait généralement à partir d'une résine photosensible appliquée sur le substrat. L'exposition de ce film de résine à un rayonnement UV (avec un cache) va provoquer la réaction des faces exposées de la résine. Selon le type de résine utilisé (positive ou négative), la résine exposée sera éliminée ou conservée. Un film métallique est alors déposé sur l'échantillon masqué (à l'aide de méthodes physiques telles que l'évaporation ou le sablage plasma d'une source métallique), son épaisseur étant contrôlée par le temps de dépôt. Le masque est ensuite retiré, emportant le métal déposé à sa surface et ne laissant que le motif souhaité (Figure 1-27).

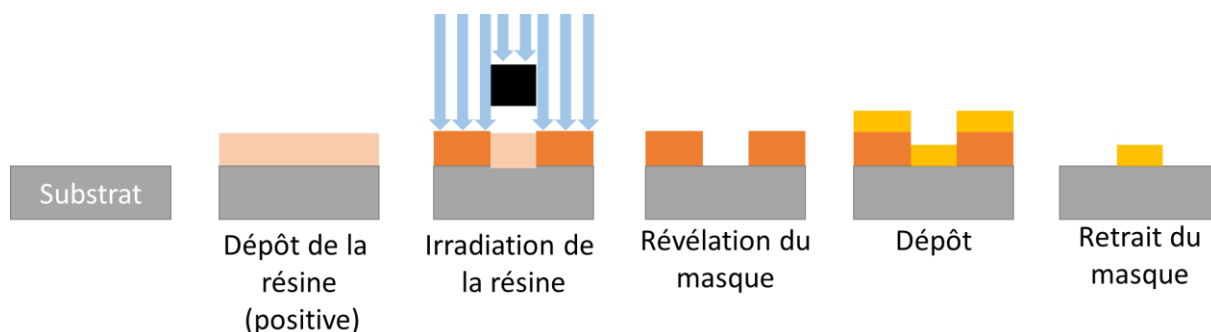


Figure 1-27 Principe de fonctionnement de la lithographie

La préparation d'un masque à l'aide d'un cache et d'une irradiation UV est cependant inadaptée à la réalisation de motifs nanométriques et on lui préfère l'usinage FIB (un faisceau ionique) ou avec un faisceau électronique,⁹⁰ ceux-ci possédant une résolution nanométrique (Figure 1-28).

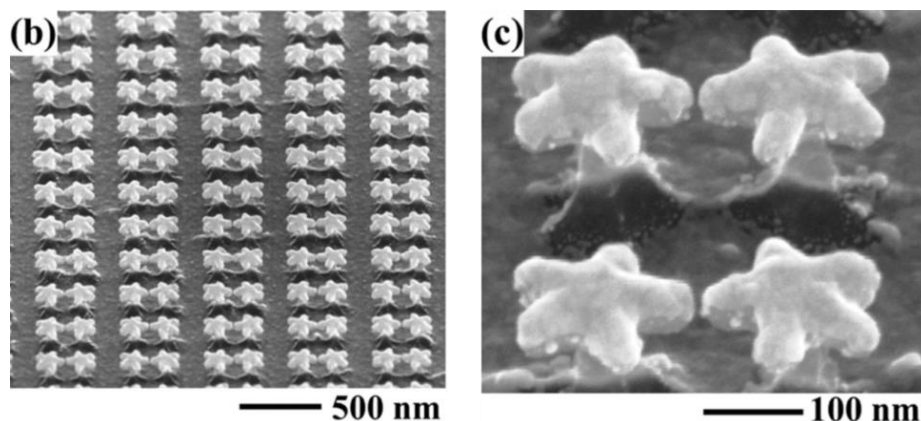


Figure 1-28 (Gauche) Nanoétoiles d'or séparées par 6 nm ; (Droite) détail⁹⁰

Les méthodes lithographiques permettent de préparer en série un grand nombre de motifs complexes (motifs chiraux,^{91, 92} assemblages séparés de quelques nanomètres⁹⁰) avec une excellente répétabilité. Elle offre donc la possibilité d'étudier l'impact de la géométrie et de l'organisation de nanoparticules plasmoniques sur leurs propriétés optiques.

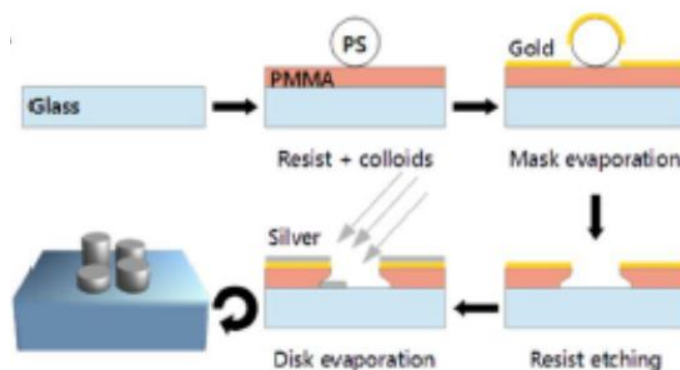


Figure 1-29 Préparation de nanoplots d'argent chiraux en modifiant l'angle de la source⁹²

La conception du masque demande cependant un savoir-faire important (surtout pour des dispositifs complexes où plusieurs séries successives de masques sont nécessaires). Une alternative plus simple a été développée : la lithographie sur nano-sphère (ou « NSL » pour « nanosphere lithography »). Celle-ci remplace le masque par un dépôt régulier de nanosphères de polymère, lequel peut être réalisé par n'importe laquelle des méthodes de dépôt de nanoparticules en solution vues précédemment : drop-casting,⁹³ spin-coating,⁹⁴ ...

La couche de nanosphère peut être constituée d'une monocouche ou d'une selon les motifs recherchés (Figure 1-30).

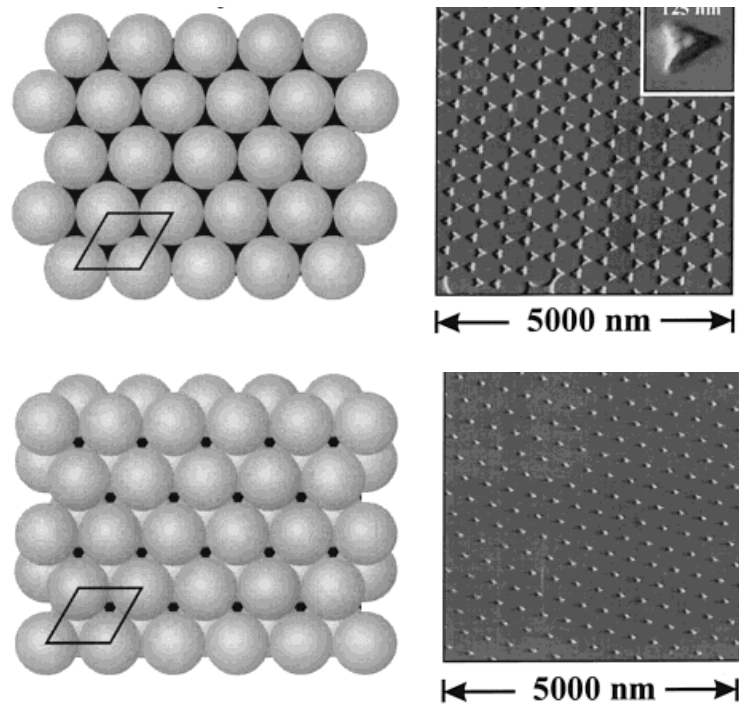


Figure 1-30 Masque de nanosphères et motif obtenu avec (Haut) une monocouche et (Bas) une bicouche de nanosphères⁹⁴

Bien que moins flexible que la lithographie « classique », la NSL permet facilement d'obtenir des motifs variés, en jouant sur l'orientation de la source notamment (Figure 1-31).

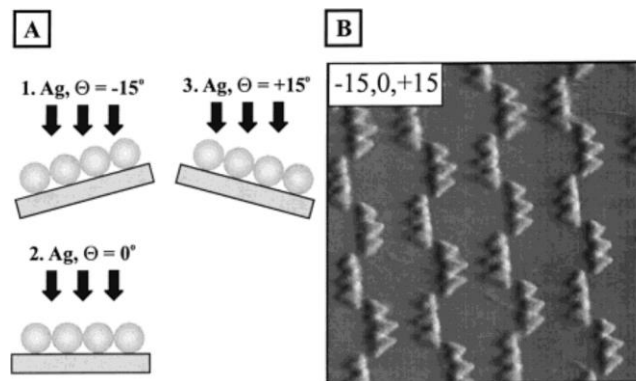


Figure 1-31 (A) Séquence de dépôt à des angles différents ; (B) motifs en chevrons obtenus⁹⁴

Cependant et bien que le dépôt de nano-objets par des méthodes physiques garantisse la pureté du métal le composant et malgré la précision des techniques lithographiques, cette approche reste complexe et demande des appareils coûteux et un savoir-faire important.

D'autres méthodes de dépôt direct, reposant cette fois sur des processus chimiques, ont été développées et pourraient être utilisées pour la confection d'électrodes composites à base de nanoparticules d'argent.

1.2.3.3.2. Dépôt électrochimique de nanoparticules

Parmi les méthodes chimiques de dépôt de nanoparticules à la surface d'un substrat, l'une des plus directes est la synthèse de nanoparticules supportées par électrochimie. Le principe de la méthode est simple : la polarisation de l'électrode plongée dans une solution contenant le précurseur d'argent (en plus des ions nécessaires au passage du courant) provoque la réduction de celui-ci en Ag^0 (Figure 1-32) à l'interface entre l'électrode et le milieu électrolytique, permettant l'immobilisation d'argent à la surface de l'électrode.⁹⁵

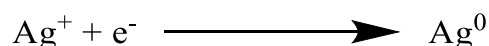


Figure 1-32 Equation d'électroréduction de l'argent +1

Dans la plupart des cas, l'électrodéposition des nanoparticules d'argent est contrôlée par l'avancement de la réaction via le temps de déposition ou le potentiel de réduction. En effet, un temps de dépôt plus long permettra la formation de davantage de nanoparticules ou de nanoparticules plus massives⁹⁶ (Figure 1-33).

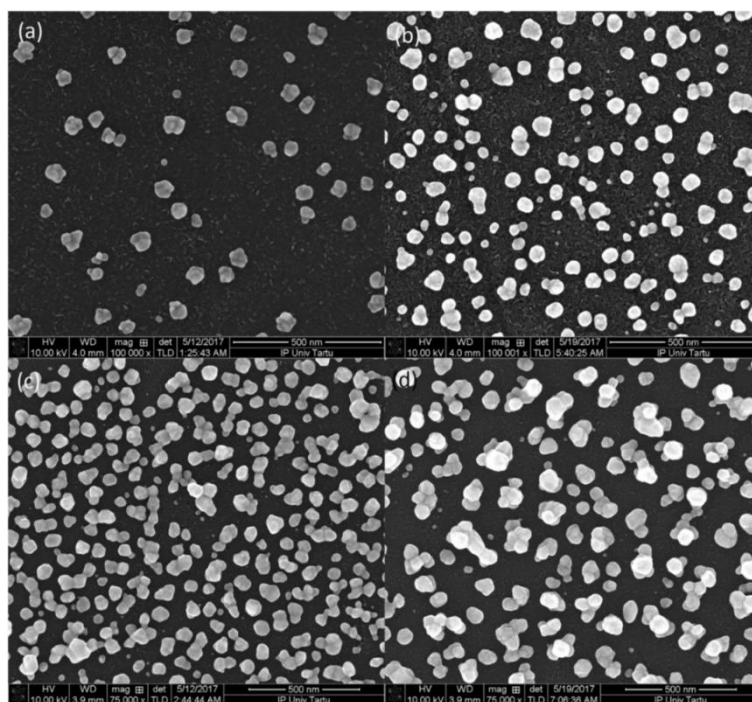


Figure 1-33 Nanoparticules déposées à potentiel fixe pendant a) 10 s ; b) 60 s ; c) 180 s ; d) 300 s⁹⁶

La valeur du potentiel électrique influençant la cinétique de la réaction, le choix d'un potentiel plus faible accélérera la réduction de Ag^+ et aura le même effet qu'un temps de réaction augmenté.⁹⁷ L'évolution des nanoparticules conduit à diminuer leur énergie de surface et tend à passer par la formation de particules polygonaux puis à former des dendrites.⁹⁷⁻¹⁰⁰ Cette structuration particulière est attribuée à des cinétiques de croissance différentes selon les plans cristallins⁹⁷ (Figure 1-34).

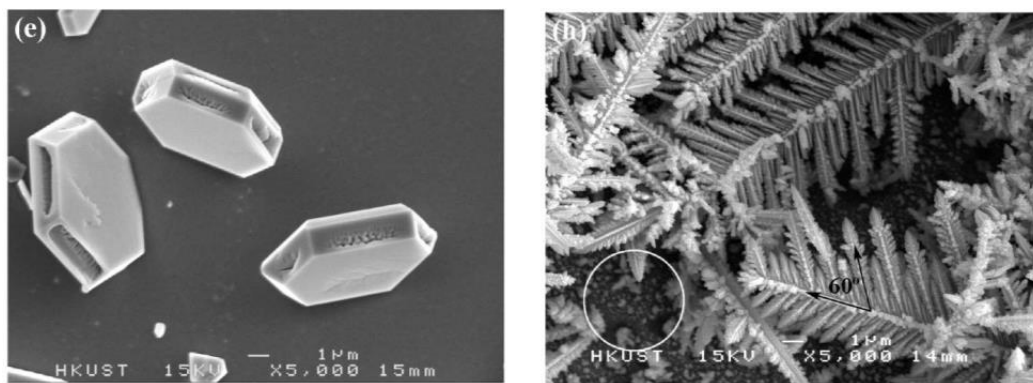


Figure 1-34 Particules d'argent formées à durée d'électrodéposition fixe à (Gauche) -1,0 V : particules polygonales ; (Droite) -2,0 V : dendrites⁹⁷

En jouant sur la composition de la solution, sur la concentration en précurseur et sur la nature chimique de l'électrode (via sa fonctionnalisation ou en utilisant une électrode composite) il est néanmoins possible de modifier les cinétiques de formation et de croissance des nanoparticules et ainsi d'orienter la morphologie et l'organisation des nanoparticules vers la densification du dépôt ou la croissance des nanoparticules.^{100, 101}

Si la majorité des études portant sur l'électrodéposition de nanoparticules d'argent ont lieu en milieu aqueux et utilisent AgNO_3 comme précurseur, il est possible de mener ces expériences en milieu organique. Ce changement de milieu impose cependant un remplacement des porteurs de charges et du précurseur d'argent au profit d'espèces solubles dans le solvant choisi (AgClO_4 peut par exemple être utilisé dans une solution électrolytique de LiClO_4 dans l'acétonitrile⁹⁶).

1.2.3.3.3. Synthèse de nanoparticules supportées par réduction du précurseur déposé sur le substrat

Une alternative à l'électro-déposition est l'ALD (« atomic layer deposition ») qui permet la synthèse de nanoparticules à partir d'une surface préalablement fonctionnalisée par le précurseur d'argent. Le principe de l'ALD s'apparente à celui de la CVD (« chemical vapor deposition ») où un précurseur est introduit dans un réacteur sous pression réduite et est décomposé thermiquement à la surface du substrat à recouvrir. Les principales différences sont le fait qu'en ALD, l'utilisation d'un réactif chimique permet l'utilisation de températures plus douces et que seul le précurseur adsorbé sur le substrat est décomposé.

L'ALD repose ainsi sur un cycle de quatre étapes : la fonctionnalisation du substrat par le précurseur en phase gaz, l'élimination de l'excédent de précurseur, la synthèse des nanoparticules par réduction chimique du précurseur déposé sur le substrat et l'élimination de l'excès de réducteur et des produits de réaction (Figure 1-35).

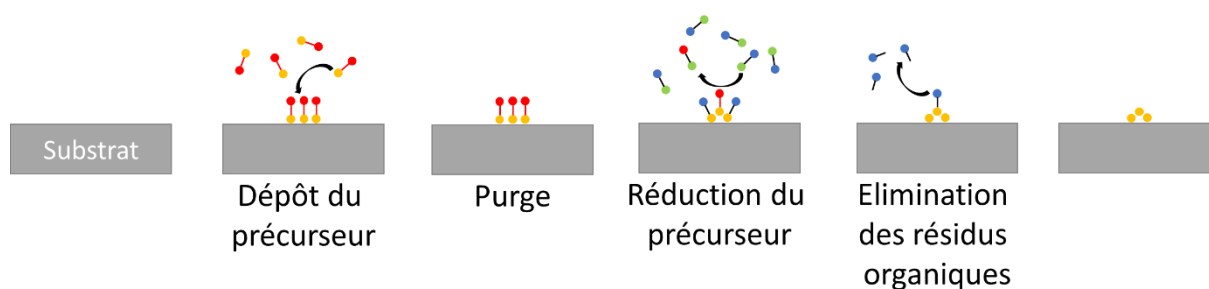


Figure 1-35 Principe de fonctionnement de l'ALD

La fonctionnalisation du substrat par le précurseur peut être favorisée par la présence de fonctions présentant une affinité avec le précurseur tels que des sites hydroxyles, très utilisés pour la formation de couches d'oxydes métalliques notamment.¹⁰²

Selon la quantité de précurseur déposée à la surface, le cycle de l'ALD donne des îlots d'argent ou une monocouche d'argent métallique. En alternant les cycles et selon le cas, il est possible de faire croître des nanoparticules¹⁰³ ou d'augmenter l'épaisseur du film d'argent. Dans la mesure où le précurseur doit être apporté en phase gaz, il est nécessaire d'utiliser des précurseurs d'argent volatils, ce qui exclut le AgNO_3 et la plupart des précurseurs que nous avons vu jusqu'à présent. Les précurseurs utilisés en ALD sont des complexes métalorganiques tels que le $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{cod})]$ (hexafluoroacétylactéonate d'argent cycloocatdiène)¹⁰³ ou les amidinates d'argent.¹⁰⁴

Une des grandes forces de l'ALD est la pureté des dépôts qu'elle permet de réaliser en raison de l'élimination des composés organiques issus de l'étape de réduction. Bien que lente, elle permet de contrôler la quantité de métal déposée (*via* le nombre de cycles et la durée de chaque étape) et permet de décorer des surfaces importantes. En outre, du fait de l'utilisation d'un agent réducteur chimique et de précurseurs volatils, l'ALD utilise des températures relativement douces (moins de 150°C) comparé à d'autres méthodes de dépôt en phase gaz (comme la CVD).

L'ALD n'offre qu'un contrôle limite sur la forme et la taille des nanoparticules, lesquelles sont généralement dispersées en taille et présentent des formes variées (Figure 1-36). Cette technique est, le plus souvent utilisée pour préparer des films métalliques et oxydes de grande pureté.

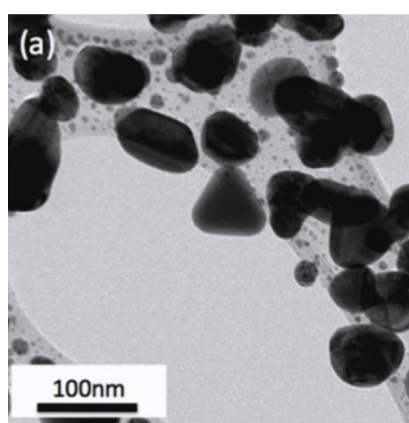


Figure 1-36 Clichés MET de nanoparticules formées par ALD¹⁰³

L'ALD n'est cependant pas la seule méthode pour former des nanoparticules à partir de dépôts de précurseur sur le substrat. Il est en effet possible de fonctionnaliser le substrat à l'aide d'une solution de précurseur dans un solvant volatile selon une des méthodes vues précédemment : spin-coating,¹⁰⁵

dip-coating,¹⁰⁶ film de Langmuir-Blodgett¹⁰⁷ ... Après séchage, le substrat est couvert de nanoparticules de précurseur d'argent qu'il est possible de réduire pour former des nanoparticules d'argent.

Cette réduction peut être menée par photochimie,¹⁰⁷ par une exposition brève à un agent chimique réducteur tel que l'hydrazine ou NaBH_4 ¹⁰⁵ ou par un traitement thermique¹⁰⁶ avec ou sans atmosphère réductrice (H_2).¹⁰⁵ La nature et les conditions de l'étape de réduction sont déterminantes pour l'organisation et la morphologie des nanoparticules (Figure 1-37).

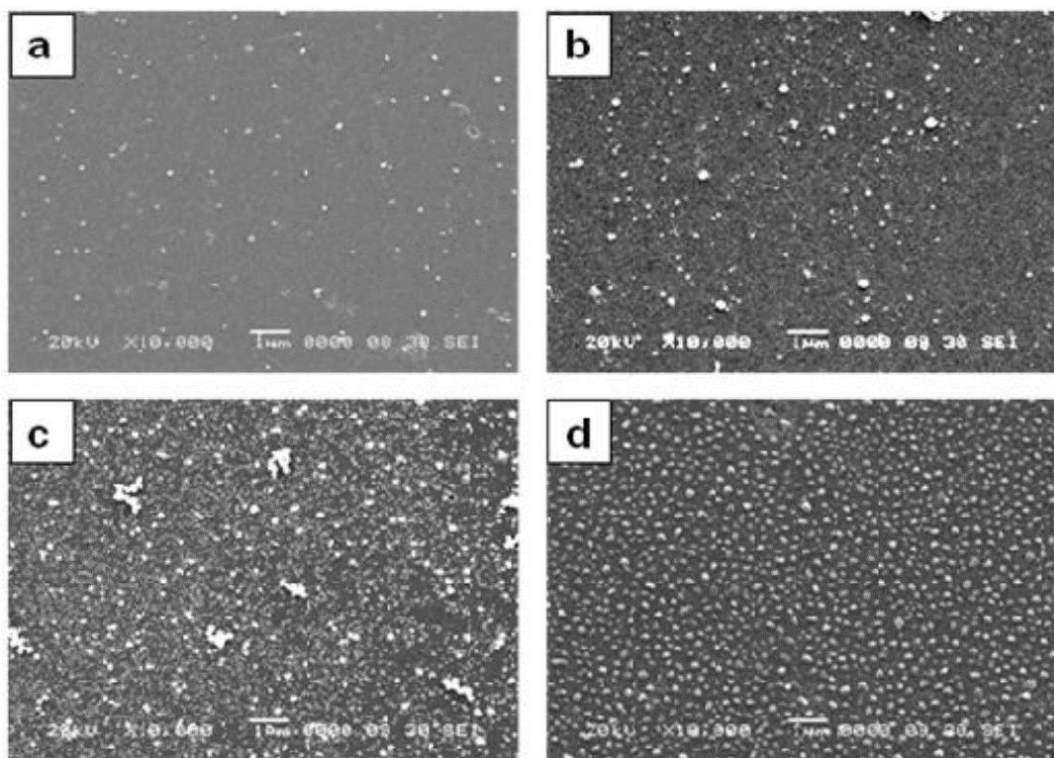


Figure 1-37 Clichés MEB d'une lame de verre (a) fonctionnalisée par spin-coating d'une solution de AgNO_3 puis (b) trempée 60 s dans NaBH_4 ; (c) trempée 60 s dans l'hydrazine ou (d) chauffée 3 h à 450°C sous 1 bar de H_2 ¹⁰⁵

Ces deux approches ne permettent pas un contrôle aussi fin de la morphologie des nanoparticules que la synthèse des nanoparticules suivie de leur dépôt. Toutes deux ont néanmoins le mérite d'être directes et de pouvoir être appliquées à des surfaces importantes.

1.2.3.3.4. Fonctionnalisation *in-situ* des substrats

Une dernière méthode pour décorer la surface du substrat à l'aide de nanoparticules d'argent est la fonctionnalisation *in-situ*. Elle consiste à synthétiser des nanoparticules en présence du substrat à fonctionnaliser. Afin de gagner en stabilité, certaines des nanoparticules en suspension vont se déposer à la surface du substrat ou sur les parois du réacteur,¹⁰⁸ formant, selon leur quantité, un dépôt de nanoparticules ou un film.

Afin de favoriser le dépôt des nanoparticules et améliorer leur répartition à la surface du substrat, il est possible de fonctionnaliser celui-ci avec des groupes possédant une affinité pour l'argent. Ces sites vont se lier avec le précurseur en solution. Celui-ci, en se réduisant formera un site de dépôt privilégié via l'établissement de liaison métal-métal avec les nanoparticules.¹⁰⁹ Ce mécanisme a été proposé et exploité avec d'autres métaux pour former rapidement des films de pureté comparable à ceux préparés par ALD¹⁰⁸ (Figure 1-38).

Un mécanisme original a été développé dans notre équipe avec le cuivre pour former rapidement des films métalliques de pureté comparable à ceux préparés par ALD.¹⁰⁸ Le procédé repose sur la décomposition en solution organique (toluène...), et en conditions douces (température, pression de dihydrogène), d'un précurseur amidinate de cuivre en présence d'un substrat de SiO₂/ Si à recouvrir. Les différentes étapes de la formation du film métallique sont représentées sur la Figure 1-38. Le précurseur de cuivre réagit spontanément à température ambiante avec le substrat de silicium pour former des complexes de cuivre adsorbés en surface. Dès que la température du milieu atteint 110°C en présence du réducteur (H₂, 3 bars), le précurseur se décompose pour former des nanoparticules de cuivre, stabilisées en solution par les ligands amidine issus du précurseur lui-même. Cette stabilisation est cependant faible, et au cours du temps les nanoparticules gagnent en stabilité au contact des atomes de cuivre déjà présents sur les surfaces (parois du réacteur, substrat). Ces liaisons Cu-Cu permettent l'adsorption des nanoparticules et la libération des ligands amidine en solution. La réaction se poursuit jusqu'à épuisement du précurseur en solution et dépôt de toutes les nanoparticules sur les parois. Cette technique requiert l'utilisation de précurseurs métalorganiques particuliers comme les amidinates qui permettent cet équilibre entre la stabilisation transitoire des nanoparticules et leur stabilisation énergétique sur une surface. En effet, l'ajout d'agent stabilisants peut bloquer le dépôt des nanoparticules sur le substrat par répulsion stérique.¹¹⁰

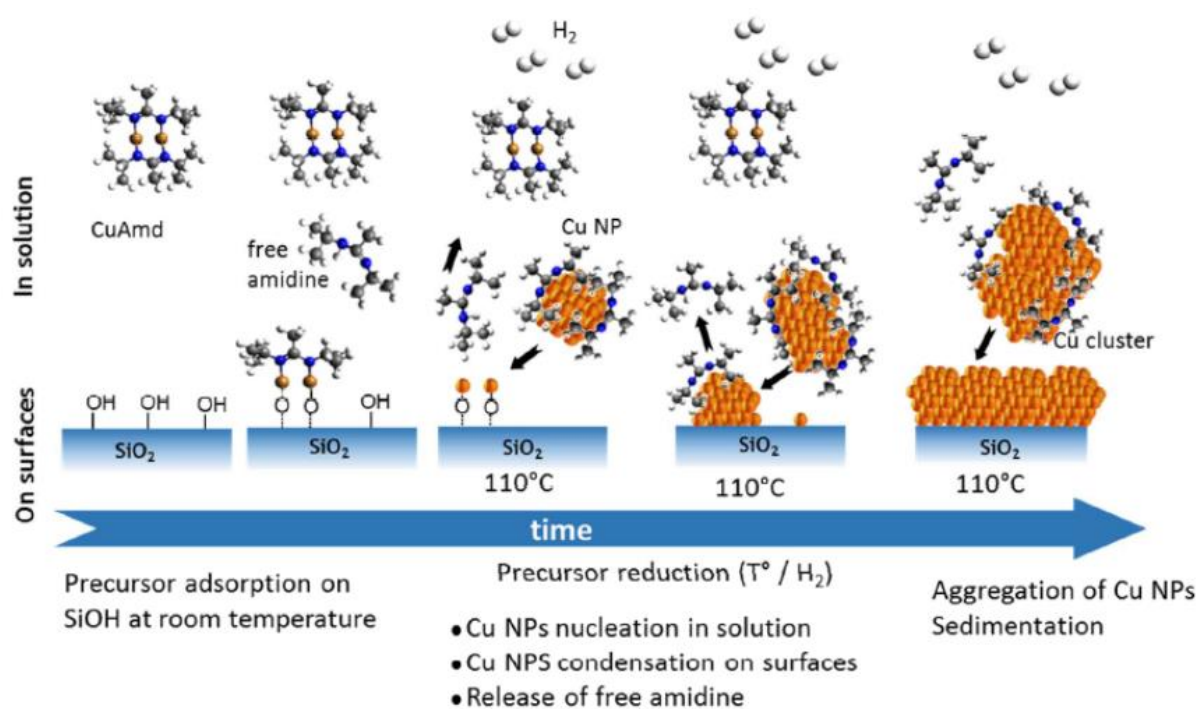


Figure 1-38 Préparation d'un film de cuivre via des dépôt de nanoparticules de cuivre formées in-situ¹⁰⁸

Cette méthode permet de contrôler finement la quantité de nanoparticules déposées en jouant sur les paramètres expérimentaux de concentration en précurseur, température, et temps de réaction. De plus cette méthode peut s'appliquer à d'autres compositions d'amidinates métalliques. C'est ce qu'ont fait E. Lebon *et al.* en utilisant un amidinate d'argent décomposé pour des temps courts conduisant ainsi à la décoration d'une surface d'or par des nanoparticules d'argent (Figure 1-39).¹¹²

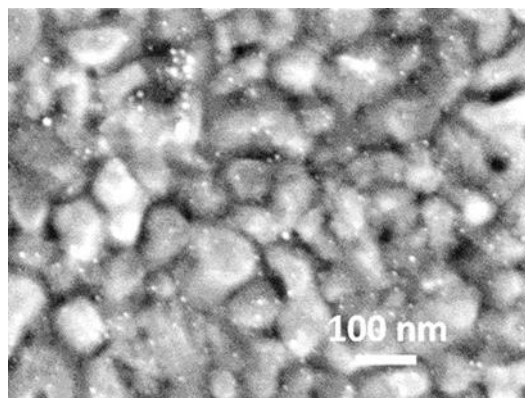


Figure 1-39 Décoration d'un substrat d'or par des nanoparticules d'argent formées in-situ¹¹²

Tableau 1-9 Résumé des méthodes de fonctionnalisation directe

Méthode	Origine des nanoparticules supportées	Source
Dépôt via lithographie	Dépôt par voie physique de métal localisé grâce à un masque	92
Lithographie par nanosphères	Dépôt par voie physique de métal localisé dans les interstices d'un masque de nanosphères	93, 94
Electrodéposition	Réduction électrochimique du précurseur à la surface	95-101
ALD	Dépôt du précurseur via la phase gaz et réduction chimique à la surface	103
Dépôt-réduction de précurseur	Dépôt du précurseur via une solution et réduction chimique ou thermique à la surface	105-107
Fonctionnalisation in-situ	Stabilisation des nanoparticules par adsorption sur le substrat	108-114

De nombreuses techniques ont donc été développées pour obtenir, directement ou indirectement, une grande variété de nanoparticules déposées sur un substrat. Le choix d'une approche parmi toutes celles possibles doit être fait en fonction des contraintes de l'expérimentateur en termes de matériel, d'applications visées et de contrôle souhaité sur la morphologie des nanoparticules.

Conclusion

Le 4-nitrophénol est un polluant modèle de l'eau fréquemment utilisé dans la littérature. De nombreuses techniques d'analyses permettent de détecter sa présence et de le quantifier en milieu aqueux. Parmi celles-ci, les techniques électrochimiques présentent un bon compromis entre sensibilité de la détection, temps d'analyse, simplicité d'utilisation des appareils et portabilité de ceux-ci.

Par définition, la détection électrochimique du 4-nitrophénol requiert l'utilisation d'une électrode. Utiliser une électrode composite permet d'abaisser les seuils de détection à des niveaux proches voire équivalents à ceux accessibles par des techniques plus complexes mais plus lentes (chromatographie). Ce gain de sensibilité est lié à l'augmentation de la surface du détecteur et à l'apparition de phénomènes électrocatalytiques liés aux propriétés particulières des nano-objets. La distinction entre le gain lié à l'augmentation de la surface et celui lié à l'électrocatalyse reste cependant difficile dans la plupart des cas.

Parmi les électrodes composites utilisées, une majorité exploite les propriétés des nanoparticules de cuivre et d'or et des nano-objets carbonés (nanotubes et dérivés du graphène). Si quelques travaux

ont cherché à exploiter les nanoparticules d'argent, celles-ci restent majoritairement utilisées pour la réduction catalytique du 4-nitrophénol.

Des électrodes composites pourraient cependant être préparées : de nombreuses méthodes permettent de synthétiser des nanoparticules de formes et de dimensions diverses et de les déposer sur la surface d'électrodes.

Dans ce travail de thèse, nous avons développé une électrode carbonée et composite à base de nanoparticule d'argent. Cette électrode, contrairement aux électrodes massives pourrait, à terme, être miniaturisée. Ses propriétés ainsi que celles des précurseurs d'argent utilisés pour la synthèse des nanoparticules ont été caractérisées. Leur utilisation pour la détection du 4-nitrophénol a été testée.

Références

1. Substances, U. P. H. S. J. A. f. T.; Registry, D., Toxicological Profile for Nitrophenols. **1992**.
2. Noh, J.; Meijboom, R. J. A. o. N. i. W. R., Reduction of 4-nitrophenol as a model reaction for nanocatalysis. **2014**, 333-405.
3. Boehncke, A.; Mangelsdorf, I.; Wibbertmann, A.; Organization, W. H., Mononitrophenols. **2000**.
4. Wei, X.; Zhou, Z.; Hao, T.; Li, H.; Zhu, Y.; Gao, L.; Yan, Y. J. R. A., A novel molecularly imprinted polymer thin film at surface of ZnO nanorods for selective fluorescence detection of para-nitrophenol. **2015**, 5 (55), 44088-44095.
5. Ganranoo, L.; Mishra, S. K.; Azad, A. K.; Shigihara, A.; Dasgupta, P. K.; Breitbach, Z. S.; Armstrong, D. W.; Grudpan, K.; Rappenglueck, B. J. A. c., Measurement of Nitrophenols in Rain and Air by Two-Dimensional Liquid Chromatography– Chemically Active Liquid Core Waveguide Spectrometry. **2010**, 82 (13), 5838-5843.
6. Yang, Q.; Chen, X.; Jiang, X., Liquid-Liquid Microextraction of Nitrophenols Using Supramolecular Solvent and Their Determination by HPLC with UV Detection. *Chromatographia* **2013**, 76 (23-24), 1641-1647.
7. Sukhanov, P.; Kushnir, A.; Churilina, E.; Maslova, N.; Shatalov, G. J. J. o. a. c., Chromatographic determination of nitrophenols in aqueous media after two-stage preconcentration using an N-vinylpyrrolidone-based polymer. **2017**, 72 (4), 468-472.
8. Ghosh, S., Epoxy-based oligomer bearing naphthalene units: fluorescent sensor for 4-nitrophenol. *Tetrahedron Letters* **2015**, 56 (48), 6738-6741.
9. Yu, J.; Wang, X.; Kang, Q.; Li, J.; Shen, D.; Chen, L., One-pot synthesis of a quantum dot-based molecular imprinting nanosensor for highly selective and sensitive fluorescence detection of 4-nitrophenol in environmental waters. *Environmental Science: Nano* **2017**, 4 (2), 493-502.
10. Liu, M.; Gao, Z.; Yu, Y.; Su, R.; Huang, R.; Qi, W.; He, Z., Molecularly Imprinted Core-Shell CdSe@SiO₂/CDs as a Ratiometric Fluorescent Probe for 4-Nitrophenol Sensing. *Nanoscale Research Letters* **2018**, 13 (1), 1-9.
11. Xiao, N.; Liu, S. G.; Mo, S.; Li, N.; Ju, Y. J.; Ling, Y.; Li, N. B.; Luo, H. Q., Highly selective detection of p-nitrophenol using fluorescence assay based on boron, nitrogen co-doped carbon dots. *Talanta* **2018**, 184, 184-192.
12. Mao, M.; Deng, C.; He, Y.; Ge, Y.; Song, G., Fluorescence Detection of p-Nitrophenol in Water Using Bovine Serum Albumin Capped ag Nanoclusters. *Journal of Fluorescence* **2017**, 27 (4), 1421-1426.
13. Geng, S.; Lin, S. M.; Liu, S. G.; Li, N. B.; Luo, H. Q., A new fluorescent sensor for detecting p-nitrophenol based on β -cyclodextrin-capped ZnO quantum dots. *RSC Advances* **2016**, 6 (89), 86061-86067.
14. Luo, S.; Miao, Y.; Guo, J.; Sun, X.; Yan, G. J. M. A., Phosphorimetric determination of 4-nitrophenol using mesoporous molecular imprinting polymers containing manganese (II)-doped ZnS quantum dots. **2019**, 186 (4), 249.
15. Mishra, A.; Kumar, J.; Melo, J. S., An optical microplate biosensor for the detection of methyl parathion pesticide using a biohybrid of *Sphingomonas* sp. cells-silica nanoparticles. *Biosensors & Bioelectronics* **2017**, 87, 332-338.
16. Lei, Y.; Mulchandani, P.; Wang, J.; Chen, W.; Mulchandani, A., Highly Sensitive and Selective Amperometric Microbial Biosensor for Direct Determination of p-Nitrophenyl-Substituted Organophosphate Nerve Agents. *Environmental Science & Technology* **2005**, 39 (22), 8853-8857.
17. Banik, R.; Prakash, R.; Upadhyay, S. J. S.; Chemical, A. B., Microbial biosensor based on whole cell of *Pseudomonas* sp. for online measurement of p-Nitrophenol. **2008**, 131 (1), 295-300.
18. Tapsoba, I.; Bourhis, S.; Feng, T.; Pontie, M., Sensitive and selective electrochemical analysis of methyl-parathion (MPT) and 4-nitrophenol (PNP) by a new type p-NiTSPc/p-PPD coated carbon fiber microelectrode (CFME). *Electroanalysis* **2009**, 21 (10), 1167-1176.
19. Lei, Y.; Mulchandani, P.; Chen, W.; Wang, J.; Mulchandani, A., A microbial biosensor for p-nitrophenol using *Arthrobacter* sp. *Electroanalysis* **2003**, 15 (14), 1160-1164.

20. Liu, Z.; Zhang, H.; Ma, H.; Hou, S., Selective Determination of p-Nitrophenol Based on Its Unique Voltammetric Behavior on Nanoporous Gold. *Electroanalysis* **2011**, 23 (12), 2851-2861.
21. Afzali, F.; Arbab Zavar, M. H.; Rounaghi, G.; Ashraf, N., Gold digital versatile disc platform modified with nano-porous mercury/gold amalgam as a solid-state disposable electrochemical sensor for detection of para-nitrophenol. *Electrochimica Acta* **2016**, 209, 654-660.
22. Li, J.; Kuang, D.; Feng, Y.; Zhang, F.; Xu, Z.; Liu, M., A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol, water pollution monitoring. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 201-202, 250-259.
23. Yin, H.; Zhou, Y.; Ai, S.; Liu, X.; Zhu, L.; Lu, L., Electrochemical oxidative determination of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a hydroxyapatite nanopowder. *Microchimica Acta* **2010**, 169 (1-2), 87-92.
24. Singh, K.; Kaur, A.; Umar, A.; Chaudhary, G. R.; Singh, S.; Mehta, S. K., A comparison on the performance of zinc oxide and hematite nanoparticles for highly selective and sensitive detection of para-nitrophenol. *Journal of Applied Electrochemistry* **2015**, 45 (3), 253-261.
25. Welch, C.; Banks, C.; Simm, A.; Compton, R. J. A.; chemistry, b., Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for the electro-analytical detection of hydrogen peroxide. **2005**, 382 (1), 12-21.
26. Kalachyova, Y.; Mares, D.; Jerabek, V.; Zaruba, K.; Ulbrich, P.; Lapcak, L.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. J. T. J. o. P. C. C., The effect of silver grating and nanoparticles grafting for LSP-SPP coupling and SERS response intensification. **2016**, 120 (19), 10569-10577.
27. Liu, Z.; Du, J.; Qiu, C.; Huang, L.; Ma, H.; Shen, D.; Ding, Y. J. E. C., Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. **2009**, 11 (7), 1365-1368.
28. Breton, T.; Downard, A. J. J. A. J. o. C., Controlling grafting from aryldiazonium salts: a review of methods for the preparation of monolayers. **2017**, 70 (9), 960-972.
29. Zhang, C.; Govindaraju, S.; Giribabu, K.; Huh, Y. S.; Yun, K. J. S.; Chemical, A. B., AgNWs-PANI nanocomposite based electrochemical sensor for detection of 4-nitrophenol. **2017**, 252, 616-623.
30. Govindhan, M.; Lafleur, T.; Adhikari, B.-R.; Chen, A., Electrochemical Sensor Based on Carbon Nanotubes for the Simultaneous Detection of Phenolic Pollutants. *Electroanalysis* **2015**, 27 (4), 902-909.
31. Giribabu, K.; Suresh, R.; Manigandan, R.; Praveen Kumar, S.; Muthamizh, S.; Munusamy, S.; Narayanan, V., Preparation of nitrogen-doped reduced graphene oxide and its use in a glassy carbon electrode for sensing 4-nitrophenol at nanomolar levels. *Microchimica Acta* **2014**, 181 (15-16), 1863-1870.
32. Chu, L.; Han, L.; Zhang, X. J. J. o. A. E., Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode. **2011**, 41 (6), 687-694.
33. Barman, K.; Changmai, B.; Jasimuddin, S. J. E., Electrochemical Detection of Para-nitrophenol using Copper Metal Nanoparticles Modified Gold Electrode. **2017**, 29 (12), 2780-2787.
34. Abaker, M.; Dar, G. N.; Umar, A.; Zaidi, S. A.; Ibrahim, A. A.; Baskoutas, S.; Al-Hajry, A., CuO nanocubes based highly-sensitive 4-nitrophenol chemical sensor. *Science of Advanced Materials* **2012**, 4 (8), 893-900.
35. Li, H.; Li, J.; Xu, Q.; Yang, Z.; Hu, X. J. A. c. a., A derivative photoelectrochemical sensing platform for 4-nitrophenolate contained organophosphates pesticide based on carboxylated perylene sensitized nano-TiO₂. **2013**, 766, 47-52.
36. Li, S.; Du, D.; Huang, J.; Tu, H.; Yang, Y.; Zhang, A., One-step electrodeposition of a molecularly imprinting chitosan/phenyltrimethoxysilane/AuNPs hybrid film and its application in the selective determination of p-nitrophenol. *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* **2013**, 138 (9), 2761-2768.
37. Devadas, B.; Rajkumar, M.; Chen, S.-M.; Yeh, P.-C., A novel voltammetric p-nitrophenol sensor based on ZrO₂ nanoparticles incorporated into a multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. *Analytical Methods* **2014**, 6 (13), 4686-4691.
38. Hu, Y.-f.; Zhang, Z.-h.; Zhang, H.-b.; Luo, L.-j.; Yao, S.-z., Sensitive and selective imprinted electrochemical sensor for p-nitrophenol based on ZnO nanoparticles/carbon nanotubes doped chitosan film. *Thin Solid Films* **2012**, 520 (16), 5314-5321.
39. Yang, W.; Liu, C.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Nie, S., Paper-based nanosilver conductive ink. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2013**, 24 (2), 628-634.

40. Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Funai, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., Oxidant-free alcohol dehydrogenation using a reusable hydrotalcite-supported silver nanoparticle catalyst. *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, 47 (1), 138-141.
41. Kaur, R.; Bariwal, J.; Voskressensky, L. G.; Van der Eycken, E. V., Gold and silver nanoparticle-catalyzed synthesis of heterocyclic compounds. *Chemistry of Heterocyclic Compounds (New York, NY, United States)* **2018**, 54 (3), 241-248.
42. Hu, H.; Xin, J. H.; Hu, H.; Wang, X.; Miao, D.; Liu, Y., Synthesis and stabilization of metal nanocatalysts for reduction reactions - a review. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* **2015**, 3 (21), 11157-11182.
43. Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y., Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2011**, 111 (6), 3669-3712.
44. Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P., Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials* **2008**, 7 (6), 442-453.
45. Linic, S.; Aslam, U.; Boerigter, C.; Morabito, M., Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. *Nature Materials* **2015**, 14 (6), 567-576.
46. Marambio-Jones, C.; Hoek, E. M. V., A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, 12 (5), 1531-1551.
47. Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D., Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 287, 114-136.
48. Zeng, J.; Zhang, Q.; Chen, J.; Xia, Y., A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles. *Nano letters* **2010**, 10 (1), 30-5.
49. Nemanashi, M.; Meijboom, R., Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 389 (1), 260-267.
50. Fan, M.; Brolo, A. G., Silver nanoparticles self assembly as SERS substrates with near single molecule detection limit. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11 (34), 7381-7389.
51. Guerrini, L.; Garcia-Ramos, J. V.; Domingo, C.; Sanchez-Cortes, S., Nanosensors based on viologen functionalized silver nanoparticles: few molecules surface-enhanced Raman spectroscopy detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in interparticle hot spots. *Analytical Chemistry (Washington, DC, United States)* **2009**, 81 (4), 1418-1425.
52. Erol, M.; Han, Y.; Stanley, S. K.; Stafford, C. M.; Du, H.; Sukhishvili, S., SERS not to be taken for granted in the presence of oxygen. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (22), 7480-7481.
53. de Lima, C. A.; da Silva, P. S.; Spinelli, A., Chitosan-stabilized silver nanoparticles for voltammetric detection of nitrocompounds. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2014**, 196, 39-45.
54. Karuppiyah, C.; Palanisamy, S.; Chen, S.-M.; Emmanuel, R.; Ali, M. A.; Muthukrishnan, P.; Prakash, P.; Al-Hemaid, F. M. A., Green biosynthesis of silver nanoparticles and nanomolar detection of p-nitrophenol. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, 18 (7), 1847-1854.
55. Ikhsan, N. I.; Rameshkumar, P.; Huang, N. M., Controlled synthesis of reduced graphene oxide supported silver nanoparticles for selective and sensitive electrochemical detection of 4-nitrophenol. *Electrochimica Acta* **2016**, 192, 392-399.
56. Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T., Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. ACS Publications: 2005.
57. Faraday, M. J. P. T. o. t. R. S. o. L., X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light. **1857**, (147), 145-181.
58. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J. J. o. t. C. S., Chemical Communications, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. **1994**, (7), 801-802.
59. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., The nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, No. 11, 55-75.

60. Pyatenko, A.; Yamaguchi, M.; Suzuki, M. J. T. J. o. P. C. C., Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions. **2007**, *111* (22), 7910-7917.
61. Garitaonandia, J. S.; Insausti, M.; Goikolea, E.; Suzuki, M.; Cashion, J. D.; Kawamura, N.; Ohsawa, H.; Gil de Muro, I.; Suzuki, K.; Plazaola, F. J. N. L., Chemically induced permanent magnetism in Au, Ag, and Cu nanoparticles: localization of the magnetism by element selective techniques. **2008**, *8* (2), 661-667.
62. Pietrobon, B.; McEachran, M.; Kitaev, V. J. A. n., Synthesis of size-controlled faceted pentagonal silver nanorods with tunable plasmonic properties and self-assembly of these nanorods. **2008**, *3* (1), 21-26.
63. Chi, Y.; Zhao, L.; Yuan, Q.; Li, Y.; Zhang, J.; Tu, J.; Li, N.; Li, X. J. C. e. j., Facile encapsulation of monodispersed silver nanoparticles in mesoporous compounds. **2012**, *195*, 254-260.
64. Biparva, P.; Abedirad, S. M.; Kazemi, S. Y.; Shanehsaz, M., Chemiluminescence recognition of berberine triggered by biomimetically synthesized silver nanoparticles. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2016**, *234*, 278-285.
65. Zheng, N.; Fan, J.; Stucky, G. D. J. J. o. t. A. C. S., One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals. **2006**, *128* (20), 6550-6551.
66. Andrieux-Ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A., Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (28), 14850-14857.
67. Cure, J.; Coppel, Y.; Dammak, T.; Fazzini Pier, F.; Mlayah, A.; Chaudret, B.; Fau, P., Monitoring the coordination of amine ligands on silver nanoparticles using NMR and SERS. *Langmuir* **2015**, *31* (4), 1362-7.
68. Im, S. H.; Lee, Y. T.; Wiley, B.; Xia, Y. J. A. C. I. E., Large-scale synthesis of silver nanocubes: the role of hcl in promoting cube perfection and monodispersity. **2005**, *44* (14), 2154-2157.
69. Sun, Y.; Xia, Y., Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2002**, *14* (11), 833-837.
70. Sheng Lau, K.; Chin, S. X.; Tan, S. T.; Lim, F. S.; Sea Chang, W.; Chin Yap, C.; Jumali, M. H. H.; Zakaria, S.; Chook, S. W.; Chia, C. H., Silver nanowires as flexible transparent electrode: Role of PVP chain length. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *803*, 165-171.
71. Sakamoto, M.; Fujistuka, M.; Majima, T., Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews* **2009**, *10* (1), 33-56.
72. Shchukin, D. G.; Radtchenko, I. L.; Sukhorukov, G. B., Photoinduced reduction of silver inside microscale polyelectrolyte capsules. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (10), 1101-1103.
73. Sakamoto, M.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T., Two-laser-guided three-dimensional microfabrication and processing in a flexible polymer matrix. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2008**, *20* (18), 3427-3432.
74. Cao, H.-L.; Huang, H.-B.; Chen, Z.; Karadeniz, B.; Lu, J.; Cao, R., Ultrafine Silver Nanoparticles Supported on a Conjugated Microporous Polymer as High-Performance Nanocatalysts for Nitrophenol Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (6), 5231-5236.
75. Yang, G.-W.; Li, H. J. M. L., Sonochemical synthesis of highly monodispersed and size controllable Ag nanoparticles in ethanol solution. **2008**, *62* (14), 2189-2191.
76. Fernández, E. J.; Garcia-Barrasa, J.; Laguna, A.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Torres, C. J. N., The preparation of highly active antimicrobial silver nanoparticles by an organometallic approach. **2008**, *19* (18), 185602.
77. Lokesh, K. S.; Shambhulinga, A.; Manjunatha, N.; Imadadulla, M.; Hojamberdiev, M., Porphyrin macrocycle-stabilized gold and silver nanoparticles and their application in catalysis of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments* **2015**, *120*, 155-160.
78. Lesyuk, R.; Jillek, W.; Bobitski, Y.; Kotlyarchuk, B., Low-energy pulsed laser treatment of silver nanoparticles for interconnects fabrication by ink-jet method. *Microelectronic Engineering* **2010**, *88* (3), 318-321.
79. Dearden, A. L.; Smith, P. J.; Shin, D.-Y.; Reis, N.; Derby, B.; O'Brien, P., A low curing temperature silver ink for use in ink-jet printing and subsequent production of conductive tracks. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26* (4), 315-318.

80. Wu, J.-T.; Hsu, S. L.-C.; Tsai, M.-H.; Liu, Y.-F.; Hwang, W.-S., Direct ink-jet printing of silver nitrate-silver nanowire hybrid inks to fabricate silver conductive lines. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (31), 15599-15605.
81. Friedl, A.; Adam, P.; Leshkov, S.; Homola, J., Fabrication of nanoplasmonic arrays with square symmetry using spin-coating method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, 11 (3), 2528-2532.
82. Fortunati, E.; Mattioli, S.; Armentano, I.; Kenny, J. M., Spin coated cellulose nanocrystal/silver nanoparticle films. *Carbohydrate Polymers* **2014**, 113, 394-402.
83. Feng, J.; Xia, H.; You, F.; Mao, H.; Ma, X.; Tao, H.; Zhao, X.; Wang, M.-C., Alignment of Ag nanowires on glass sheet by dip-coating technique. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 735, 607-612.
84. Gomez-Acosta, A.; Barquera-Bibiano, Z.; Lopez-Naranjo, E. J.; Reyes-Araiza, J. L.; Torres-Delgado, G.; Barbosa-Garcia, O.; Rivera-Munoz, E. M.; Velazquez-Castillo, R.; Manzano-Ramirez, A., Morphology effect of silver nanostructures on the performance of a P3HT:graphene:AgNs-based active layer obtained via dip coating. *Journal of Nanomaterials* **2016**, 2305857/1-2305857/5.
85. Kaur, R.; Bhullar, G. K.; Raina, K. K., Effects of silver nanoparticles doping on morphology and luminescence behaviour of ferroelectric liquid crystals Langmuir-Blodgett films. *Liquid Crystals* **2016**, 43 (12), 1760-1767.
86. Chandra, S.; Lang, H., Silacrown end-grafted carbosilane dendrimers as stabilizers for Ag and Au nanoparticles: Synthesis, Langmuir-Blodgett film formations. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 114 (2-3), 926-932.
87. Choi, D. Y.; Oh, Y. S.; Han, D.; Yoo, S.; Sung, H. J.; Kim, S. S., Highly Conductive, Bendable, Embedded Ag Nanoparticle Wire Arrays Via Convective Self-Assembly: Hybridization into Ag Nanowire Transparent Conductors. *Advanced Functional Materials* **2015**, 25 (25), 3888-3898.
88. Jiang, C.; Li, L.; Pong, P. W. T., Controlled convective self-assembly of silver nanoparticles in volatile organic solvent and its application in electronics. *RSC Advances* **2015**, 5 (120), 98747-98756.
89. Gunawidjaja, R.; Peleshanko, S.; Ko, H.; Tsukruk, V. V. J. A. M., Bimetallic nanocobs: decorating silver nanowires with gold nanoparticles. **2008**, 20 (8), 1544-1549.
90. Chirumamilla, M.; Toma, A.; Gopalakrishnan, A.; Das, G.; Zaccaria, R. P.; Krahne, R.; Rondanina, E.; Leoncini, M.; Liberale, C.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E., 3D Nanostar Dimers with a Sub-10-nm Gap for Single-/Few-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2014**, 26 (15), 2353-2358.
91. Hendry, E.; Carpy, T.; Johnston, J.; Popland, M.; Mikhaylovskiy, R. V.; Laphorn, A. J.; Kelly, S. M.; Barron, L. D.; Gadegaard, N.; Kadodwala, M., Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields. *Nature Nanotechnology* **2010**, 5 (11), 783-787.
92. Ogier, R.; Fang, Y.; Svedendahl, M.; Johansson, P.; Kaell, M., Macroscopic Layers of Chiral Plasmonic Nanoparticle Oligomers from Colloidal Lithography. *ACS Photonics* **2014**, 1 (10), 1074-1081.
93. Willets, K. A.; Van Duyne, R. P., Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, 58, 267-297.
94. Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P., Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105 (24), 5599-5611.
95. Roushani, M.; Shahdost-fard, F. J. M. A., A glassy carbon electrode with electrodeposited silver nanoparticles for aptamer based voltammetric determination of trinitrotoluene using riboflavin as a redox probe. **2018**, 185 (12), 558.
96. Linge, J. M.; Erikson, H.; Kozlova, J.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K., Oxygen reduction reaction on electrochemically deposited silver nanoparticles from non-aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, 810, 129-134.
97. Gu, C.; Zhang, T.-Y. J. L., Electrochemical synthesis of silver polyhedrons and dendritic films with superhydrophobic surfaces. **2008**, 24 (20), 12010-12016.
98. Sivasubramanian, R.; Sangaranarayanan, M. V., Electrodeposition of silver nanostructures: from polygons to dendrites. *CrystEngComm* **2013**, 15 (11), 2052-2056.

99. Liang, C. L.; Zhong, K.; Liu, M.; Jiang, L.; Liu, S. K.; Xing, D. D.; Li, H. Y.; Na, Y.; Zhao, W. X.; Tong, Y. X.; Liu, P., Synthesis of morphology-controlled silver nanostructures by electrodeposition. *Nano-Micro Letters* **2010**, 2 (1), 6-10.
100. Qian, L.; Yang, X., Dendrimers as "controllers" for modulation of electrodeposited silver nanostructures. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 317 (1-3), 528-534.
101. Rasouli, F.; Rouhollahi, A.; Ghahramanifard, F., Fabrication of silver nanoparticles decorated zinc oxide nanotubes by electrodeposition technique for photoelectrochemical water splitting. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2019**, 93, 371-378.
102. Hsain, Z.; Zeng, G.; Strandwitz, N. C.; Krick, B. A., Wear behavior of annealed atomic layer deposited alumina. *Wear* **2017**, 372-373, 139-144.
103. Chalker, P. R.; Romani, S.; Marshall, P. A.; Rosseinsky, M. J.; Rushworth, S.; Williams, P. A., Liquid injection atomic layer deposition of silver nanoparticles. *Nanotechnology* **2010**, 21 (40), 405602/1-405602/7.
104. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G., Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42 (24), 7951-7958.
105. Sartalea, S. D.; Ansari, A. A., Growth of Ag nanoparticles by spin coating. *Journal of Nano Research* **2013**, 24, 163-167.
106. Onar, N.; Aksit, A. C.; Sen, Y.; Mutlu, M., Antimicrobial, UV-protective and self-cleaning properties of cotton fabrics coated by dip-coating and solvothermal coating methods. *Fibers and Polymers* **2011**, 12 (4), 461-470.
107. Surovtsev, N. V.; Adichtchev, S. V.; Duda, T. A.; Pokrovsky, L. D.; Sveshnikova, L. L., New Surface-Enhanced Raman Scattering Active Substrate Fabricated by Use of the Langmuir-Blodgett Technique. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (11), 4803-4807.
108. Cure, J.; Piettre, K.; Sournia-Saquet, A.; Coppel, Y.; Esvan, J.; Chaudret, B.; Fau, P., A Novel Method for the Metallization of 3D Silicon Induced by Metastable Copper Nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, 10 (38), 32838-32848.
109. Yougen, H.; Tao, Z.; Pengli, Z.; Rong, S. J. C.; Science, P., Preparation of monodisperse polystyrene/silver composite microspheres and their catalytic properties. **2012**, 290 (5), 401-409.
110. Wagener, P.; Schwenke, A.; Barcikowski, S., How Citrate Ligands Affect Nanoparticle Adsorption to Microparticle Supports. *Langmuir* **2012**, 28 (14), 6132-6140.
111. Fonseca de Faria, A.; Martinez, D. S. T.; Meira, S. M. M.; Mazarin de Moraes, A. C.; Brandelli, A.; Souza Filho, A. G.; Alves, O. L., Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets. *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces* **2014**, 113, 115-124.
112. Huang, L.; Zhao, S.; Wang, Z.; Wu, J.; Wang, J.; Wang, S., In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* **2016**, 499, 269-281.
113. Lebon, E.; Fau, P.; Comtat, M.; Kahn, M. L.; Sournia-Saquet, A.; Temple-Boyer, P.; Dubreuil, B.; Behra, P.; Fajerweg, K., In Situ Metalorganic Deposition of Silver Nanoparticles on Gold Substrate and Square Wave Voltammetry: A Highly Efficient Combination for Nanomolar Detection of Nitrate Ions in Sea Water. *Chemosensors* **2018**, 6 (4).
114. Lebon, E.; Cure, J.; Fau, P.; Kahn, M.; Lepetit, C.; Fajerweg, K. In *Micromolar nitrate electrochemical sensors for seawater analysis with silver nanoparticles modified gold electrode*, 2016 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), IEEE: 2016; pp 1-3.

Chapitre 2

Etude des précurseurs amidinates d'argent

La préparation de nanoparticules par l'approche « bottom-up » se base sur la réduction d'un précurseur d'argent pour apporter les atomes d'argent nécessaires à la formation des nanoparticules.

Si de nombreuses voies de synthèse ont été proposées pour former des nanoparticules d'argent colloïdales comme supportées, une majorité d'entre elles recourt au nitrate d'argent (AgNO_3) comme précurseur.¹⁻⁵ C'est avec les voies de synthèses en milieu organique que sont apparus la plupart des alternatives à ce dernier.⁶ Ces précurseurs sont pour partie des complexes métalorganiques (métal et ligands ne sont pas liés par une liaison carbone-métal). De tels précurseurs sont étudiés et utilisés pour la synthèse de nanoparticules depuis plusieurs années au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination. Parmi ceux-ci se trouvent les complexes « métal-amidinate » (Figure 2-1), déjà utilisés pour la synthèse de films de cuivre⁷ ou de nanoparticules d'argent⁸⁻¹⁰ au sein de l'équipe de recherche.

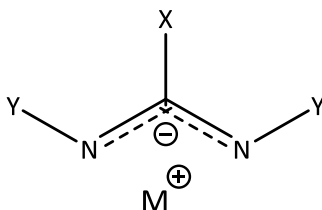


Figure 2-1 Structure générale du motif métal-amidinate

Ces études, pionnières, sont encore uniques à ce jour, à notre connaissance. Or les précurseurs amidinates présentent un vaste potentiel et nombre de leurs propriétés restent encore à découvrir.

2.1. Etude des précurseurs amidinates d'argent

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous avons décidé de nous focaliser sur deux amidinates d'argent différents et d'en comparer les propriétés physicochimiques.

2.1.1. Présentation des amidinates d'argent étudiés

En effet, on l'a vu dans le chapitre 1, si le choix de la méthode de réduction et de l'agent de stabilisant sont des facteurs clef pour déterminer la morphologie des nanoparticules d'argent, le précurseur lui-aussi peut jouer un rôle important.

On a ainsi vu dans le chapitre précédent qu'utiliser $\text{Ag(PPh}_3\text{)NO}_3$, $\text{Ag(PPh}_3\text{)Br}$, $\text{Ag(PPh}_3\text{)Cl}$ ou $\text{Ag(PPh}_3\text{)}_3\text{Cl}$ dans des synthèses identiques donnait lieu à des nanoparticules de dimensions différentes. Cette variabilité des nanoparticules selon le précurseur est due au rôle que jouent les ligands dans la cinétique de réduction du précurseur et en tant qu'agent stabilisant.⁶ En outre, d'autres travaux ont

prouvé que la nature du contre-ion des précurseurs $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{R}$ (où $\text{R} = \text{Cl}$ ou NO_3) était déterminant pour la cristallinité des nanoparticules obtenues.¹¹

Les précurseurs de type amidinates être aisément déclinés en de nombreux précurseur. Cette déclinaison peut se faire par la variation de leurs groupements fonctionnels (X et Y dans Figure 2-1)^{12, 13} ou changeant d'ion métallique (M dans Figure 2-1).^{14, 15} Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons décidé de nous concentrer sur les précurseurs « méthylamidine d'argent » et « butylamidine d'argent » (Figure 2-2).

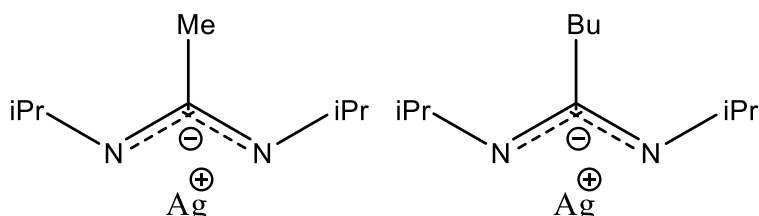


Figure 2-2 Eléments monomères des précurseurs (Gauche) Méthylamidine d'argent ; (Droite) Butylamidine d'argent

Le but, ici, est de déterminer quels changements sont induits par la variation du groupe alkyl porté par le carbone quaternaire. Ces changements peuvent être liés à l'organisation des précurseurs, à leurs propriétés physicochimiques, à l'état solide aussi bien qu'en solution.

2.1.2. Méthode de synthèse des amidinates d'argent

Si la synthèse des premiers amidinates d'argent a été publiée en 1988,¹⁶ il faut attendre 2003 pour que ces précurseurs soient étudiés pour des applications en ALD. Le changement du centre métallique ou des groupements fonctionnels du ligand amidinate s'est avéré déterminant pour la volatilité des précurseurs.¹⁴

Nos précurseurs sont obtenus par une réaction simple en deux étapes, inspirée des travaux de R.G. Gordon *et al.*¹⁴ Cette synthèse, décrite en détail dans le Chapitre 6 repose sur deux étapes. La première de ces étapes est la synthèse de l'intermédiaire amidinate de lithium. La nature de cet intermédiaire (méthylamidine ou butylamidine de lithium) dépend de l'amidine d'argent souhaité (Figure 2-3).

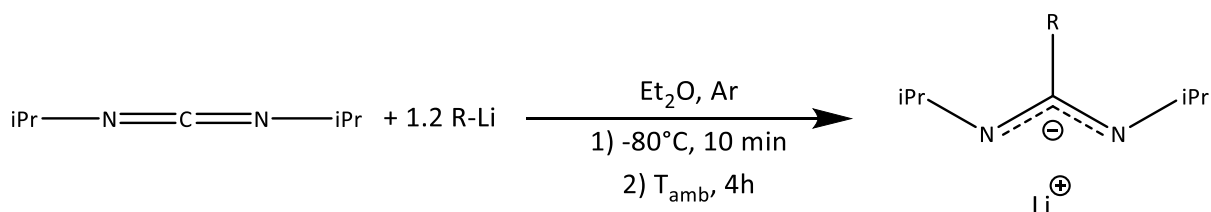


Figure 2-3 Première étape : synthèse de l'intermédiaire amidinate de lithium

L'amidine de lithium est ensuite mis en présence de chlorure d'argent (AgCl), donnant par transmétalement l'amidine d'argent souhaité (Figure 2-4). Celui-ci est purifié une première fois par un lavage au pentane et une filtration.

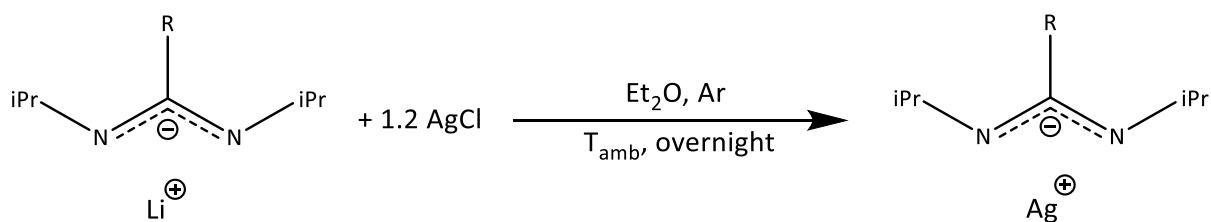


Figure 2-4 Deuxième étape : transmétallation et obtention de l'amidinate d'argent

Dans le but de purifier davantage l'amidinate, une recristallisation à -25°C dans le pentane est réalisée, donnant lieu à des cristaux incolores.

L'alkyllithium (R-Li) et le chlorure d'argent (AgCl) sont tous deux utilisés en excès (1,2 équivalents). Le but est, d'une part de s'assurer un rendement maximal en dépit des traces d'eau (sur la verrerie, dans le carbodiimide ou dans l'éther), lesquelles réagiront avec l'excès d'alkyllithium. En outre, ce choix permet de limiter la quantité de carbodiimide ou d'amidinate de lithium résiduel. En effet, le carbodiimide, visqueux, complique le séchage précédant le lavage au pentane et l'amidinate de lithium pourrait cristalliser avec l'amidinate d'argent, au détriment de la pureté du précurseur final.

2.1.3. Caractérisation des précurseurs amidinates d'argent à l'état solide

Afin de comprendre au mieux le comportement du précurseur, de sa mise en solution jusqu'aux premiers instants de sa décomposition, les deux précurseurs ont été caractérisés. Le but est ici de chercher d'éventuelles différences de comportements ou de propriétés physicochimiques, aussi bien à l'état solide qu'en solution.

Afin de comparer la structure des précurseurs à l'état cristallin, tous deux ont été analysés en Diffraction des Rayons X (« DRX ») sur monocristaux. Le méthylamidinate d'argent avait été précédemment caractérisé ainsi par E. Lebon et L. Vendier et avait révélé deux formes coexistant au sein du monocristal. Ces formes étaient un dimère (noté « $[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_{\text{D}}$ ») et un trimère (noté « $[\text{Ag}_3(\text{Me-amd})_3]_{\text{T}}$ ») (Figure 2-5). Cette observation est conforme à celle de l'équipe de R.G. Gordon qui observait un ratio équimolaire entre dimère et trimère à l'état solide.¹⁴ Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés sur les structures présentées ici, par soucis de clarté.

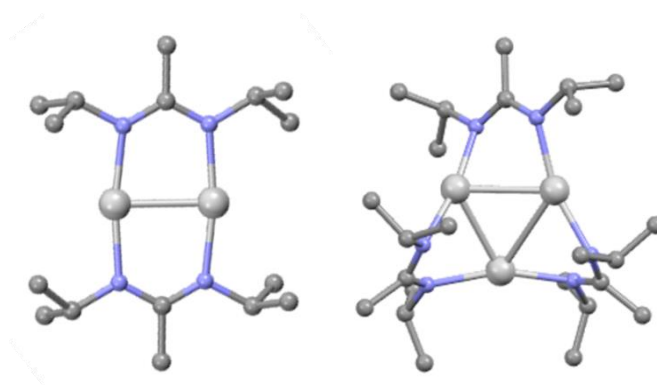


Figure 2-5 : Structures cristallographiques du précurseur méthylamidinate d'argent : (Gauche) $[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_{\text{D}}$ et (Droite) $[\text{Ag}_3(\text{Me-amd})_3]_{\text{T}}$

De manière similaire, le butylamidinate d'argent a été caractérisé en DRX sur monocristal. Contrairement au méthylamidinate d'argent, nous n'avons observé qu'une seule forme : un tétramère (noté « $[Ag_4(Bu-amd)_4]$ ») (Figure 2-6).

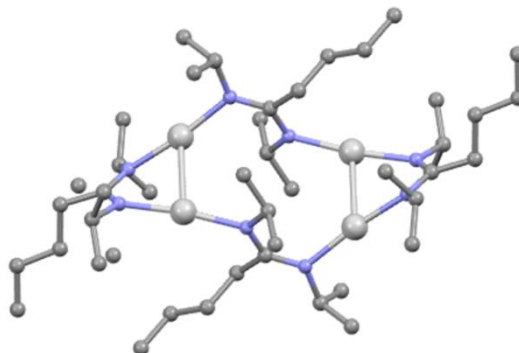


Figure 2-6 : Structure cristalllographique du précurseur butylamidinate d'argent : $[Ag_4(Bu-amd)_4]$

2.1.4. Comparaison de la stabilité thermique des amidinates d'argent à l'état solide

La stabilité thermique des deux précurseurs à l'état solide a été étudiée par Analyse Thermo-Gravimétrique (« ATG ») sous diazote. Le but est ici de valider les deux précurseurs pour la synthèse de nanoparticules à venir : celle-ci est menée à 60°C, par hydrogénolyse des précurseurs, aussi est-il important que ceux-ci restent stables pour de telles températures. Une instabilité thermique des précurseurs pour de telles températures empêcherait de discriminer les rôles de la thermolyse et l'hydrogénolyse dans la formation des nanoparticules. En outre, une instabilité thermique des précurseurs nous empêcherait de maîtriser les temps de réaction et serait néfaste pour le bon contrôle de la morphologie et de la taille des nanoparticules.

L'ATG (Figure 2-7) révèle que les deux précurseurs restent stables jusqu'à 75°C, température à laquelle la perte de masse pour les deux précurseurs est inférieure à 1% de la masse initiale. Les deux amidinates ne jouissent cependant pas de la même stabilité thermique : le méthylamidinate d'argent commence à se décomposer (perte de masse supérieure à 5 %) à 101°C alors que le butylamidinate, lui ne se décompose qu'à partir de 113°C. De même, la décomposition maximale (fin de la perte de masse) du méthylamidinate d'argent est atteinte à 135°C et à 161°C pour le butylamidinate d'argent (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 Températures de décomposition et pertes de masse maximales des amidinates d'argent

Précurseur	Méthylamidinate d'argent	Butylamidinate d'argent
T de décomposition (°C)	101	113
T de décomposition maximale (°C)	135	161
Perte de masse maximale (%)	54	59

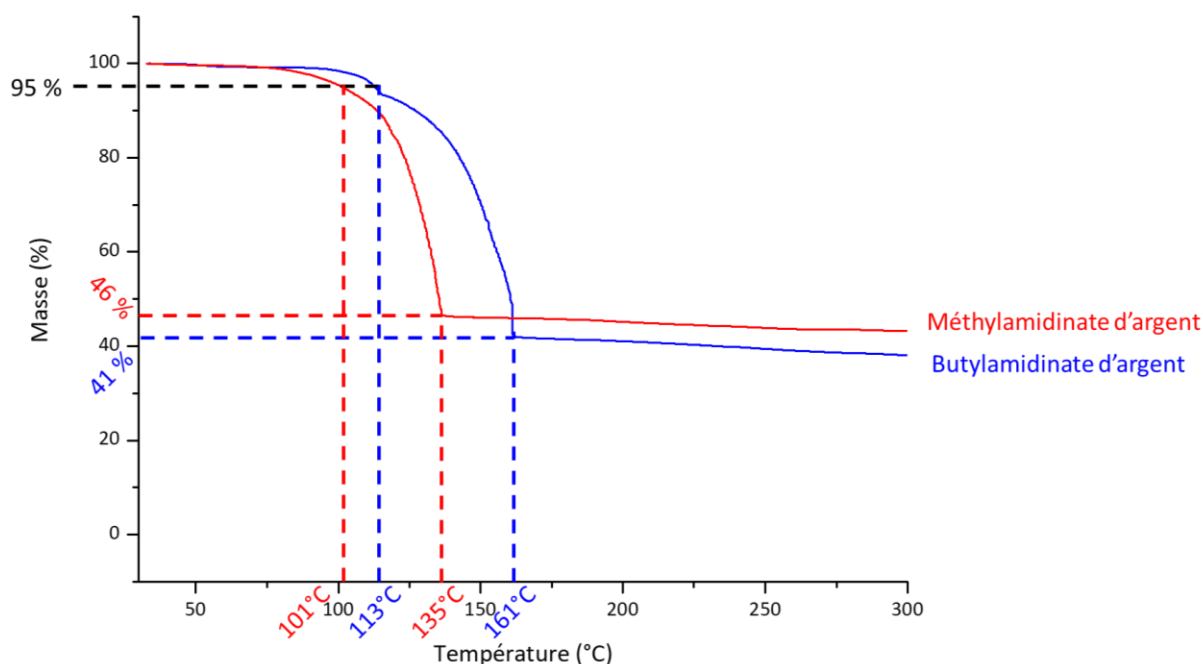


Figure 2-7 Analyse ATG des précurseurs

Les valeurs de pertes de masse maximales des deux précurseurs sont proches de la fraction massique du ligand amidinate par rapport à la masse totale du précurseur (57 % pour le méthylamidinate d'argent et 63 % pour le butylamidinate d'argent). On peut donc envisager que la perte de masse est due à la volatilisation des ligands amidinates et que le résidu non volatilisé est principalement composé d'argent. Cependant, seule l'analyse par spectrométrie de masse des gaz produits lors de l'analyse permettrait de confirmer cette hypothèse.

La nature de la chaîne alkyle centrale du ligand amidinate semble donc avoir une influence notable sur la stabilité thermique des précurseurs amidinates. Le butylamidinate d'argent est ainsi plus stable que le méthylamidinate d'argent. Tous deux semblent cependant stables pour des températures n'excédant pas 75°C, du moins à l'état solide. Il est néanmoins impossible d'exclure que les précurseurs aient subi des modifications chimiques sans perte de masse entre 30 et 75°C.

DRX et ATG semblent indiquer qu'en dépit d'une forte ressemblance en termes de structure chimiques, les deux amidinates d'argent présentent des différences de structure et de stabilité thermique à l'état solide. Dans la mesure où les précurseurs sont appelés à être utilisés en solution, il est important d'étudier leurs comportements respectifs à l'état dissout.

2.1.5. Caractérisation des précurseurs amidinates d'argent en solution et de leurs dérivés

Afin d'étudier nos deux amidinates en solution, la Résonance Magnétique Nucléaire (« RMN ») a été utilisée. En plus de permettre le suivi d'une éventuelle évolution des précurseurs, cette technique va nous permettre de compléter les résultats de DRX et de caractériser la structure chimique de nos précurseurs.

2.1.5.1. Caractérisation du méthylamidinate d'argent

Selon les études menées en DRX, le méthylamidinate d'argent se présente, à l'état solide, sous deux formes qui coexistent au sein du monocristal. Ces formes sont le dimère $[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_{\text{D}}$ et le trimère $[\text{Ag}_3(\text{Me-amd})_3]_{\text{T}}$.

La caractérisation en RMN révèle que ces formes sont également présentes dans le toluène d_8 , identifiables par leurs signatures particulières, notamment en RMN ^1H (Figure 2-8) et en RMN ^{13}C (Figure 2-9). Chacun des pics a vu son déplacement chimique relevé et a pu être attribué (Tableau 2-2). En comparant les aires des pics propres aux formes dimères et trimères en RMN ^1H , nous avons pu calculer le rapport molaire entre ces deux formes.

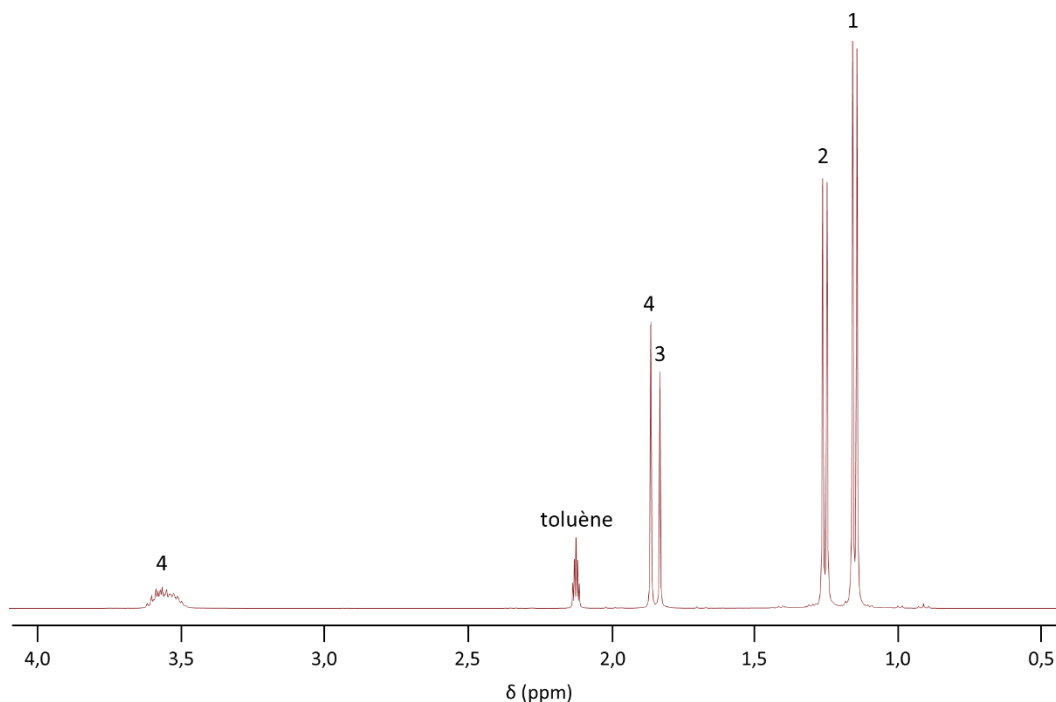


Figure 2-8 : Spectre RMN ^1H du précurseur méthylamidinate d'argent

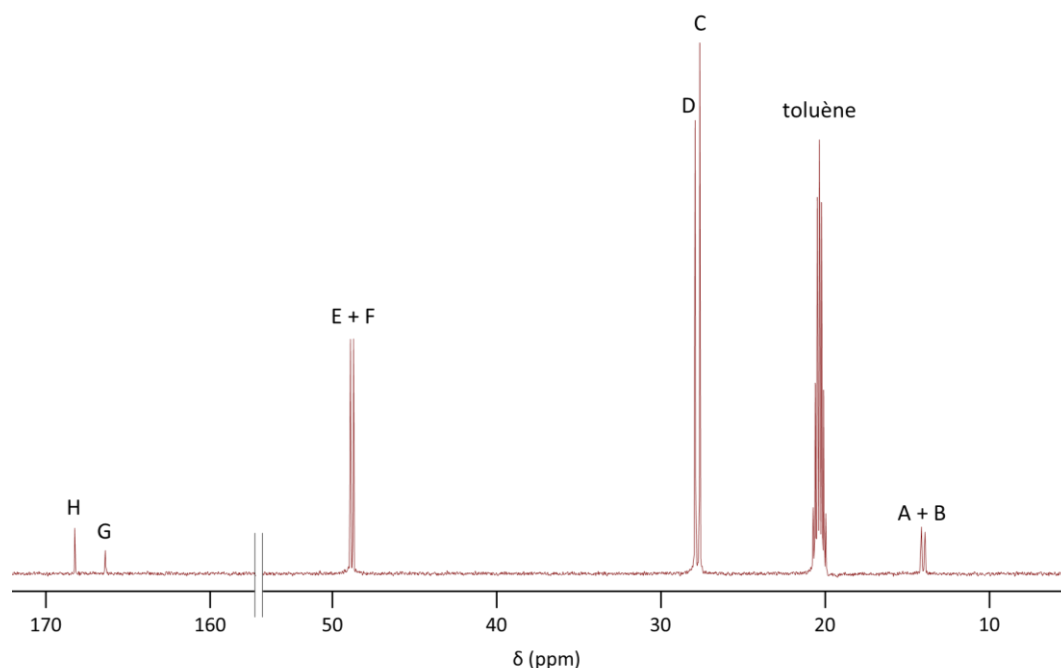


Figure 2-9 : Spectre RMN ^{13}C du précurseur méthylamidinate d'argent

Tableau 2-2 : Liste des signaux propres au précurseur méthylamidinate d'argent

RMN ¹ H					RMN ¹³ C	
Pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration ^a	Attribution	Pic	Déplacement chimique
1	δ = 1,12 ppm ^b	d	12 H	CH ₃ des groupements isopropyles	A	δ = 14,61 ppm
2	δ = 1,22 ppm ^c	d			B	δ = 14,39 ppm
3	δ = 1,80 ppm ^c	s	3 H	CH ₃ du groupements méthyle	C	δ = 28,39 ppm ^b
4	δ = 1,83 ppm ^b	s			D	δ = 28,11 ppm ^c
5	δ = 3,55 ppm ^{b,c}	m	2 H	CH des groupes isopropyles	E	δ = 49,38 ppm
					F	δ = 49,20 ppm
				C quaternaire	G	δ = 166,9 ppm ^b
					H	δ = 168,7 ppm ^c
Spectres obtenus à 600 MHz, 298 K, Toluène d8 s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet ^a Intégration normalisée pour un monomère ^b Forme dimère ^c Forme trimère						

Contrairement aux observations de J. Cure⁸, nous avons observé, grâce à la RMN ^1H , que le rapport molaire entre $[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_D$ et $[\text{Ag}_3(\text{Me-amd})_3]_T$ dépendait de la concentration totale en méthylamidinate d'argent de la solution. Une forte concentration de méthylamidinate d'argent favorise la présence du triplet $[\text{Ag}_3(\text{Me-amd})_3]_T$ et a contrario, une faible concentration donne lieu à une prépondérance plus marquée du dimère $[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_D$ (Tableau 2-4).

Tableau 2-3 : Variation du ratio $[Ag_2(Me-amd)_2]_D / [Ag_3(Me-amd)_3]_T$ en fonction de la concentration de précurseur

Concentration de précurseur	Ratio $[Ag_2(Me-amd)_2]_D / [Ag_3(Me-amd)_3]_T^a$
0,001 mol/L	12,8 / 1
0,01 mol/L	3,3 / 1
0,07 mol/L	1,3 / 1
0,14 mol/L	1,2 / 1
^a Ratio d'aire des doublets situés à $\delta = 1,12$ ppm et $\delta = 1,22$ ppm	

Les expériences de DOSY (« diffusion ordered spectroscopy ») ont mis en évidence des différences de coefficient de diffusion entre les formes $[Ag_2(Me-amd)_2]_D$ et $[Ag_3(Me-amd)_3]_T$ avec des valeurs : respectivement, $9,10 \pm 0,91 \cdot 10^{-10}$ m²/s et $8,00 \pm 0,80 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Cette différence s'explique par la différence de taille entre les deux complexes.

2.1.5.2. Caractérisation de la méthylamidine libre

L'amidine libre issue de la réduction du méthylamidinate d'argent est appelée « méthylamidine » (notée « Me-amd-H », Figure 2-10). Sa présence est le signe d'une décomposition de l'amidinate d'argent.

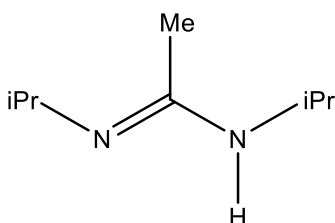


Figure 2-10 Structure chimique de la méthylamidine libre Me-amd-H

Aussi avons-nous cherché à la caractériser en RMN ¹H afin de pouvoir quantifier l'état de décomposition du méthylamidinate d'argent (Figure 2-10). Ici aussi, le déplacement chimique des pics de Me-amd a été relevé et une attribution a été proposée pour chacun d'entre eux (Tableau 2-4).

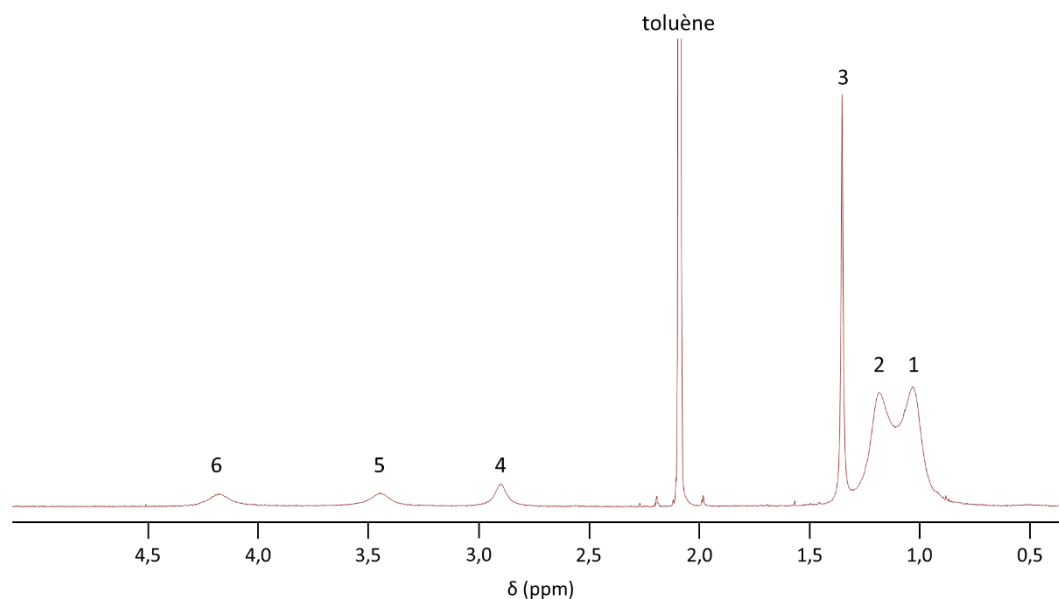


Figure 2-11 Spectre RMN ^1H de Me-amd-H

Tableau 2-4 : Liste des signaux propres à Me-amd-H

RMN ^1H				
Pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration	Attribution
1	$\delta = 1,03 \text{ ppm}$	s, large	6 H	CH_3 des groupements isopropyles
2	$\delta = 1,18 \text{ ppm}$	s, large	6 H	CH_3 des groupements isopropyles
3	$\delta = 1,35 \text{ ppm}$	s	3 H	CH_3 du groupement méthyle
4	$\delta = 2,90 \text{ ppm}$	s, large	1 H	H du groupe NH
5	$\delta = 3,45 \text{ ppm}$	s, large	1 H	CH des groupements isopropyles
6	$\delta = 4,18 \text{ ppm}$	s, large	1 H	CH des groupements isopropyles
Spectre obtenu à 600 MHz, 298 K, Toluène d_8				
s : singulet				

La quantification de l'amidine libre dans le précurseur est importante : des travaux menés précédemment au sein de l'équipe ont établi empiriquement qu'une fraction molaire d'amidine libre supérieure à 5 % donnait lieu à une mauvaise reproductibilité des nanoparticules obtenues à partir du précurseur. Nous nous sommes donc fixés cette valeur de 5% comme valeur seuil pour valider les précurseurs synthétisés.

Le coefficient de diffusion de Me-amd-H a été mesuré par DOSY, une valeur de $18,2 \pm 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a été trouvée.

2.1.5.3. Caractérisation du butylamidinate d'argent

Comme le méthylamidinate d'argent, le butylamidinate d'argent a été analysé en RMN ^1H (Figure 2-12) et en RMN ^{13}C (Figure 2-13) et les déplacements chimiques de chaque pic ont été relevés et une attribution a été proposée (Tableau 2-5).

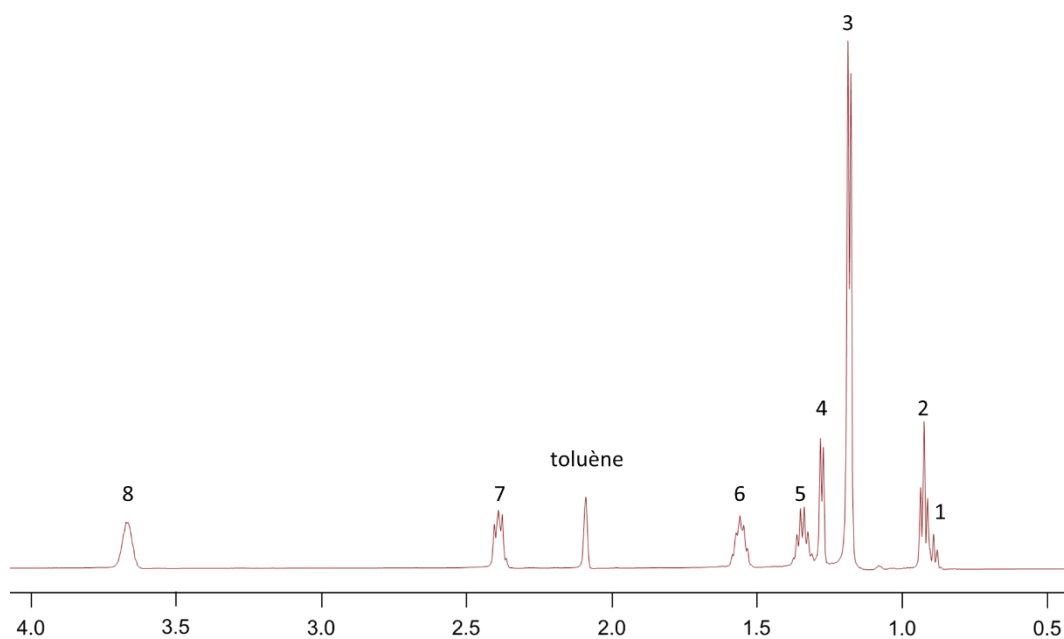


Figure 2-12 : Spectre RMN ^1H du précurseur butylamidinate d'argent

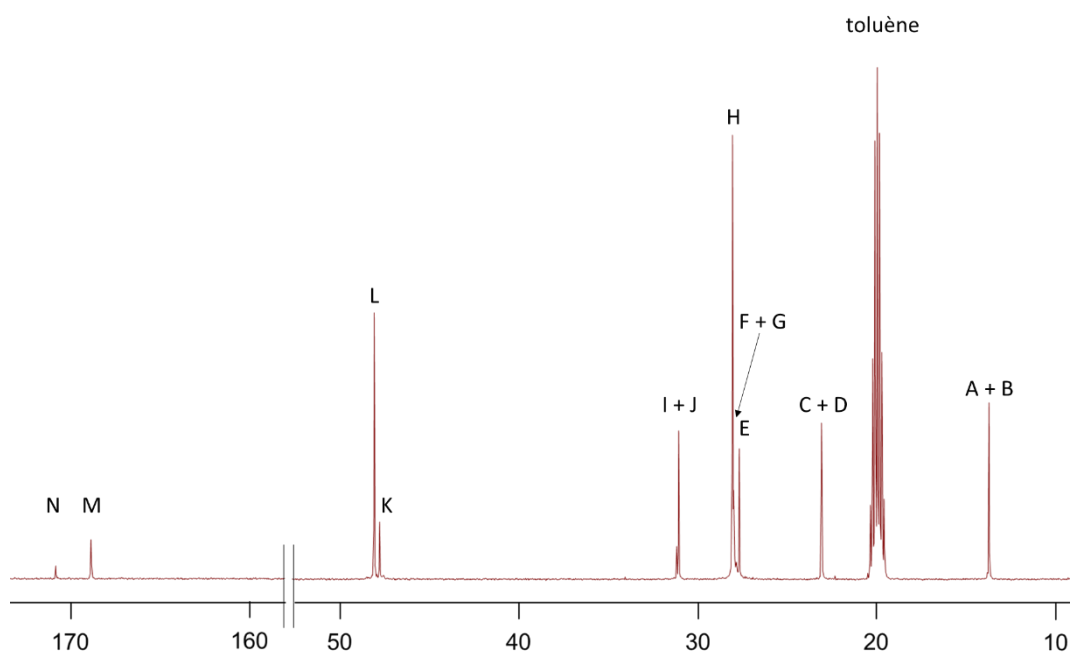


Figure 2-13 : Spectre RMN ^{13}C du précurseur butylamidinate d'argent

Tableau 2-5 : Liste des signaux propres au précurseur butylamidinate d'argent

RMN ¹ H					RMN ¹³ C	
Pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration ^a	Attribution	Pic	Déplacement chimique
1	δ = 0,90 ppm	t	3 H	CH ₃ du groupement butyle	A	δ = 14,58 ppm ^b
2	δ = 0,93 ppm	t			B	δ = 14,68 ppm ^c
3	δ = 1,19 ppm ^c	d	12 H	CH ₃ des groupements isopropyles	E	δ = 28,71 ppm ^c
4	δ = 1,28 ppm ^b	d			H	δ = 28,92 ppm ^b
5	δ = 2,39 ppm	m	2 H	CH ₂ du groupement butyle en α du carbone quaternaire	F	δ = 28,82 ppm
					G	δ = 28,86 ppm
6	δ = 1,35 ppm	m	2 H	CH ₂ du groupement butyle en γ du carbone quaternaire	C	δ = 23,90 ppm ^c
					D	δ = 23,94 ppm ^b
7	δ = 1,56 ppm	m	2 H	CH ₂ du groupement butyle en β du carbone quaternaire	I	δ = 31,93 ppm ^b
					J	δ = 32,04 ppm ^c
8	δ = 3,67 ppm	m	2H	CH des groupements isopropyles	K	δ = 48,66 ppm ^c
					L	δ = 48,99 ppm ^b
				Carbone quaternaire	M	δ = 169,74 ppm ^b
					N	δ = 171,71 ppm ^c

Spectres obtenus à 600 MHz, 298 K, Toluène d₈
d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet
^a Intégration normalisée pour un monomère
^b Forme minoritaire
^c Forme majoritaire

Contrairement à la DRX du monocristal du butylamidinate d'argent, l'analyse RMN du précurseur butylamidinate d'argent révèle la présence de deux formes distinctes une fois celui-ci en solution, comparables à ceux observés sur les spectres RMN du méthylamidinate d'argent.

Comme pour le méthylamidinate d'argent, l'étude du butylamidinate d'argent en RMN ¹H à des concentrations variables a montré que le rapport entre la forme majoritaire et la forme minoritaire dépendait de la concentration totale en précurseur (cf. Tableau 2-6). Cette relation entre les aires des pics de chaque espèce et la concentration du précurseur pourrait indiquer la présence de deux formes du précurseurs, à la manière de [Ag₂(Me-amd)₂]_D et [Ag₃(Me-amd)₃]_T.

Tableau 2-6 Variation du ratio majoritaire/minoritaire en fonction de la concentration de précurseur

Concentration de précurseur	Rapport Majoritaire / Minoritaire ^a
0,001 mol/L	12,8 / 1
0,01 mol/L	11,8 / 1
0,07 mol/L	4,7 / 1
0,1 mol/L	4,4 / 1
0,14 mol/L	4,1 / 1
^a Ratio d'aire des doublets situés à δ = 1,19 ppm et δ = 1,28 ppm	

Le butylamidinate d'argent a également été analysé en DOSY. Les expériences ont révélé que les formes majoritaire et minoritaire possédaient des coefficients de diffusion différents mais proches : $7,89 \pm 0,79.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $7,36 \pm 0,74.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. La proximité de ces coefficients de diffusion laisse à penser que les deux formes présentes en RMN sont similaires.

Ces formes majoritaire et minoritaire seront étudiées en détail un peu plus loin dans ce chapitre.

2.1.5.4. Caractérisation de la butylamidine libre

Le produit de décomposition du butylamidinate d'argent est la butylamidine (« Bu-amd-H », Figure 2-14). Comme Me-amd-H, elle a été caractérisée par RMN ^1H (Figure 2-15 et Tableau 2-7).

Afin de permettre le calcul de la pureté des précurseurs synthétisés, la même valeur seuil de 5% que pour le précurseur [Ag(Me-amd)] a été retenue.

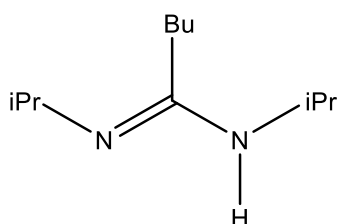


Figure 2-14 Structure chimique de Bu-amd-H

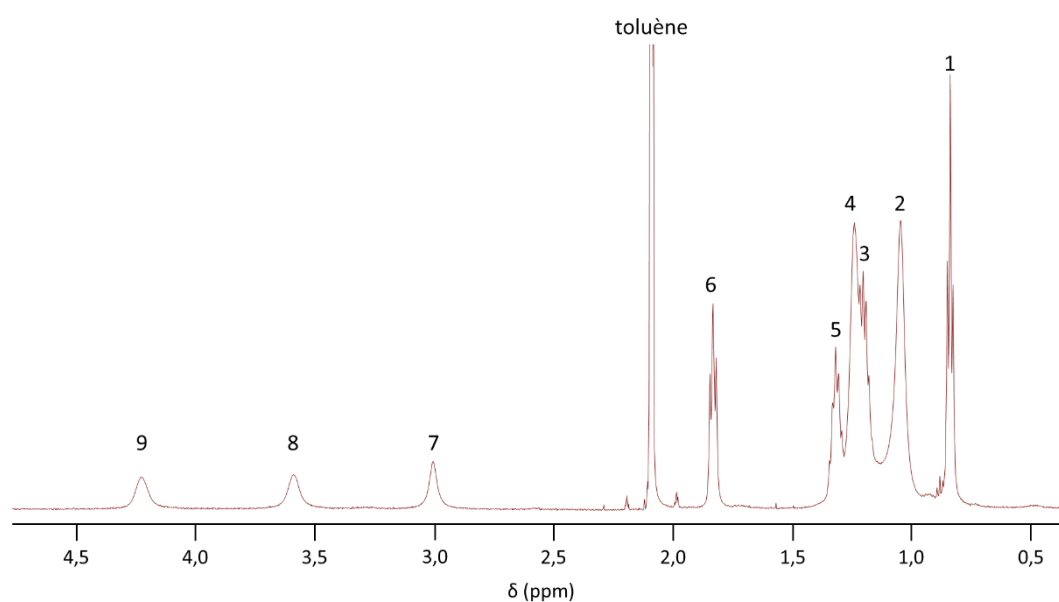


Figure 2-15 Spectre RMN ^1H de Bu-amd-H

Tableau 2-7 Liste des signaux propres à Bu-amd-H

RMN ¹ H				
Pic	Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration	Attribution
1	δ = 0,84 ppm	t	3 H	CH ₃ du groupement butyle
2	δ = 1,05 ppm	s, large	6 H	CH ₃ des groupements isopropyles
3	δ = 1,20 ppm	m	2 H	CH ₂ du groupement butyle en γ du carbone quaternaire
4	δ = 1,24 ppm	s, large	6 H	CH ₃ des groupements isopropyles
5	δ = 1,32 ppm	m	2 H	CH ₂ du groupement butyle en β du carbone quaternaire
6	δ = 1,83 ppm	t	2 H	CH ₂ du groupement butyle en α du carbone quaternaire
7	δ = 3,00 ppm	s, large	1 H	H du groupement NH
8	δ = 3,59 ppm	s, large	1 H	CH des groupements isopropyles
9	δ = 4,23 ppm	s, large	1 H	CH des groupements isopropyles
Spectre obtenu à 600 MHz, 298 K, Toluène d8 s : singulet, t : triplet, m : massif				

L'attribution des différents pics de Bu-amd-H en RMN ¹H est cohérente avec la littérature.¹⁷ Le coefficient de diffusion de Bu-amd-H a été mesuré par DOSY ; une valeur de $13,2 \pm 1,3 \cdot 10^{-10}$ m²/s a été trouvée.

2.1.5.5. Détermination de la nature chimique des formes du butylamidinate d'argent en solution

L'analyse en RMN du butylamidinate d'argent a révélé un dédoublement des signaux RMN similaire à ce qu'il est possible d'observer en RMN du méthylamidinate d'argent. Cependant et contrairement à ce dernier, la DRX de monocristaux de butylamidinate d'argent n'avait révélé qu'une unique forme, le tétramère [Ag₄(Bu-amd)₄]. Il est néanmoins possible de supposer a priori que le dédoublement des pics est dû à la présence de deux formes du butylamidinate : [Ag(Bu-amd)]_{maj} et [Ag(Bu-amd)]_{min}. En effet, ces formes « majoritaire » et « minoritaire » présentent des comportements similaires à [Ag₂(Me-amd)₂]_D et [Ag₃(Me-amd)₃]_T : leur rapport molaire dépend de la concentration totale du précurseur et leurs coefficients de diffusion sont proches et du même ordre de grandeur que les formes du méthylamidinate d'argent.

Toutefois, avant de conclure que ces pics dédoublés sont causés par la coexistence de deux formes du butylamidinate d'argent, il convient de s'en assurer. Pour cela, la position et la multiplicité des pics de « [Ag(Bu-amd)]_{min} » (le triplet 1 et le doublet 4 en RMN ¹H) ont été comparés aux pics de Bu-amd-H et du butylamidinate de lithium. Aucune concordance n'a été trouvée entre ces pics et les spectres de ces deux espèces, permettant, d'exclure et l'hypothèse d'une décomposition du précurseur et celle d'une purification incomplète. Ces pics sont donc bel et bien liés au butylamidinate d'argent, comme le laissent à penser leurs coefficients de diffusion (du même ordre de grandeur que ceux de [Ag₂(Me-amd)₂]_D et [Ag₃(Me-amd)₃]_T).

La caractérisation du précurseur par une expérience de ROESY (« rotating frame Overhauser effect spectroscopy ») a révélé un pic de corrélation de même signe (en bleu) que la diagonale pour les protons à l'origine des doublets 3 et 4 (Figure 2-16).

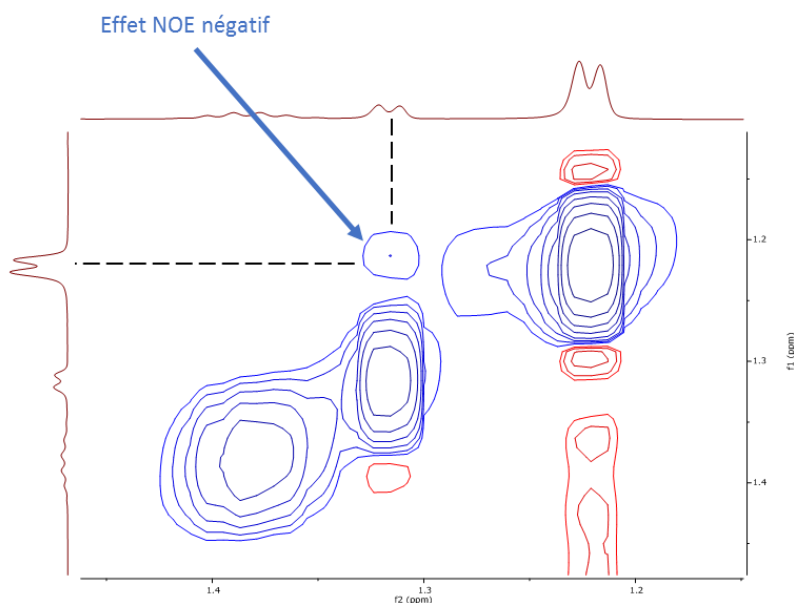


Figure 2-16 : Spectre RMN ^1H 2D ROESY du précurseur butylamidinate d'argent

Ce résultat indique un effet NOE négatif, preuve que les protons à l'origine de ces signaux sont en échange chimique, ce qui laisse penser à un équilibre similaire à celui existant entre $[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_{\text{D}}$ et $[\text{Ag}_3(\text{Me-amd})_3]_{\text{T}}$. Un pic de corrélation de signe opposé (rouge) aurait indiqué une proximité spatiale entre les deux protons.

Afin d'exclure l'hypothèse d'une décoordination (partielle et réversible) du ligand butylamidinate, deux expériences de RMN 2D ont été menées : une HSQC ^{13}C - ^1H et une HMQC ^1H - ^{109}Ag . Ces expériences permettent de mettre en évidence, respectivement, les couplages scalaires ^1J (à courte distance) et le couplages longue distance (^2J et ^3J) entre deux noyaux de nature chimique différente.

L'expérience de HSQC ^{13}C - ^1H a révélé une identité chimique des deux formes : les pics dédoublés (triplets 1 et 2 et doublets 3 et 4) couplent avec les mêmes signaux du carbone (respectivement A et B pour 1 et 2 et E et H pour 3 et 4). De son côté, l'expérience de HMQC ^1H - ^{109}Ag révèle deux signaux distincts de l'argent (avec des déplacements chimiques distants de 20 ppm). Chacun de ces signaux de l'argent s'est avéré coupler avec l'un des doublets 3 ou 4 (CH_3 des isopropyles des formes majoritaire et minoritaire) et tous deux couplent avec le massif 8 (CH des isopropyles des deux formes). Ce résultat achève de prouver que les deux formes observées sont des complexes d'argent. Les pics dédoublés sur les spectres RMN du butylamidinate d'argent ne sont donc pas causés par une décoordination réversible du ligand amidinate et des atomes d'argent.

Il est donc possible de conclure que le butylamidinate d'argent, alors qu'il n'existe que sous une unique forme à l'état cristallin, se réorganise lors du passage en solution. Dans le toluène, il existe alors sous deux formes en équilibre : « $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ » et « $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$ », respectivement majoritaire et minoritaire aux concentrations testées. Il est cependant impossible, sur la base de ces seuls résultats, de conclure quant à la structure précise de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ et $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$. Les formes prises en solution par le précurseur seront explorées plus loin, dans la deuxième moitié de ce chapitre.

2.1.6. Comparaison de la stabilité thermique des amidinates d'argent en solution

Nous avons montré qu'à l'état solide, le butylamidinate d'argent était plus résistant à la chaleur que le méthylamidinate d'argent. Or, dans la mesure où la solubilisation du précurseur butylamidinate

modifie sa structure, il convient de déterminer si les différences de stabilité relevées à l'état cristallin sont restées les mêmes en solution. En outre, cette étude nous permettra de nous assurer que nos précurseurs peuvent être utilisés dans les conditions de synthèse des nanoparticules : dans le toluène à 1 mmol/L et à 60°C.

C'est en RMN ^1H que nous avons décidé d'observer l'évolution chimique de nos précurseurs en solution et au cours du temps. Le suivi cinétique de la disparition des précurseurs se base sur l'évolution de l'aire totale des pics des CH_3 des groupements isopropyles (*i.e.* les doublets à $\delta = 1,12$ ppm (1) et $\delta = 1,22$ ppm (2) pour le méthylamidinate d'argent et les doublets à $\delta = 1,19$ ppm (3) et $\delta = 1,28$ ppm (4) pour le butylamidinate d'argent). Le choix de ces pics est justifié par leur intensité importante, permettant une plus grande précision de la mesure.

Pour les deux précurseurs, une vitesse de disparition de 0,07 %/min a été relevée. L'utilisation des précurseurs à 60°C ne devrait pas dépasser des durées de l'ordre de l'heure, aussi pouvons-nous considérer la décomposition thermique négligeable (environ 4 %/h).

A des concentrations plus importantes (de l'ordre de 70 mmol/L), nous avons observé que les solutions de méthylamidinate d'argent viraient au jaune en quelques heures malgré une conservation à l'abri de l'air et de la lumière, à température ambiante. Ce changement de couleur a été attribué à une dégradation du précurseur. Dans les mêmes conditions, les solutions de butylamidinate d'argent sont demeurées inchangées. En raison de cette stabilité supérieure du butylamidinate d'argent à haute concentration, nous avons préféré ce dernier pour les synthèses de nanoparticules. Ces expériences seront davantage détaillées dans le Chapitre 4.

Ce changement de comportement selon la concentration pourrait être lié à d'éventuelles différences de stabilité des différentes formes prises par les précurseurs en solution. Mieux comprendre de tels phénomènes impose de connaître la structure des formes du butylamidinate d'argent en solution. C'est pourquoi nous allons nous attacher à présent à leur identification.

2.2. Etude des formes du butylamidinate d'argent en solution

On sait désormais qu'en solution le butylamidinate d'argent et le méthylamidinate d'argent présentent deux formes distinctes en équilibre, tant par leur signature RMN que par leurs coefficients de diffusion. Ces formes doivent être identifiées pour permettre l'étude théorique des précurseurs. Par l'association de la RMN, de l'étude des coefficients de diffusion et de la chimie théorique, nous allons tenter de déterminer sous quelles formes le butylamidinate d'argent se présente en solution.

2.2.1. Problématique et données

Les formes du butylamidinate d'argent ont vu leurs coefficients de diffusion mesurés par DOSY. Ainsi, la forme minoritaire s'est avérée la plus lente avec un coefficient de diffusion de $7,36 \pm 0,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et la forme majoritaire possède un coefficient de diffusion de $7,89 \pm 0,79 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

L'existence de deux coefficients de diffusion distincts permet d'envisager plusieurs cas de figure : deux formes isomères constituées du même nombre d'unités monomériques « $\text{Ag}(\text{Bu-amd})$ » (un couple dimère/trimère, dimère/tétramère ou trimère/tétramère) ou deux formes composées d'un nombre différents d'unités $\text{Ag}(\text{Bu-amd})$ (avec une combinaison de dimère, trimère ou tétramère). Dans la mesure où les coefficients de diffusion trouvés sont inférieurs aux valeurs trouvées pour le dimère du précurseur méthylamidinate d'argent, l'existence d'une forme monomère $[\text{Ag}_1(\text{Bu-amd})_1]$ est peu probable.

Expérimentalement, la seule information à notre disposition pour mener cette étude est le coefficient de diffusion, noté D . Celui-ci est généralement relié à un paramètre appelé « rayon hydrodynamique » (noté « R_H »). Le rayon dynamique d'une molécule est défini comme le rayon d'une sphère diffusant à la même vitesse que la molécule étudiée dans des conditions (solvant, température ...) identiques.

Plusieurs relations permettent d'exprimer D en fonction de R_H et d'autres paramètres. Parmi ces relations, la plus commune, en raison de sa simplicité, est la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi R_H \mu} \quad (1.1)$$

Avec D , le coefficient de diffusion ;

k_B , la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) ;

T , la température ;

R_H , le rayon hydrodynamique ;

et μ , la viscosité dynamique du milieu.

Si cette relation a fait ses preuves pour la caractérisation d'objets nanométriques et micrométriques par diffusion dynamique de la lumière (« Dynamic Light Scattering »), elle perd en précision pour des objets plus petits tels que des complexes. Cette imprécision est liée aux hypothèses sur lesquelles la loi de Stokes-Einstein repose. En effet, elle considère le milieu comme continu (et non comme un ensemble discret de molécules), néglige la plasticité dynamique des objets étudiés et leurs interactions. Dans le cas de molécules, capables de rotations et dont les tailles sont du même ordre de grandeur que les molécules du solvant, ces hypothèses deviennent fortes.

Aussi, une autre relation, adaptée à de petites molécules, a été proposée en 1955 par C.R. Wilke et P. Chang,¹⁸ sur la base de la corrélation empirique entre les rayons hydrodynamiques de plusieurs petites molécules et leurs coefficients de diffusion dans différents solvants :

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T \sqrt{x M_s}}{\mu V^{0,6}} \quad (1.2)$$

Avec x un paramètre dépendant du solvant ;

M_s , la masse molaire du solvant constituant le milieu ;

V le volume de la molécule étudiée.

Si l'on assimile les molécules à des sphères de rayon égal à R_H , on déduit de cette relation que :

$$D \propto \frac{T \sqrt{x M}}{\mu R_H^2} \quad (1.3)$$

Plus récemment, Robert Evans *et al.*¹⁹ ont proposé une relation, plus précise et mieux adaptée à l'étude de petites molécules mais aussi plus complexe que la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T \left(\frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)}{6\pi\mu \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho_{\text{eff}}N_A}}} \quad (1.4)$$

Avec M la masse molaire de la molécule étudiée ;
 ρ_{eff} , la densité réelle de la molécule ;
 N_A , le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Et où

$$\alpha = \frac{r_s}{r} = \sqrt[3]{\frac{M_s}{M}} \quad (1.5)$$

Avec r_s le rayon du solvant ;
 r , le rayon de la molécule.

Il nous faut choisir la relation la plus adaptée à nos précurseurs. Ceux-ci, possèdent d'un atome d'argent qui représente à lui seul entre 37 et 43 % de la masse moléculaire de nos précurseurs. Par conséquence, nos complexes sont bien plus denses que les molécules organiques pour lesquelles les relations présentées ci-dessus sont classiquement utilisées. L'évaluation des relations se basera sur la qualité de la corrélation entre D et R_H pour l'ensemble de nos composés.

Or R_H n'est pas une grandeur directement quantifiable : ce rayon est toujours calculé à partir du coefficient de diffusion grâce à une relation. Il nous faut donc également trouver des substituts capables d'approcher R_H . Trois rayons sont envisagés pour remplir ce rôle : le rayon de giration R_G , le rayon de sphère équivalent R_S et le rayon simulé R_{sim} .

Les rayons R_G et R_S sont calculés à partir des structures X des précurseurs. Le rayon de giration R_G d'une molécule est défini comme le rayon d'une sphère contenant la molécule. Le rayon de sphère équivalente R_S d'une molécule est défini comme le rayon d'une sphère dont le volume serait égal au volume V_{ell} d'un ellipsoïde contenant la molécule (Figure 2-17).

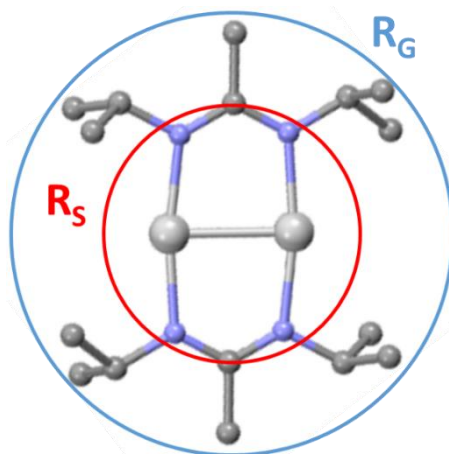


Figure 2-17 Evaluation des rayons R_G et R_S pour $[Ag_3(Me-amd)_3]T$

Le calcul de R_{sim} est plus complexe et se base sur les géométries optimisées par C. Lepetit. A l'aide du logiciel Gaussian, des cavités contenues dans une surface d'isodensité de 0,001 électron/Bohr³ ont été définies pour chaque molécule. Le volume « V_{sim} » de cette cavité est calculé et R_{sim} est défini comme le rayon d'une sphère dont le volume serait égal à V_{sim} , le volume de la cavité simulée.

Ces trois rayons sont des approximations relativement grossières du rayon hydrodynamique puisqu'ils ne tiennent pas compte de la solvation des molécules étudiées par les molécules du solvant. Les valeurs de D , M , R_G , R_S et R_{sim} pour les molécules sur lesquelles nous allons baser notre étude sont regroupées dans le Tableau 2-8. Dans la mesure où les structures de $[Ag(Bu-amd)]_{maj}$ et $[Ag(Bu-amd)]_{min}$ sont inconnues, leurs rayons n'ont pas pu être calculées.

Tableau 2-8 Données relatives aux amidinates d'argent et aux amidines libres correspondantes

Molécule	Coefficient de diffusion (m ² /s) ^a	R_G (Å) ^b	R_S (Å) ^b	R_{sim} (Å) ^c	M (g/mol)
$[Ag(Bu-amd)]_{maj}$	$7,89 \pm 0,79. 10^{-10}$				
$[Ag(Bu-amd)]_{min}$	$7,36 \pm 0,74. 10^{-10}$				
$[Ag_3(Me-amd)_3]_T$	$7,99 \pm 0,80. 10^{-10}$	5,1	5,0	5,5	1563
$[Ag_2(Me-amd)_2]_D$	$9,10 \pm 0,91. 10^{-10}$	5,1	4,9	5,0	502
Bu-amd-H	$13,2 \pm 1,3. 10^{-10}$	4,3	3,4	4,2	185
Me-amd-H	$18,2 \pm 1,8. 10^{-10}$	4,3	2,8	3,9	143
^a Déterminés par DOSY (600 MHz, 298 K, toluène d8)					
^b Calculés sur la base des structures DRX					
^c Calculés sur la base des structures simulées					

A l'aide de ces données, il est possible d'éprouver les divers modèles, c'est-à-dire les couples Rayon-Relation, à notre disposition.

2.2.2. Choix du rayon approché

Comme on l'a vu précédemment, deux relations permettent de relier coefficient de diffusion et rayon hydrodynamique : la loi de Stokes-Einstein et la relation de Wilke et Chang¹⁸. Le rayon hydrodynamique n'étant pas accessible directement, nous avons tenté de l'approcher par trois rayons : le rayon de giration R_G , le rayon de sphère équivalente R_S et le rayon simulé R_{sim} .

Dans le but d'évaluer le rayon (ou les rayons) le mieux adapté, nous nous sommes basés sur la relation de Stokes-Einstein, selon laquelle :

$$D \propto \frac{1}{R_H} \quad (1.6)$$

La validité des différents rayons proposés a été évaluée grâce à la comparaison des coefficients de corrélation des droites $D = f(1/R)$ tracées pour les différents rayons (Figure 2-18).

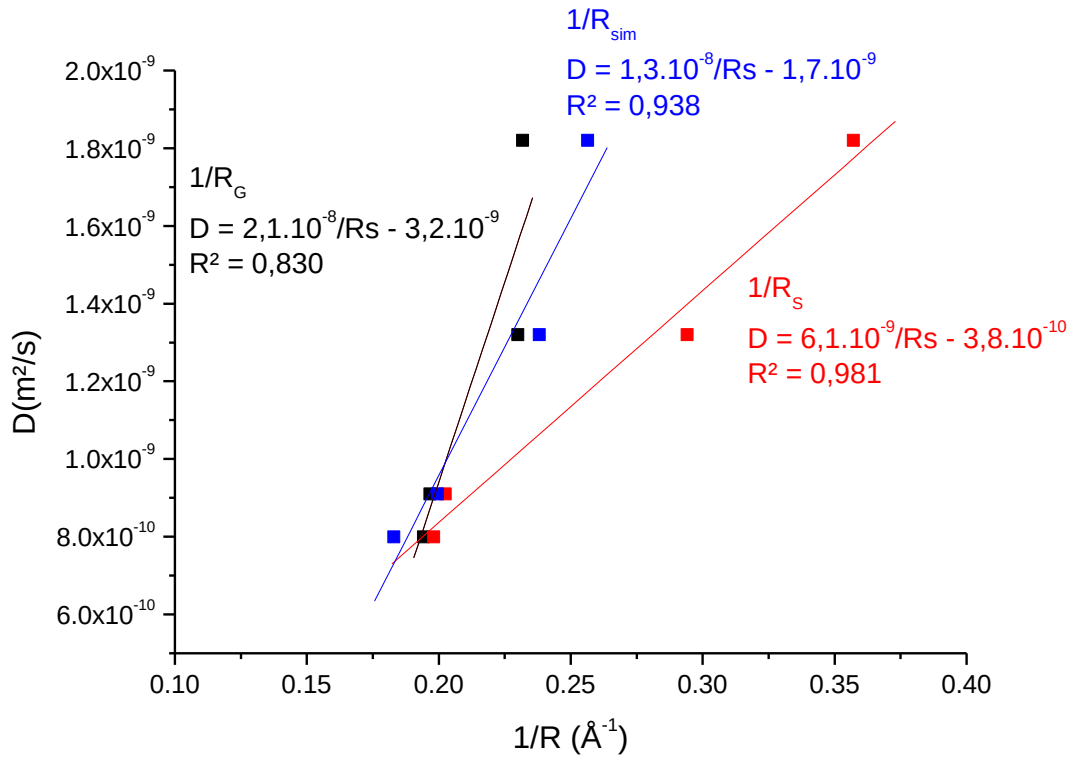


Figure 2-18 Evaluation des rayons approchés via la loi de Stokes-Einstein

Comme le montre la Figure 2-18, des trois rayons testés, celui donnant la meilleure corrélation avec D est le rayon de sphère équivalente R_s ($R^2 = 0,981$). Le rayon simulé R_{sim} donne une corrélation convenable avec un coefficient de corrélation de 0,938. R_s sera donc retenu pour évaluer la pertinence des relations de Stokes-Einstein et de Wilke-Chang.

2.2.3. Choix de la relation

Selon la relation de Wilke-Chang :

$$D \propto \frac{1}{R_H^2} \quad (1.7)$$

Afin d'évaluer laquelle des relations de Stokes-Einstein et de Wilke-Chang est la mieux adaptée à nos composés, nous avons comparé les coefficients de corrélation des droites $D = f(1/R_s)$ et $D = f(1/R_s^2)$.

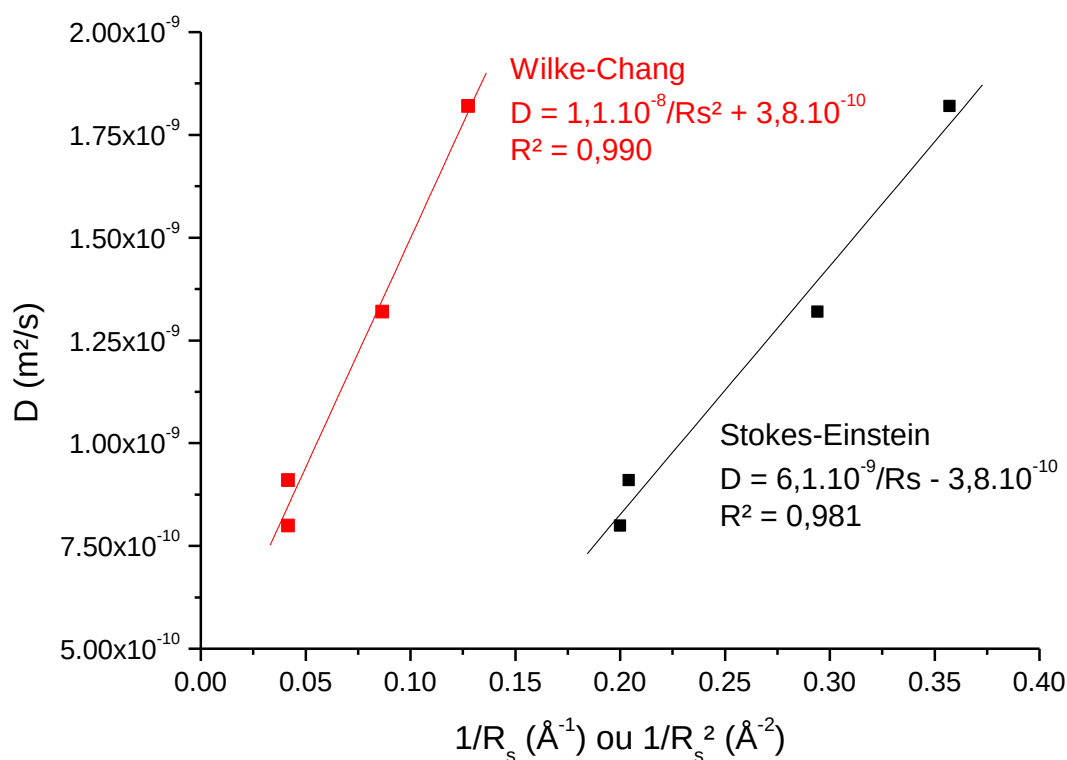


Figure 2-19 Evaluation des lois via le rayon R_s

La Figure 2-19 montre un coefficient de corrélation légèrement meilleur pour la droite tracée selon la relation de Wilke-Chang que pour celle tracée selon la loi de Stokes-Einstein.

La troisième relation à tester est la relation d'Evans.¹⁹ Celle-ci ne relie pas D à R_H mais à la masse molaire M . Afin d'évaluer cette relation, nous avons calculé les masses molaires de nos composés à partir de leurs coefficients de diffusion. Les masses molaires calculées ont ensuite été comparées aux masses molaires réelles (Tableau 2-9).

Tableau 2-9 Données des amidines et des formes du méthylamidinate d'argent et leurs masses molaires calculées à partir de la relation d'Evans

Molécule	D (m ² /s) ^a	M réelle (g/mol)	M calculée (g/mol) ^b
$[\text{Ag}_3(\text{Me-amd})_3]_{\text{T}}$	$7,89 \cdot 10^{-10}$	1563	505
$[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_{\text{D}}$	$7,36 \cdot 10^{-10}$	502	385
Bu-amd-H	$13,2 \cdot 10^{-10}$	185	184
Me-amd-H	$18,2 \cdot 10^{-10}$	143	100
^a Déterminés par DOSY			
^b Calculées à l'aide de l'outil publié par R. Evans <i>et al.</i> ¹⁹			

Le modèle proposé par l'équipe de R. Evans présente d'importants écarts entre les valeurs des masses molaires réelles et calculées, notamment pour les deux formes du méthylamidinate d'argent. Ces écarts peuvent venir de la présence d'atomes d'argent dans la composition chimique de ces espèces, lequel rend les complexes bien plus denses que les amidines ou les molécules organiques pour lesquelles le modèle d'Evans a été conçu.

Au regard de ces résultats, il ressort que l'utilisation de R_s avec la relation de Wilke-Chang serait l'approche la plus fiable pour étudier nos complexes en solution. Néanmoins, en l'absence de structure

X pour les formes $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ et $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$, il nous est impossible de calculer les R_s correspondants.

La seule approche à notre disposition pour explorer les structures possibles pour $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ et $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$ est de recourir à des géométries calculées et donc à R_{sim} . Heureusement, celui-ci s'est avéré relativement fiable

2.2.4. Exploration des formes du butylamidinate d'argent : un couple de tétramères

La première hypothèse que nous avons formulée, sur la base du comportement du méthylamidinate d'argent, est que le butylamidinate d'argent reste sous forme tétramère. Le précurseur en solution présenterait deux formes tétramères, isomères l'une de l'autre. Quatre structures tétramères, ont été envisagées (Figure 2-20) et calculées au sein de l'équipe par C. Lepetit : $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$, $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$, $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{pyramide}}$ et $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{Twist}}$. L'approche pour obtenir chacune de ces structures est détaillée dans le Chapitre 6.

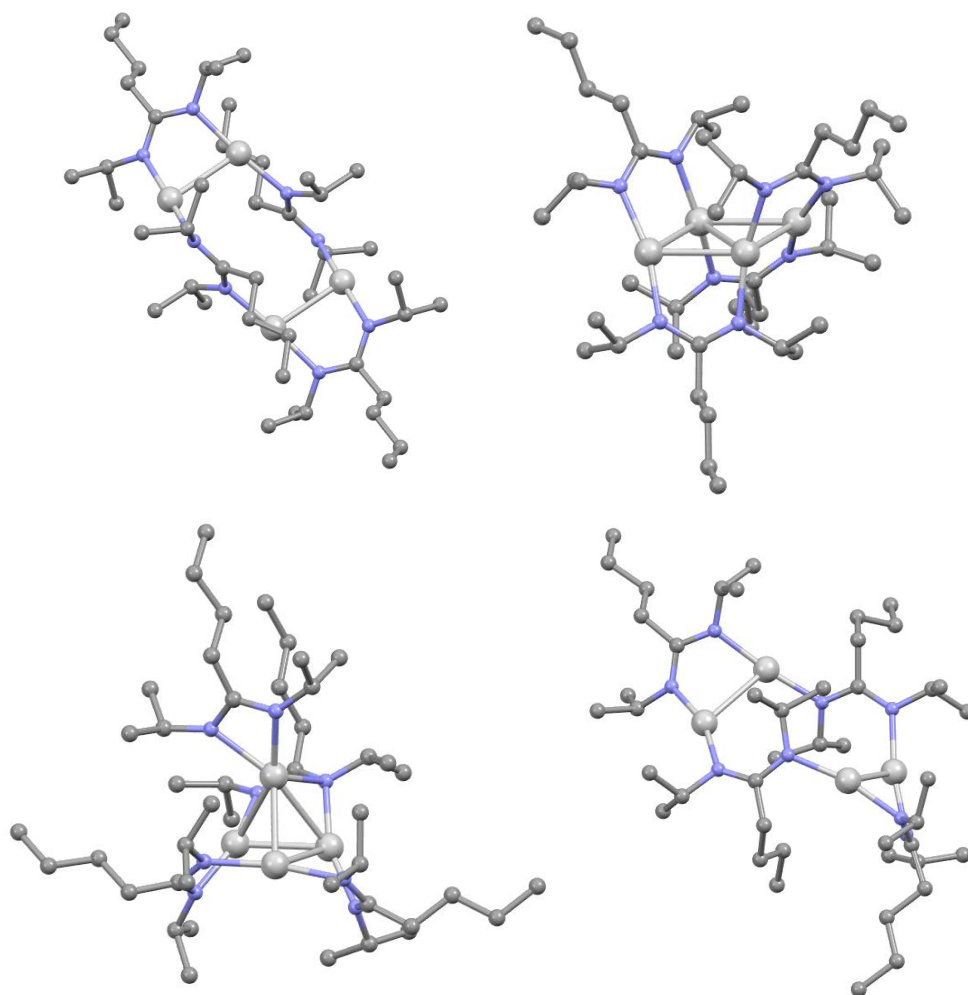


Figure 2-20 Structures tétramères envisagées pour le butylamidinate d'argent (de gauche à droite)
 $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$; $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$; $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{pyramide}}$; $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{Twist}}$

Afin d'étudier la différence de stabilité entre chaque structure et donc d'écarter les géométries les moins vraisemblables, les énergies relatives à 0K « E^{0K} » et les énergies de Gibbs (enthalpies libres à 298,15 K) « ΔG » de chaque forme ont été calculées par DFT (« density functional theory »). La structure $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$ étant la plus stable, elle sert de référence d'énergie (Tableau 2-10).

Tableau 2-10 Energies relatives des structures tétramères optimisées

Structure	E^{0K} (kcal/mol) ^a	ΔG (kcal/mol) ^a
$[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$	0	0
$[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$	1,5	2,9
$[Ag_4(Bu-amd)_4]_{pyramide}$	14,3	14,6
$[Ag_4(Bu-amd)_4]_{Twist}$	29,0	28,0
^a Niveau de calcul PBE-D3/def2TZVP		

Classiquement, une énergie relative supérieure à 5 kcal/mol indique une différence de stabilité notable entre deux structures. On remarque ainsi que la forme $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$ est quasi- dégénérée avec $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$. De leur côté $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{pyramide}$ et $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{Twist}$ présentent des énergies bien supérieures et sont donc bien moins stables, raison pour laquelle nous avons choisi de les écarter de l'étude.

Les volumes V_{sim} de $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$ et $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$ ont été calculés, et les valeurs de R_{sim} en ont été déduites, avec, pour $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$, $R_{sim} = 6,7 \text{ \AA}$ et pour $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$, $R_{sim} = 6,6 \text{ \AA}$.

Le couple $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}/[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$ a été testé comme possibles formes du butylamidinate d'argent en solution. Au regard des valeurs de R_{sim} calculées, nous avons attribué à $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$ le coefficient de diffusion $D = 7,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$ s'est vu attribuer $D = 7,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Si cette attribution venait à être avérée, cela signifierait que $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$ est la forme majoritaire du butylamidinate d'argent en solution.

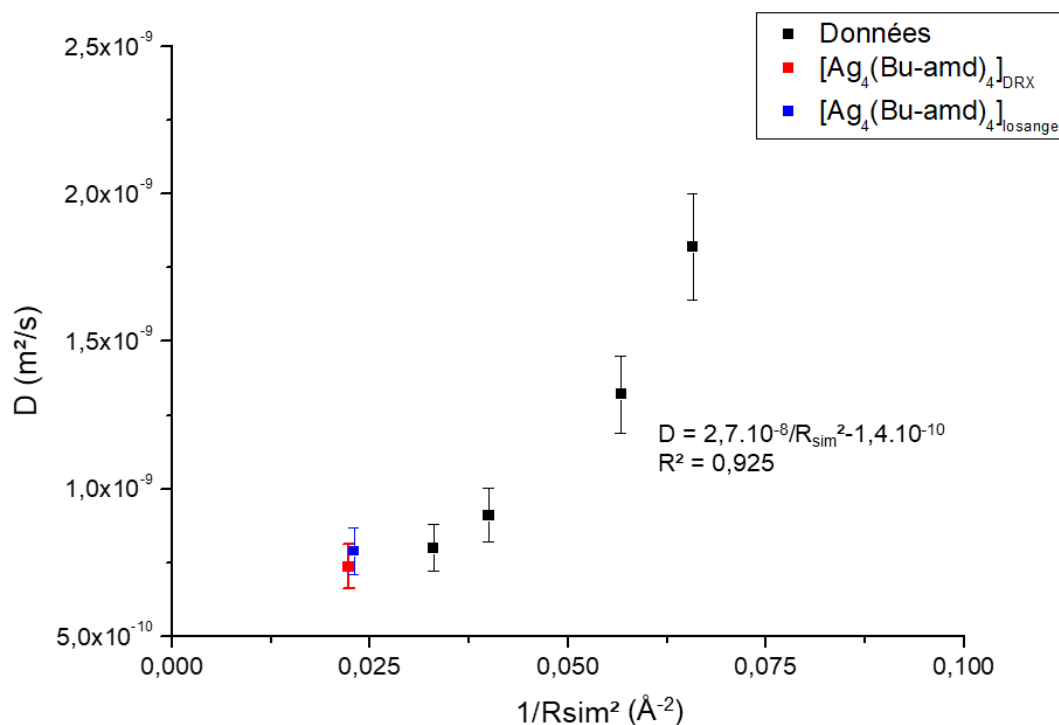


Figure 2-21 Evaluation d'un couple de formes tétramères par la relation de Wilke-Chang

La Figure 2-21 montre que les structures $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$ et $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$ s'intègrent mal à la courbe de tendance dessinée par les données des formes du méthylamidinate d'argent et des amidines libres.

En outre, la structure $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$, quoique énergétiquement vraisemblable, semble difficile à obtenir expérimentalement. En effet, le passage de $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$ à $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$ (nécessaire à un équilibre entre les deux formes) implique que les deux ligands en position trans du complexe initial passent en position cis pour permettre le repliement de la structure. Cette transition doit en outre être suffisamment rapide pour que les formes intermédiaires ne puissent être observées en RMN. Or, la conjugaison du groupement N-C-N du ligand amidinate, rend une telle transition difficilement envisageable.

Il est donc peu probable que les deux formes du butylamidinate d'argent en solution soient des isomères tétramériques, tant au regard de la mauvaise corrélation des R_{sim} avec D que du point de vue de la vraisemblance entre les formes tétramères calculées.

En outre, un couple tétramère/tétramère ne devrait pas être affecté par un changement de concentration globale. Or, nous avons observé que le rapport molaire entre $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ et $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$ était fortement influencé par la quantité totale de précurseur en solution.

L'existence d'un couple d'oligomères constitués d'un nombre différent d'unités monomères $\text{Ag}(\text{Bu-amd})$ est donc plus vraisemblable. Cette conclusion nous laisse donc trois couples à explorer : tétramère-trimère, tétramère-dimère ou trimère-dimère.

2.2.5. Exploration des formes du butylamidinate d'argent : un couple d'oligomères

Il est désormais connu que la forme principale en solution, $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ possède le coefficient de diffusion supérieur à celui de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$ et que les faibles concentrations favorisent sa prédominance. En supposant que $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ et $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$ sont constituées d'un nombre différent de monomères $\text{Ag}(\text{Bu-amd})$, nous pouvons donc affirmer que $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$ est la structure la plus massive du couple.

Cette hypothèse permet d'expliquer les différences de vitesse de dissolution observées entre le méthylamidinate d'argent et le butylamidinate d'argent : le premier se dissout en quelques secondes dans le toluène alors que la dissolution du second est bien plus lente (une à deux heures). Cette lenteur de dissolution serait alors la conséquence de la réorganisation du précurseur, nécessaire au passage de l'état cristallin (où il est exclusivement tétramère) à l'état dissout (où il est présent sous deux formes dont au moins une n'est pas un tétramère).

Nous avons donc testé chaque couple en considérant la forme comportant le moins d'unités monomères comme étant $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ ($D = 7,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Puisque, d'une part, $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$ et $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$ possèdent des valeurs de R_{sim} très proches (respectivement 6,7 Å et 6,6 Å) et que, d'autre part, $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$ est favorisé cinétiquement par rapport à son homologue, nous avons choisi de considérer, dans un premier temps, $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$ comme forme tétramère par défaut.

Tableau 2-11 Données des amidines et amidinates pour les différents scénarios considérés

	Molécule	D (m ² /s) ^a	R _{sim} (Å) ^b
Données communes	[Ag ₃ (Me-amd) ₃] _T	7,89. 10 ⁻¹⁰	5,5
	[Ag ₂ (Me-amd) ₂] _D	7,36. 10 ⁻¹⁰	5,0
	Bu-amd-H	13,2. 10 ⁻¹⁰	4,2
	Me-amd-H	18,2. 10 ⁻¹⁰	3,9
Tétramère-Trimère	[Ag ₄ (Bu-amd) ₄] _{DRX}	7,36. 10 ⁻¹⁰	6,7
	[Ag ₃ (Bu-amd) ₃] _T	7,89. 10 ⁻¹⁰	6,1
Tétramère-Dimère	[Ag ₄ (Bu-amd) ₄] _{DRX}	7,36. 10 ⁻¹⁰	6,7
	[Ag ₂ (Bu-amd) ₂] _D	7,89. 10 ⁻¹⁰	5,2
Trimère-Dimère	[Ag ₃ (Bu-amd) ₃] _T	7,36. 10 ⁻¹⁰	6,1
	[Ag ₂ (Bu-amd) ₂] _D	7,89. 10 ⁻¹⁰	5,2
^a Mesurés par DOSY			
^b Calculés à partir des structures optimisées			

En utilisant la relation de Wilke-Chang, les différents scénarios ont été évalués en traçant les courbes $D = f(1/R_{sim}^2)$. L'évaluation des scénarios se base sur les valeurs du coefficient de corrélation (Figure 2-22, Figure 2-23 et Figure 2-24).

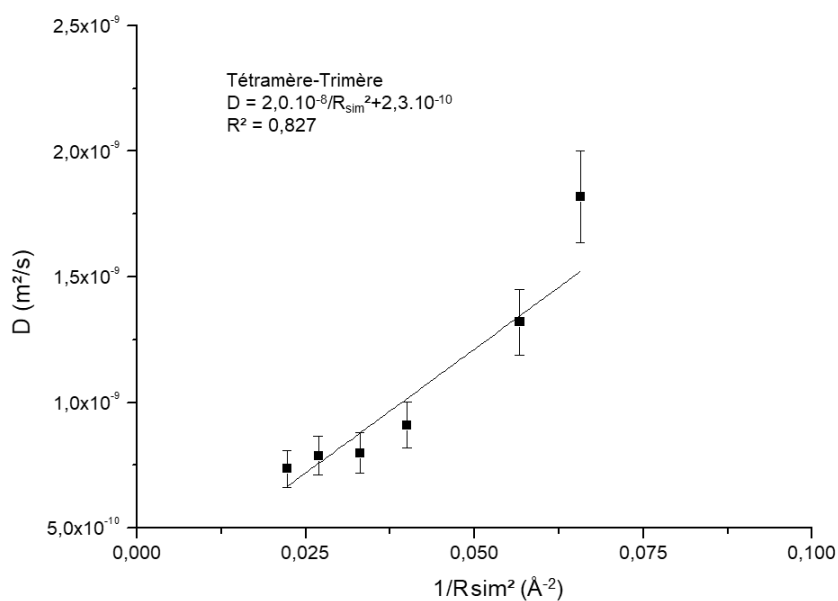


Figure 2-22 Evaluation du couple $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}/[Ag_3(Bu-amd)_3]_T$ par la relation de Wilke-Chang

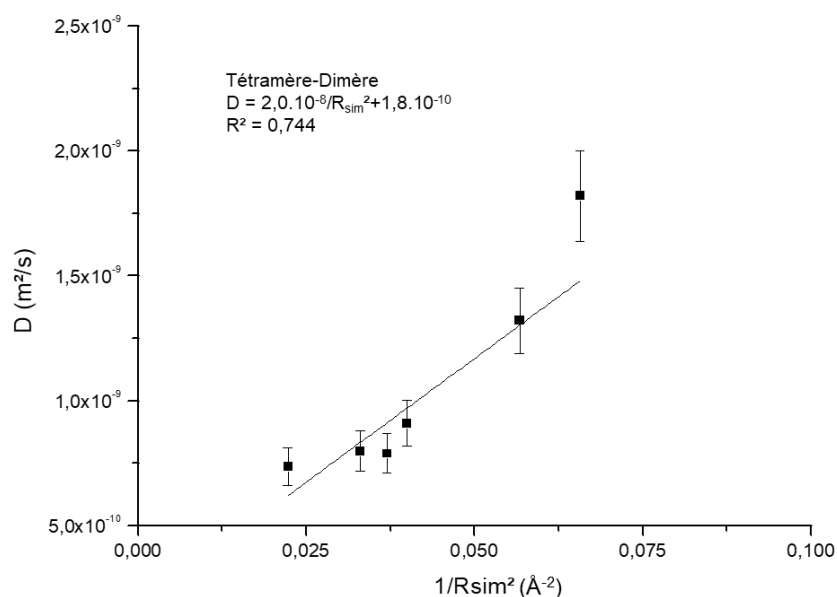


Figure 2-23 Evaluation du couple $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}/[Ag_2(Bu-amd)_2]_D$ par la relation de Wilke-Chang

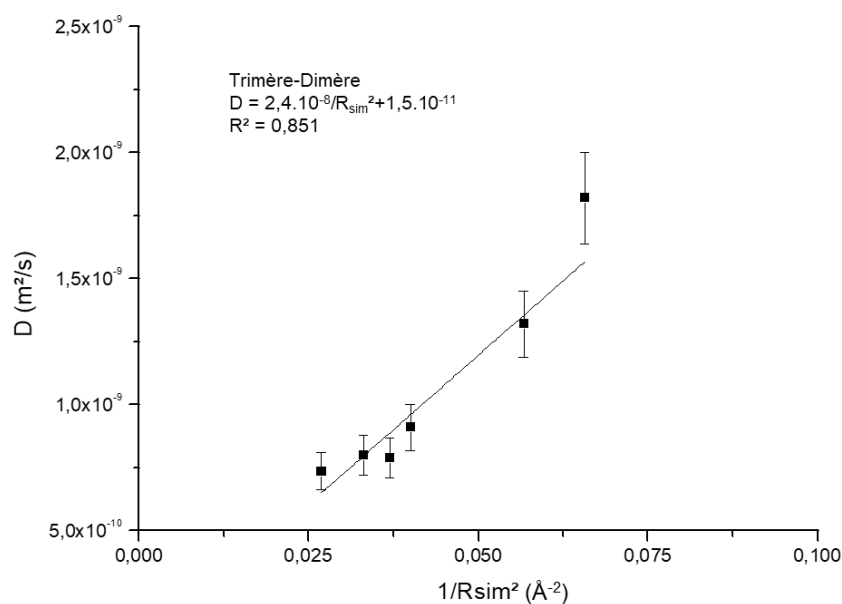


Figure 2-24 Evaluation du couple $[Ag_3(Bu-amd)_3]_T/[Ag_2(Bu-amd)_2]_D$ par la relation de Wilke-Chang

Globalement et quel que soit le scénario considéré, l'ajout des formes possibles du butylamidinate d'argent aux autres points (méthylamidinate d'argent et amidines) a pour effet de diminuer la valeur du coefficient de corrélation R^2 . Ce phénomène peut être expliqué par les différences de densités, non seulement entre amidinates et amidines mais aussi entre les amidinates $[Ag(Bu-amd)]$ et $[Ag(Me-amd)]$. Au regard de valeurs de R^2 , le couple trimère/dimère semble être la combinaison la plus adaptée aux données recueillies. La valeur de R^2 pour le couple tétramère/trimère, bien qu'inférieure est néanmoins proche, rendant ce couple vraisemblable.

Afin de trancher entre ces deux hypothèses, nous avons choisi de comparer les spectres RMN ^{13}C expérimentaux et théoriques obtenus pour le butylamidinate d'argent.

2.2.6. Détermination des formes du butylamidinate d'argent : une étude RMN, entre simulation et expérimentation

Pour déterminer le couple le plus probable pour décrire le butylamidinate en solution, les spectres RMN ^{13}C ont été calculés pour les formes $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$, $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$, $[\text{Ag}_3(\text{Bu-amd})_3]_{\text{T}}$ et $[\text{Ag}_2(\text{Bu-amd})_2]_{\text{D}}$.

Le spectre calculé pour la géométrie optimisée d'une molécule ne prend pas en compte la dynamique moléculaire que l'on trouve expérimentalement en solution (libres rotations, ...). Un déplacement chimique est ainsi obtenu pour chacun des atomes de carbone de la molécule. Dans le but de comparer le spectre calculé et le spectre empirique, les déplacements chimiques calculés pour des carbones chimiquement équivalents (par exemple les carbones terminaux des groupements isopropyles) ont été moyennés. Pour plus de clarté, chaque carbone du précurseur butylamidinate d'argent a été numéroté (Figure 2-25) et son déplacement chimique moyen consigné dans le Tableau 2-12. Cette numérotation ne correspond pas à celle utilisée pour indexer les pics en RMN ^{13}C au début de ce chapitre.

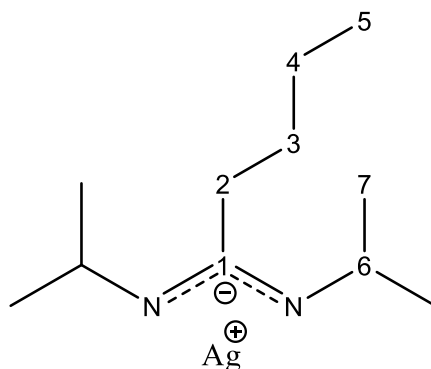


Figure 2-25 Numérotation des carbones du motif monomère $\text{Ag}(\text{Bu-amd})$

Tableau 2-12 Déplacements chimiques en RMN ^{13}C du butylamidinate et de ses formes simulées

C	RMN expérimentale ^a	$[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$	$[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$	$[\text{Ag}_3(\text{Bu-amd})_3]_{\text{T}}$	$[\text{Ag}_2(\text{Bu-amd})_2]_{\text{D}}$
5	$\delta = 14,58 \text{ ppm}^b$ $\delta = 14,68 \text{ ppm}^c$	$\delta = 17,91 \text{ ppm}$	$\delta = 17,00 \text{ ppm}$	$\delta = 17,75 \text{ ppm}$	$\delta = 17,09 \text{ ppm}$
2	$\delta = 28,82 \text{ ppm}$ $\delta = 28,86 \text{ ppm}$	$\delta = 36,59 \text{ ppm}$	$\delta = 34,70 \text{ ppm}$	$\delta = 34,35 \text{ ppm}$	$\delta = 33,30 \text{ ppm}$
7	$\delta = 28,71 \text{ ppm}^c$ $\delta = 28,92 \text{ ppm}^b$	$\delta = 29,04 \text{ ppm}$	$\delta = 28,83 \text{ ppm}$	$\delta = 29,30 \text{ ppm}$	$\delta = 29,35 \text{ ppm}$
4	$\delta = 23,90 \text{ ppm}^c$ $\delta = 23,94 \text{ ppm}^b$	$\delta = 28,44 \text{ ppm}$	$\delta = 27,93 \text{ ppm}$	$\delta = 28,32 \text{ ppm}$	$\delta = 26,76 \text{ ppm}$
3	$\delta = 31,93 \text{ ppm}^b$ $\delta = 32,04 \text{ ppm}^c$	$\delta = 36,59 \text{ ppm}$	$\delta = 34,70 \text{ ppm}$	$\delta = 34,35 \text{ ppm}$	$\delta = 33,30 \text{ ppm}$
6	$\delta = 48,66 \text{ ppm}^c$ $\delta = 48,99 \text{ ppm}^b$	$\delta = 52,49 \text{ ppm}$	$\delta = 52,92 \text{ ppm}$	$\delta = 52,00 \text{ ppm}$	$\delta = 51,04 \text{ ppm}$
1	$\delta = 169,74 \text{ ppm}^b$ $\delta = 171,71 \text{ ppm}^c$	$\delta = 166,88 \text{ ppm}$	$\delta = 161,16 \text{ ppm}$	$\delta = 164,04 \text{ ppm}$	$\delta = 164,11 \text{ ppm}$
^a Spectre obtenus à 600 MHz, 298 K, toluène d8					
^b $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$					
^c $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$					

Comme le montre le Tableau 2-12, spectre expérimental et spectres théoriques diffèrent par la valeur absolue de leurs déplacements chimiques. Par exemple, le carbone n° 5 (CH₃ de la chaîne butyle) est toujours surestimé de 2,5 à 3,5 ppm par rapport au déplacement chimique expérimental. De même, le carbone 1 (carbone quaternaire) est sous-estimé de 2,9 à 8,6 ppm, selon la simulation.

Afin de corriger ces écarts entre spectre expérimental et spectres calculés, des facteurs correctifs ont été mis en place pour chacun des carbones. Ces facteurs ont été établis en comparant les spectres expérimentaux et calculés de l'amidine libre en RMN ¹³C. En effet, cette molécule possède des carbones chimiquement proches du complexe correspondant, ce qui en fait une bonne référence.

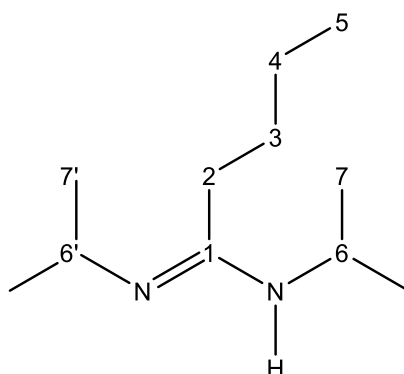


Figure 2-26 Numérotation des carbones de l'amidine Bu-amd-H

Tableau 2-13 Déplacements chimiques en RMN ¹³C de l'amidine Bu-amd-H et calcul des facteurs de correction

C	RMN expérimentale ^a	RMN calculée	$\Delta\delta^b$
5	$\delta = 14,3$ ppm	$\delta = 15,9$ ppm	- 1,6 ppm
4	$\delta = 23,1$ ppm	$\delta = 26,2$ ppm	- 3,1 ppm
7	$\delta = 22,6$ ppm ^c	$\delta = 23,9$ ppm	- 1,3 ppm
7'	$\delta = 26,0$ ppm ^c	$\delta = 25,7$ ppm	+ 0,3 ppm
2	$\delta = 30,1$ ppm	$\delta = 26,9$ ppm	+ 3,2 ppm
3	$\delta = 30,7$ ppm	$\delta = 33,0$ ppm	- 2,3 ppm
6'	$\delta = 41,0$ ppm ^c	$\delta = 44,9$ ppm	- 3,9 ppm
6	$\delta = 48,5$ ppm ^c	$\delta = 50,5$ ppm	- 2,0 ppm
1	$\delta = 154,6$ ppm	$\delta = 150,7$ ppm	+ 3,9 ppm
^a Spectres obtenus à 600 MHz, 298 K, toluène d8			
^b $\Delta\delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{exp}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{théo}}$			
^c Carbones inéquivalents et non discernables expérimentalement, identifiés selon les spectres RMN ¹³ C calculés pour minimiser les $\Delta\delta$			

L'utilisation de Bu-amd-H comme référence a néanmoins ses limites : contrairement à l'amidine libre Bu-amd, le monomère Ag(Bu-amd) ne possède pas de carbones inéquivalents 6, 6' et 7, 7'. Pour permettre la comparaison et dans la mesure où les facteurs de correction trouvés respectivement pour 6 et 6' ou 7 et 7' sont relativement proches (moins de 2 ppm d'écart entre les $\Delta\delta$), nous avons décidé de les moyenner pour obtenir $\Delta\delta(6) = - 3,0$ ppm et $\Delta\delta(7) = - 0,5$ ppm.

Grâce à la détermination des facteurs correctifs pour le δ de chaque carbone, il est possible de comparer spectres expérimentaux et spectres calculés. Les valeurs de δ corrigées des carbones des deux formes du butylamidinate d'argent sont présentées dans le Tableau 2-14.

Tableau 2-14 Déplacements chimiques réels et corrigés en RMN ^{13}C du butylamidinate d'argent

C	Spectres expérimentaux ^a		Spectres « corrigés » ^b	
	$[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$	$[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$	$[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$	$[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$
5	$\delta = 14,6 \text{ ppm}$	$\delta = 14,7 \text{ ppm}$	$\delta = 16,2 \text{ ppm}$	$\delta = 16,3 \text{ ppm}$
4	$\delta = 23,9 \text{ ppm}$	$\delta = 23,9 \text{ ppm}$	$\delta = 20,7 \text{ ppm}$	$\delta = 20,7 \text{ ppm}$
7	$\delta = 28,9 \text{ ppm}$	$\delta = 28,7 \text{ ppm}$	$\delta = 29,4 \text{ ppm}$	$\delta = 29,2 \text{ ppm}$
2	$\delta = 28,8 \text{ ppm}$	$\delta = 28,8 \text{ ppm}$	$\delta = 25,6 \text{ ppm}$	$\delta = 25,6 \text{ ppm}$
3	$\delta = 31,9 \text{ ppm}$	$\delta = 32,0 \text{ ppm}$	$\delta = 34,2 \text{ ppm}$	$\delta = 34,3 \text{ ppm}$
6	$\delta = 48,7 \text{ ppm}$	$\delta = 49,0 \text{ ppm}$	$\delta = 51,7 \text{ ppm}$	$\delta = 52,0 \text{ ppm}$
1	$\delta = 169,7 \text{ ppm}$	$\delta = 171,7 \text{ ppm}$	$\delta = 165,8 \text{ ppm}$	$\delta = 167,8 \text{ ppm}$
^a Spectres obtenus à 600 MHz, 298 K, Toluène d8				
^b $\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{exp}} - \Delta\delta$				

Les valeurs de déplacement chimiques « corrigés » des carbones de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ et de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$ sont comparées avec les valeurs calculées pour de chacune des formes susceptibles d'être, respectivement, la majoritaire (Figure 2-27) ou la minoritaire (Figure 2-28).

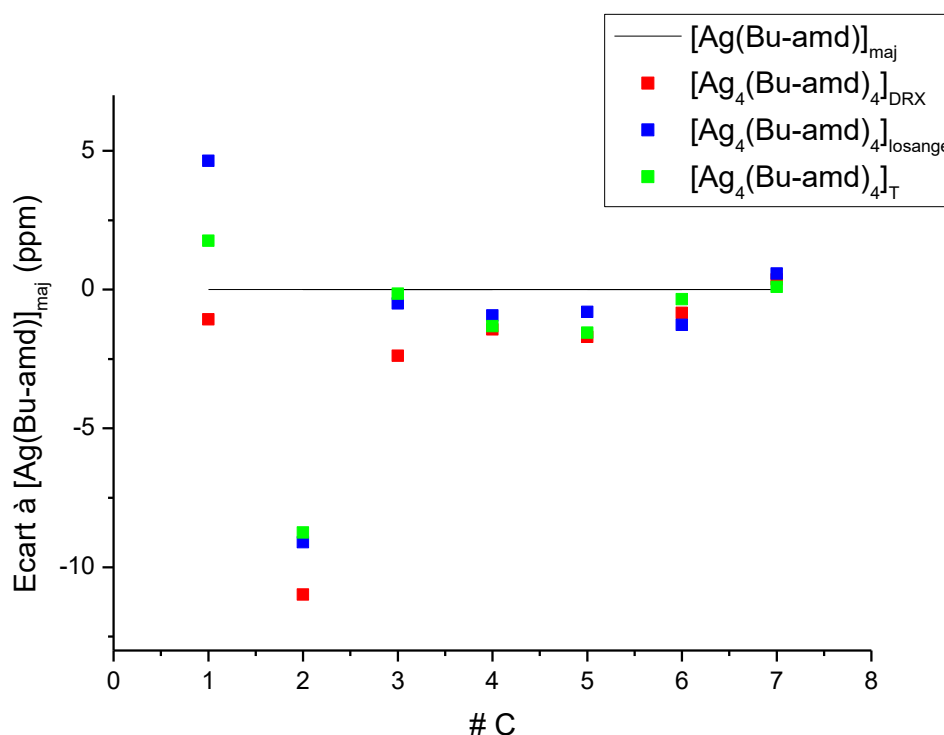


Figure 2-27 Ecart entre les déplacements chimiques en RMN ^{13}C des formes simulées et le spectre réel corrigé de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$

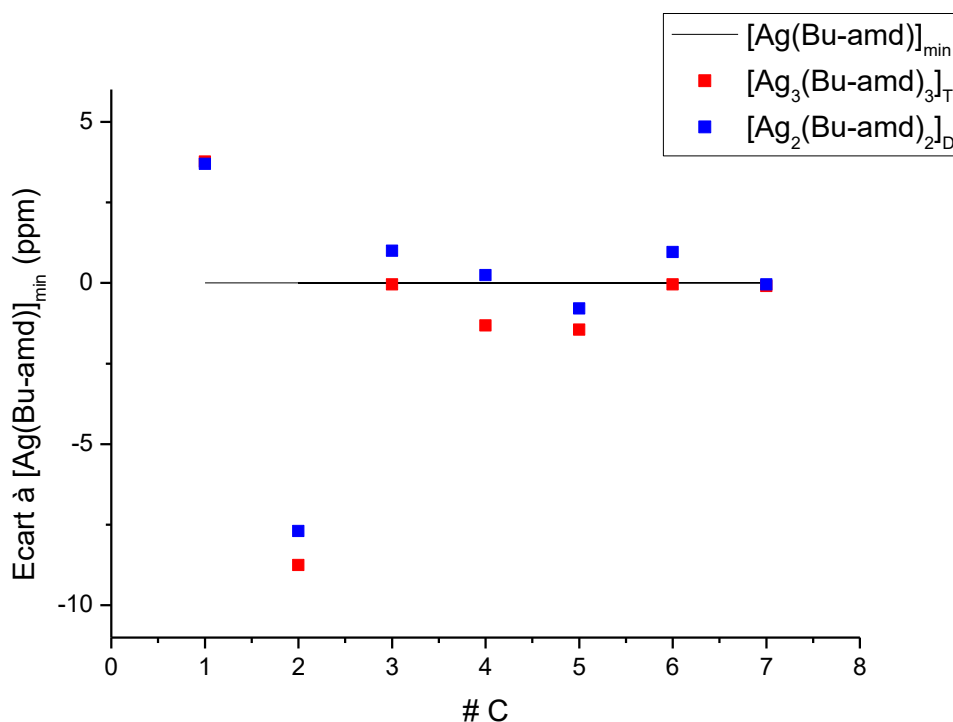


Figure 2-28 Ecart entre les déplacements chimiques en RMN ^{13}C des formes simulées et le spectre réel corrigé de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$

Choisir l'amidine libre comme référence pour l'établissement des facteurs de correction présente deux limites. D'une part, l'amidine libre Bu-amd présente des carbones inéquivalents et d'autre part, son carbone 1 est chimiquement différent de celui de l'amidinate $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]$ en raison de l'absence de la conjugaison de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ et de l'absence de coordination N-Ag .

Si le problème l'inéquivalence des carbones n° 6 et n° 7 a été résolu en moyennant les facteurs de correction, la différence entre les carbones n°1 de Bu-amd-H et du butylamidinate d'argent, elle, ne peut pas être résolue simplement. C'est pourquoi, nous avons choisi de ne pas considérer le carbone 1 pour comparer la validité des formes proposées pour $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ et $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$.

Globalement, la forme dont les valeurs de déplacement chimique après application du facteur correctif sont les moins éloignées de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$ est $[\text{Ag}_3(\text{Bu-amd})_3]_{\text{T}}$. Pour $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$, c'est $[\text{Ag}_2(\text{Bu-amd})_2]_{\text{D}}$ qui présente le moins d'écart.

Le couple $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}/[\text{Ag}_2(\text{Bu-amd})_2]_{\text{D}}$ présente également des écarts faibles avec les déplacements chimiques expérimentaux. Cependant, l'étude des coefficients de diffusion réalisée précédemment (Figure 2-22, Figure 2-23 et Figure 2-24) nous amène à conclure que le butylamidinate d'argent se présente vraisemblablement en solution sous la forme d'un couple dimère/trimère, à l'instar du méthylamidinate d'argent.

Conclusion

Les précurseurs méthylamidinate et butylamidinate d'argent ont vu leurs structures caractérisées par DRX sur monocristaux, révélant d'importantes différences de structure entre ces deux précurseurs. Le méthylamidinate d'argent présente à l'état cristallin une forme dimère et une forme trimère alors que le butylamidinate d'argent possède une unique forme, tétramère. Grâce à l'ATG, la stabilité thermique

des précurseurs a été évaluée, révélant une stabilité satisfaisante dans les deux cas jusqu'à 75°C et une stabilité supérieure pour [Ag(Bu-amd)] aux hautes températures.

La RMN multinoyaux (^1H , ^{13}C) ainsi que diverses expériences de RMN 2D nous ont permis de caractériser les précurseurs ainsi que les amidines libres produites par leur hydrogénation. Ces expériences ont mis en évidence la présence de deux formes pour le précurseur butylamidinate d'argent en solution alors que celui-ci n'en possédait qu'une à l'état solide. Le méthylamidinate d'argent, lui n'a pas montré de changements de structure entre l'état cristallin et l'état dissout. La stabilité thermique des deux précurseurs en solution a été étudiée par suivi cinétique en RMN ^1H , révélant des stabilités thermiques comparables.

L'étude de la corrélation entre les coefficients de diffusion et les rayons simulés R_{sim} des différentes formes envisageables pour le butylamidinate d'argent en solution a permis de déterminer que les formes du précurseur en solution ne possédaient pas le même nombre de motif monomère Ag(Bu-amd). L'étude et la comparaison des spectres RMN ^{13}C expérimentaux et calculés a révélé que le butylamidinate d'argent se présentait vraisemblablement en solution sous la forme d'un couple trimère/dimère, tout comme le méthylamidinate d'argent.

Cette étude, au-delà de l'intérêt intellectuel, est importante puisqu'elle donne une base essentielle à la simulation du comportement du butylamidinate en solution. La connaissance des formes prises par le butylamidinate permet d'envisager la simulation de la réduction du précurseur et des phénomènes menant à la formation des premiers nuclei. Une telle étude permettrait de mieux comprendre la morphologie finale de nanoparticules obtenues expérimentalement ou de rationaliser le choix du précurseur et des éventuels agents stabilisants.

Références

1. Cao, H.-L.; Huang, H.-B.; Chen, Z.; Karadeniz, B.; Lü, J.; Cao, R. J. A. a. m.; interfaces, Ultrafine silver nanoparticles supported on a conjugated microporous polymer as high-performance nanocatalysts for nitrophenol reduction. **2017**, 9 (6), 5231-5236.
2. Biparva, P.; Abedirad, S. M.; Kazemi, S. Y.; Shanehsaz, M. J. S.; Chemical, A. B., Chemiluminescence recognition of berberine triggered by biomimetically synthesized silver nanoparticles. **2016**, 234, 278-285.
3. Pietrobon, B.; McEachran, M.; Kitaev, V. J. A. n., Synthesis of size-controlled faceted pentagonal silver nanorods with tunable plasmonic properties and self-assembly of these nanorods. **2008**, 3 (1), 21-26.
4. Garitaonandia, J. S.; Insausti, M.; Goikolea, E.; Suzuki, M.; Cashion, J. D.; Kawamura, N.; Ohsawa, H.; Gil de Muro, I.; Suzuki, K.; Plazaola, F. J. N. L., Chemically induced permanent magnetism in Au, Ag, and Cu nanoparticles: localization of the magnetism by element selective techniques. **2008**, 8 (2), 661-667.
5. Pyatenko, A.; Yamaguchi, M.; Suzuki, M. J. T. J. o. P. C. C., Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions. **2007**, 111 (22), 7910-7917.
6. Andrieux-Ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A., Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (28), 14850-14857.
7. Cure, J.; Piettre, K.; Sournia-Saquet, A.; Coppel, Y.; Esvan, J.; Chaudret, B.; Fau, P., A Novel Method for the Metallization of 3D Silicon Induced by Metastable Copper Nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, 10 (38), 32838-32848.
8. Cure, J.; Coppel, Y.; Dammak, T.; Fazzini Pier, F.; Mlayah, A.; Chaudret, B.; Fau, P., Monitoring the coordination of amine ligands on silver nanoparticles using NMR and SERS. *Langmuir* **2015**, 31 (4), 1362-7.
9. Lebon, E.; Fau, P.; Comtat, M.; Kahn, M. L.; Sournia-Saquet, A.; Temple-Boyer, P.; Dubreuil, B.; Behra, P.; Fajerweg, K., In Situ Metalorganic Deposition of Silver Nanoparticles on Gold Substrate and Square Wave Voltammetry: A Highly Efficient Combination for Nanomolar Detection of Nitrate Ions in Sea Water. *Chemosensors* **2018**, 6 (4).
10. Lebon, E.; Cure, J.; Fau, P.; Kahn, M.; Lepetit, C.; Fajerweg, K. In *Micromolar nitrate electrochemical sensors for seawater analysis with silver nanoparticles modified gold electrode*, 2016 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), IEEE: 2016; pp 1-3.
11. Tang, Y.; Ouyang, M., Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering. *Nature Materials* **2007**, 6 (10), 754-759.
12. Whitehorne, T. J. J.; Coyle, J. P.; Mahmood, A.; Monillas, W. H.; Yap, G. P. A.; Barry, S. T., Group 11 Amidinates and Guanidates: Potential Precursors for Vapour Deposition. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2011 (21), 3240-3247.
13. Archibald, S. J.; Alcock, N. W.; Busch, D. H.; Whitcomb, D. R., Synthesis and characterization of silver(I) complexes with C-alkyl functionalized N,N'-diphenylamidinates: tetrameric and trimeric structural motifs. *Journal of Cluster Science* **2000**, 11 (1), 261-283.
14. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G., Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42 (24), 7951-7958.
15. Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young, V. G., Jr., Synthesis and Structures of Mono- and Bis(amidinate) Complexes of Aluminum. *Organometallics* **1997**, 16 (24), 5183-5194.
16. Cotton, F. A.; Feng, X.; Matusz, M.; Poli, R., Experimental and theoretical studies of the copper(I) and silver(I) dinuclear N,N'-di-p-tolylformamidinato complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110 (21), 7077-83.
17. Chlupaty, T.; Padelkova, Z.; Lycka, A.; Ruzicka, A., Structure and properties of lithium n-butyl amidinates. *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, 696 (11-12), 2346-2354.
18. Wilke, C. R.; Chang, P., Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal* **1955**, 1, 264-70.

19. Evans, R.; Dal Poggetto, G.; Nilsson, M.; Morris, G. A., Improving the Interpretation of Small Molecule Diffusion Coefficients. *Analytical Chemistry (Washington, DC, United States)* **2018**, 90 (6), 3987-3994.

Chapitre 3

Etudes des substrats carbonés PPF

La réalisation d'une électrode composite à base de nanoparticules d'argent repose souvent sur la modification d'une électrode massive constituée, généralement constituée de carbone vitreux ou d'or. Ces deux matériaux sont inertes, conducteurs et leurs comportements respectifs sont bien connus en électrochimie. En outre, ils possèdent des domaines d'électroactivité larges, notamment en milieu aqueux, ce qui permet l'étude de nombreuses espèces. Un grand nombre de méthodes ont été proposées dans la littérature pour fonctionnaliser de tels substrats à l'aide de molécules^{1, 2} ou pour y déposer des nano-objets.^{3, 4}

La fin du vingtième siècle a vu émerger, grâce au développement des techniques de lithographie et des techniques de dépôt (évoquées dans le Chapitre 1), un mouvement global de miniaturisation des systèmes avec, notamment, l'apparition des microsystèmes électromécaniques. Cette miniaturisation des systèmes a permis la diminution de la taille des équipements d'analyse et a augmenté leur potentiel portabilité. En outre la miniaturisation des capteurs et le développement de la microfluidique ont facilité le couplage de plusieurs techniques d'analyse, notamment au sein des « laboratoires sur puce » (des dispositifs miniaturisés permettant l'analyse d'échantillons par plusieurs techniques).

Les électrodes sont tout particulièrement adaptées à la miniaturisation. Celle-ci est généralement sans effet sur leurs performances.⁵ Cette miniaturisation des électrodes permet de les rendre plus portables et plus facilement intégrables au sein d'un dispositif électrochimique miniature.

3.1. Miniaturisation des électrodes carbonées, généralités et enjeux

En plus de rendre plus portables les dispositifs électrochimiques, la miniaturisation des électrodes a permis l'émergence d'électrodes micro-structurées (utramicroélectrodes, électrodes interdigitées ...) et d'électrodes amovibles.

Les matériaux classiquement utilisés pour la fabrication des électrodes massives ont été transposés aux électrodes miniatures. Les électrodes métalliques ont ainsi pu être miniaturisées par l'emploi de techniques de dépôt (PVD, ALD, ink-jet...) éventuellement associées à des techniques de lithographies, présentées dans le Chapitre 1.

La miniaturisation des électrodes carbonées a demandé le développement de nouveaux matériaux et de nouvelles méthodes de fabrication. Ainsi sont apparues des électrodes de carbone préparées par impression ou sérigraphie (« screen-printed electrodes ») et les électrodes à base de PPF (« pyrolyzed polymer film »).

Les PPF sont une famille de matériaux carbonés en couche mince obtenus par pyrolyse (sous atmosphère inerte⁶ ou réductrice⁷) d'une résine préalablement déposée sur un support (généralement un substrat de silicium).^{8, 9} L'utilisation d'une résine photosensible est généralement préférée, celle-ci étant compatible avec les techniques de lithographie, permettant une micro-structuration aisée de l'électrode.^{10, 11}

Le procédé de fabrication des PPF se rapproche de celui du carbone vitreux massif par pyrolyse d'espèces polymères sous pression à des températures de 1000 à 3000°C.¹² Plusieurs études ont d'ailleurs démontré que les PPF étaient une bonne alternative au carbone vitreux en électrochimie : à leur surface, la plupart des couples redox de référence ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$...) adoptent des comportements similaires (Figure 3-1). Cette ressemblance facilite l'étude électrochimique des électrodes PPF.^{6, 11}

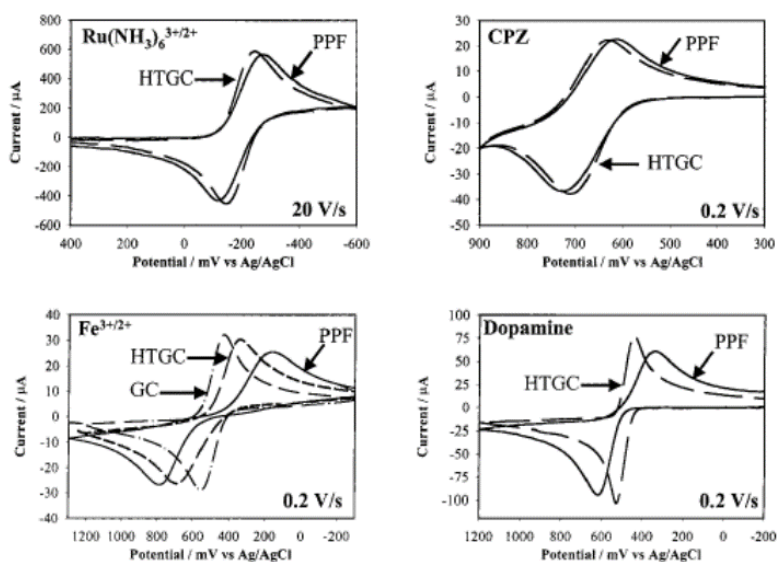


Figure 3-1 Comparaison des voltammogrammes obtenus avec des électrodes de PPF, Carbone vitreux (GC) et HTGC (Heat-treated glassy carbon) avec les systèmes redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, chlorpromazine (CPZ), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($\text{Fe}^{3+/2+}$) et Dopamine¹¹

Bien que proches du carbone vitreux, le recours aux PPF s'accompagne de nouvelles problématiques, propres à la préparation de ces matériaux. Ainsi, les propriétés des PPF sont intimement liées aux conditions expérimentales sélectionnées lors de leur préparation. Le choix de ces conditions est donc un paramètre crucial. Changer la température de pyrolyse du PPF peut ainsi modifier les propriétés chimiques, structurales, mécaniques ou de conduction électrique du film ainsi que ses performances en électrochimie.^{6, 8, 9, 13} En outre, la robustesse des PPF et donc leur adhérence à leur support, condition *sine qua non* à leur utilisation comme électrodes, dépend grandement de l'état de surface et de la chimie de ce support.¹⁴

Les électrodes massives en carbone vitreux, du fait de leurs dimensions supérieures sont généralement plus robustes que leurs homologues miniaturisées et sont facilement réutilisables. En effet, au cours de sa vie, une électrode est susceptible d'adsorber des espèces présentes dans les milieux où elle est employée ou dans l'atmosphère où elle est conservée. Dans le cas d'électrodes massives, il est possible de décaper la surface de l'électrode (par un polissage mécanique). Ce décappage permet de régénérer la surface de l'électrode en éliminant les polluants. Un tel polissage est d'ailleurs systématiquement utilisé en amont de toute modification d'électrode massive, que ce soit par des nano-objets¹⁵⁻¹⁷ ou des molécules.^{18, 19}

Cependant, s'il permet de nettoyer la surface de l'électrode, ce polissage génère des défauts topologiques micrométriques qui peuvent être observés en MEB (Figure 3-2).

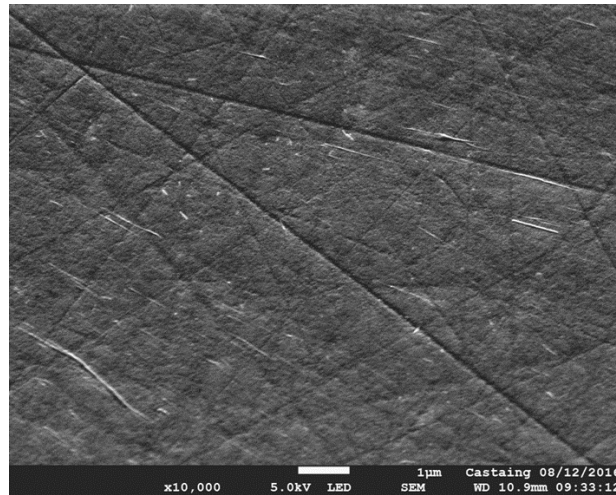


Figure 3-2 Cliché en MEB d'un échantillon de carbone vitreux poli "miroir"

Ces accidents topologiques sont sans conséquence pour la plupart des champs applications (hormis dans certains cas particuliers en optique²⁰). Néanmoins, de par leur côté aléatoire, ils peuvent limiter la reproductibilité des échantillons et compliquer l'étude des phénomènes électrochimiques à la surface du substrat.

Les couches de PPF présentent des surfaces extrêmement lisses. La mesure de leur rugosité indique une absence de défaut à un niveau quasi-atomique (avec des valeurs de rugosités moyennes géométriques inférieures au nanomètre^{6,13}). Les PPF sont des matériaux adaptables, permettant d'obtenir des couches d'épaisseurs variables, potentiellement microstructurées et rendues composites par l'inclusion de nano-particules.²¹⁻²³ Cette flexibilité des PPF permet le développement de nouveaux concepts de détecteurs. De telles électrodes miniatures pourraient, grâce aux progrès des techniques d'enduction et de lithographie, être fabriquées en série pour un coût raisonnable et facilement intégrées à des dispositifs de détection.

La préparation des PPF nécessite une maîtrise fine et une bonne compréhension des différentes étapes de leur synthèse. Avant d'en étudier l'utilisation comme électrode, nous allons nous concentrer sur la préparation, la caractérisation et la modification de couches PPF.

3.2. Préparation des substrats PPF

Un substrat PPF se compose de deux éléments : un substrat de silicium et une couche de carbone obtenue par la pyrolyse d'un dépôt de résine. La préparation d'un substrat PPF repose sur un procédé dont chacune des étapes doit être précisément contrôlée pour permettre un bon répétabilité sur le résultat final.

3.2.1. Préparation du substrat silicium

Comme la plupart des microsystèmes électroniques, les couches de PPF utilisent le silicium comme support physique. Celui-ci facilite la manipulation des dispositifs et accroît leur robustesse. Il est indispensable que la couche de PPF adhère bien à sa surface, ce qui passe par le contrôle de la propreté de celle-ci.

Nous avons choisi de procéder au dépôt de la résine à l'origine du PPF par spin-coating sur le substrat de silicium. Cette technique permet en effet d'obtenir un film régulier et d'épaisseur répétable. Cependant, le bon déroulement de l'étape de spin-coating dépend d'un contrôle rigoureux de la propreté de surface : la moindre poussière peut empêcher l'étalement régulier de la résine et donner lieu à des « comètes » sur le film de résine. Avant d'être utilisés, les substrats de silicium doivent donc être soumis à un protocole de nettoyage en trois étapes (Figure 3-3), décrit en détail dans le Chapitre 6. Afin de limiter le dépôt de poussières, ce protocole est mené en salle blanche, de même que le dépôt de la résine ou le stockage des substrats PPF.

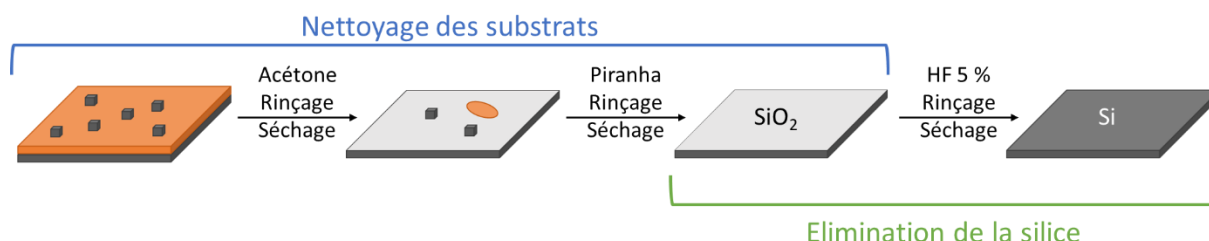


Figure 3-3 Schéma du protocole de nettoyages des substrats de silicium

La première étape est un nettoyage primaire de la surface du substrat. Celle-ci est en effet recouverte d'un film protecteur de résine, lequel est potentiellement couvert de poussières. La résine et les éventuelles poussières présentes à sa surface sont éliminées par un rinçage à l'aide d'un flux d'acétone. Ce lavage est suivi d'un rinçage sous jet d'eau distillée suivi d'un séchage sous un flux d'argon.

Un deuxième lavage est nécessaire pour éliminer les résidus organiques et les éventuelles poussières redéposées. Celui-ci est réalisé à l'aide d'un bain de solution Piranha, capable de digérer les composés organiques adsorbés et de mettre en solution, par la formation de bulles de dioxygène, les dernières poussières de la surface. Le substrat est alors rincé à l'eau distillée et séché. A ce stade toutes les poussières et les polluants organiques présents à sa surface ont été éliminés.

Le dernier lavage, à l'acide fluorhydrique (HF), permet l'élimination de la silice native, étape indispensable à la bonne adhérence du PPF sur le silicium. La silice native est une fine couche (quelques nanomètres) de silice, issue de la réaction spontanée du silicium à l'air et à l'humidité ambiante. Sa présence empêche la fixation de la couche de PPF sur le silicium. En effet, en l'absence de silice, une fine couche de carbure de silicium se formerait entre le substrat de silicium et la couche de PPF, lors du traitement thermique sous H_2 .¹⁴ L'ajout d'une fine couche d'accroche de silicium est d'ailleurs fréquemment utilisé pour améliorer l'adhérence des films carbonés (obtenus par évaporation ...) sur des substrats métalliques.^{24, 25}

Afin d'empêcher la reformation de la silice native ou la pollution de leurs surfaces, les substrats silicium propres sont immédiatement stockés sous argon et sont utilisés le jour même pour le dépôt du PPF.

3.2.2. Choix des conditions expérimentales de préparation du PPF

La préparation du PPF par spin-coating offre à l'expérimentateur un grand nombre de paramètres pour moduler l'épaisseur du film de résine et donc de la couche de PPF obtenue. A notre connaissance, aucune étude n'a porté sur l'influence de l'épaisseur de ces couches sur leurs propriétés chimiques ou structurales. Aussi avons-nous cherché à obtenir des dépôts d'épaisseurs variées en jouant sur les paramètres de leur préparation. Le Tableau 3-1 résume les principaux paramètres dont nous avons étudié l'influence.

Tableau 3-1 Paramètres expérimentaux possibles pour la préparation des substrats PPF

Paramètres	Valeurs possibles	
Résine	AZ 5214E	AZ 4620
Vitesse de rotation	1000 – 6000 tour/min	
Nombre de couches	1 - 4	

Les différents substrats PPF formés seront par la suite désignés selon leurs conditions de préparation comme suit « PPF $n \times \omega$ » (avec n , le nombre de couche et ω la vitesse de rotation). La résine utilisée sera précisée systématiquement.

3.2.2.1. Choix de la résine

La préparation des couches de PPF passe par le dépôt d'un film de résine par spin-coating. La viscosité de la résine est un facteur central pour la détermination de l'épaisseur du film : plus la résine est visqueuse et plus le film sera épais.

Aussi avons-nous testé deux résines différentes : AZ 5214E et AZ 4620. Toutes deux sont des résines communément utilisées en lithographie et permettent de former respectivement des films de 1 μm (viscosité de AZ 5214E : 24,0 cSt) et de 6 à 20 μm (viscosité de AZ 4620 : 536 cSt).

Des films ont été préparés par spin-coating de ces deux résines à des vitesses de rotation ω identiques. Les épaisseurs H de chaque film de résine à l'issue du processus de spin-coating ont été mesurées par profilométrie pour chaque résine (Tableau 3-2).

Tableau 3-2 Influence de la résine sur l'épaisseur du film obtenu par spin-coating

Substrat PPF $n \times \omega$	H(AZ 5214E) (μm) ^b	H(AZ 4620) (μm) ^b
1x2000	2,6 ($\pm 0,3$)	9,8 ($\pm 0,2$)
1x2500	2,8 ($\pm 0,4$)	8,9 ($\pm 0,3$)
1x3000	2,3 ($\pm 0,2$)	7,7 ($\pm 0,2$)
Films monocouches		
^a Mesurées en profilométrie avant pyrolyse		

Conformément à ce qui était attendu, l'utilisation d'une résine plus visqueuse (AZ 4620) permet l'obtention de films plus épais, quelle que soit la vitesse de rotation choisie.

Cependant, des substrats PPF 1x4000 obtenus à partir de AZ 4620 ont révélé une topologie de surface irrégulière. A la surface de celle-ci, des reliefs de quelques dizaines de nanomètres de haut ont été observés (Figure 3-4), délimitant des cellules de quelques centaines de micromètres de côté.

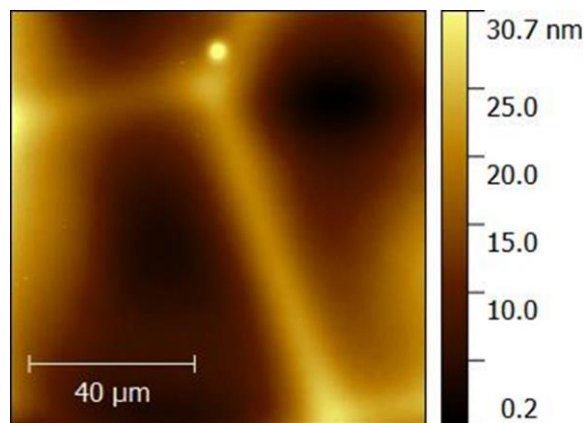


Figure 3-4 Image AFM (atomic force microscopy) du centre d'un substrat PPF 1x4000 obtenu à l'aide de AZ 4620

La morphologie de ces cellules s'est avérée dépendre de leur position sur le substrat de silicium. Les cellules situées au centre étaient isotropes alors que celles situées plus près des bords présentaient une forme allongée dans le sens radial (Figure 3-5). Cette structuration est vraisemblablement due aux forces centrifuges exercées sur la couche de résine lors du spin-coating.

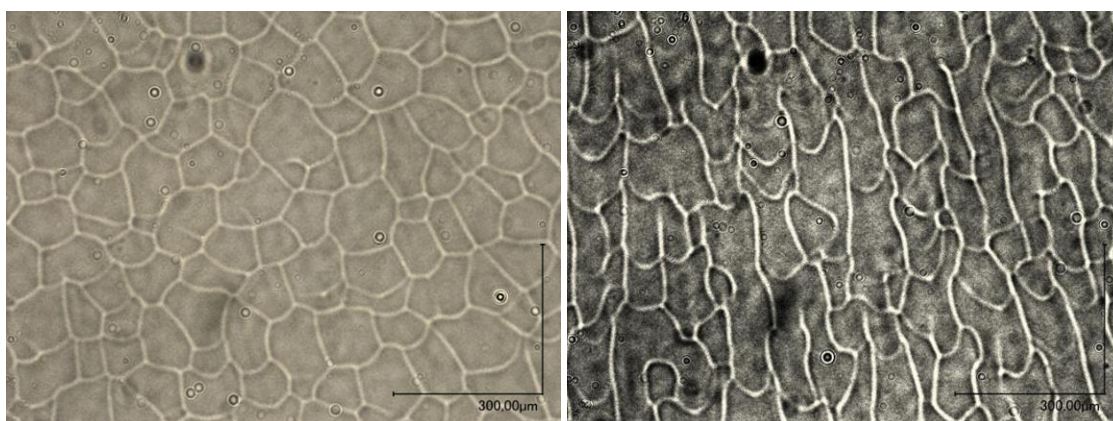


Figure 3-5 Images en microscopie de la surface d'un substrat PPF 1x4000 obtenu à partir de AZ 4620 : (Gauche) centre du PPF ; (Droite) bord du PPF

Que ce soit avant ou après pyrolyse, les substrats obtenus à partir de AZ 5214E ne présentent aucune structuration particulière de leur surface (Figure 3-6).

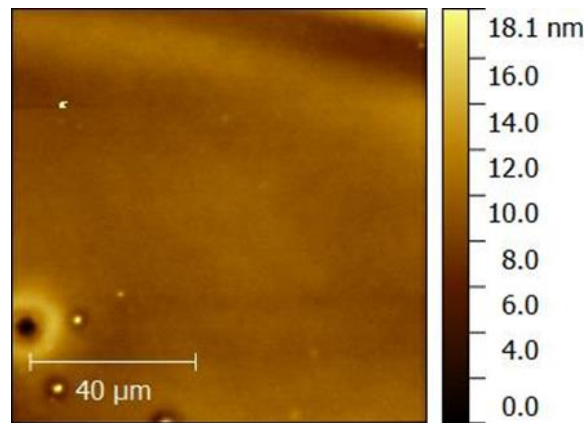


Figure 3-6 Image AFM du centre d'un substrat PPF 1x3000 obtenu à l'aide de AZ 5214E

Les couches de PPF préparées à partir de AZ 4620 se structurent donc dès le dépôt *par spin-coating* de la résine. Notre but étant d'obtenir des substrats aux surfaces aussi régulières que possible, nous étudierons uniquement des couches de PPF préparées à partir de la résine AZ 5214E.

3.2.2.2. Influence de la pyrolyse sur l'épaisseur des couches de PPF

Une fois le film de résine déposé à la surface des substrat silicium, celui-ci est durci par un soft-bake puis pyrolysé (les conditions de ces opérations sont décrites dans le Chapitre 6).

L'étape de soft-bake a pour but d'abaisser la teneur en solvant (10 à 35 % à l'issue du spin-coating) du film, ce qui permet de le durcir et d'améliorer sa tenue sur le substrat de silicium. Lors de la pyrolyse, le film résine est carbonisé et se transforme en couche de PPF. Ces deux étapes ont également pour conséquence de diminuer le volume de la couche, d'abord par l'élimination des molécules de solvant puis par volatilisation de composés non carbonés. Afin de quantifier l'effet de ces étapes sur l'épaisseur du dépôt, nous avons mesuré en profilométrie l'épaisseur de plusieurs couches, avant et après pyrolyse.

En moyenne, la pyrolyse divise l'épaisseur du film par 5. Pour tester une gamme étendue d'épaisseurs de PPF, nous aurons donc besoin de préparer des films de résine d'épaisseurs très différentes.

Sans modifier la résine ou sa composition (en la diluant avec un solvant volatile), deux paramètres principaux peuvent nous permettre d'atteindre ce but : la vitesse de rotation ω et le nombre de couches n .

3.2.2.3. Influence de la vitesse de rotation

Lors d'un dépôt en spin-coating, la vitesse de rotation ω influence fortement l'épaisseur H du film obtenu, selon la relation :

$$H \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (3.1)$$

Avec H , l'épaisseur du film ;

ω , la vitesse de rotation du spin-coater

Cette influence de la vitesse était déjà perceptible dans le Tableau 3-2 et dans le Figure 3-7 : les films de résine obtenus s'amincissent à mesure que ω augmente. Afin de déterminer les épaisseurs accessibles à partir de films monocouches de la résine AZ 5214E, nous avons préparé des couches PPF à différentes vitesses de rotation. Les épaisseurs des couches de PPF ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 Influence de la vitesse de rotation sur l'épaisseur des couches de PPF après pyrolyse

Substrat PPF n x ω	H après pyrolyse (μm)
PPF 1x1500	0,50 ($\pm 0,09$) ^a
PPF 1x3000	0,62 ($\pm 0,15$) ^{a,b}
	0,4 ^c
PPF 1x6000	0,22 ($\pm 0,01$) ^a
^a Mesurées par profilométrie	
^b Valeur non considérée	
^c Estimées par analyse en MEB	

Comme le montre le Tableau 3-3, l'augmentation de ω s'accompagne d'une diminution de H. La valeur de H trouvée en profilométrie pour PPF 1x3000 semble aberrante, tant au regard de l'épaisseur de la couche du substrat PPF 1x1500, inférieure, que de la corrélation entre D et $\omega^{1/2}$ (H mesurée en profilométrie pour PPF 1x3000 est représentée en bleu sur la Figure 3-7). Cette valeur a été attribuée à une mauvaise réalisation de la marche utilisée pour la mesure de H par profilométrie. C'est pourquoi on lui préférera la mesure de H par microscopie électronique.

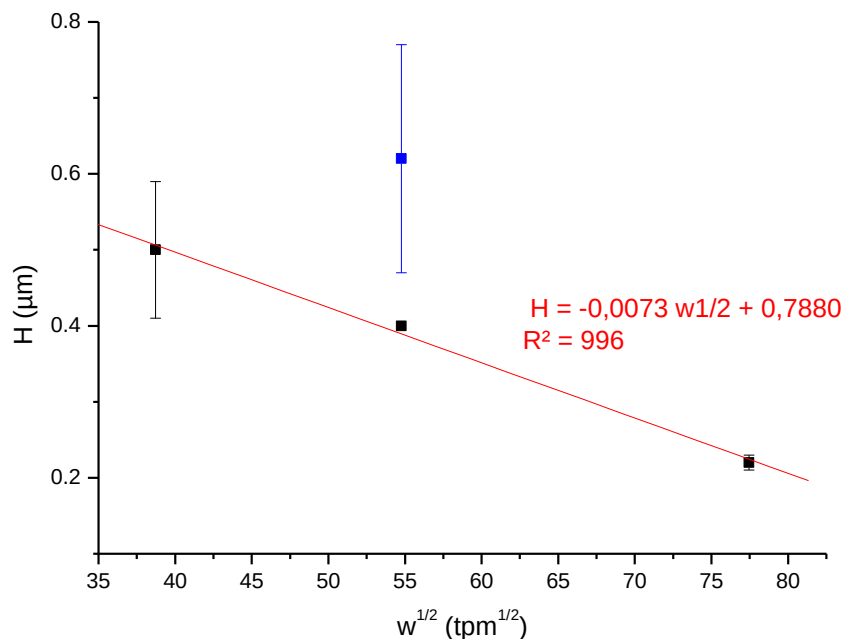


Figure 3-7 Epaisseurs des films monocouches en fonction de $\omega^{1/2}$

Il est donc possible d'obtenir des monocouches PPF d'épaisseur comprise entre 500 et 220 nm en faisant varier la vitesse de rotation. Accéder à des épaisseurs supérieures par le biais de ω nous étant impossible, nous avons décidé d'augmenter le nombre de couches.

3.2.2.4. Influence du nombre du couches

En plus d'éliminer l'excès de solvant et d'améliorer l'adhésion du film de résine sur son support, le soft-bake peut également être utilisé pour permettre la préparation de dépôts multi-couches en stabilisant les couches préalablement déposées. Ainsi, celles-ci ne seront pas dissoutes lors du dépôt de la couche suivante. Il est ainsi possible en alternant dépôt et soft-bake d'atteindre des épaisseurs de film supérieures.

Cependant, l'augmentation de l'épaisseur des films de résine pourrait, lors de la pyrolyse, favoriser l'apparition de défauts (craquelures ...) du fait de la contraction du film. Afin de nous en assurer, nous avons préparé des substrats PPF multicouches : PPF 2x3000 et PPF 4x3000. L'épaisseur des couches obtenues après pyrolyse a été mesurée (Tableau 3-4 et Figure 3-8).

Tableau 3-4 Influence du nombre de couches sur l'épaisseur des couches de PPF après pyrolyse

Substrat PPF n x ω	H après pyrolyse (μm)
PPF 1x3000	0,4 ^a
PPF 2x3000	0,79 ($\pm 0,01$) ^b
PPF 4x3000	1,76 ($\pm 0,02$) ^b
^a Estimées par analyse en MEB	
^b Mesurés par profilométrie	

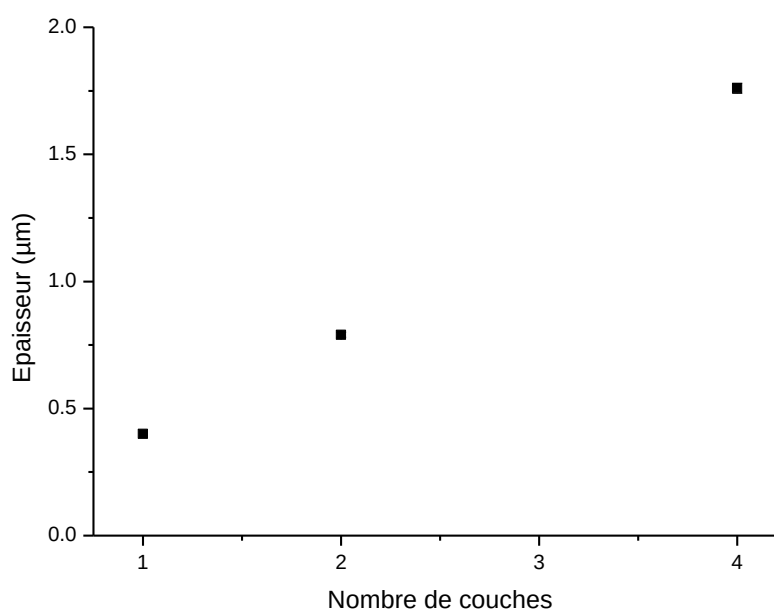


Figure 3-8 Variation de l'épaisseur de la couche de PPF selon le nombre de couches déposées

Comme le montrent le Tableau 3-4 et la Figure 3-8, l'augmentation du nombre de couche est un moyen efficace pour augmenter l'épaisseur de la couche de PPF, il est ainsi possible d'obtenir des couches PPF de près de 2 μm . L'analyse des substrats PPF multicouches en AFM et en MEB n'a mis en évidence aucun défaut de la surface.

Cependant, si l'épaisseur et le nombre de couche semblent corrélés, la valeur de H pour le substrat PPF 4x3000 est plus de deux fois supérieure à la valeur de H pour PPF 2x3000. Nous n'avons pas trouvé d'explication à cette évolution de l'épaisseur.

En faisant varier le nombre de couches et la vitesse de rotation, nous pouvons donc obtenir des couches de PPF d'épaisseurs différentes, allant de 200 nm à près de 2 μm (Tableau 3-5).

Tableau 3-5 Résumé des différents substrats PPF préparés et de leurs épaisseurs respectives

Catégorie	Substrat PPF n x ω	H après pyrolyse (μm)
Monocouches	PPF 1x6000	0,22 ($\pm 0,01$) ^a
	PPF 1x3000	0,4 ^b
	PPF 1x1500	0,50 ($\pm 0,09$) ^a
Multicouches	PPF 2x3000	0,79 ($\pm 0,01$) ^a
	PPF 4x3000	1,76 ($\pm 0,02$) ^a
^a Mesurées par profilométrie		
^b Estimées par analyse en MEB		

Sur la base de ces résultats, nous avons choisi comme échantillon standard le substrat PPF 2x3000. Celui-ci sera utilisé par défaut pour les caractérisations menées par la suite et sera employé pour les dépôts de nanoparticules dans le chapitre suivant.

3.3. Caractérisation des substrats PPF

La préparation des substrats PPF est désormais maîtrisée, nous permettant d'obtenir des échantillons d'épaisseur contrôlée. Il nous est donc désormais possible de les caractériser.

3.3.1. Caractérisation des couches PPF

Les PPF sont décrits dans la littérature comme des matériaux carbonés dont l'organisation cristalline dépend de leur température de préparation.⁸ Nous commencerons donc par étudier les propriétés globales de nos couches de PPF : composition chimique, structure cristalline, adhérence au substrat de silicium ... notamment afin de déterminer si l'épaisseur des couches est capable de les impacter.

3.3.1.1. Caractérisation chimique et structurale des couches de PPF

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation classique des matériaux carbonés. La position et l'allure des pics des spectres donnent de nombreuses informations, notamment sur la nature chimique des dépôts analysés.

L'analyse du substrat PPF 2x3000 (Figure 3-9) a révélé un spectre caractéristique des matériaux carbonés avec deux pics situés vers 1345 et 1600 cm^{-1} se recouvrant partiellement et un massif allant de 2250 à 3200 cm^{-1} . Ce résultat est conforme à ce que décrit la littérature pour des PPF obtenus dans des conditions similaires aux nôtres.^{7, 8}

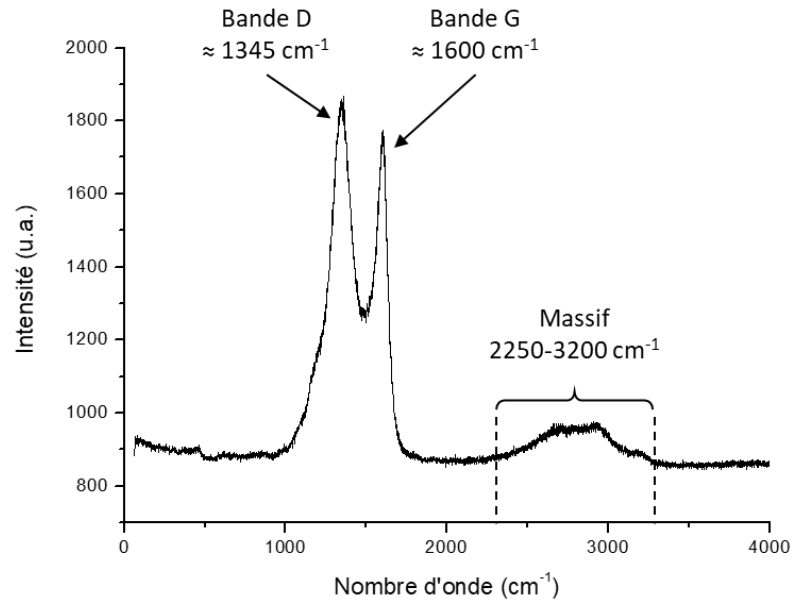


Figure 3-9 Spectre Raman du substrat PPF 2x3000

Le pic situé vers 1345 cm^{-1} est identifié comme étant la bande D du carbone et le pic à 1600 cm^{-1} , comme la bande G du carbone. La bande D est généralement attribuée aux défauts du carbone, bien que cette interprétation ne fasse pas consensus.²⁶⁻²⁸ La bande G, elle, est causée par les éléments graphitiques du carbone.^{29, 30} Le massif, moins intense et moins résolu (et donc plus difficilement interprétable), est plus rarement étudié dans la littérature. Néanmoins il est habituellement attribué à plusieurs pics tels que l'harmonique « 2D » et la combinaison des bandes D et G « G+D » (due au désordre de la matrice carbonée).³¹

La présence de la bande D indique que notre PPF n'est pas un matériau purement graphitique. En outre, l'importance de celle-ci par rapport à la bande G indique, a priori, une prédominance des défauts par rapport aux éléments cristallins. En effet, le rapport d'intensité entre les bandes D et G est lié aux dimensions des domaines graphitiques du matériau, selon la formule de Tuinstra-Koenig²⁸ :

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{L_a} \quad (3.2)$$

Avec I_D , l'intensité (ou l'aire) de la bande D ;

I_G , l'intensité (ou l'aire) de la bande D ;

L_a , la taille des domaines graphitiques.

Ce modèle s'est cependant révélé inadapté à des matériaux dont les domaines graphitiques sont de très faibles dimensions (de l'ordre de 20 Å). Aussi a-t-il été complété par A.C. Ferrari et J. Robertson en 2000²⁷ :

$$\frac{I_D}{I_G} \propto L_a^2 \quad (3.3)$$

Avec I_D , l'intensité (ou l'aire) de la bande D ;
 I_G , l'intensité (ou l'aire) de la bande G ;
 L_a , la taille des domaines graphitiques.

La combinaison de ces deux relations conduit à la courbe $\frac{I_D}{I_G} = f(L_a)$ présentée en Figure 3-10.

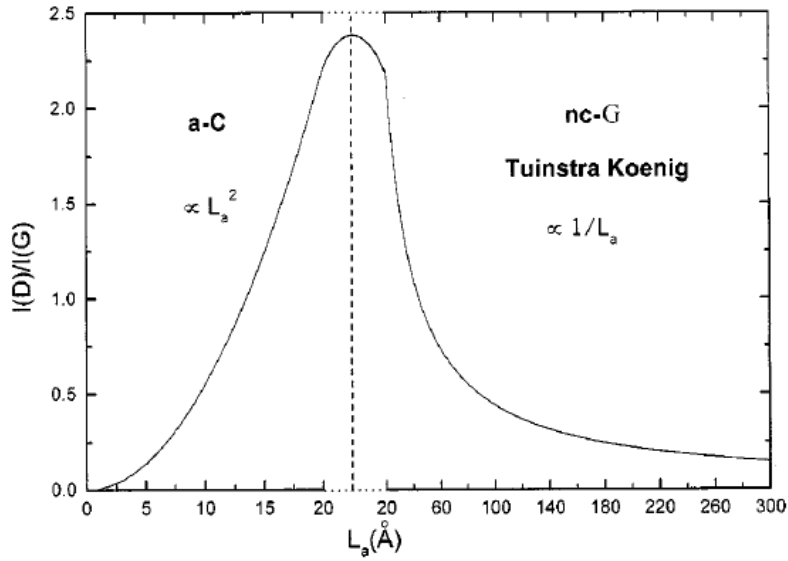


Figure 3-10 Variation du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ en spectroscopie Raman du carbone en fonction de la taille des domaines graphitiques²⁷

A partir de la valeur du rapport des intensités de la bande D et de la bande G, nous pourrions donc évaluer la taille des éléments graphitiques (cristallins) présents dans nos PPF et, à minima nous situer en terme de désordre par rapport au carbone vitreux (lequel présente en théorie un très haut niveau de désordre).

Cependant, la définition de ce rapport d'intensité ne fait pas consensus au sein de la communauté. Certaines équipes utilisent les hauteurs des pics des bandes D et G pour évaluer le niveau de désordre de leurs matériaux alors que d'autres équipes utilisent l'aire de chacune des deux bandes. Ce choix est rarement explicité par les auteurs, ce qui rend ardue la comparaison des résultats avec ceux présentés dans la littérature, comme l'ont souligné A.C. Ferrari et J. Robertson en 2000.²⁷ Dans notre cas, nous utiliserons le rapport des aires des pics en raison de la largeur de la bande D, supérieure à celle de la bande G.

Cependant, du fait du recouvrement partiel des bandes D et G sur le spectre Raman du substrat PPF 2x3000, nous avons dû recourir à la déconvolution de ces pics. Nous avons simulé nos deux bandes par des fonctions Lorentziennes²⁶ (Figure 3-11), ce qui nous a permis de confirmer leur position et de connaître leurs aires respectives. La bande D s'est ainsi révélée être près de trois fois plus « intense » que la bande G, du fait de sa largeur importante (signe d'éléments cristallins de faible taille et de désordre dans la matrice^{27, 32}), le rapport $\frac{I_D}{I_G}$ vaut donc 2,7 pour le PPF 2x3000.

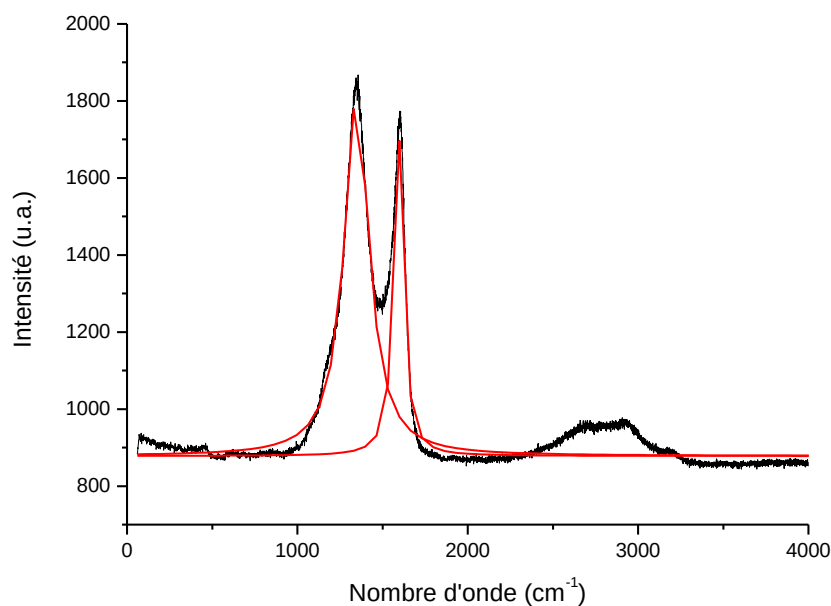


Figure 3-11 Spectre Raman du substrat PPF 2x3000, déconvolué par deux fonctions Lorentziennes

A titre de comparaison, ce rapport vaut 2,0 pour le carbone vitreux, malgré une bande D plus haute (Figure 3-12).

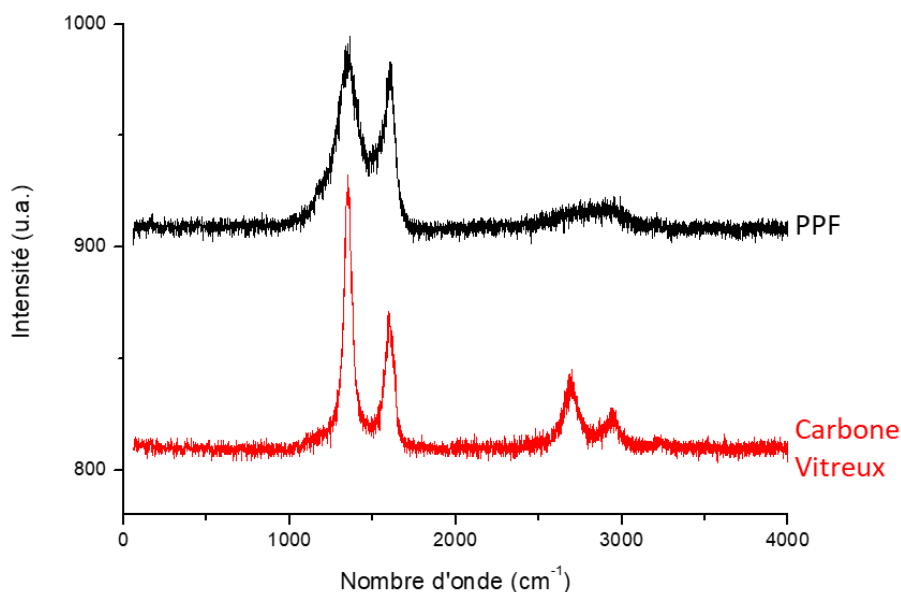


Figure 3-12 Comparaison des spectres Raman du substrat PPF 2x3000 et d'un substrat de carbone vitreux

Pour pouvoir comparer nos PPF au carbone vitreux, il est nécessaire de nous assurer que les rapports d'intensités des deux matériaux peuvent tous deux être décrits via les mêmes lois (Tuinstra-Koenig ou Ferrari-Robertson). Des études portant sur l'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés chimiques et structurales de carbone vitreux ont révélé, en 2018, la présence d'éléments organisés de quelques nanomètres au sein des matériaux obtenus à partir de 600°C. Ces éléments se sont avérés grandir avec l'augmentation de la température.⁸

Nous pouvons donc supposer que le substrat PPF 2x3000 et le carbone vitreux présentent tous deux des éléments cristallins de dimensions supérieures à 20 Å. Leurs rapports d'intensités peuvent donc être comparés en utilisant la relation de Tuinstra-Koenig. Ainsi, selon cette dernière, l'échantillon de carbone vitreux présente des éléments graphitiques 1,4 fois plus gros que notre substrat PPF 2x3000. Le carbone vitreux est obtenu à de très hautes températures (1000 à 3000°C¹²) comparé aux PPF. De telles conditions de température sont favorables à la formation de plus grandes structures cristallines aussi est-il plausible que le PPF, préparé à des températures n'excédant pas 1000°C soit moins cristallin que le carbone vitreux. Ce caractère plus désordonné est d'ailleurs confirmé par la bande D sur le spectre Raman du substrat PPF 2x3000, plus large que celle du carbone vitreux.

Afin de confirmer cette interprétation, nous avons cherché à caractériser ce PPF en DRX rasante (Figure 3-13).

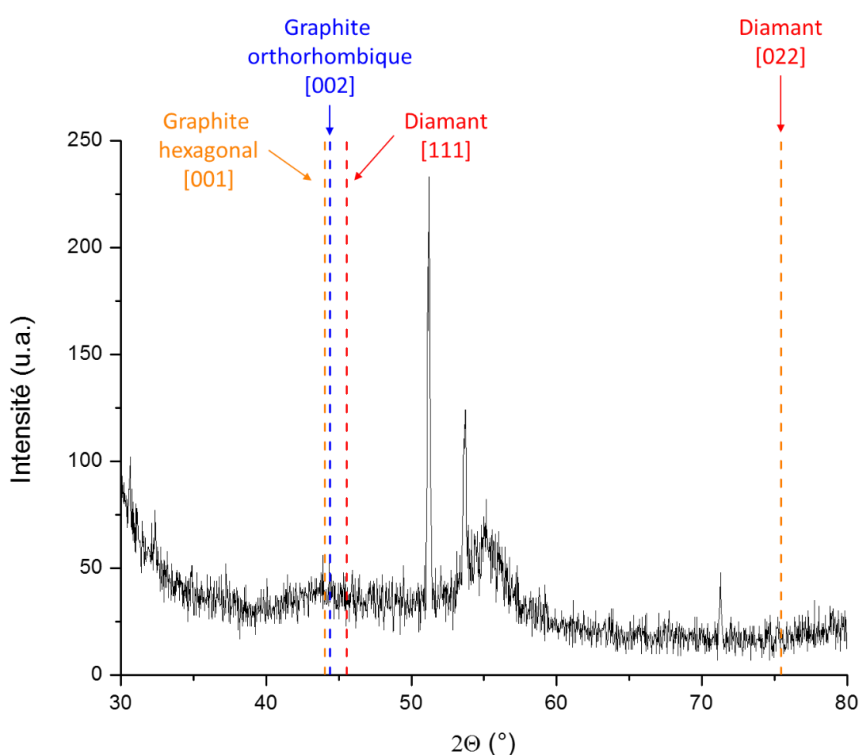


Figure 3-13 Diffractogramme du substrat PPF 2x3000

L'analyse DRX ne révèle aucun pic propre aux principales espèces du carbone dont la position des pics principaux est indiquée sur le diffractogramme.^{33 34, 35} Les seuls pics visibles ont pu être attribués au silicium. Le pic à 51,1° correspond au pic interdit du silicium [113], lequel peut apparaître en DRX rasante pour certaines valeurs d'angle Phi entre le faisceau et l'échantillon. Le pic à 53,6° est causé par les interférences constructives entre les plans [311] et [100] du silicium. Le pic à 71,2° est dû au substrat de silicium, orienté [100]. Le massif large à 55,3° ne correspond à aucun pic du carbone et n'a pas pu être identifié.

L'absence de pics du carbone indique l'absence d'éléments cristallins d'une taille supérieure à une dizaine de nanomètres, ce qui confirme la faible taille des éléments graphitiques pour PPF 2x3000. Nous pouvons donc conclure que le substrat PPF 2x3000 présente une couche carbonée hautement amorphe.

3.3.1.2. Influence de l'épaisseur des couches PPF sur leur chimie et leur structure cristalline

Si nous avons montré que l'augmentation de l'épaisseur des couches PPF n'altère pas la régularité de leur surface, il nous reste à évaluer si la variation de H modifie la chimie et la cristallinité des couches PPF.

Plusieurs substrats ont été caractérisés en spectroscopie Raman, les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 3-14 avec le spectre du substrat PPF 2x3000, notre référence. La position des pics et la valeur des rapports d'intensité des bandes D et G ont été relevées dans le Tableau 3-6 afin de faciliter la comparaison des spectres Raman. Le spectre Raman du substrat PPF 1x3000 n'a pas été réalisé.

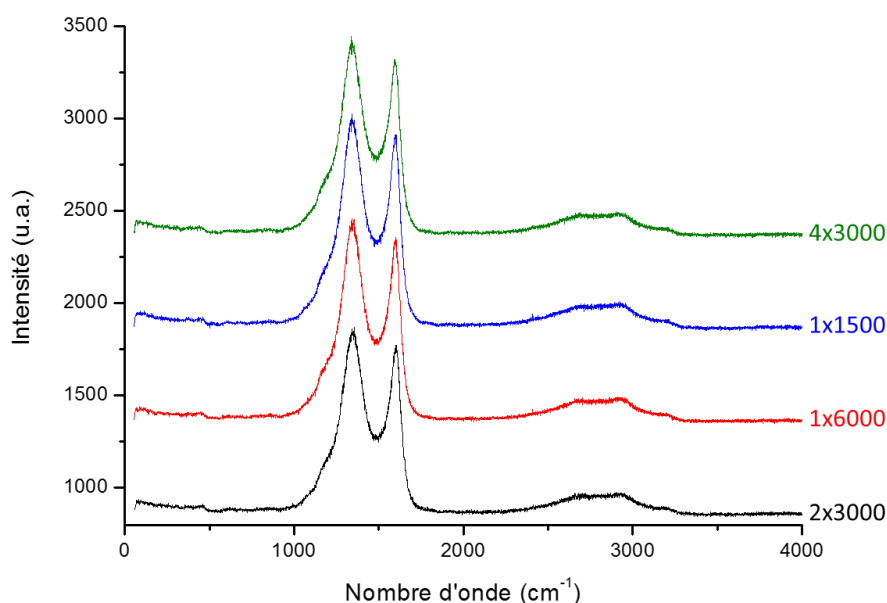


Figure 3-14 Spectre Raman de substrats PPF de différentes épaisseurs

Tableau 3-6 Liste des substrats PPF analysés en spectroscopie Raman et de leurs propriétés

Substrat PPF n x ω	Epaisseur (μm) ^a	Bande D (cm^{-1})	Bande G (cm^{-1})	$\frac{I_D}{I_G}$ ^b
PPF 1x6000	0,22 ($\pm 0,01$)	1344,9 ($\pm 0,2$)	1593,5 ($\pm 0,1$)	2,7
PPF 1x1500	0,43 ($\pm 0,02$)	1344,5 ($\pm 0,7$)	1593,1 ($\pm 0,8$)	2,8
PPF 2x3000	0,79 ($\pm 0,01$)	1345,8 ($\pm 0,1$)	1594,0 ($\pm 0,1$)	2,7
PPF 4x3000	1,76 ($\pm 0,02$)	1343,2 ($\pm 0,3$)	1590,7 ($\pm 0,9$)	2,8
^a Mesurées par profilométrie				
^b Rapport des aires, calculés par déconvolution des spectres par deux fonctions Lorentziennes				

L'épaisseur des couches PPF semble donc ne pas avoir d'influence ni sur la nature chimique des différentes couches PPF ni sur leur organisation cristalline. En effet les spectres des quatre substrats analysés présentent des bandes D et G situées aux mêmes positions et des rapports d'intensité identiques alors que l'épaisseur est multipliée par un facteur 8 entre les substrats PPF 1x6000 et PPF 4x3000.

Toutefois et en raison de la perte de volume des couches PPF lors de la pyrolyse, des contraintes internes pourraient apparaître.

3.3.2. Etude de l'adhérence des couches PPF sur le silicium

Une mauvaise adhérence du PPF sur le silicium serait dommageable pour l'utilisation de nos substrats comme électrodes. Nous allons caractériser l'adhérence des différents types de couches PPF formés (simples et multicouches).

3.3.2.1. Caractérisation des substrats PPF par nano-rayure (nanoscratch)

Le nanoscratch est une technique de caractérisation utilisée pour évaluer l'adhérence de couches minces et de films déposés sur des supports. Cette technique repose sur la mesure de la force nécessaire à appliquer pour provoquer la déformation (laquelle est caractérisée par la profondeur de pénétration et par observation en microscopie) de l'échantillon analysé. Il est ainsi possible d'étudier plusieurs modes de déformations élastiques (réversibles) et plastiques (irréversibles) et de ruptures. Le fonctionnement du nanoscratch est détaillé dans le Chapitre 6.

Lors de la caractérisation du substrat PPF 2x3000, deux régimes de rupture ont été observés, en microscopie électronique et optique : l'écaillage continu du PPF (des portions de la couche sont détachées du reste de la couche par le passage de l'indenteur) et sa délamination (la totalité de la couche est arrachée au passage de l'indenteur). Les valeurs de forces normales pour lesquelles ces deux déformations surviennent sont respectivement appelées « L_{CC2} » et « L_{CC4} ». Notre but étant d'étudier l'adhérence du PPF sur le silicium, nous avons étudié plus en détail la délamination. Dans ce but, la valeur de L_{CC4} a été systématiquement relevée (Figure 3-15 et Figure 3-16).

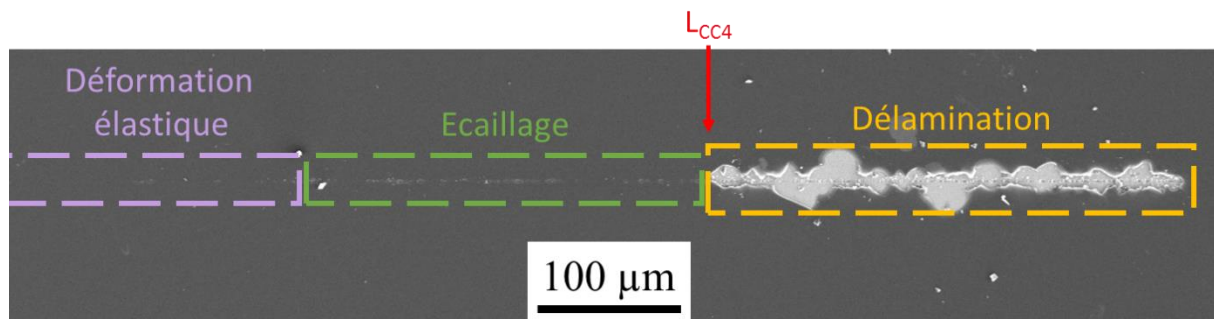


Figure 3-15 Cliché MEB de la rayure faite en nanoscratch sur PPF 2x3000 et régimes de déformation de la couche

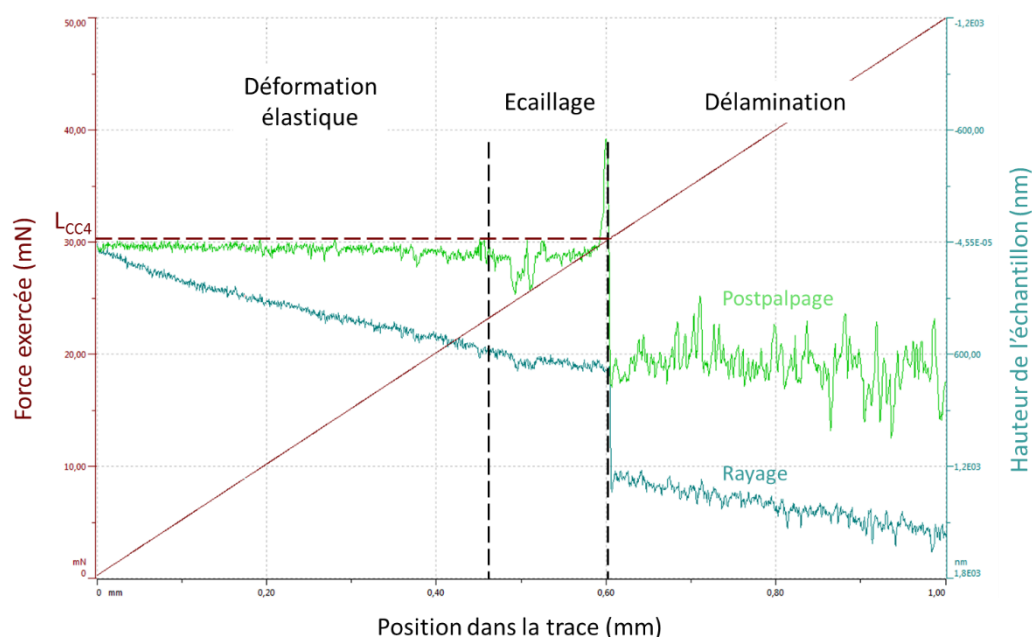


Figure 3-16 Profils du substrat PPF 2x3000 lors de la caractérisation en nano-scratch (étapes de rayage et postpalpage) et force appliquée à l'indenteur lors du rayage

La survenue de l'écaillage et de la délamination a également été observée pour les autres substrats PPF testés (PPF 1x6000 et PPF 4x3000). La force normale à laquelle la délamination survient, L_{CC4} , a été relevée pour chaque substrat PPF analysé. La profondeur de trace étant mesurée lors de la caractérisation en nanoscratch, nous avons pu comparer cette mesure avec l'épaisseur du film mesurée en profilométrie (Tableau 3-7).

Tableau 3-7 Caractéristiques des substrats PPF caractérisés en nanoscratch

Substrat PPF n x ω	Epaisseur (μm) ^a	Profondeur de trace (μm) ^b	Force normale L_{CC4} (mN)
PPF 1x6000	0,22 ($\pm 0,01$) ^a	0,27 ($\pm 0,01$)	13,6 ($\pm 2,0$)
PPF 2x3000	0,79 ($\pm 0,01$) ^a	0,73 ($\pm 0,01$)	29,4 ($\pm 1,6$)
PPF 4x6000	0,9 ^c	1,17 ($\pm 0,01$)	44,9 ($\pm 4,7$)
^a Mesurée en profilométrie			
^b Mesurées lors de l'analyse en nanoscratch			
^c Estimée sur la base de l'étude du film monocouche en profilométrie			

On remarque ainsi que les valeurs d'épaisseur mesurées en profilométrie sont proches des valeurs de profondeur de traces mesurées en nanoscratch (sauf pour l'échantillon PPF 4x6000 dont l'épaisseur n'a pas pu être mesurée en profilométrie). On remarque également que plus les couches sont épaisses et plus la valeur de L_{CC4} est importante.

3.3.2.2. Etude de l'influence de l'épaisseur sur l'adhérence du PPF

Cette évolution de L_{CC4} en fonction de l'épaisseur de la couche de PPF est cohérente avec la plupart des modèles existants dans la littérature, notamment celui de F. Attar et T. Johanneson selon lequel³⁶ :

$$L_{CC4} = \frac{d_c}{\nu \mu_c} \sqrt{2 W E H} \quad (3.4)$$

Avec W , le travail de la force d'adhésion (également appelé « énergie d'adhésion ») de la couche sur son substrat (N/m) ;

ν , le coefficient de Poisson de la couche ;

μ_c , le coefficient de friction à la surface de la couche ;

L_{CC4} , la charge exercée lors de la délamination (N) ;

d_c , la largeur de la trace (m) ;

E , le module d'Young de la couche (N/m²) ;

H , l'épaisseur de la couche (m).

Afin de vérifier la validité du modèle et en supposant que tous les substrats PPF ont des valeurs de E , μ_c et ν identiques, nous avons tracé $L_{CC4} = f(\sqrt{H})$ à partir des profondeurs de trace et des valeurs de L_{CC4} relevées dans le Tableau 3-7 (Figure 3-17). Si une relation linéaire est trouvée, cela signifiera non seulement que le modèle d'Attar et Johanneson est valide mais également que W est constant.

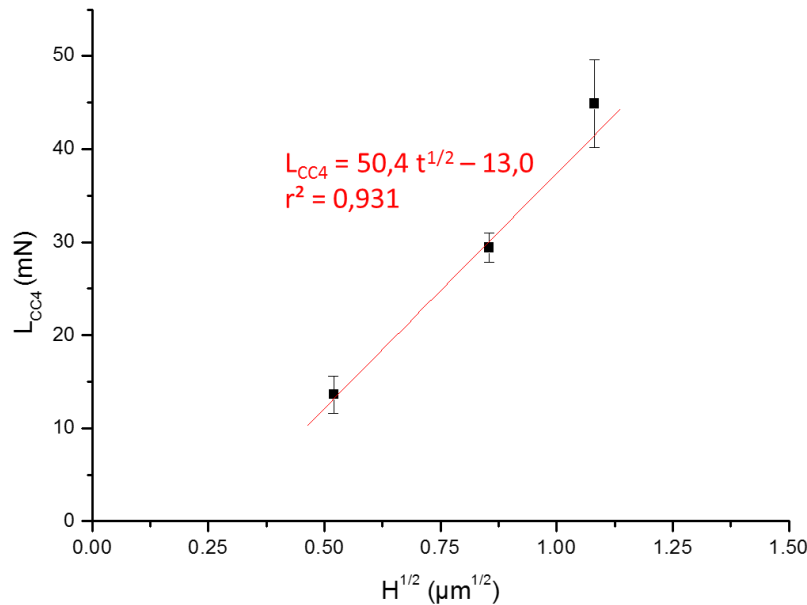


Figure 3-17 Evaluation du modèle d'Attar et Johanneson

Une relation linéaire semble lier L_{CC4} et $\sqrt{H}$, ce qui montre que le modèle d'Attar et Johanneson est adapté aux échantillons testés et prouve la constance de W . Il est donc possible d'affirmer que l'adhérence du PPF sur le substrat de silicium n'est affectée ni par l'épaisseur de la couche ni par le nombre de couches qui la compose. Cette dernière conclusion est confirmée par l'étude en MEB des zones délaminées des substrats multicouches, PPF 2x3000 et 4x6000 (Figure 3-18).

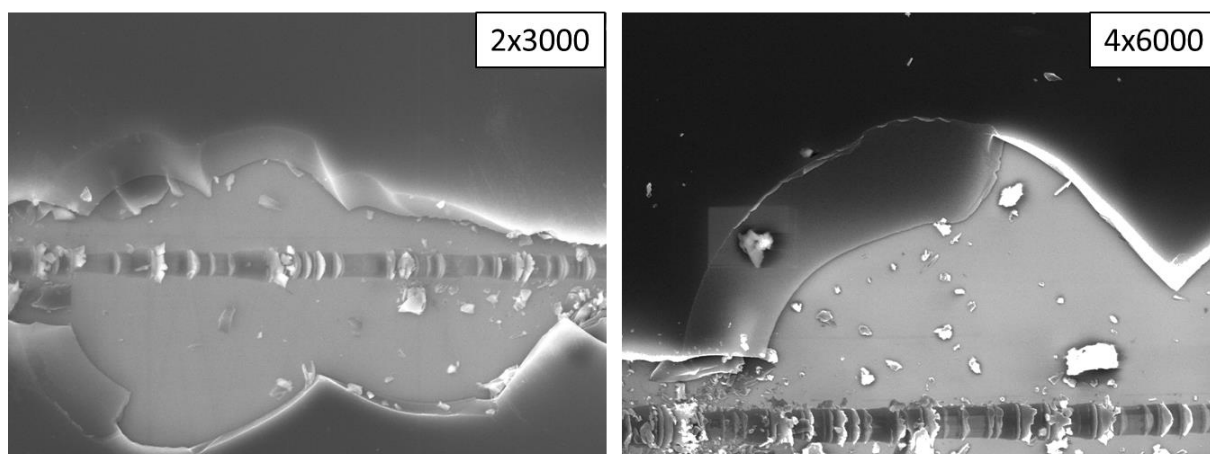


Figure 3-18 Cliché des substrats PPF 2x3000 et 4x6000 délamérés (Grossissement x3000)

En effet, les bords des parties délamérées sont réguliers et non pas dentelés (ce qui aurait été le signe d'une délamination couche par couche). En outre, les bordures de délamination des couches semblent homogènes et ne présentent aucune structure en mille-feuille. Ces clichés et l'absence d'influence du nombre de couche sur l'adhérence montrent que, dans le cas de dépôts multi-couches, les couches se fondent en un film unique et homogène lors de la pyrolyse.

Grâce au modèle d'Attar et Johanneson et à la valeur de la pente « A » de la droite de tendance tracée sur la Figure 3-17, il nous est possible de calculer la valeur de W, le travail d'adhérence entre le PPF et le silicium.

$$W = \frac{1}{2E} \left(\frac{A v_c \mu_c}{d_c} \right) \quad (3.5)$$

Le calcul de W est détaillé dans le Chapitre 6 et donne une valeur de W égale à 7.10^{-6} N/m (ou 7.10^{-6} J). Cette valeur est à comparer avec d'autres valeurs du travail d'adhésion présentées dans la littérature pour des matériaux similaires à nos PPF. Par exemple, des dépôts de 70 à 300 nm de carbone « Diamond-Like » synthétisés sur silicium par la réaction d'une atmosphère d'éthylène (C_2H_2) sous un faisceau d'ions se sont révélés présenter des valeurs de W comprises entre 2.10^{-8} et 9.10^{-8} J.³⁷

L'écart important (deux ordres de grandeur) des valeurs de W entre ces substrats et nos PPF indique une meilleure adhérence du PPF sur le silicium. Néanmoins, les auteurs ne précisant pas si leurs substrats de silicium ont été désoxydés préalablement au dépôt, il est possible que la présence d'une couche de silice native soit responsable de l'adhérence moindre de leurs dépôts.

L'adhérence de nos couches PPF sur le silicium n'est donc pas affectée par l'épaisseur des couches et est satisfaisante, au regard de la littérature.

3.3.2.3. Stabilité des substrats PPF au cours du temps

Afin d'évaluer la stabilité dans le temps de nos PPF, nous avons répété les tests de nanoscratch sur des échantillons conservés sans précaution particulière (à température ambiante et à l'air) pendant un an. Les valeurs de L_{CC4} relevées pour le PPF 2x3000 et le PPF4x6000 sont comparées aux valeurs relevées un an plus tôt dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 Comparaison de la résistance à la rayure des PPF neufs et vieux d'un an

Substrat PPF n x ω	Force LCC4 initiale (mN) ^a	Force LCC4 après 1 an (mN) ^a
PPF 2x3000	29,4 ($\pm$ 1,6)	30,1 ($\pm$ 2,4)
PPF 4x6000	44,9 ($\pm$ 4,7)	49,8 ($\pm$ 1,6)
^a Mesurées lors de l'analyse en nanoscratch		

Il apparaît que les substrats PPF restent stables au cours du temps et que l'adhérence du film PPF au substrat de silicium n'est pas affaiblie, malgré la conservation des substrats à l'air. Cette information et la valeur de W supérieure trouvée confirme la pertinence du PPF comme matériau pour l'électrode de travail.

La caractérisation des substrats PPF nous a permis d'établir que, conformément à la littérature, ces films sont constitués de carbone hautement amorphe. L'étude des propriétés mécaniques a mis en évidence que l'adhérence du film ne dépendait ni de son épaisseur ni du nombre de couches de résines déposées lors de sa préparation. Ce résultat peut s'expliquer par la fusion de ces couches entre elles lors de la pyrolyse, donnant lieu à un film homogène.

3.3.3. Caractérisation de la surface des substrats PPF

Nos substrats PPF sont destinés à être modifiés par le dépôt de nanoparticules d'argent (décrit dans le Chapitre 4) et à être utilisés en électrochimie comme électrodes de base (Chapitre 5). Dans ces deux applications, connaître la topologie et la nature chimique de la surface des substrats est important pour comprendre les phénomènes en jeu. Les substrats PPF 2x3000, nos échantillons standards seront utilisés pour ces caractérisations.

3.3.3.1. Etude de la topologie des substrats PPF

D'après la littérature, les substrats PPF doivent présenter une rugosité quasi-atomique.^{13, 14, 38} Aussi avons-nous analysé plusieurs substrats, tout d'abord en MEB pour localiser d'éventuels défauts topologiques (Figure 3-19).

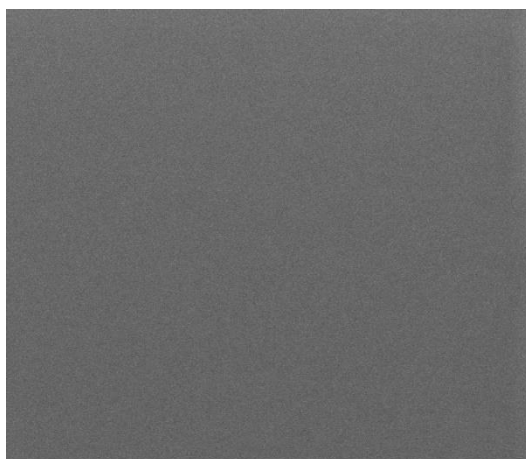


Figure 3-19 Cliché MEB de la surface du substrat PPF 2x3000 (Grossissement x 147 000)

L'analyse MEB a échoué, même à fort grossissement, à mettre en évidence des défauts de la surface. Aussi avons-nous utilisé l'AFM, sensible à des variations topologiques de l'ordre de l'angström

pour continuer la caractérisation. L'analyse AFM des substrats a révélé une surface très régulière et lisse (moins de 4 nm de dénivelé entre le point le plus haut et le point le plus bas) comme le montre la Figure 3-20.

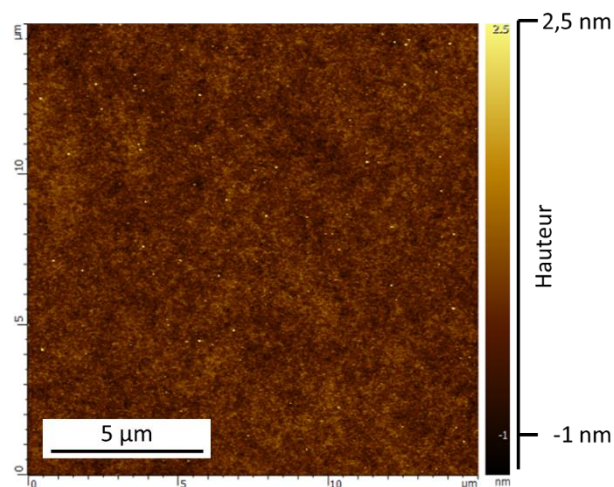


Figure 3-20 Image AFM de la surface du substrat PPF 2x3000

La rugosité de la surface est déterminée (Chapitre 6) et une valeur de rugosité moyenne géométrique de 0,4 nm est trouvée, conformément aux valeurs dans la littérature.^{11, 38} Les surfaces de nos substrats PPF sont donc extrêmement lisses et régulières.

3.3.3.2. Etude de la chimie de surface des substrats PPF

Si la composition globale des couches PPF est connue grâce à la spectroscopie Raman, la composition de l'extrême surface des substrats, elle nous est encore inconnue. Or, la connaissance de la chimie de surface de nos substrats est nécessaire à la bonne compréhension des phénomènes qui s'y dérouleront : le dépôt des nanoparticules d'argent et les réactions électrochimiques.

La surface des substrats PPF a donc été étudiée à l'aide de la mesure d'angle de goutte et de l'XPS (toutes deux décrites dans le Chapitre 6). La première nous informera sur le caractère hydrophile ou hydrophobe de ces surfaces, intimement lié à leur chimie et la seconde nous donnera accès à la composition élémentaire de la surface du PPF.

La mesure d'angle de goutte a révélé un caractère relativement hydrophobe de la surface de PPF 2x3000 avec un angle de $92,9 (\pm 1,7)^\circ$. Ce résultat est cohérent avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des surfaces carbonées non texturées³⁹ (la nanostructuration des surfaces permettant d'augmenter l'hydrophobie des surfaces⁴⁰).

L'analyse XPS des PPF a donné lieu à un spectre présentant deux signaux, respectivement liés aux liaisons avec l'oxygène et avec le carbone (Figure 3-21).

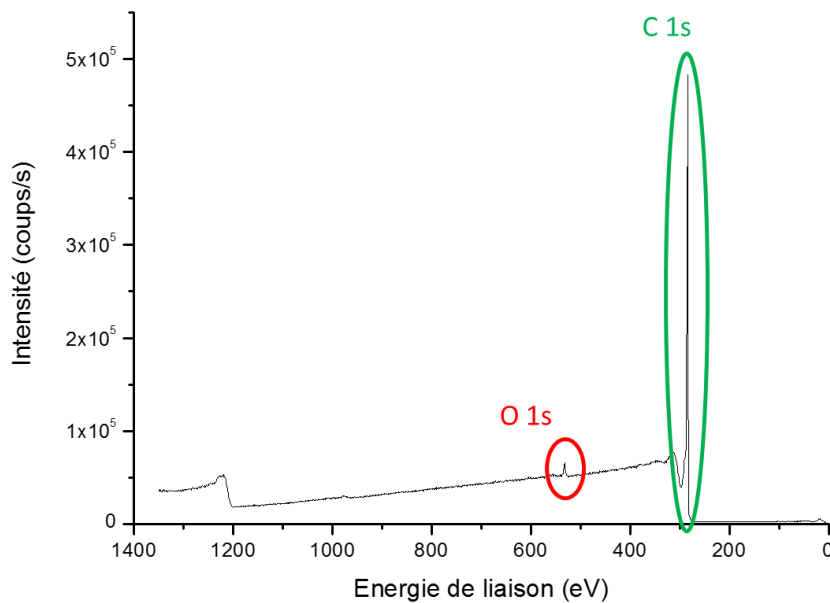


Figure 3-21 Spectre XPS du substrat PPF 2x3000

Grâce à une analyse plus précise, centrée sur chacun des pics (Figure 3-22), l'aire de chacun des pics a pu être calculée, la composition chimique de la surface du PPF en a été déduite.

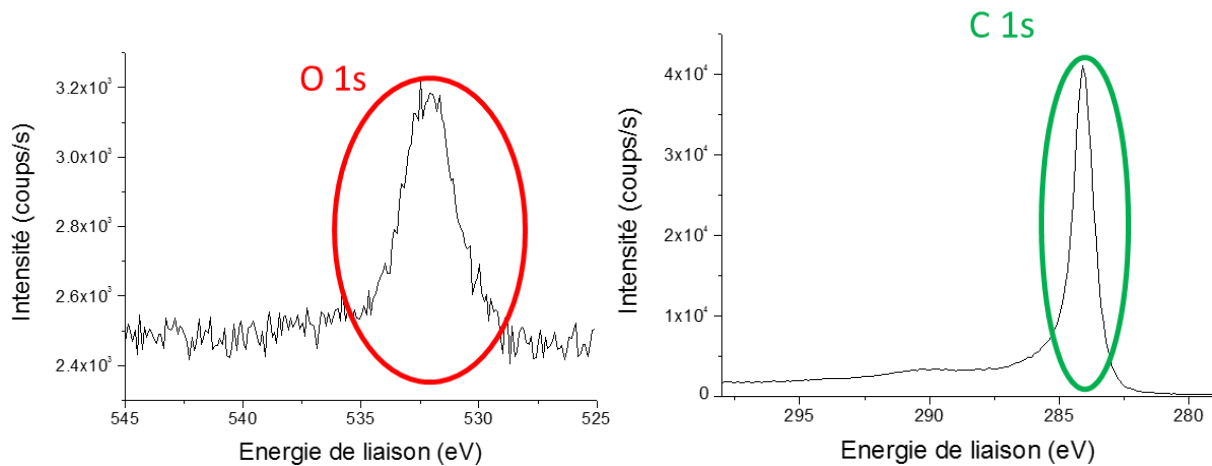


Figure 3-22 Spectres XPS du substrat PPF 2x3000 centrés sur : (Gauche) O 1s ; (Droite) C 1s

La surface du substrat PPF 2x3000 est composée ainsi de 98,5 % d'atomes de carbone et 1,5 % d'atomes d'oxygène. Ce résultat est cohérent avec l'angle de goutte mesuré précédemment, ce qui nous permet d'affirmer que la surface des substrats PPF, à l'instar de leur volume, est constitué en grande partie de carbone.

Les substrats PPF sont donc, en résumé et conformément à la littérature, des substrats carbonés hautement amorphes dont les surfaces, elles aussi carbonées, présentent une régularité quasi-atomique ainsi qu'un caractère hydrophobe. L'épaisseur des couches PPF, si elle peut être facilement modifiée grâce à la vitesse de rotation lors du spin-coating ou grâce au nombre de couches déposées, ne semble modifier ni les propriétés chimiques ou structurales des couches ni leur adhérence sur leur support de silicium.

Des essais de modification chimique de la surface des substrats PPF ont été menés afin de changer leur composition et leur hydrophobie, dans le but de tenter de modifier l'aspect des dépôts de nanoparticules d'argent et le comportement des substrats composites en électrochimie.

3.4. Modification chimique des PPF

On a vu dans le Chapitre 1 que la modification chimique des électrodes pouvait amener une augmentation des performances des électrodes ainsi obtenues, *via* l'augmentation de leur affinité vis-à-vis de l'analyte.⁴¹ La fonctionnalisation des surfaces peut aussi favoriser le dépôt de nanoparticules d'argent.¹ La fonctionnalisation des surfaces *via* des linkers est cependant complexe, raison pour laquelle nous lui avons préféré l'utilisation d'un traitement par plasma.

Les plasmas sont des mélanges gazeux hautement énergétiques au sein desquels des espèces ioniques et radicalaires se forment. Les plasmas sont utilisés depuis plusieurs années pour le sablage de sources dans des procédés de dépôt par pulvérisation. Plus récemment, plusieurs équipes se sont penchées sur leurs propriétés chimiques et leur utilisation pour initier des réactions chimiques. Celles-ci permettent de créer des films par dépôt en phase vapeur (CVD),⁴²⁻⁴⁴ de modifier chimiquement des revêtements déjà existants ou de les doper par des hétéro-éléments issus du plasma.^{45, 46}

Le traitement des surfaces carbonées par des plasmas de dioxygène et de dihydrogène est connu pour augmenter la mouillabilité des surfaces^{39, 47} et peut changer leurs comportements électrochimiques.⁴⁸ En outre, cette modification des surfaces peut avoir un effet bénéfique sur d'éventuels dépôts de nanoparticules. En effet, les nanoparticules restent relativement mobiles lorsqu'elles sont déposées sur des surfaces carbonées, ce qui peut conduire à leur agrégation.⁴⁹ La fonctionnalisation et le dopage des surfaces carbonées à l'aide d'éléments capables de liaisons avec l'argent permettrait d'ancrer ces nanoparticules et d'améliorer la stabilité des systèmes.⁵⁰

3.4.1. Objectifs et principe du traitement plasma

Notre but est, ici, de modifier la composition chimique de la surface de nos substrats PPF 2x3000 afin de changer leurs propriétés vis-à-vis des dépôts de nanoparticules d'argent (Chapitre 4) ou en électrochimie (Chapitre 5). Cependant, nous souhaitons également altérer le moins possible la topologie régulière des surfaces des PPF. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un plasma de H₂ de faible puissance. Le traitement des PPF par ce plasma est détaillé dans le Chapitre 6.

La fonctionnalisation des surfaces des PPF par traitement plasma se déroule en deux étapes et commence avec la rupture des liaisons C-C et C=C en sites radicalaires C• sous l'effet des espèces radicalaires du plasma. Lors de la mise à l'air, ces sites vont réagir avec le dioxygène et l'humidité ambiante et donner des sites oxo (C=O) et hydroxyles (-OH) (Figure 3-23). Ce sont ces espèces qui améliorent la mouillabilité des surfaces carbonées traitées.

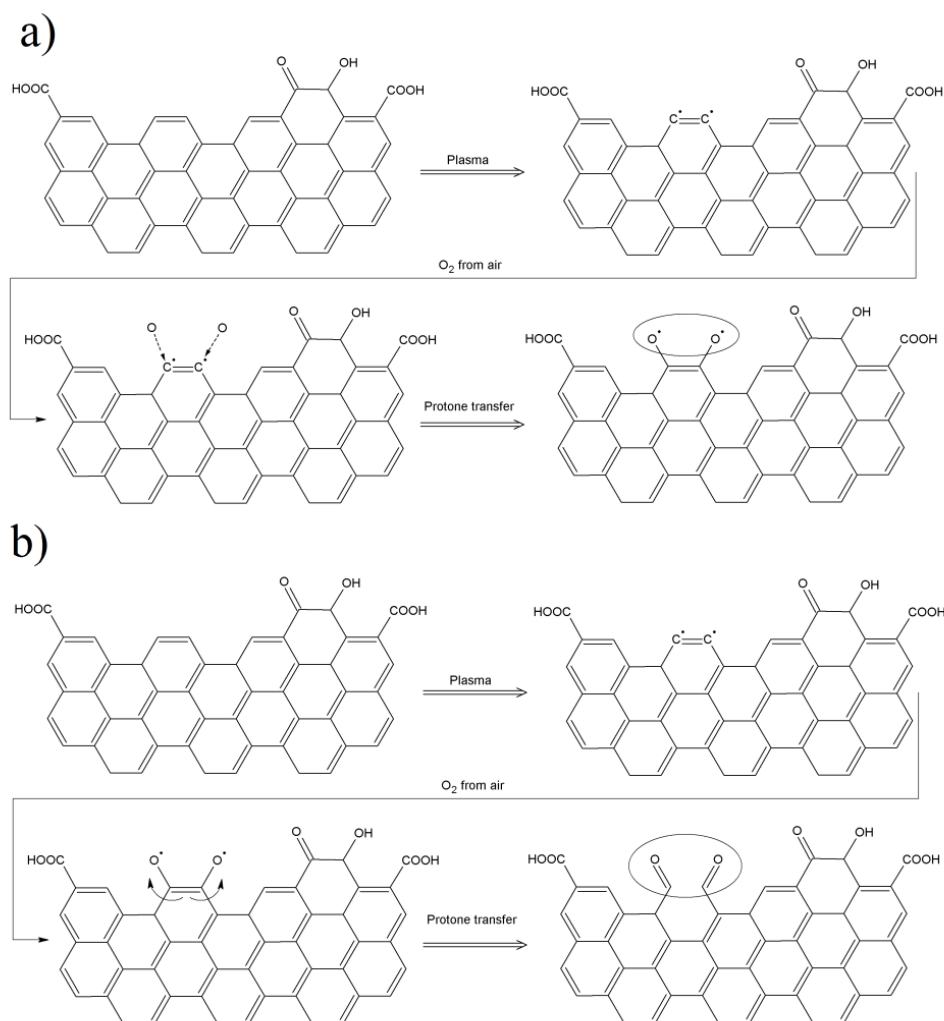


Figure 3-23 Modifications chimiques du carbone par un traitement plasma suivi d'une mise à l'air ⁵¹

Nous avons choisi d'utiliser un plasma de H_2 plutôt qu'un plasma de O_2 en raison de sa moindre agressivité vis-à-vis des surfaces (le plasma de O_2 , en plus d'abriter les surfaces peut volatiliser le carbone sous forme de CO_2 ⁵²).³⁹

Les PPF 2x3000 traités par plasma sont notés « PPF_{H2} » et leurs caractéristiques ont été comparées avec celles des PPF 2x3000 « classiques » (appelés « PPF » par la suite, pour simplifier).

Afin d'évaluer l'effet du traitement plasma sur les surfaces des substrats PPF, nous avons comparé les caractéristiques des substrats PPF_{H2} et celles des substrats PPF.

3.4.2. Caractérisation chimique et structurale des couches de PPF_{H2}

Le but du traitement plasma est de ne modifier que la surface. Afin de vérifier l'absence de modification de la composition chimique au cœur du substrat PPF_{H2}, celui-ci a été caractérisé par spectroscopie Raman. Son spectre est comparé au spectre d'un substrat PPF sur la Figure 3-24

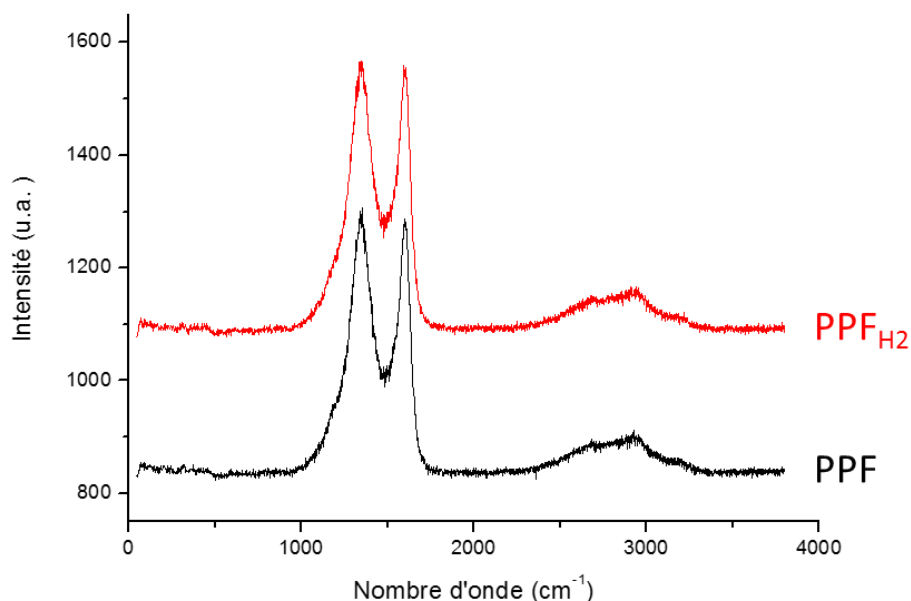


Figure 3-24 Comparaison des spectres Raman du PPF et du PPF_{H2}

Les spectres Raman des deux substrats sont identiques en tout point (allure générale, position des pics, rapport d'intensités des bandes D et G). Ces résultats sont cohérents avec la littérature qui rapporte que des traitements similaires ne provoquent que peu de modifications des spectres Raman des échantillons (hormis un déplacement de quelques cm^{-1} de la bande G).⁴⁷ Dans le cas de traitement plasma à forte puissance et sur des durées de l'ordre de l'heure, une augmentation du rapport d'intensités est observée.⁵³ Aussi, l'absence de modifications flagrantes des spectres Raman après traitement plasma peut être considéré comme le signe que le plasma n'a eu qu'une action limitée à la surface voire à l'extrême surface.

3.4.3. Caractérisation de la surface des substrats PPF_{H2}

Puisque le traitement plasma des PPF a une action limitée à la surface des échantillons PPF_{H2}, c'est sur la surface que nous allons concentrer nos caractérisations.

3.4.3.1. Etude de la topologie des substrats PPF

Nous avons choisi les conditions du traitement plasma de manière à ce qu'il soit le moins agressif possible pour la topologie des échantillons. Afin de déterminer les effets du traitement plasma sur la topologie de la surface de PPF_{H2}, nous avons caractérisé ces substrats par AFM et en MEB.

Cependant, il nous a été difficile d'imager correctement la surface du PPF traité par plasma par AFM : des particules venant se piéger sur la pointe du cantilever nous ont empêché de déterminer la rugosité des échantillons. Toutefois, les quelques images acquises en AFM révèlent la présence de puits d'une dizaine de nanomètres de diamètre et d'une profondeur de quelques nanomètres (Figure 3-25). Ces reliefs sont probablement dus à l'érosion mécanique du PPF par le plasma.

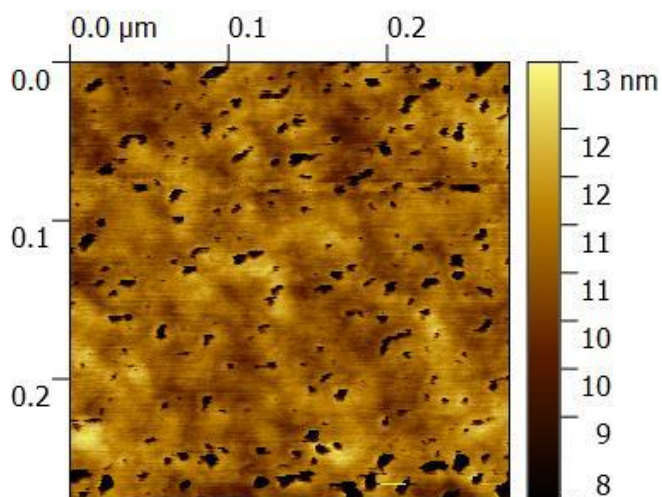


Figure 3-25 Image AFM d'un substrat PPF traité au plasma H_2

Afin d'obtenir davantage d'informations, nous avons recouru à la caractérisation en MEB des échantillons. Des images de PPF_{H_2} ont été obtenues en MEB avec deux modes, l'un utilisant les électrons secondaires pour parvenir à un contraste topologique (Figure 3-26 A) et l'autre reposant sur les électrons rétrodiffusés pour obtenir un contraste selon la composition chimique des objets observés (Figure 3-26 B).

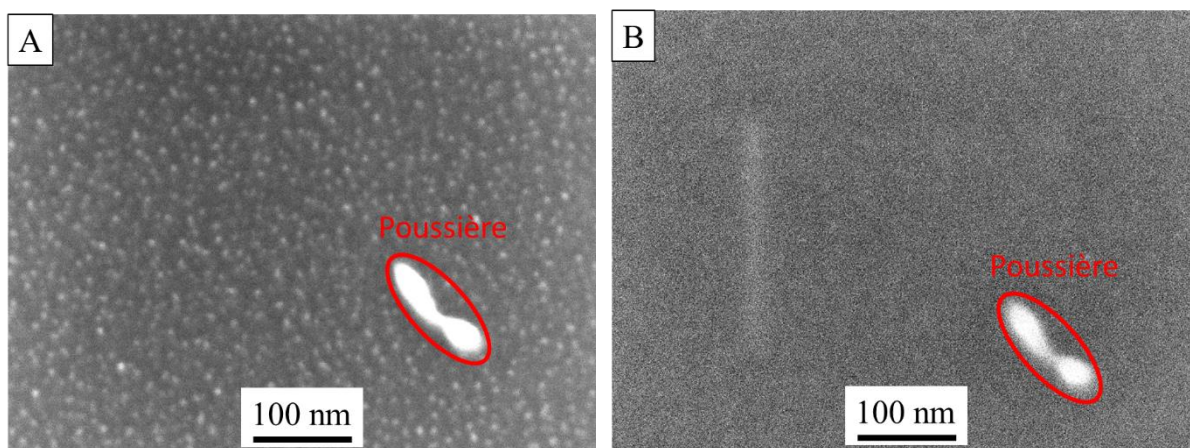


Figure 3-26 Cliché d'un substrat PPF_{H_2} en contraste (A) topologique ; (B) chimique

Les images en contraste topologique (Figure 3-26 A) révèlent de nombreux reliefs globalement isotropes et dimensions inférieures à 10 nm. Ces reliefs pourraient correspondre aux puits observés en AFM (Figure 3-25). En effet, en contraste chimique (Figure 3-26 B), ces éléments disparaissent, ce qui prouve qu'il ne s'agit pas de particules non carbonées, renforçant à nouveau l'hypothèse des puits.

La topologie de la surface du PPF a donc été légèrement modifiée par le traitement plasma, provoquant la formation de puits de dimensions nanométriques, probablement du fait de l'attaque de la surface par le plasma.

3.4.3.2. Etude de la chimie de surface des substrats PPF_{H2}

Afin d'évaluer l'effet du traitement plasma sur la chimie de surface des couches PPF, les substrats PPF_{H2} ont été analysés en mesure d'angle de goutte et en XPS. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux des substrats PPF (Tableau 3-9).

Tableau 3-9 Comparaison de la mouillabilité et de la composition de la surface des substrats PPF et PPF_{H2}

	Substrat PPF	Substrat PPF _{H2}
Angle de goutte (°) ^a	90,8 (± 3,7)	25,2 (± 2,6)
Composition chimique (%) ^b	C : 98,5 O : 1,5	C : 90,9 O : 7,8
^a Mesures réalisées pour l'eau distillée		
^b Evaluées par XPS		

Le changement du comportement du substrat en mesure d'angle de goutte révèle une hydrophilie supérieure du substrat PPF_{H2} par rapport au substrat PPF. Cette plus grande affinité de la surface du substrat avec l'eau trahit une modification de la composition chimique de la surface du substrat, rendue plus polaire par la formation de fonctions hydroxyles ou oxo au contact de l'air et de l'humidité ambiante.

Ce premier résultat est confirmé par l'analyse XPS de la surface de PPF_{H2}. Contrairement à la surface du substrat PPF, celle-ci présente une forte teneur en oxygène, ce qui indique une modification de sa chimie de surface. Dans la mesure où nous avons utilisé un plasma de H₂ et non de O₂, le dopage en oxygène de la surface est nécessairement dû à la mise à l'air des échantillons. Celle-ci a permis la formation de fonctions polaires grâce à la réaction de la surface du substrat activée par le plasma avec le dioxygène et l'humidité ambiante.

Le traitement plasma a donc permis de fonctionnaliser la surface des substrats PPF et d'obtenir les substrats PPF_{H2}, à la surface plus polaire du fait de fonctions à base d'oxygène. Les substrats PPF et PPF_{H2} seront utilisés comme substrats pour le dépôt de nanoparticules d'argent (Chapitre 4) et comme électrodes (Chapitre 5). Le but est ici de comparer les effets de la fonctionnalisation de surface sur l'aspect et les caractéristiques des nanoparticules d'argent et sur le comportement électrochimique du para-nitrophénol.

Conclusion

Nous sommes parvenus, en déposant par spin-coating un film de résine photosensible et en le pyrolysant, à préparer des substrats carbonés de petites dimensions (20 mm x 20 mm et d'une épaisseur de l'ordre du micromètre). La répétabilité des dépôts et la bonne adhérence des couches PPF sur leur support de silicium dépendant du bon contrôle de la surface du support de silicium, un protocole de nettoyage a été développé. La préparation du substrat de silicium et sa désoxydation sont essentielles pour obtenir des substrats PPF répétables et robustes. En changeant la vitesse de rotation lors du dépôt et en augmentant le nombre de couches de résine déposées, nous sommes parvenus à préparer des couches de PPF d'épaisseurs comprises entre 200 nm et 2 µm.

La caractérisation des substrats PPF a mis en évidence le caractère hautement amorphe du carbone composant ces couches et sa bonne adhérence sur le silicium. Dans un cas comme dans l'autre, nous avons pu établir que l'augmentation de l'épaisseur des films n'altérerait pas les propriétés chimiques et structurales des PPF et n'impactait pas leur adhérence. L'analyse de la surface des substrats PPF a démontré l'extrême régularité de celle-ci et son caractère apolaire.

Grâce à un traitement par un plasma de H_2 , nous sommes parvenus à modifier chimiquement l'extrême surface de nos substrats. Par son activation et sa réaction avec l'air, nous sommes parvenus à la rendre hydrophile en créant à sa surface des groupements hydroxyles et oxo.

Les substrats PPF et PPF_{H_2} seront utilisés dans le chapitre suivant comme substrats pour le dépôt de nanoparticules d'argent. Nous pourrons ainsi évaluer, entre autres, l'influence de leur chimie de surfaces sur le comportement et les caractéristiques des nanoparticules d'argent déposées.

Références

1. Kalachyova, Y.; Mares, D.; Jerabek, V.; Zaruba, K.; Ulbrich, P.; Lapcak, L.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. J. T. J. o. P. C. C., The effect of silver grating and nanoparticles grafting for LSP–SPP coupling and SERS response intensification. **2016**, *120* (19), 10569-10577.
2. Breton, T.; Downard, A. J. J. A. J. o. C., Controlling grafting from aryldiazonium salts: a review of methods for the preparation of monolayers. **2017**, *70* (9), 960-972.
3. Zhang, C.; Govindaraju, S.; Giribabu, K.; Huh, Y. S.; Yun, K. J. S.; Chemical, A. B., AgNWs-PANI nanocomposite based electrochemical sensor for detection of 4-nitrophenol. **2017**, *252*, 616-623.
4. Lokesh, K. S.; Shambhulinga, A.; Manjunatha, N.; Imadadulla, M.; Hojamberdiev, M., Porphyrin macrocycle-stabilized gold and silver nanoparticles and their application in catalysis of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments* **2015**, *120*, 155-160.
5. Wang, J., Portable electrochemical systems. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry* **2002**, *21* (4), 226-232.
6. Ranganathan, S.; McCreery, R.; Majji, S. M.; Madou, M., Photoresist-derived carbon for microelectromechanical systems and electrochemical applications. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, *147* (1), 277-282.
7. Ounnunkad, K.; Patten, H. V.; Velicky, M.; Farquhar, A. K.; Brooksby, P. A.; Downard, A. J.; Dryfe, R. A. W., Electrowetting on conductors: anatomy of the phenomenon. *Faraday Discussions* **2017**, *199* (Chemical Physics of Electroactive Materials), 49-61.
8. Jurkiewicz, K.; Pawlyta, M.; Zygadlo, D.; Chrobak, D.; Duber, S.; Wrzalik, R.; Ratuszna, A.; Burian, A., Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure-mechanical properties. *Journal of Materials Science* **2018**, *53* (5), 3509-3523.
9. Kim, J.; Song, X.; Kinoshita, K.; Madou, M.; White, R., Electrochemical studies of carbon films from pyrolyzed photoresist. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145* (7), 2314-2319.
10. Kostecky, R.; Song, X.; Kinoshita, K., Electrochemical analysis of carbon interdigitated microelectrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999**, *2* (9), 465-467.
11. Ranganathan, S.; McCreery, R. L., Electroanalytical Performance of Carbon Films with Near-Atomic Flatness. *Analytical Chemistry* **2001**, *73* (5), 893-900.
12. McCreery, R. L., Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2008**, *108* (7), 2646-2687.
13. Kostecky, R.; Schnyder, B.; Alliata, D.; Song, X.; Kinoshita, K.; Kotz, R., Surface studies of carbon films from pyrolyzed photoresist. *Thin Solid Films* **2001**, *396* (1,2), 36-43.
14. Blackstock, J. J.; Rostami, A. A.; Nowak, A. M.; McCreery, R. L.; Freeman, M. R.; McDermott, M. T., Ultraflat carbon film electrodes prepared by electron beam evaporation. *Analytical Chemistry* **2004**, *76* (9), 2544-2552.
15. Baghayeri, M.; Namadchian, M.; Karimi-Maleh, H.; Beitollahi, H., Determination of nifedipine using nanostructured electrochemical sensor based on simple synthesis of Ag nanoparticles at the surface of glassy carbon electrode: Application to the analysis of some real samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *697*, 53-59.
16. Abaker, M.; Dar, G. N.; Umar, A.; Zaidi, S. A.; Ibrahim, A. A.; Baskoutas, S.; Al-Hajry, A., CuO nanocubes based highly-sensitive 4-nitrophenol chemical sensor. *Science of Advanced Materials* **2012**, *4* (8), 893-900.
17. Chu, L.; Han, L.; Zhang, X. J. J. o. A. E., Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode. **2011**, *41* (6), 687-694.
18. Menanteau, T.; Dabos-Seignon, S.; Levillain, E.; Breton, T., Impact of the Diazonium Grafting Control on the Interfacial Reactivity: Monolayer versus Multilayer. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (2), 278-282.
19. Menanteau, T.; Dias, M.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T., Electrografting via diazonium chemistry: key role of aryl substituent in layer growth mechanism. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (8), 4423-4429.
20. Neauport, J.; Lamaignere, L.; Bercegol, H.; Pilon, F.; Birolleau, J. C., Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm. *Optics Express* **2005**, *13* (25), 10163-10171.

21. Kostecki, R.; Song, X. Y.; Kinoshita, K., Influence of geometry on the electrochemical response of carbon interdigitated microelectrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147 (5), 1878-1881.
22. Yan, X.; Xu, T.; Xu, S.; Wang, X.; Yang, S., Fabrication of polymer-converted carbon films containing Ag, Pd nanoparticles. *Nanotechnology* **2004**, 15 (12), 1759-1762.
23. Long, H.; Shi, T.; Xi, S.; Wu, F.; Xia, Q.; Li, X.; Tang, Z., Growth of nano-wrinkles on photoresist-derived carbon microelectrode array. *International Journal of Nanotechnology* **2014**, 11 (5/6/7/8), 616-625.
24. Trava-Airoldi, V. J.; Bonetti, L. F.; Capote, G.; Fernandes, J. A.; Blando, E.; Huebler, R.; Radi, P. A.; Santos, L. V.; Corat, E. J., DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. *Thin Solid Films* **2007**, 516 (2-4), 272-276.
25. Cemin, F.; Bim, L. T.; Menezes, C. M.; Maia da Costa, M. E. H.; Baumvol, I. J. R.; Alvarez, F.; Figueroa, C. A., The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD. *Surface and Coatings Technology* **2015**, 283, 115-121.
26. Seong, H. J.; Boehman, A. L., Evaluation of raman parameters using visible raman microscopy for soot oxidative reactivity. *Energy & Fuels* **2013**, 27 (3), 1613-1624.
27. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, 61 (20), 14095-14107.
28. Tuinstra, F.; Koenig, J. L., Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics* **1970**, 53 (3), 1126-30.
29. Bratek, W.; Swiatkowski, A.; Pakula, M.; Biniak, S.; Bystrzejewski, M.; Szmigielski, R., Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, 100, 192-198.
30. Ionita, M.; Crica, L. E.; Voicu, S. I.; Dinescu, S.; Miculescu, F.; Costache, M.; Iovu, H., Synergistic effect of carbon nanotubes and graphene for high performance cellulose acetate membranes in biomedical applications. *Carbohydrate Polymers* **2018**, 183, 50-61.
31. Rai, P.; Singh, K. P., Valorization of Poly (ethylene) terephthalate (PET) wastes into magnetic carbon for adsorption of antibiotic from water: Characterization and application. *Journal of Environmental Management* **2018**, 207, 249-261.
32. Mallet-Ladeira, P.; Puech, P.; Toulouse, C.; Cazayous, M.; Ratel-Ramond, N.; Weisbecker, P.; Vignoles, G. L.; Monthieux, M., A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law. *Carbon* **2014**, 80, 629-639.
33. Hom, T.; Kiszewick, W.; Post, B., Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium, silicon, and diamond. *Journal of Applied Crystallography* **1975**, 8, Pt. 4, 457-8.
34. Hassel, O.; Mark, H., The crystal structure of graphite. *Zeitschrift fuer Physik* **1924**, 25, 317-37.
35. Fayos, J., Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 148 (2), 278-285.
36. Attar, F.; Johannesson, T., Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique. *Surface and Coatings Technology* **1996**, 78 (1-3), 87-102.
37. Lin, J.-F.; Wei, C.-C.; Yung, Y.-K.; Ai, C.-F., The effects of hydrogenated carbon films with different film thickness and nitrogen content on specimen mechanical properties, scratch critical load, adhesion work and tribological behavior. *Diamond and Related Materials* **2004**, 13 (10), 1895-1906.
38. Walker, E. K.; Vanden Bout, D. A.; Stevenson, K. J., Carbon Optically Transparent Electrodes for Electrogenenerated Chemiluminescence. *Langmuir* **2012**, 28 (2), 1604-1610.
39. Yun, D. Y.; Choi, W. S.; Park, Y. S.; Hong, B., Effect of H₂ and O₂ plasma etching treatment on the surface of diamond-like carbon thin film. *Applied Surface Science* **2008**, 254 (23), 7925-7928.
40. Gu, C.; Zhang, T.-Y. J. L., Electrochemical synthesis of silver polyhedrons and dendritic films with superhydrophobic surfaces. **2008**, 24 (20), 12010-12016.
41. Giribabu, K.; Suresh, R.; Manigandan, R.; Praveen Kumar, S.; Muthamizh, S.; Munusamy, S.; Narayanan, V., Preparation of nitrogen-doped reduced graphene oxide and its use in a glassy carbon electrode for sensing 4-nitrophenol at nanomolar levels. *Microchimica Acta* **2014**, 181 (15-16), 1863-1870.

42. Fujita, T.; Matsumoto, O., Deposition of carbonaceous films using ECR plasma apparatus. Deposition of colorless, transparent and semiconducting film from methane plasma. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, 136 (9), 2624-9.
43. Zhang, J.; Wavhal, D. S.; Fisher, E. R., Mechanisms of SiO₂ film deposition from tetramethylcyclotetrasiloxane, dimethyldimethoxysilane, and trimethylsilane plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2004**, 22 (1), 201-213.
44. Jia, H.; Kuraseko, H.; Fujiwara, H.; Kondo, M., Ultrafast deposition of microcrystalline silicon films using high-density microwave plasma. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2009**, 93 (6+7), 812-815.
45. Yamada, K.; Nakamura, H.; Matsushima, S.; Yamane, H.; Haishi, T.; Ohira, K.; Kumada, K., Preparation of N-doped TiO₂ particles by plasma surface modification. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9 (5-6), 788-793.
46. Roy, R. K.; Choi, H. W.; Yi, J. W.; Moon, M. W.; Lee, K. R.; Han, D. K.; Shin, J. H.; Kamijo, A.; Hasebe, T., Hemocompatibility of surface-modified, silicon-incorporated, diamond-like carbon films. *Acta Biomaterialia* **2009**, 5 (1), 249-256.
47. Bachmann, S.; Schulze, M.; Morasch, J.; Hesse, S.; Hussein, L.; Krell, L.; Schnagl, J.; Stark, R. W.; Narayan, S., Aging of oxygen and hydrogen plasma discharge treated a-C:H and ta-C coatings. *Applied Surface Science* **2016**, 371, 613-623.
48. Wang, K.; Li, C.; Ji, B., Preparation of Electrode Based on Plasma Modification and Its Electrochemical Application. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2014**, 23 (2), 588-592.
49. Li, J.; Lin, Y.; Zhao, B., Spontaneous agglomeration of silver nanoparticles deposited on carbon film surface. *Journal of Nanoparticle Research* **2002**, 4 (4), 345-349.
50. Hu, M.; Yan, Y.; Duan, X.; Ye, L.; Zhou, J.; Lin, H.; Yuan, Y., Effective anchoring of silver nanoparticles onto N-doped carbon with enhanced catalytic performance for the hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate. *Catalysis Communications* **2017**, 100, 148-152.
51. Lota, G.; Lota, K.; Kapica, R.; Tyczkowski, J.; Fic, K.; Frackowiak, E., Influence of plasma treatment on hydrogen electrosorption capacity by carbon electrodes. *International Journal of Electrochemical Science* **2015**, 10 (6), 4860-4872.
52. De Torre, L. E. C.; Bottani, E. J.; Martinez-Alonso, A.; Cuesta, A.; Garcia, A. B.; Tascon, J. M. D., Effects of oxygen plasma treatment on the surface of graphitized carbon black. *Carbon* **1998**, 36 (3), 277-282.
53. Lee, E.-s.; Lee, C.-h.; Chun, Y.-S.; Han, C.-j.; Lim, D.-S., Effect of hydrogen plasma-mediated surface modification of carbon fibers on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced polyetherimide composites. *Composites, Part B: Engineering* **2017**, 116, 451-458.

Chapitre 4

Décoration des substrats PPF par des nanoparticules d'argent

Bien que de nombreux travaux aient abordé la modification de surfaces carbonées par des nanoparticules, aucun, à notre connaissance, ne décrit la modification de surfaces carbonées similaires aux substrats PPF par la décomposition en phase liquide des précurseurs amidinates.

Ces derniers ont en effet été développés et principalement étudiés comme précurseurs pour la préparation de couches minces par CVD et ALD (le principe de cette dernière étant décrite dans le Chapitre 1).¹ En effet, ceux-ci offrent l'accès à un large choix de complexes métalliques et donc de films métalliques ou d'oxydes métalliques. En outre, la modification, facile, des groupements fonctionnels du ligand amidinate permet d'adapter la volatilité et la température de décomposition du précurseur aux conditions expérimentales du dépôt.²⁻⁵

Dans la littérature, les précurseurs amidinates sont également utilisés pour la synthèse de nanoparticules en milieu organique ou liquide ionique. La formation des nanoparticules repose sur la réduction du précurseur, par l'ajout d'un réducteur chimique^{6, 7} ou par simple thermolyse des précurseurs.⁸⁻¹⁰ Toutefois, ces nanoparticules sont colloïdales et non supportées.

A notre connaissance, les seules études à avoir utilisé les précurseurs amidinates en phase liquide pour la modification de surfaces ont été réalisées au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination. Ces travaux, pionniers, ont exploité la décomposition des amidinates de manganèse [Mn(Me-amd)]¹¹ et de cuivre [Cu(Me-amd)]¹² pour modifier des substrats de silicium, d'une part, et l'amidinate d'argent [Ag(Me-amd)], d'autre part, pour modifier des substrats d'or.^{13, 14} De nombreuses recherches restent donc à faire autour de la modification de surfaces grâce aux précurseurs amidinates.

4.1. Modification des films PPF par des nanoparticules d'argent

Les amidinates d'argent sont utilisés au sein de notre équipe de recherche, pour synthétiser des nanoparticules d'argent en suspension colloïdale⁷ ou supportées par des surfaces d'or.^{13, 14} Ces synthèses de nanoparticules s'appuient sur l'hydrogénolyse d'une solution d'amidinate d'argent [Ag(Me-amd)].

Dans ce contexte, notre but est de développer une électrode composite à base de nanoparticules d'argent. L'ajout de ces nanoparticules peut améliorer les performances en détection par l'augmentation de la surface active de l'électrode ou grâce à des phénomènes électrocatalytiques. Les relations entre la morphologie des nanoparticules (forme, taille, densité des dépôts sur la surface ...) et les propriétés de détection des électrodes pourront être mises en évidence grâce à la modification des conditions de dépôt.

Nos travaux explorent pour la première fois la modification de surfaces carbonées et, plus spécifiquement, des substrats de type PPF. Ils sont également les premiers à utiliser le précurseur butylamidinate d'argent [Ag(Bu-amd)] dans ce contexte.

4.1.1. Validation et optimisation du procédé

C'est pourquoi, avant d'étudier la modification du PPF par ces précurseurs, nous avons d'abord cherché à reproduire les résultats d'E. Lebon *et al.*^{13, 14} sur des substrats d'or afin de valider nos précurseurs et le protocole de décoration des surfaces. Cette première étape nous permettra d'envisager la modification des paramètres expérimentaux et la transposition du protocole à la modification d'autres substrats.

4.1.1.1. Modification de surface d'or avec [Ag(Me-amd)] : validation de la méthode

Le protocole de modification des surfaces d'or développé par E. Lebon *et al.* repose sur l'hydrogénolyse d'une solution de méthylamidinate d'argent [Ag(Me-amd)] en présence du substrat à fonctionnaliser, sans agitation et en l'absence d'agent stabilisant additionnel (les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 4-1).

Tableau 4-1 Conditions opératoires utilisées par E. Lebon pour déposer des nanoparticules d'argent sur des surfaces d'or¹³

Précurseur	[Ag(Me-amd)]
Concentration du précurseur	40 mmol/L
Solvant	Toluène
Substrat	Au/Pt/Ti/Si
Température	60°C
Pression de H ₂	3 bar
Temps de chauffage	5 minutes
Temps d'hydrogénation	1 minute

Comme le montre la Figure 4-1, la méthode passe par deux étapes : une étape de chauffe, permettant de stabiliser en température la solution de [Ag(Me-amd)] et la réaction de l'amidinate en présence du H₂. Le réacteur est ensuite purgé de son atmosphère réductrice et la réaction est stoppée par une trempe thermique dans un bain de glace. Il est à noter que le substrat est positionné de sorte à ce que la face à décorer (ici la face d'or) soit orientée vers le fond du réacteur (bouteille de Fisher Porter). Ce positionnement particulier a pour but de protéger la face d'or de la précipitation en solution d'éventuels agrégats d'argent.

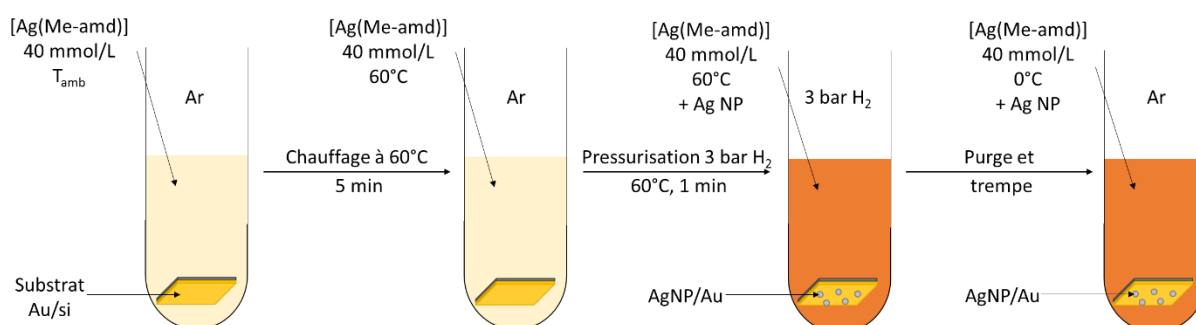


Figure 4-1 Principe général de la méthode de décoration par des nanoparticules d'argent proposée par E. Lebon *et al.*

La faible concentration en précurseur de la solution et la courte durée de l'hydrogénolyse (1 minute) permettent de contrôler le dépôt des nanoparticules d'argent sur la surface d'or et d'obtenir un dépôt

homogène de nanoparticules de petite taille dispersées (certaines signalées par des flèches rouges sur la Figure 4-2).

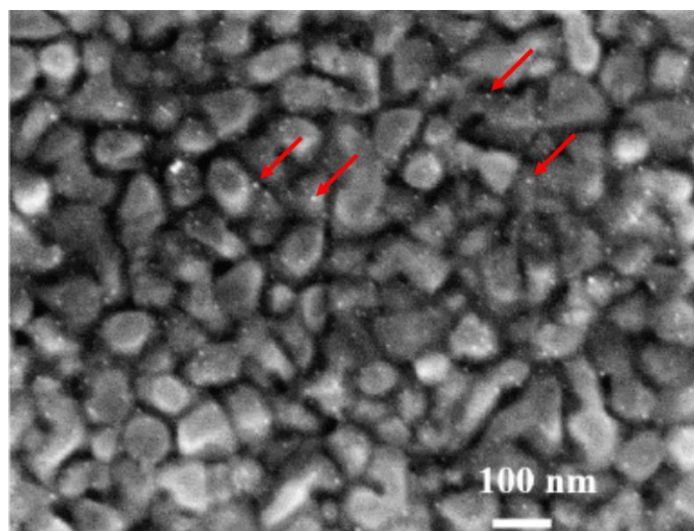


Figure 4-2 Cliché MEB-FEG d'un dépôt de nanoparticules d'argent sur substrat d'or (image E. Lebon)¹³

En suivant ce protocole, nous sommes parvenus à obtenir des nanoparticules semblables sur des substrats d'or (Figure 4-3). La résolution du microscope utilisé s'est cependant avérée insuffisante pour parvenir à une image aussi nette que dans notre référence. Par conséquent, nous n'avons pas pu mesurer précisément la taille de nos nanoparticules. Celles-ci semblent néanmoins isotropes et de dimensions similaires à celles obtenues par E. Lebon *et al.* (moins de 10 nm).¹³

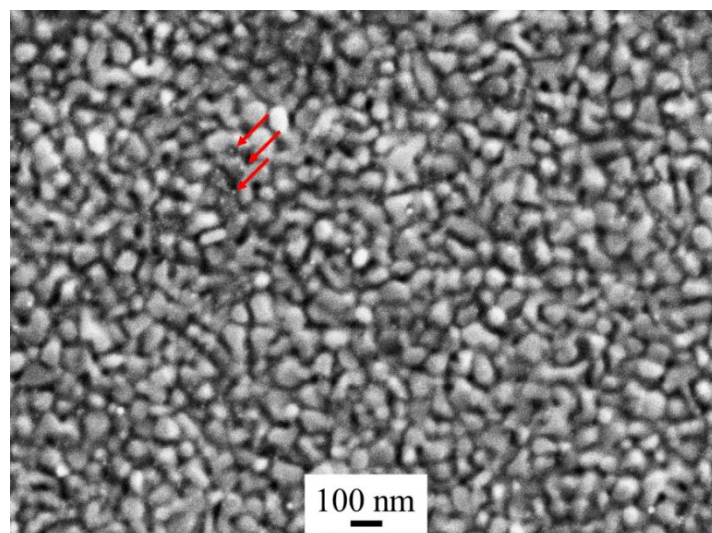


Figure 4-3 Cliché MEB-FEG d'un substrat d'or modifié par des nanoparticules d'argent avec $[Ag(Me-amd)]$ selon le protocole d'E. Lebon *et al.*

La comparaison des dépôts (Figure 4-2 et Figure 4-3) ne permet pas de comparer efficacement la densité du dépôt. Néanmoins, notre dépôt ne semble pas présenter d'agrégats de nanoparticules ou de particules différentes de celles visibles sur le dépôt de référence. D'un point de vue macroscopique, à l'issue de la minute d'hydrogénolyse et conformément aux observations d'E. Lebon, la solution s'assombrit, signe de la formation d'argent colloïdal en solution.

Toutefois, nous avons observé un changement de la couleur de la solution avant sa mise sous pression de H_2 : initialement jaune pâle, elle avait viré au jaune-orangé. A notre connaissance, un tel changement n'avait jamais été reporté, que ce soit dans la littérature scientifique ou au sein de l'équipe. Une expérience sans hydrogénolyse (basée uniquement sur l'étape de chauffage à $60^\circ C$ pendant 5 min) a été menée. Les substrats ainsi préparés présentent également de petites nanoparticules, similaires à celles obtenues en condition d'hydrogénolyse, dispersées sur toute la surface d'or, comme le montre la Figure 4-4.

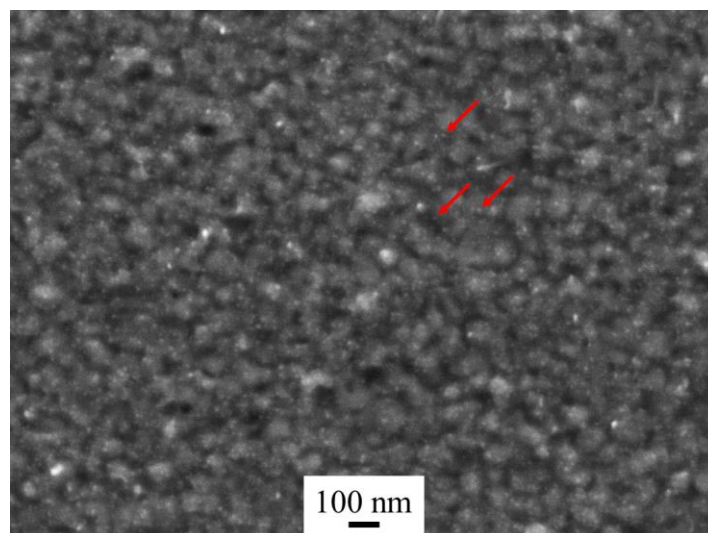


Figure 4-4 Cliché MEB-FEG d'un substrat d'or décoré par simple thermolyse à $60^\circ C$ de $[Ag(Me-amd)]$

Ce résultat révèle que $[Ag(Me-amd)]$ se réduit par simple thermolyse en générant alors des nanoparticules d'argent. Si la thermolyse des amidinates est connue en phase gaz et exploitée pour la réalisation de films métalliques, celle-ci ne se produit qu'à des températures bien supérieures à $100^\circ C$.⁵

En outre, les suivis cinétiques en RMN 1H menés dans le Chapitre 2 pour la thermolyse de $[Ag(Me-amd)]$ ont révélé à $60^\circ C$ une vitesse de décomposition de l'ordre de 4 %/h. Cette vitesse est trop faible pour expliquer la formation d'un si grand nombre de nanoparticules en l'espace de 5 minutes. Il est néanmoins à noter que ces suivis cinétiques en RMN ont été réalisés à des concentrations de 1 mmol/L, soit 40 fois moins que dans les expériences présentées ici. Ce résultat suggère une dépendance de la stabilité du précurseur en solution vis-à-vis de la concentration : à concentration plus élevée, il est moins stable thermiquement.

Cette thermolyse pose un problème pour la bonne maîtrise de la méthode de décoration du substrat par les nanoparticules. En effet, celui-ci est théoriquement contrôlé par l'hydrogénolyse du précurseur. La coexistence de deux mécanismes (thermolyse et hydrogénolyse) capables de former des nanoparticules peut donner lieu à des morphologies et des compositions de nanoparticules différentes.

Pour cette raison, nous avons testé le précurseur butylamidinate d'argent $[Ag(Bu-amd)]$ comme alternative à $[Ag(Me-amd)]$. En effet, $[Ag(Bu-amd)]$ présente une chaîne alkyle centrale plus longue que $[Ag(Me-amd)]$ et est thermiquement plus stable (Chapitre 2)

4.1.1.2. Modification de surface d'or avec $[Ag(Bu-amd)]$

Afin de réduire encore les risques liés à la perte de stabilité thermique du fait de la concentration, nous avons abaissé la concentration de la solution de précurseur pour $[Ag(Bu-amd)]$. De 40 mmol/L

(Tableau 4-1), nous sommes passés à 24 mmol/L. Une nouvelle expérience a été menée suivant le protocole d'hydrogénolyse utilisé jusqu'alors pour comparer les résultats (Figure 4-5) avec ceux obtenus pour [Ag(Me-amd)].

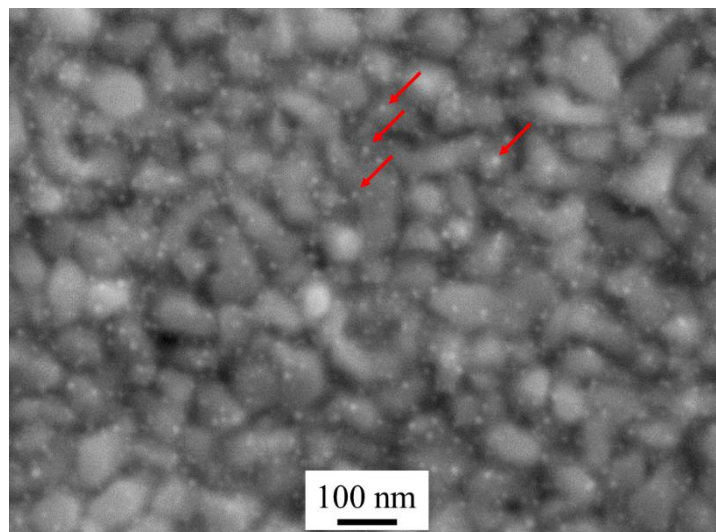


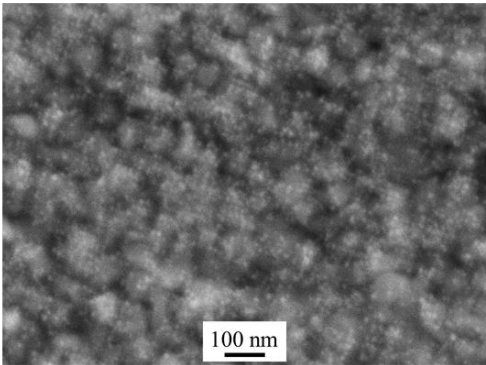
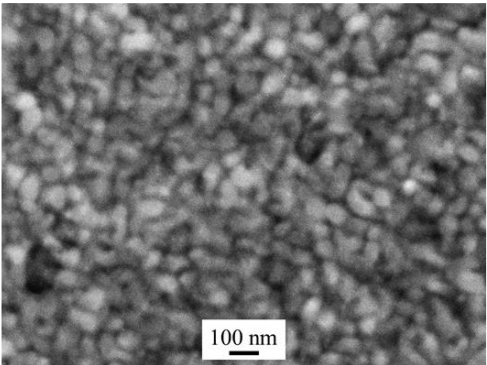
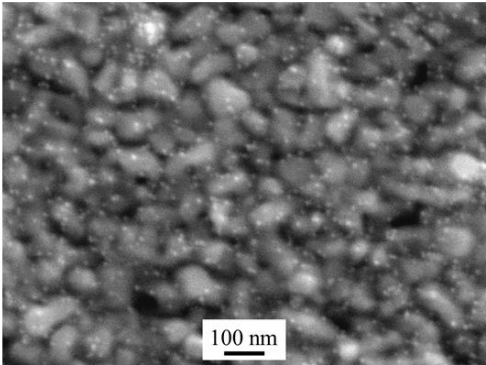
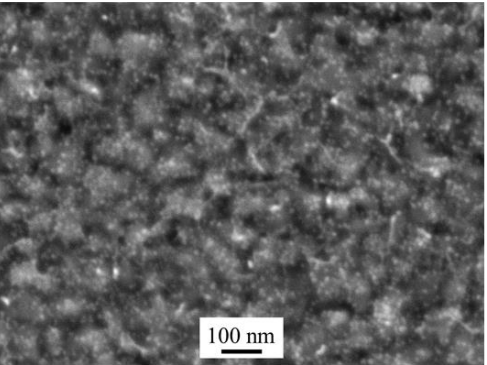
Figure 4-5 Cliché MEB-FEG d'un substrat d'or modifié par des nanoparticules d'argent avec [Ag(Bu-amd)] (24 mmol/L, hydrogénolyse : 1 min)

Comme le montrent les clichés MEB (Figure 4-3 et Figure 4-5), remplacer [Ag(Me-amd)] par [Ag(Bu-amd)] et abaisser la concentration en précurseur permet également de décorer de manière homogène les surfaces d'or avec des nanoparticules d'argent. Toutefois et contrairement aux expériences menées avec [Ag(Me-amd)], la solution de précurseur ne change pas de couleur avant l'étape d'hydrogénolyse, ce qui indique que la thermolyse du précurseur n'a pas lieu ou est trop faible pour être observable à l'œil nu.

Cette observation est confirmée par une série d'expériences, menées non plus à 60°C mais à 40°C dans le but de limiter la thermolyse de [Ag(Me-amd)] et dont les images prises en MEB-FEG sont présentées dans le Tableau 4-2.

Même à 40°C, avec [Ag(Me-amd)], des nanoparticules se forment, aussi bien en condition de thermolyse que d'hydrogénolyse. Dans le cas de [Ag(Bu-amd)], aucune nanoparticule n'a pu être observée en condition de thermolyse alors que le substrat se couvre de nanoparticules bien dispersées en condition d'hydrogénolyse.

Tableau 4-2 Comparaison des substrats obtenus à 40°C en thermolyse et en hydrogénolyse avec [Ag(Me-amd)] et [Ag(Bu-amd)]

	[Ag(Me-amd)] : 40 mmol/L	[Ag(Bu-amd)] : 24 mmol/L
Pas de H ₂		
3 bar H ₂		

On peut en conclure que [Ag(Bu-amd)] n'est pas soumis à la thermolyse, à 40°C comme à 60°C, contrairement à [Ag(Me-amd)]. Cette amélioration de la stabilité thermique peut être attribuée à la modification de la chaîne alkyle du ligand amidinate et avait déjà été observée dans le Chapitre 2, à l'état solide. Nous avons ainsi amélioré la fiabilité de la décoration du substrat en voie liquide en changeant de précurseur. Les expériences de dépôt d'argent sur les substrats PPF présentées par la suite seront donc menées avec le précurseur [Ag(Bu-amd)] et à 60°C.

4.1.1.3. Transposition des substrats d'or aux substrats PPF

Le précurseur [Ag(Bu-amd)] s'étant avéré supérieur à [Ag(Me-amd)] pour la modification de surfaces d'or, nous avons répété ces expériences, cette fois avec un substrat PPF à la place du substrat d'or. L'analyse en MEB-FEG du substrat a révélé de nombreuses nanoparticules d'argent, similaires à celles obtenues précédemment sur l'or, déposées à la surface du PPF (Figure 4-6).

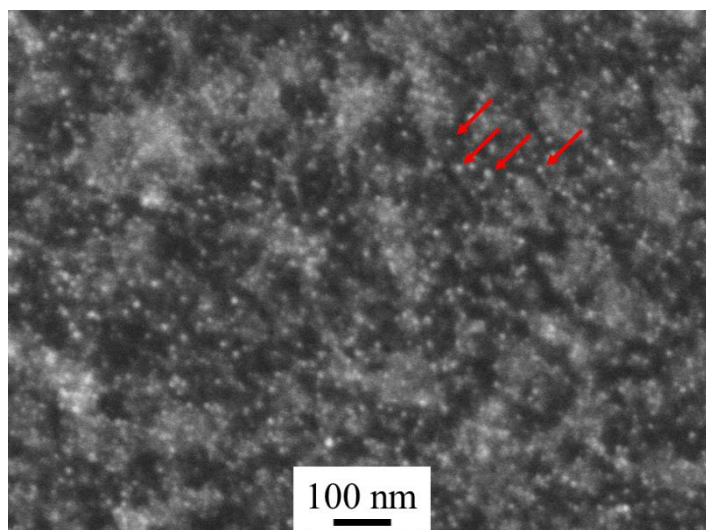


Figure 4-6 Cliché MEB-FEG d'un substrat PPF modifié par des nanoparticules d'argent avec $[Ag(Bu-amd)]$ (24 mmol/L, hydrogénolyse : 1 min)

Toutefois, si parvenir à former des nanoparticules d'argent isolées et de morphologie régulière à la surface des substrats PPF est une première réussite, nous cherchons également à faire varier l'aspect de nos dépôts. Un des facteurs pour y parvenir est de jouer sur le temps de réaction. En passant de 1 à 5 minutes d'hydrogénolyse du précurseur, nous sommes parvenus à densifier les dépôts de nanoparticules. Ainsi, pour 1 minute, le dépôt compte 560 ± 70 NP/ μm^2 (Figure 4-6) alors que pour 5 minutes, il en compte 2000 ± 600 NP/ μm^2 (Figure 4-7), soit près de 4 fois plus. Cette observation indique que la quantité de nanoparticules déposées est liée à la durée de la réaction du précurseur.

Toutefois, les dépôts réalisés en 5 minutes présentent également des nanoparticules d'une vingtaine de nanomètres (désignées par une flèche verte sur la Figure 4-7) parmi les petites nanoparticules déjà présentes (flèche rouge). La densité de ces nanoparticules plus grandes a été évaluée à 210 ± 50 NP/ μm .

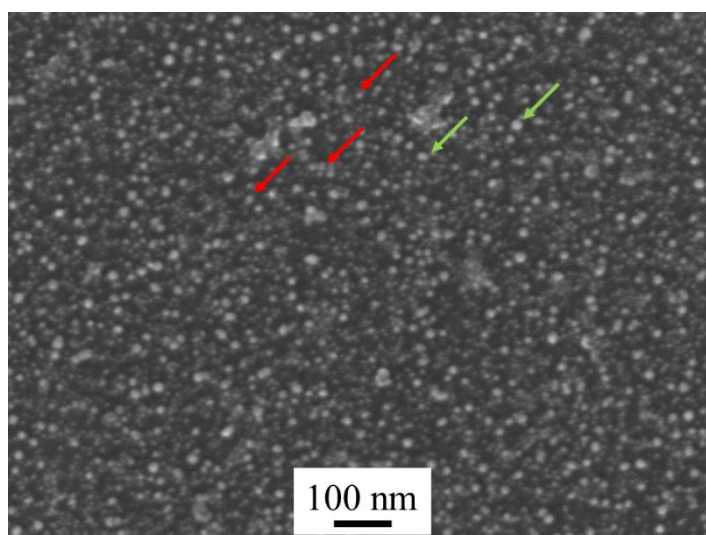


Figure 4-7 Cliché MEB-FEG d'un substrat PPF modifié par des nanoparticules d'argent avec $[Ag(Bu-amd)]$ (24 mmol/L, hydrogénolyse : 5 min)

La présence de ces grosses nanoparticules et l'augmentation rapide de la densité du dépôt indiquent que l'aspect du dépôt dépend du temps de réaction. Allonger davantage le temps de réaction donnera des dépôts encore plus denses et, éventuellement, un recouvrement total du PPF par l'argent.

Afin de pouvoir travailler sur une gamme de temps de réaction plus large, nous avons diminué à nouveau la concentration de [Ag(Bu-amd)], dans le but de limiter la quantité de nanoparticules formées. Nous sommes ainsi parvenus aux conditions de dépôts que nous utiliserons par la suite pour la modification des substrats PPF et PPF_{H2} décrits dans le Chapitre 3 (Tableau 4-3).

Tableau 4-3 Conditions expérimentales retenues pour le dépôt de nanoparticules d'argent sur les substrats PPF

Précurseur	[Ag(Bu-amd)]
Concentrations du précurseur	1 mmol/L 2 mmol/L
Solvant	Toluène
Substrat	PPF PPF _{H2}
Température	60°C
Pression de H ₂	3 bar
Temps de chauffage	5 minutes
Temps d'hydrogénation	1 minute 5 minutes 15 minutes 60 minutes

Par la suite, les dépôts de nanoparticules sur PPF seront désignés ainsi : AgNP(C ; t)/Substrat (avec C = 1 mM ou 2 mM ; t = 1 min, 5 min, 15 min ou 60 min et Substrat = PPF ou PPF_{H2} selon les conditions utilisées pour préparer l'échantillon ainsi désigné).

4.1.2. Etude de l'influence des paramètres expérimentaux

Afin d'obtenir des dépôts de nanoparticules variés, nous avons cherché à faire varier plusieurs paramètres, parmi lesquels le temps de réaction, la concentration du précurseur et la surface du substrat PPF.

4.1.2.1. Influence du temps de réaction sur les dépôts de nanoparticules d'argent

Les premiers essais menés avec 24 mmol/L de précurseur ont montré qu'augmenter le temps de réaction modifiait l'aspect des dépôts d'argent (densification, apparition de nanoparticules de 20 nm ...).

Afin d'approfondir l'étude de l'influence du temps de réaction, des dépôts sur PPF ont été réalisés à 1 mmol/L de précurseur et des temps de réaction compris entre 1 minute et 1 heure (Figure 4-8 et Tableau 4-3). Le temps de préchauffe a été maintenu rigoureusement égal à 5 minutes pour chaque temps de réaction.

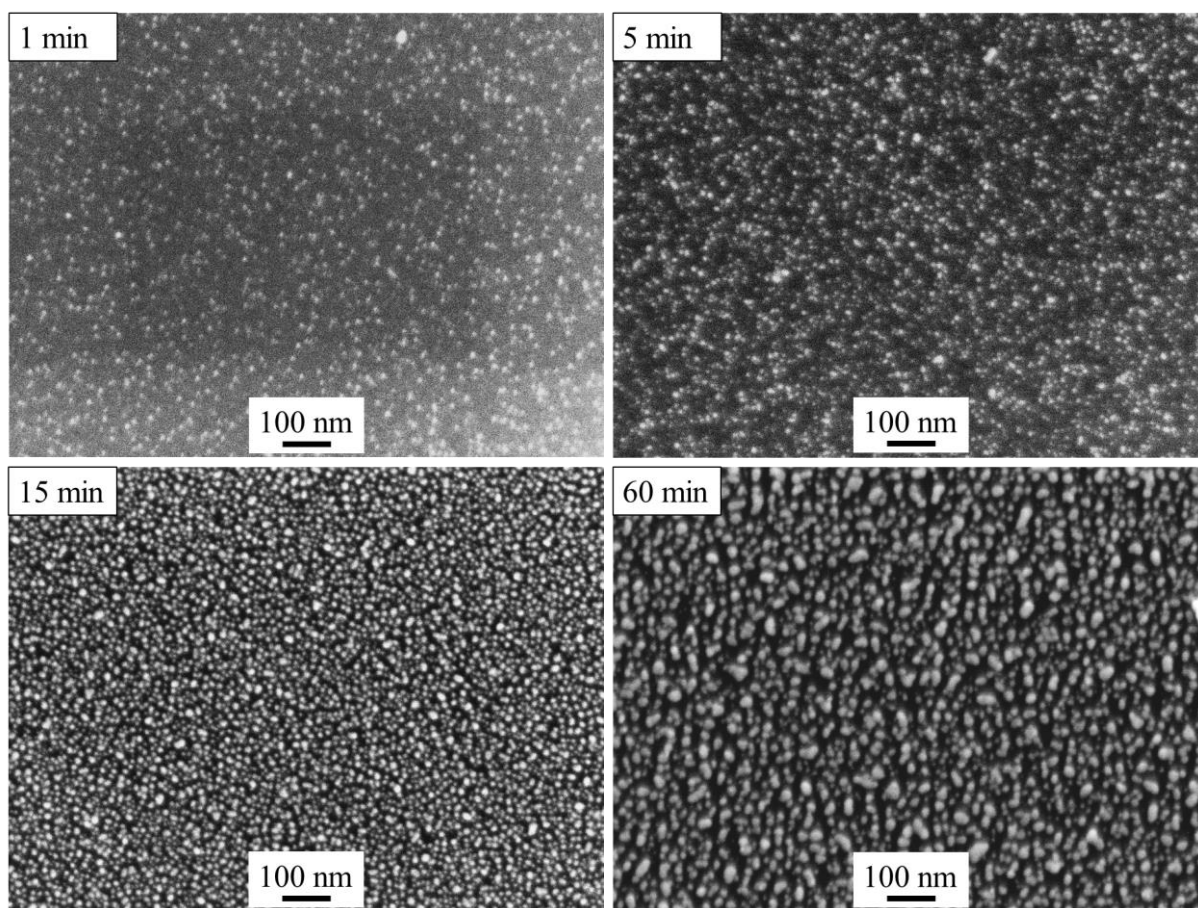


Figure 4-8 Clichés MEB-FEG de dépôts AgNP(1 mM ; 1 min)/PPF, AgNP(1 mM ; 5 min)/PPF, AgNP(1 mM ; 15 min)/PPF et AgNP(1 mM ; 60 min)/PPF

Avec l'augmentation du temps de réaction, la quantité de nanoparticules déposées sur les substrats PPF augmente. Cependant, l'utilisation d'une concentration plus faible retarde le moment où les nanoparticules de plus de 20 nm deviennent significativement présentes. Ce n'est qu'à partir de AgNP(1 mM ; 15 min)/PPF que celles-ci deviennent majoritaire sur le substrat.

La diversification des morphologies des nanoparticules à partir de 5 minutes rend l'utilisation du nombre de nanoparticules par μm^2 peu pertinente. Afin de quantifier plus efficacement le développement du dépôt de nanoparticules, nous utiliserons par la suite le taux de recouvrement. La méthode utilisée pour calculer le taux de recouvrement est détaillée dans le Chapitre 6. Le taux de recouvrement ne permet cependant de déterminer ni la quantité d'argent déposée ni la surface développée par les nanoparticules.

Le taux de recouvrement a été calculé pour nos dépôts de nanoparticules (Tableau 4-4) confirmant que l'allongement du temps d'hydrogénolyse donne bien lieu à un recouvrement des substrats plus important.

Tableau 4-4 Taux de recouvrement moyen calculé pour différents dépôts AgNP(1 mM ; t)/PPF

Dépôt	Taux de recouvrement moyen (%)
AgNP(1 mM ; 1 min)/PPF	22,5 ($\pm$ 5,6)
AgNP(1 mM ; 5 min)/PPF	38,4 ($\pm$ 5,1)
AgNP(1 mM ; 15 min)/PPF	42,9 ($\pm$ 8,0)
AgNP(1 mM ; 60 min)/PPF	40,0 ($\pm$ 2,6)

Le taux de recouvrement n'augmente pas linéairement avec le temps d'hydrogénolyse : cette augmentation, très rapide au début ralentit jusqu'à atteindre un pallier à partir de AgNP(15 mM ; 5 min)/PPF. A partir de là, le taux de recouvrement stagne. Ce ralentissement peut s'expliquer par un changement de régime de développement du dépôt d'argent. Pour les temps courts (1 et 5 min), celui-ci se développe par accumulation de nanoparticules sans croissance ni agglomération. Pour les temps les plus longs (15 et 60 min), un second régime de dépôt apparaît, avec l'amorphisation et l'augmentation de la taille des nanoparticules à la surface du substrat. Celles-ci voient leurs dimensions dépasser les 20 nm.

4.1.2.2. Influence du temps de réaction sur les surnageants

L'allongement du temps de réaction n'affecte pas uniquement le dépôt de nanoparticules sur les substrats PPF. Son effet est également visible sur l'aspect des solutions d'amidinate et du réacteur (Figure 4-9).

Ainsi la solution, initialement incolore, devient jaune-orangée pour une hydrogénation de 1 minute, orangée à dorée à 5 et 15 minutes et finalement jaune pâle à incolore à 60 minutes. Cette coloration trahit la formation de nanoparticules d'argent en solution (dont le maximum d'absorption se situe vers 400 nm⁷) et donc l'avancement de l'hydrogénolyse de l'amidinate. La décoloration de la solution observée à 60 minutes indique un appauvrissement en nanoparticules en suspension.

L'avancement de la réduction du précurseur est également perceptible au travers du changement d'aspect des parois du réacteur. Celles-ci se couvrent au bout de 5 minutes d'un film bleu-violet puis d'un miroir d'argent au-delà de 15 minutes. La couleur du film observé à 5 minutes montre que celui-ci est formé de nanoparticules d'argent proches les unes des autres. Les interactions de leurs plasmons de surface provoque une modification de leur maximum d'absorption vers le rouge, ce qui leur donne cette couleur bleue.^{15, 16} Le développement du miroir d'argent est vraisemblablement lié à l'appauvrissement en nanoparticules d'argent observé par la décoloration de la solution. Cet appauvrissement de la solution pourrait être lié à la stagnation du taux de recouvrement observé après 15 minutes.

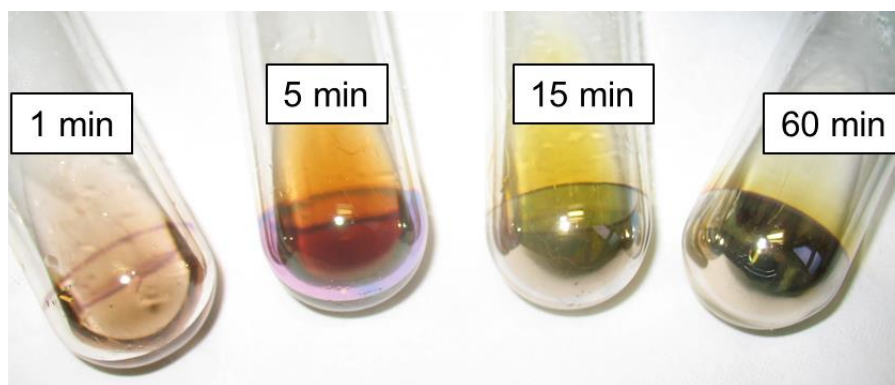


Figure 4-9 Evolution de l'aspect du surnageant et des parois du tube en fonction du temps d'hydrogénolyse

Il semble donc exister une corrélation entre le temps de réaction, l'avancement de la réduction du précurseur et l'évolution de l'aspect des dépôts d'argent. Le mécanisme responsable de la formation du dépôt d'argent sera détaillé plus tard dans ce chapitre.

4.1.2.3. Influence de la concentration du précurseur [Ag(Bu-amd)]

Les différences d'aspect entre les substrats AgNP(24 mM ; 5 min)/PPF et AgNP(1 mM ; 5 min)/PPF (Figure 4-7 et Figure 4-8) laissent à penser que la concentration en précurseur peut être utilisée comme un levier pour modifier l'aspect des dépôts. Or, pour 1 mmol/L, l'évolution de l'aspect de la solution (Figure 4-9) et du taux de recouvrement (Tableau 4-4) laissent à penser que l'évolution du dépôt est limité par la faible quantité de précurseur disponible en solution. Pour parvenir à un développement plus avancé du dépôt d'argent, nous avons doublé la concentration en précurseur et réalisé des dépôts d'argent à 2 mmol/L (Figure 4-10).

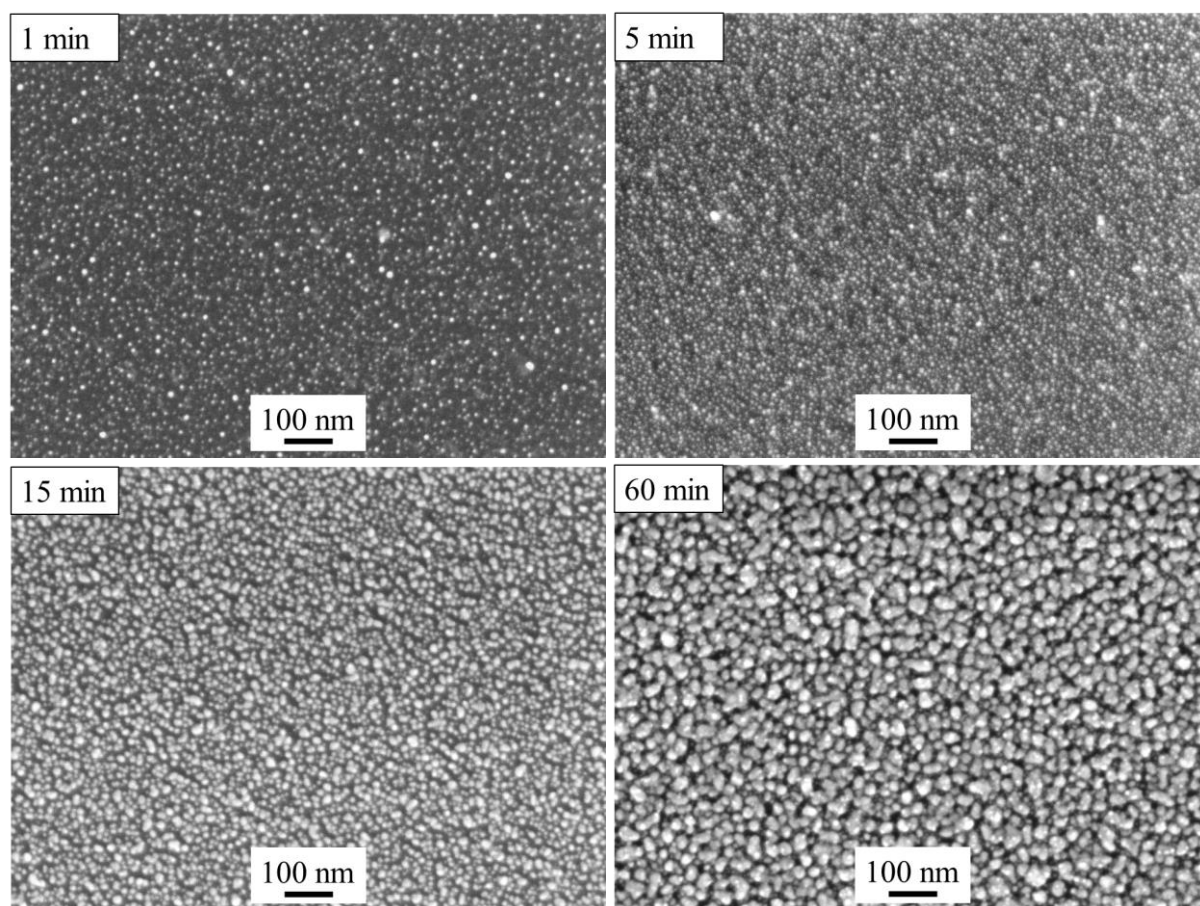


Figure 4-10 Clichés MEB-FEG de dépôts AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF, AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF, AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF et AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF

L'augmentation de la concentration en précurseur semble avoir peu d'effet sur l'aspect des nanoparticules déposées pour 1 et 5 minutes : comme celles obtenues à 1 mmol/L, elles ont un aspect isotrope et mesurent moins de 10 nm. Néanmoins, l'effet du changement de concentration se fait plus sensible pour les temps plus longs. Ainsi, à 15 minutes, on trouve davantage de particules de plus de 10 nm sur AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF que sur AgNP(1 mM ; 15 min)/PPF. Plus flagrant encore, à 60 minutes, on voit apparaître un grand nombre de d'agrégats amorphes de grandes dimensions accompagnés de petites nanoparticules isotropes d'une dizaine nanomètres. Comme avec 1 mmol/L de précurseur, on retrouve deux régimes de développement du dépôt : par accumulation jusqu'à 5 minutes puis par croissance des nanoparticules.

Le taux de recouvrement de chaque substrat a été calculé (Tableau 4-5).

Tableau 4-5 Taux de recouvrement moyen calculé pour différents dépôts AgNP(2 mM ; t)/PPF

Dépôts	Taux de recouvrement moyen (%)
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF	22,9 ($\pm$ 7,1)
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF	45,0 ($\pm$ 11,1)
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF	57,7 ($\pm$ 11,0)
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF	70,5 ($\pm$ 8,3)

Contrairement aux dépôts préparés avec 1 mmol/L de précurseur, le taux de recouvrement continue d'augmenter jusqu'à 60 minutes, dépassant les 50 %. La stagnation du taux de recouvrement au-delà de 15 minutes à la concentration de 1 mmol/L de précurseur était donc bien due à un défaut de précurseur dans la solution.

Toutefois et comme pour les dépôts préparés à 1 mmol/L de précurseur, l'augmentation du taux de recouvrement ralentit à mesure que le temps de réaction augmente.

Il semblerait donc que doubler la concentration initiale de précurseur ait permis au film de se développer jusqu'à 60 minutes, ce qui prouve l'existence d'une corrélation entre concentration de précurseur et aspect du film. En effet et bien que composés de nanoparticules similaires à temps de réaction égal, les films préparés à 1 mmol/L et à 2 mmol/L diffèrent par leurs taux de recouvrement. En effet, comme la Figure 4-11, le taux de recouvrement augmente plus vite et sans stagnation et atteint des valeurs plus hautes pour les dépôts préparés à 2 mmol/L.

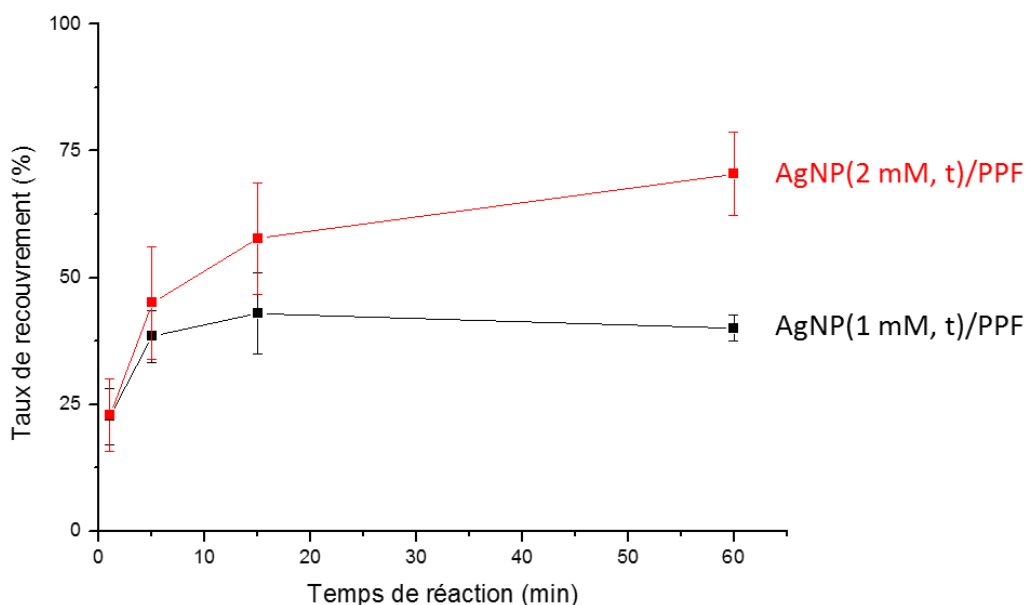


Figure 4-11 Evolution du taux de recouvrement moyen selon le temps de réaction et la concentration en précurseur

Il est donc possible, en jouant sur le temps de réaction (de 1 à 60 min) et sur la concentration initiale en précurseur (1 ou 2 mmol/L) de faire varier la morphologie des nanoparticules déposées à la surface des substrats PPF et la densité du dépôt.

4.1.2.4. Influence de la chimie de surface du support

Dans le Chapitre 3, nous avons décrit la modification des substrats PPF à l'aide d'un plasma H_2 , donnant ainsi les PPF_{H_2} . L'étude des surfaces (en mesure d'angle de goutte et en XPS) de ces deux substrats avait révélé que PPF présente une surface majoritairement carbonée et hydrophobe. De son côté PPF_{H_2} possède une surface rendue hydrophile du fait de sa fonctionnalisation par des fonctions hydroxyles (-OH) et oxo (C=O).

Afin d'étudier l'effet de ce changement de chimie de surface du substrat, des nanoparticules d'argent ont été déposées à la surface des substrats PPF_{H_2} à partir d'une solution de $[Ag(Bu-amd)]$ à 2 mmol/L (Figure 4-12).

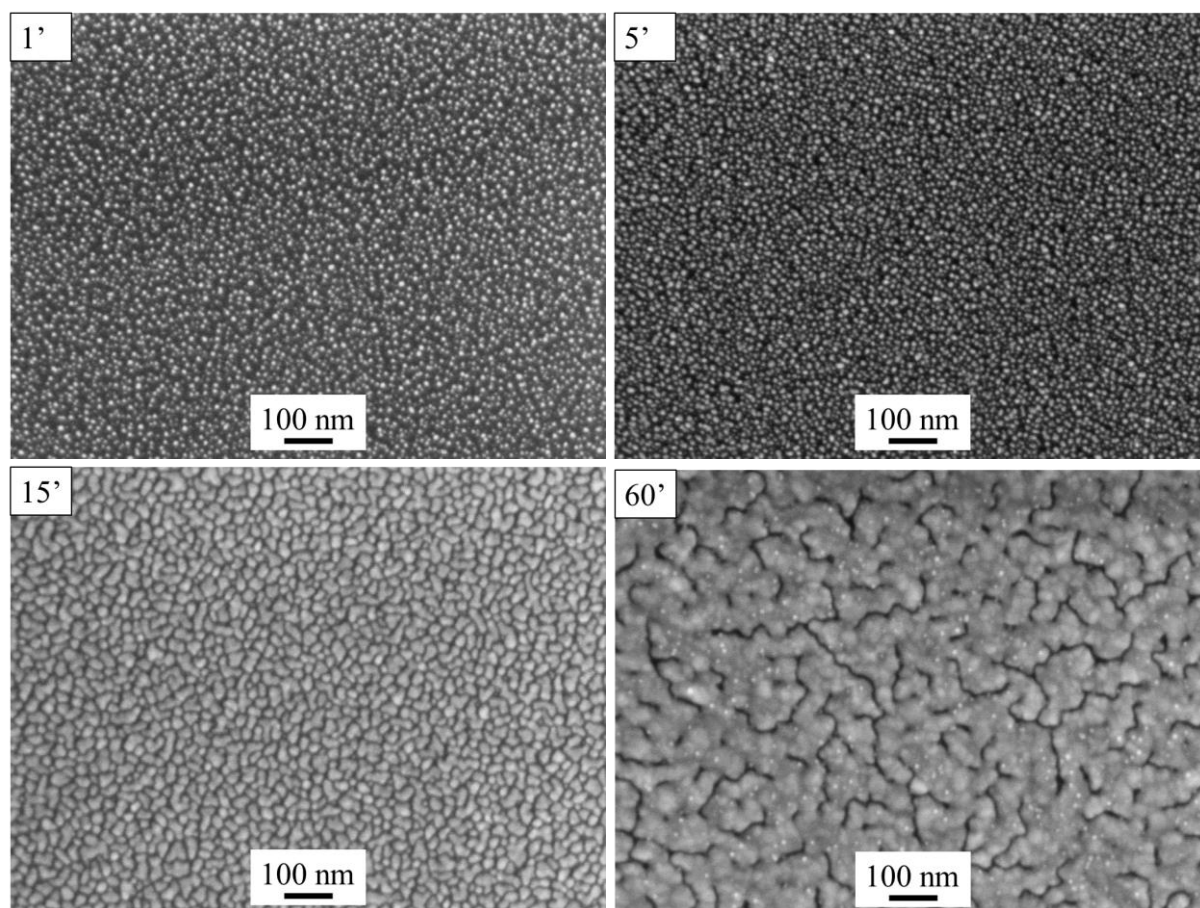


Figure 4-12 Clichés MEB-FEG de dépôts $AgNP(2\text{ mM} ; 1\text{ min})/PPF_{H_2}$, $AgNP(2\text{ mM} ; 5\text{ min})/PPF_{H_2}$, $AgNP(2\text{ mM} ; 15\text{ min})/PPF_{H_2}$ et $AgNP(2\text{ mM} ; 60\text{ min})/PPF_{H_2}$

On retrouve pour les temps courts des nanoparticules isotropes et mesurant moins de 10 nm, dispersées sur toute la surface du substrat et dont le nombre augmente avec le temps, comme pour les dépôts sur PPF à 1 et 2 mmol/L selon le mode de développement par accumulation. Comme sur PPF, le film passe, à partir de 15 minutes, à un développement par croissance des nanoparticules.

Toutefois et contrairement à son homologue sur PPF, le dépôt $AgNP(2\text{ mM} ; 15\text{ min})/PPF_{H_2}$ voit apparaître des agrégats aux formes anisotropes irrégulières semblant s'étaler sur le substrat. A 60 minutes, ces agrégats semblent s'être fondus les uns aux autres, formant un dépôt d'entrelacs d'argent massifs, lesquels constituent un film quasiment continu. Cette morphologie particulière tranche avec celle des dépôts sur PPF où les agrégats formés à 15 et 60 minutes, s'ils étaient anisotropes, conservaient un aspect de particules individuelles et dispersées.

La cause de cette différence d'aspect des dépôts se trouve vraisemblablement dans les différences d'affinité entre l'argent et la surface du PPF utilisé. On l'a évoqué dans le Chapitre 3, les nanoparticules d'argent conservent une certaine mobilité lorsqu'elles sont déposées sur des surfaces carbonées et peuvent alors s'agréger en l'absence d'ancrage à la surface.^{17, 18} Ce comportement révèle une affinité limitée entre les nanoparticules d'argent et les surfaces carbonées.

Sur PPF, du fait de la meilleure affinité métal-métal, le dépôt d'argent croît selon un mode de croissance de Volmer-Weber, c'est-à-dire de manière à limiter les interactions entre le métal et le substrat. Il en résulte que le film se développe de préférence en hauteur plutôt que par étalement des agrégats d'argent à la surface des substrats (Figure 4-13). Ce mode de développement explique l'aspect individuel des agrégats de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF.

Dans le cas des PPF_{H2}, l'énergie de surface est plus importante (i.e. le substrat est plus hydrophile) et l'affinité métal-substrat est plus grande. Il en résulte un développement du dépôt plus proche d'un mode de croissance de Frank-van der Merwe. Du fait de l'affinité argent-substrat supérieure, l'étalement des îlots d'argent est favorisé, donnant lieu à un aspect fondu du dépôt (Figure 4-13). Ce mode de développement explique la formation des entrelacs d'argent de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}.

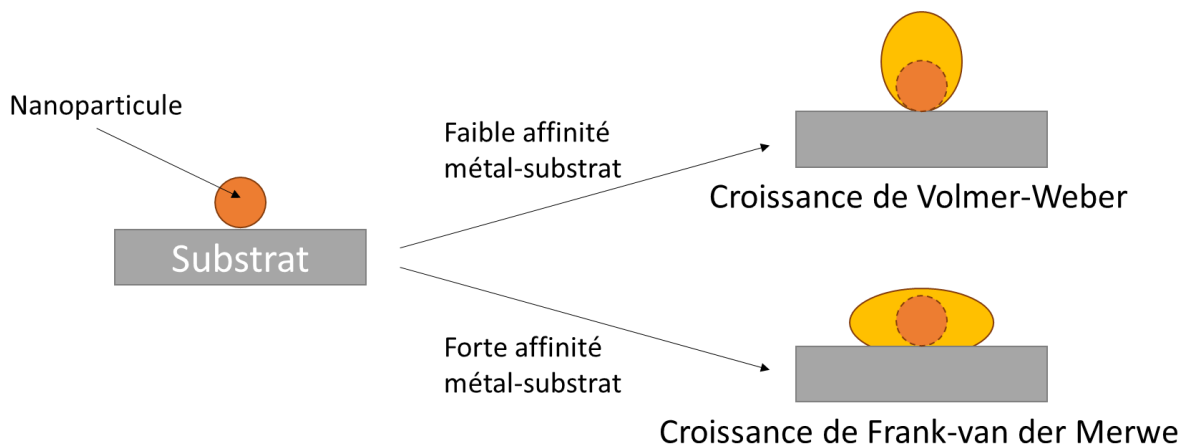


Figure 4-13 Représentation schématique des modes de croissance de Volmer-Weber et Frank-van der Merwe

Le taux de recouvrement a été calculé pour chaque échantillon et les résultats sont présentés par le Tableau 4-6.

Tableau 4-6 Taux de recouvrement moyen calculé pour différents dépôts AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}

Dépôt	Taux de recouvrement moyen (%) ^a
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF _{H2}	32,8 (± 7,3)
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF _{H2}	49,4 (± 11,5)
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF _{H2}	60,2 (± 9,3)
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}	89,7 (± 4,1)

On retrouve l'augmentation rapide du taux de recouvrement entre 1 et 5 minutes, propre au développement par accumulation de nanoparticules, suivi d'un ralentissement à mesure qu'on bascule sur un développement par croissance des nanoparticules. Néanmoins, du fait du développement du dépôt selon un mode de Frank-van der Merwe qui favorise l'étalement de l'argent sous formes d'entrelacs, le taux de recouvrement atteint des valeurs supérieures à celles trouvées sur PPF au bout d'une heure de dépôt (Figure 4-14).

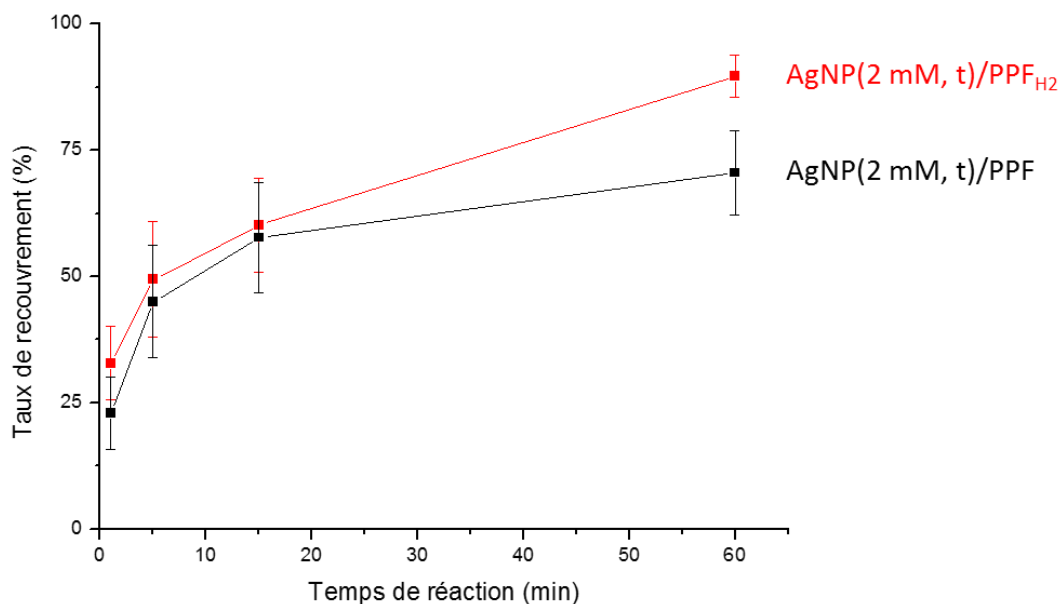


Figure 4-14 Evolution du taux de recouvrement moyen selon le temps de réaction et le substrat utilisé

Nous sommes parvenus, en jouant sur la formation des nanoparticules d'argent (*via* le temps de réaction et la concentration du précurseur) et leur affinité avec le substrat (*via* le choix de PPF ou PPF_{H2}) à moduler nos dépôts d'argent. Ainsi, selon les conditions choisies, il est facile d'obtenir par notre approche des dépôts de nanoparticules isolées et isotropes de moins de 10 nm, des agrégats d'argent anisotropes massifs et dispersés ou des entrelacs d'argent seulement séparés par des canaux larges d'environ 5 nm.

L'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'aspect des dépôts donne déjà quelques indices sur les mécanismes par lesquels ils sont formés. Néanmoins, une caractérisation plus poussée reste nécessaire pour confirmer ces mécanismes. En outre, elle nous permettra de mieux comprendre les liens entre la morphologie et les caractéristiques du dépôt.

4.2. Etude du mécanisme formation des dépôts d'argent AgNP(C ; t)/Substrat

La décomposition organométallique en phase liquide du précurseur [Ag(Bu-amd)] nous a permis de former facilement une grande diversité de structures d'argent sur les substrats PPF et PPF_{H2}.

Afin d'étudier plus en détail les mécanismes responsables de la formation des différents films d'argent, nous avons dû approfondir la caractérisation des dépôts et l'exploitation des images obtenues en microscopie électronique. Nous nous sommes pour cela concentrés sur les dépôts réalisés avec 2 mmol/L de [Ag(Bu-amd)].

Afin de déterminer l'origine des nanoparticules déposées sur les substrats, nous avons commencé par étudier les nanoparticules formées en solution.

4.2.1. Etude des nanoparticules en solution

Deux hypothèses principales peuvent expliquer la formation des nanoparticules sur la surface du PPF et du PPF_{H2} : une formation par croissance à partir de germes préalablement formés à la surface ou une formation en solution suivie par une fixation sur la surface du substrat (Figure 4-15).

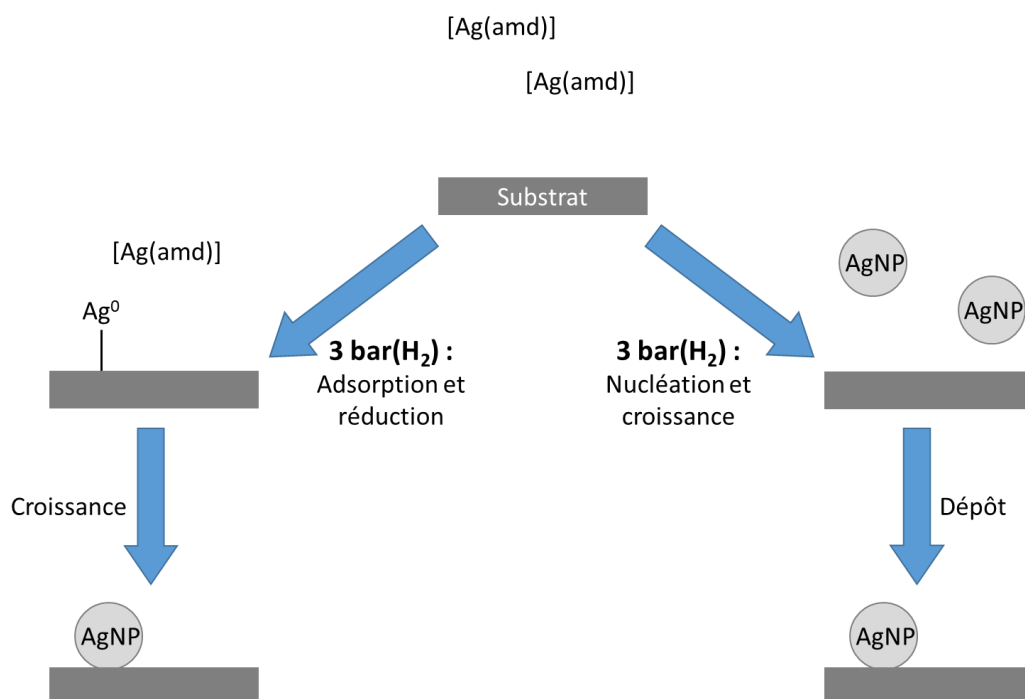


Figure 4-15 Mécanismes envisagés pour la formation des dépôts AgNP(C ; t)/Substrat

Pour chaque temps de réaction, une analyse en MET a été réalisée sur les surnageants de chaque réaction après récupération du substrat AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}. Nous avons supposé que l'influence du substrat sur les nanoparticules en solution était nulle, aussi n'avons-nous pas répété ces analyses sur les surnageants des substrats AgNP(2 mM ; t)/PPF.

Les images MET des surnageants (Figure 4-16) ont été analysées et les diamètres des nanoparticules ont été soumis à un traitement statistique afin de déterminer leur dispersion en taille (Tableau 4-7). Dans le cas de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}, trop peu de nanoparticules étaient visibles pour permettre une étude statistique de leur distribution en taille.

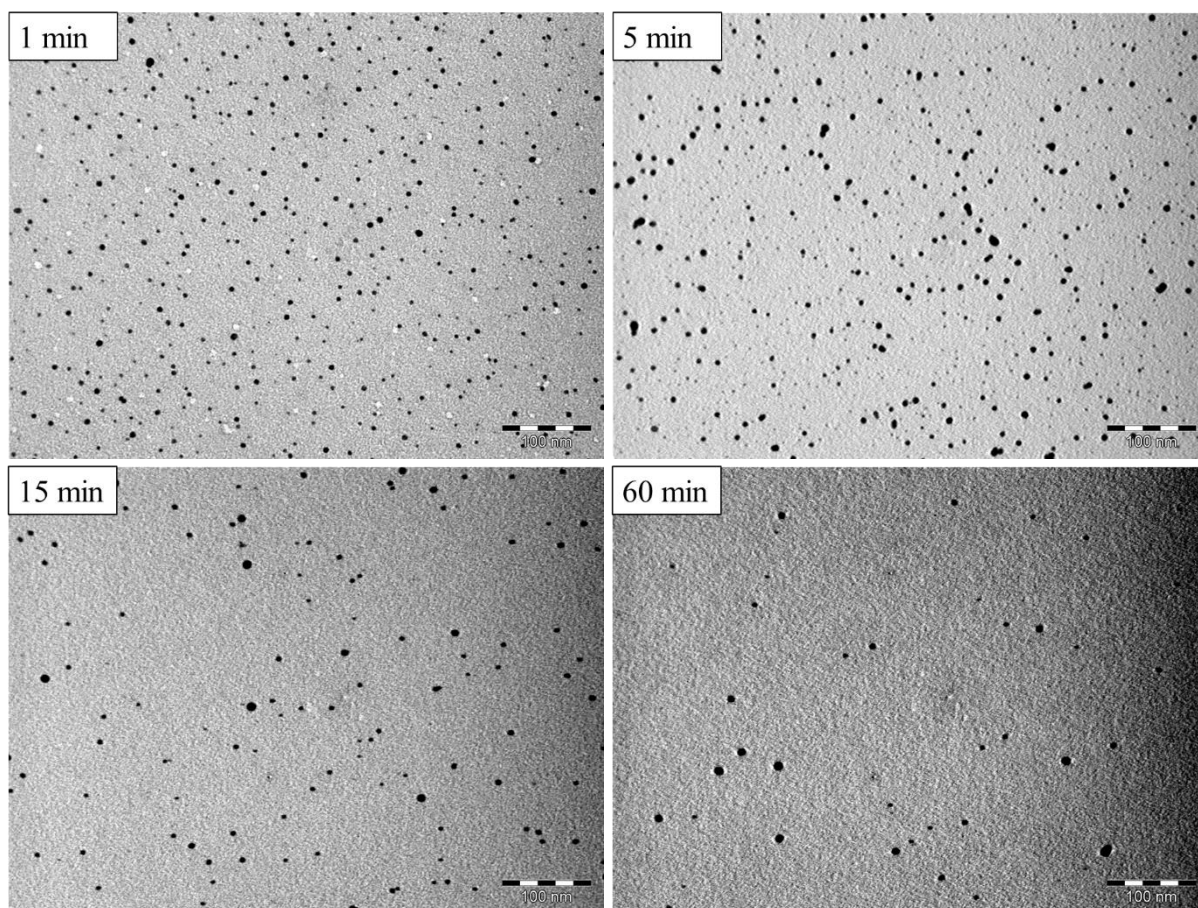


Figure 4-16 Images MET des surnageants après préparation des dépôts AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}

Tableau 4-7 Diamètre moyen des nanoparticules en suspensions lors de la préparation des dépôts AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}

Dépôt	Diamètre moyen (nm) ^a
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF _{H2}	4,7 ± 2,9
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF _{H2}	2,6 ± 1,1 ^b 5,8 ± 2,1 ^b
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF _{H2}	5,5 ± 2,8
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}	≈ 6 ^c
^a Calculés par traitement statistique des diamètres des nanoparticules observées	
^b Deux populations de nanoparticules sont observées	
^c Echantillon trop réduit pour permettre l'étude statistique	

Quel que soit le temps de réaction, le surnageant contient une majorité de petites nanoparticules d'argent isotropes de 5-6 nm de diamètre. Même à 15 et 60 minutes, aucun agrégat n'a pu être observé en microscopie. Le surnageant du substrat AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF_{H2} présente de petites nanoparticules de 2,6 ± 1,1 nm en plus des nanoparticules de 5-6 nm. Dans la mesure où ces petites nanoparticules n'ont été observées nulle part ailleurs, leur origine n'a pu être déterminée.

En dépit de l'appauvrissement en nanoparticules observé à l'œil nu pour les surnageants des dépôts préparés en 60 minutes, aucun précipité d'argent et aucun agrégat n'ont été observés. Cette disparition des nanoparticules sans formation d'agglomérats peut s'expliquer par leur stabilisation. Les nanoparticules d'argent étant formées sans autre agent stabilisant que l'amidine coproduite avec l'argent

métal, elles jouissent d'une stabilité limitée. De ce fait, leur condensation sur les surfaces est favorisée car elle permet d'abaisser leurs énergies de surfaces et donc de les stabiliser. Ainsi, il est possible d'envisager que les nanoparticules, plutôt que de s'agréger en solution, se déposent à mesure qu'elles sont produites par l'hydrogénolyse de [Ag(Bu-*amd*)]. Sur les parois du réacteur elles forment ainsi des miroirs d'argent (Figure 4-9).

4.2.2. Etude des nanoparticules déposées sur les substrats PPF

La nature des nanoparticules présentes en solution étant connue, nous avons approfondi l'analyse des nanoparticules déposées à la surface des PPF. Pour cela, nous avons procédé à leur analyse par 2D-plot.

4.2.2.1. La 2D-plot, un outil avancé pour l'étude des données de microscopie électronique

En effet, les nanoparticules obtenues à 15 et 60 minutes présentent des morphologies anisotropes qui interdit de les étudier comme le sont classiquement les nanoparticules en microscopie électronique : par la distribution statistique de leur diamètre.

L'analyse par 2D-plot implique de représenter la longueur en fonction de la largeur et la largeur en fonction de la longueur pour chaque nanoparticule. Il est ainsi possible de visualiser facilement le caractère isotrope ou anisotrope des nanoparticules et leur dispersion en taille (Figure 4-17).

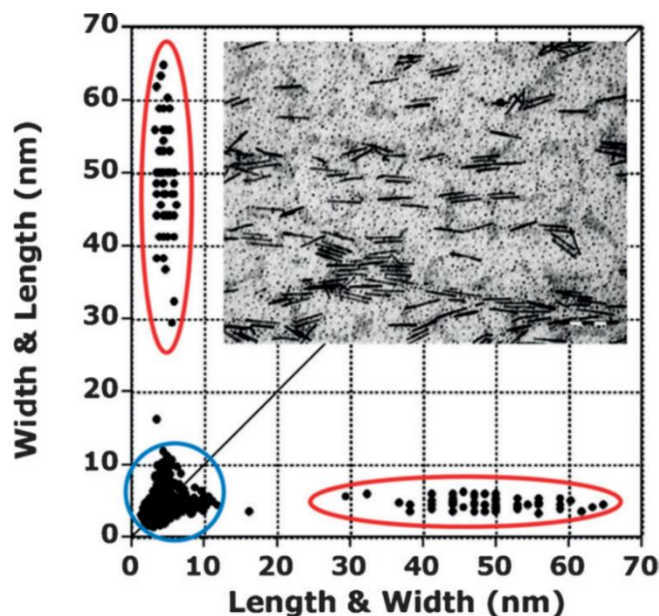


Figure 4-17 2D-plot réalisée pour une image MET de nanoparticules (groupe entouré en bleu) et nanobâtonnets (groupe entouré en rouge) de cobalt¹⁹

A partir des données de la 2D-plot, il est possible de déterminer les dimensions des différentes sous-population de nanoparticules présentes sur l'échantillon. La méthode 2D-plot et son analyse sont détaillées dans le Chapitre 6.

4.2.2.2. Application de la 2D-plot aux nanoparticules d'argent déposées sur les substrats PPF

Nous savons que l'hydrogénolyse de l'amidinate [Ag(Bu-amd)] forme majoritairement en solution des nanoparticules de 5-6 nm, lesquelles tendent à se déposer plutôt qu'à s'agglomérer. Afin d'explorer les liens éventuels entre ces nanoparticules colloïdales et nos dépôts d'argent, nous avons analysé par 2D-plot les images MEB prises pour ceux-ci (Figure 4-18, Figure 4-19 et Tableau 4-8). Le dépôt AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} n'a pu être analysé en raison de la fusion des structures d'argent qu'il présente. En effet, celles-ci forment un réseau d'entrelacs si fondus les uns aux autres qu'il est impossible de distinguer des objets individuels aux dimensions finies et mesurables.

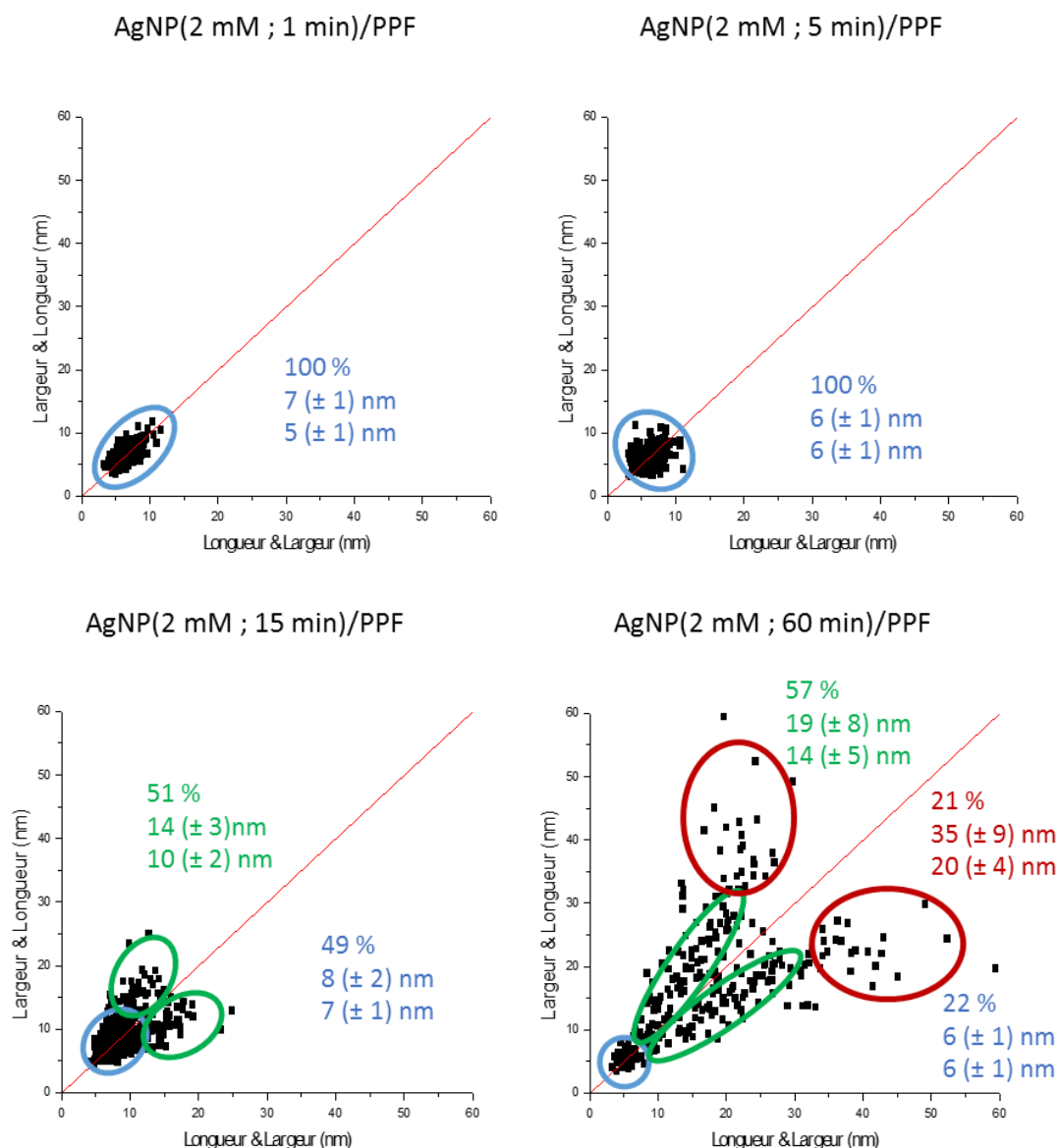


Figure 4-18 2D-plot des substrats AgNP(2 mM ; t)/PPF

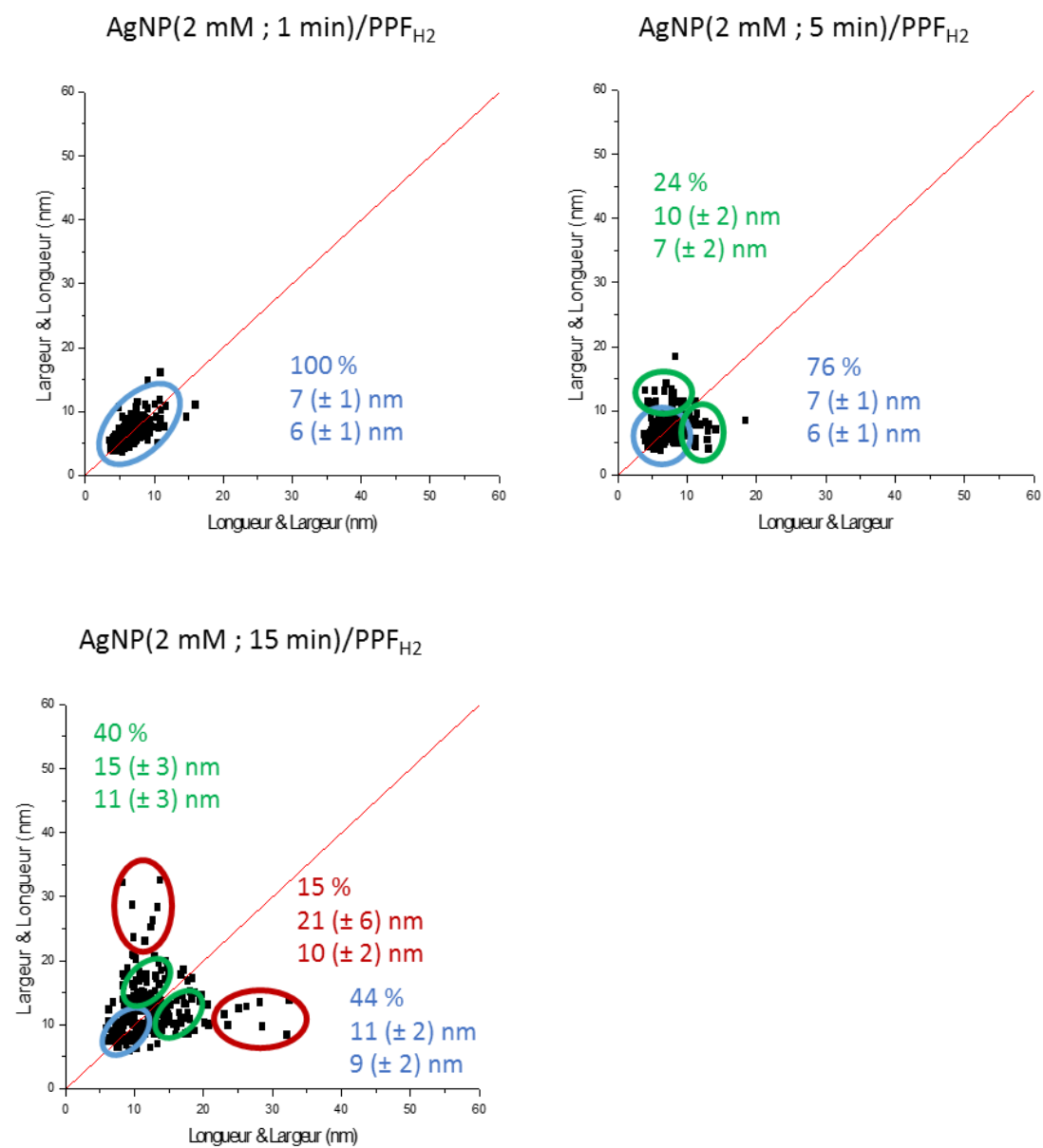


Figure 4-19 2D-plot des substrats AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}

Tableau 4-8 Proportion et dimensions des sous-populations relevées pour chaque dépôt

Dépôt	Proportion (%) ^a	Morphologie Dimensions (nm) ^a
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF	100	Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm 7 ($\pm$ 1) x 6 ($\pm$ 1)
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF	100	Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm 6 ($\pm$ 1) x 6 ($\pm$ 1)
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF	49	Isotropes ; diamètre $\approx$ 8 nm 7 ($\pm$ 1) x 8 ($\pm$ 2)
	51	Anisotropes 14 ($\pm$ 3) x 10 ($\pm$ 2)
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF	22	Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm 6 ($\pm$ 1) x 6 ($\pm$ 1)
	57	Anisotropes 19 ($\pm$ 8) x 14 ($\pm$ 5)
	21	Anisotropes 35 ($\pm$ 9) x 20 ($\pm$ 4)
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF _{H2}	100	Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm 7 ($\pm$ 1) x 6 ($\pm$ 1)
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF _{H2}	76	Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm 7 ($\pm$ 1) x 6 ($\pm$ 1)
	24	Anisotropes 10 ($\pm$ 2) x 7 ($\pm$ 2)
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF _{H2}	44	Isotropes ; diamètre $\approx$ 10 nm 11 ($\pm$ 2) x 9 ($\pm$ 2)
	40	Anisotropes 15 ($\pm$ 3) x 11 ($\pm$ 3)
	15	Anisotropes 21 ($\pm$ 6) x 10 ($\pm$ 2)
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}	- ^b	- ^b
^a Calculés par Rprogram à partir des données des 2D-plots		
^b Calculs impossibles		

L'étude des différentes 2D-plot confirme les observations faites précédemment sur la base des seules images MEB. Sur PPF comme sur PPF_{H2}, les principales nanoparticules observables sur les temps courts sont de petites nanoparticules isotropes. Ensuite et selon le substrat et donc le mode de croissance du dépôt, une anisotropisation des nanoparticules peut être observée, donnant des nanoparticules de dimensions proches voire supérieures à 20 nm. Dans le cas de PPF_{H2}, du fait de la croissance selon un mode Frak-van der Merwe, l'anisotropisation des nanoparticules est plus précoce (dès 5 minute) et plus marquée que sur PPF, avec, dès 15 minutes des objets dont au moins une dimension avoisine les 20 nm.

4.2.2.3. Mécanisme de formation des nanoparticules déposées sur les substrats PPF

Ces résultats, associés à l'étude des nanoparticules en suspension menée précédemment, nous informe sur les mécanismes de formation des dépôts d'argent. Ainsi, des nanoparticules isotropes de diamètre compris entre 5 et 7 nm, similaires à celles observées en MET dans le surnageant, peuvent être systématiquement observées sur nos dépôts. La présence de ces nanoparticules sur tous les dépôts laisse à penser que ces nanoparticules se sont déposées sur la surface du substrat depuis la solution. Elles n'ont

donc pas « poussé » sur le substrat à partir de germes de Ag^0 comme on pourrait le voir pour un dépôt par ALD.¹¹

Le dépôt de ces nanoparticules sur les surfaces des substrats se produit donc sous l'effet des mêmes phénomènes qui provoquent l'apparition des miroirs d'argent observés sur les parois du réacteur. La constance des diamètres de ces nanoparticules, quel que soit le temps de dépôt, indique qu'elles ne croissent plus une fois déposées.

Les substrats sont donc constamment alimentés en nanoparticules par le surnageant. Puisque les particules, une fois déposées, ne croissent plus, les nanoparticules plus massives, visibles pour les temps longs, ne peuvent être issues que de l'agglomération de nanoparticules isotropes. En témoignent les premières nanoparticules anisotropes observées : leurs dimensions laissent à penser qu'elles sont formées par agglomération de deux nanoparticules isotropes. Cette agglomération est vraisemblablement causée par la saturation de la surface : au-delà d'une valeur seuil de taux de recouvrement, l'ajout de nouvelles nanoparticules de 5-7 nm n'est plus possible sans que celles-ci ne s'agglomèrent avec des nanoparticules déjà présentes.

Selon le substrat (PPF ou PPF_{H_2}) ces agrégats vont continuer à croître sous l'apport de nouvelles nanoparticules selon des géométries dépendant de l'affinité de l'argent avec le substrat (Volmer-Weber ou Frank-van der Merwe) (Figure 4-20).

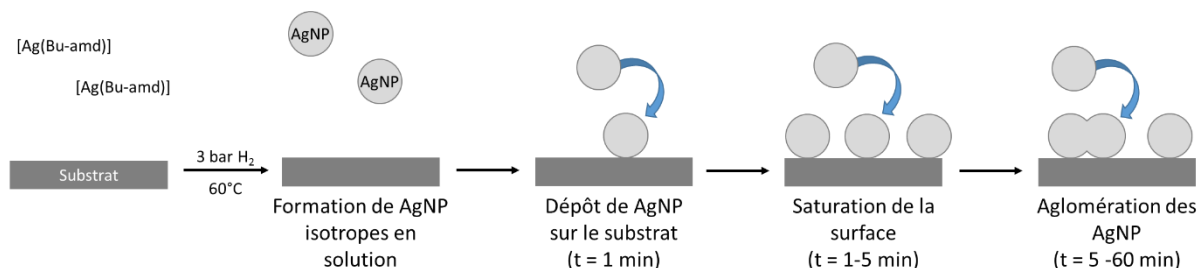


Figure 4-20 Mécanisme de formation des dépôts de nanoparticules d'argent sur les substrats PPF

Cette hypothèse est étayée par l'observation à fort grossissement des entrelacs d'argent de $\text{AgNP}(2 \text{ mM} ; 60 \text{ min})/\text{PPF}_{\text{H}_2}$ (Figure 4-21). On peut y voir que la surface des entrelacs présente un aspect rugueux (entouré en vert) et de petites nanoparticules isotropes (désignées par des flèches rouges) sont visibles, isolées, à sa surface.

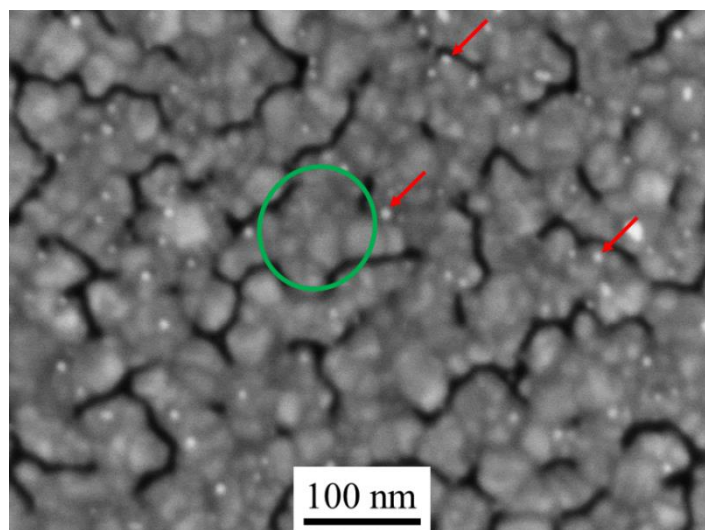


Figure 4-21 Image MEB-FEG de la surface de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} à fort grossissement (x200 000)

Un mécanisme similaire avait déjà été observé précédemment pour la formation de films de cuivre sur des surfaces de silicium via l'hydrogénolyse de l'amidinate de cuivre [Cu(Me-amd)].²⁰

4.3. Caractérisation des dépôts de nanoparticules sur PPF

L'origine de nos dépôts d'argent connue, il nous est désormais possible de les caractériser afin d'étudier les liens entre morphologie des structures d'argent et propriétés des dépôts

4.3.1. Etude des propriétés structurales des dépôts par DRX

La caractérisation par DRX en incidence rasante des dépôts vient étayer notre proposition de mécanisme de formation des nanoparticules. En comparant les diffractogrammes de deux dépôts, AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF et de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPH₂ avec celui d'un substrat de silicium, il est possible d'identifier plusieurs pics liés au système cubique de l'argent métallique (Figure 4-22). Le choix de dépôts obtenus par un dépôt de 60 minutes est justifié par le fait qu'ils sont les seuls à présenter une couche d'argent suffisamment épaisse pour que le signal de l'argent puisse être détecté et analysé. Le principe de la DRX en incidence rasante est présenté dans le Chapitre 6.

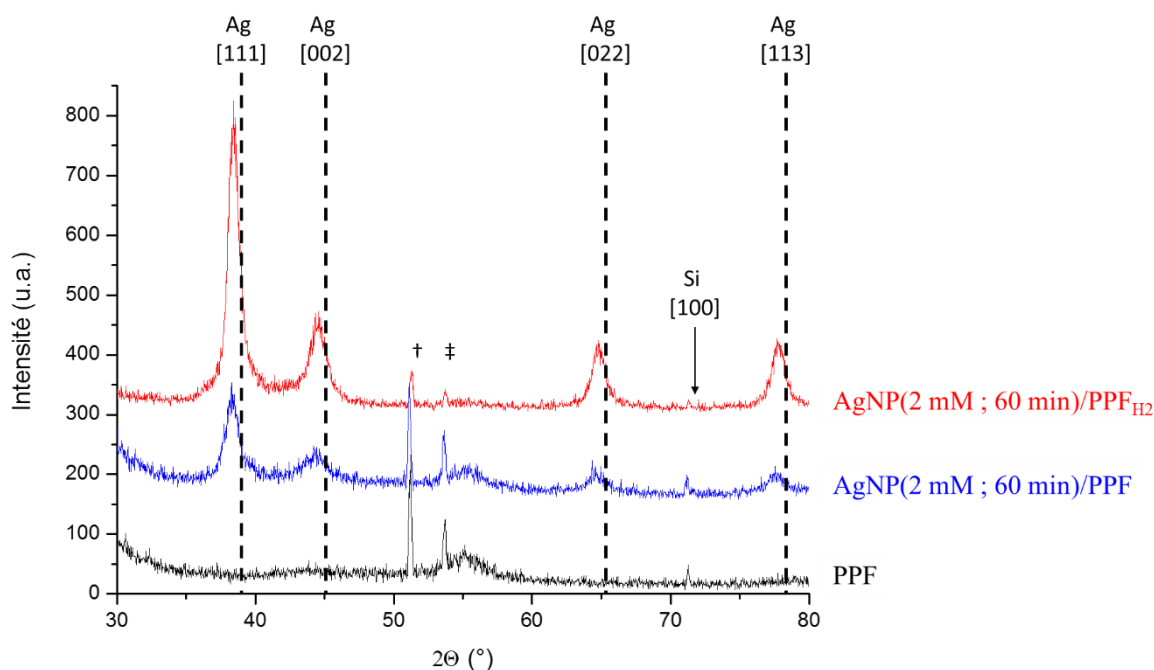


Figure 4-22 Comparaison des diffractogrammes en incidence rasante des substrats PPF, AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF et AgNP(2 mM ; 60 min)/PPFH₂

Le pic situé à 51,1° (marqué d'un †) pourrait être attribué au pic interdit du silicium [133], lequel peut apparaître selon l'orientation du silicium par rapport au faisceau (des cas similaires ont été reportés dans la littérature ²¹). Le pic situé à 53,6° (et signalé d'un ‡) pourrait, quant à lui provenir d'une interférence constructive entre les plans [311] et [100].

Cette caractérisation prouve la nature d'argent métallique des nanoparticules présentes à la surface de nos dépôts. En outre, grâce à la mesure de la largeur des pics, la dimension des cristallites a pu être déterminée via la formule de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (4.1)$$

avec t est la taille de la cristallite (Å)

λ , la longueur d'onde de l'onde incidente (Å)

ε , la largeur du pic à mi-hauteur (rad)

θ la moitié de la position en abscisse du pic étudié (rad)

Que ce soit pour AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF ou AgNP(2 mM ; 60 min)/PPFH₂, les valeurs trouvées pour t sont de l'ordre de 6-8 nm. Cette valeur, peu précise, est due à la faible quantité d'argent présente sur nos dépôts et à la taille des éléments cristallins, aux limites de la résolution de l'appareil. Néanmoins, elle confirme notre mécanisme : les agrégats présents pour les dépôts de 60 minutes sont bel et bien formés de petites nanoparticules agglomérées.

4.3.2. Caractérisation des propriétés optiques des dépôts

Les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent leur confèrent des propriétés optiques particulières. Ces propriétés dépendent d'une part de la morphologie des nanoparticules mais également

de leur organisation (position, distance interparticulaire ...).^{15, 22} C'est pourquoi nous allons étudier les propriétés de nos dépôts en spectroscopie Raman afin de mieux comprendre comment la morphologie des structures d'argent les impacte. Les propriétés des dépôts en électrochimie, quant à elles, seront étudiées dans le prochain chapitre.

4.3.2.1. Influence du temps de dépôt et effet SERS

La caractérisation en spectroscopie Raman de nos dépôts a pour but de déterminer si des molécules organiques se trouvent adsorbées à leur surface et donc de mieux comprendre l'environnement chimique de nos nanoparticules. En outre, cette caractérisation pourra mettre en évidence les éventuelles propriétés liées à l'organisation des nanoparticules d'argent, plasmoniques, à la surface des substrats PPF et PPF_{H2}.

Parmi ces propriétés particulières, nous pouvons nous attendre à observer une exacerbation des signaux en spectroscopie Raman du fait d'un effet SERS. Cet effet, lié aux propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent et à leur organisation peut, sous certaines conditions, être utilisé pour la détection en spectroscopie Raman de quantités infimes de molécules.²³ Cet effet peut être observé sur des matériaux présentant des nanoparticules dotées d'une résonance de plasmon de surface localisé (comme nos nanoparticules d'argent) et organisées de manière à présenter des distances interparticulaires nanométriques. La nature et les conditions permettant l'apparition d'un tel phénomène sont détaillées dans le Chapitre 6, de même que les conditions opératoires choisies pour la caractérisation en Raman des dépôts.

Dans la mesure où nos nanoparticules mesurent plus de 5 nm (la coloration des surnageants témoigne de leurs propriétés plasmoniques) et dans la mesure où l'organisation des dépôts leur impose une proximité dépendant des conditions de dépôt, il est donc possible de s'attendre à observer un effet SERS.

Les spectres Raman des substrats AgNP(2 mM ; t)/PPF et AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2} ont été enregistrés (Figure 4-23 et Figure 4-24). La comparaison de ces spectres nous renseignera sur l'influence du temps de réaction et du choix de substrat (et donc de l'organisation des nanoparticules et structures d'argent) sur la signature Raman des dépôts. PPF et PPF_{H2} présentant des spectres Raman identiques, nous avons utilisé le PPF comme échantillon de référence pour tous les dépôts.

Contrairement à la plupart des spectres montrés dans le chapitre précédent, nous avons réalisé ces spectres avec un faisceau incident d'une puissance moindre, de l'ordre de 0,01 mW (Chapitre 6).

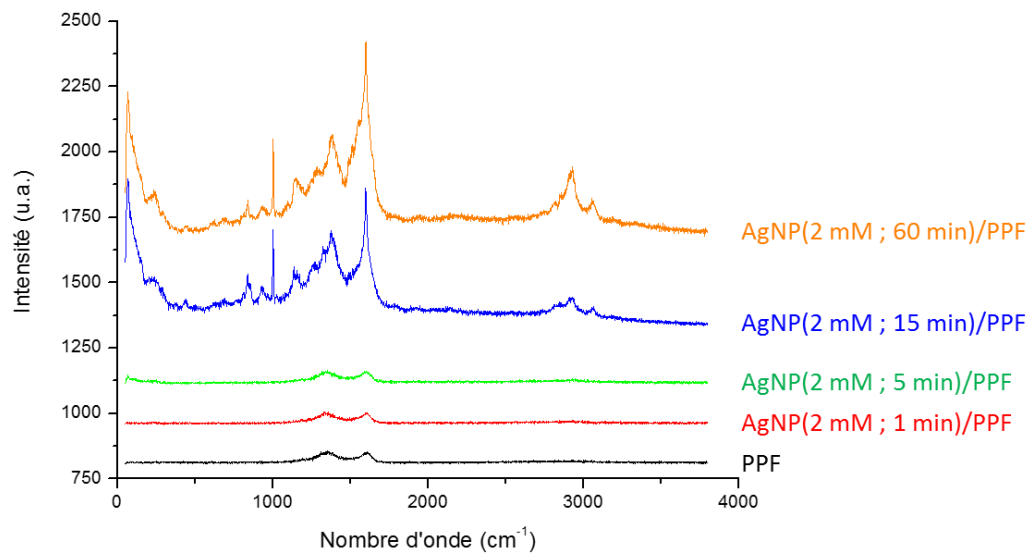


Figure 4-23 Spectres Raman de AgNP(2 mM ; t)/PPF

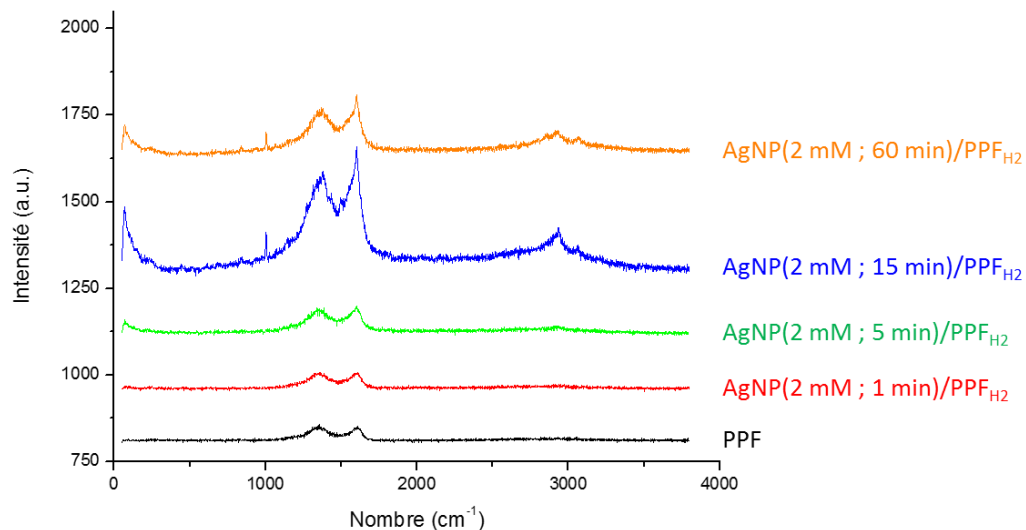


Figure 4-24 Spectres Raman de AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}

L'observation des spectres montre une corrélation claire entre le temps de réaction et l'allure du spectre Raman du substrat. Les dépôts réalisés en 1 minute, sur PPF comme sur PPF_{H2}, ne présentent aucune différence significative avec le spectre des substrats PPF initiaux.

Les spectres des dépôts de 5 minutes (Figure 4-25) présentent des changements légers avec l'apparition d'une bande aux bas nombres d'onde (vers 70 cm⁻¹). Cette bande est causée par la diffusion de Rayleigh du faisceau incident par le substrat : la radiation incidente est absorbée et réémise sans changement de fréquence (donc à 0 cm⁻¹) par le dépôt. En théorie, le spectromètre est équipé d'un filtre passe-haut qui élimine la raie de Rayleigh en deçà d'un certain nombre d'onde. La bande à 70 cm⁻¹ est donc le signal résiduel de la bande de Rayleigh non filtré.

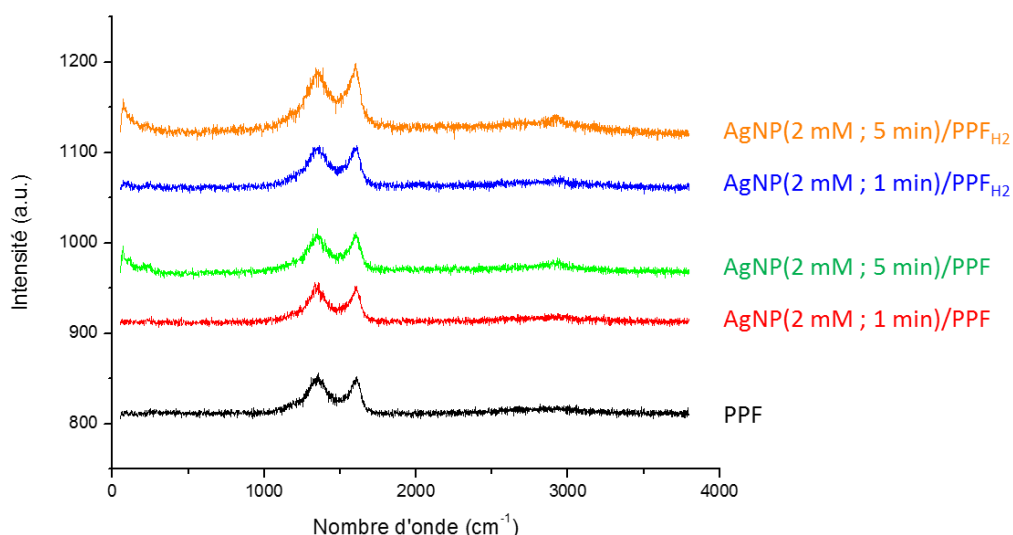


Figure 4-25 Spectres Raman de AgNP(2 mM ; 1 min)/Substrat et AgNP(2 mM ; 5 min)/Substrat comparés au PPF

C'est à 15 et 60 minutes que les changements sont les plus marqués : plusieurs pics apparaissent, principalement dans les régions situées entre 1000 et 2000 cm^{-1} et entre 2500 et 3200 cm^{-1} . Le pic lié à la diffusion de Rayleigh voit son intensité gagner un ordre de grandeur. L'apparition de nouveaux pics prouve la présence d'espèces organiques adsorbées à la surface des nanoparticules : l'amidine produite par l'hydrogénolyse du précurseur [Ag(Bu-amd)] et qui fait office d'agent stabilisant pour les nanoparticules en solution.

L'observation de ces pics, invisibles avec des dépôts préparés en 1 ou 5 minutes, est rendue possible par l'amplification du signal Raman de l'amidine par l'apparition d'un effet SERS. En effet, les spectres des dépôts préparés en 15 et 60 minutes présentent une intensité globale supérieure à celle des spectres du PPF ou des dépôts préparés à des temps plus courts.

Afin d'évaluer cette exaltation du signal, nous avons comparé l'intensité de la bande D et de la bande G de chacun de nos dépôts avec l'intensité de ces bandes sur le spectre du PPF (Tableau 4-9).

Tableau 4-9 Evolution des maxima d'intensités dans les bandes D et G des AgNP(2 mM ; t)/Substrat

Substrat	I_D^a	Facteur d'exaltation ^b	I_G^a	Facteur d'exaltation ^b
PPF	46	1,0	43	1,0
AgNP(2mM ; 1 min)/PPF	36 ± 2	$0,79 \pm 0,03$	34 ± 2	$0,81 \pm 0,04$
AgNP(2mM ; 5 min)/PPF	39 ± 2	$0,85 \pm 0,04$	42 ± 6	$0,99 \pm 0,13$
AgNP(2mM ; 15 min)/PPF	293 ± 40	$6,4 \pm 0,9$	508 ± 73	$11,9 \pm 1,7$
AgNP(2mM ; 60 min)/PPF	260 ± 73	$5,7 \pm 1,6$	551 ± 151	$12,9 \pm 3,5$
AgNP(2mM ; 1 min)/PPF _{H2}	44 ± 2	$0,95 \pm 0,04$	45 ± 3	$1,1 \pm 0,1$
AgNP(2mM ; 5 min)/PPF _{H2}	75 ± 10	$1,6 \pm 0,2$	86 ± 13	$2,0 \pm 0,3$
AgNP(2mM ; 15 min)/PPF _{H2}	290 ± 82	$6,4 \pm 1,8$	390 ± 105	$9,1 \pm 2,4$
AgNP(2mM ; 60 min)/PPF _{H2}	82 ± 17	$1,8 \pm 0,4$	114 ± 27	$2,7 \pm 0,6$
^a Hauteur maximale relevée sur la bande D ou G (pour un nombre d'onde proche de 1345 cm^{-1} ou de 1600 cm^{-1})				
^b Hauteur du pic normalisée par rapport à l'intensité du pic correspondant pour le PPF				

Globalement, la comparaison des facteurs d'exaltation est cohérente avec l'observation des spectres précédemment réalisée : pour les temps courts, les intensités restent globalement du même ordre que pour le PPF (à l'exception de AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF_{H2} où l'intensité est doublée) alors que pour les dépôts réalisés en 15 minutes, des intensités 6 à 12 fois supérieures sont mesurées. Pour 60 minutes une divergence de comportements est observée : sur PPF, les intensités mesurées sont maintenues alors qu'elles décroissent pour le dépôt sur PPF_{H2}.

Cette évolution est cohérente avec les organisations de nanoparticules observées en MEB sur les différents dépôts. Si les dépôts préparés en 1 minute présentent des nanoparticules suffisamment grandes pour présenter un plasmon de surface, les distances interparticulaires sont trop importantes (plusieurs dizaines de nanomètres) pour que des points chauds puissent exister et donc pour que l'effet SERS puisse apparaître.

A 5 minutes, la même observation peut être faite pour AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF : même s'il est plus dense, le dépôt de nanoparticules présente des distances interparticulaires trop importantes (supérieures à 10 nm). L'apparition d'un effet SERS léger pour AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF_{H2} est peut-être la conséquence de la formation des premières nanoparticules anisotropes par agglomération des nanoparticules de 5 nm. Ces nanoparticules anisotropes restent minoritaires, ce qui explique que l'exaltation du signal Raman, si elle est perceptible, reste limitée.

Ce n'est que pour 15 minutes que l'agglomération des nanoparticules devient réellement importante et donne des films denses de nanoparticules de plus de 10 nm. Les faibles distances interparticulaires favorisant l'apparition de nombreux points chauds, l'effet SERS se développe et donne lieu à l'exaltation du signal Raman.

A 60 minutes, des différences de morphologies sont visibles entre les deux dépôts. Sur PPF, les nanoparticules, si elles ont continué à croître, ont conservé une organisation comparable à ce qui pouvait être observé à 15 minutes, formant un dépôt dense de nanoparticules de taille variable séparées les unes des autres. Pour AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}, les nanoparticules ont fusionné en un vaste réseau d'entrelacs d'argent séparés par quelques canaux de 5 nm de large. Les entrelacs occupent alors la majorité de la surface du substrat. Il est donc raisonnable d'affirmer que AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} compte moins de points chauds potentiels que AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF ou AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF_{H2}. Cette différence expliquerait le facteur d'exaltation moindre observé pour AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}.

Il est toutefois surprenant de constater que les bandes D et G présentent des facteurs d'exaltation différents : comme le montre le Tableau 4-9, la bande G est toujours deux fois plus exaltée que la bande D lorsque l'effet SERS est marqué. L'observation des spectres obtenus pour les temps d'hydrogénolyse les plus longs (sur la Figure 4-24 et, de manière plus visible encore sur la Figure 4-23) révèle un changement de l'allure de la bande G : en plus de grandir celle-ci devient très fine. Ce changement d'allure de la bande G pourrait être dû au développement d'un pic de l'amidine situé à la même position que la bande G.

A cause du recouvrement partiel des signaux de l'amidine et du PPF, leur discrimination est rendue difficile. Cette discrimination est cependant nécessaire au développement d'un éventuel capteur optique : il sera alors nécessaire de distinguer les pics de l'analyte de ceux de l'amidine et du PPF.

4.3.2.2. Identification des pics et effet de blinking

Afin de nous affranchir des dépôts carbonés et donc d'isoler les pics de l'amidine adsorbée sur les nanoparticules d'argent, nous avons réalisé des dépôts de nanoparticules d'argent, non plus sur PPF mais sur un substrat de silicium pur. En effet, le silicium a l'avantage de présenter en spectroscopie Raman un unique pic situé à 521 cm⁻¹ et un massif de faible intensité peu avant 1000 cm⁻¹ (Figure 4-27)

aussi sera-t-il moins susceptible de parasiter l'observation des pics de l'amidine que le PPF. Afin de garantir une surface propre, le silicium a été nettoyé et désoxydé comme pour la préparation d'un film PPF (Chapitre 3 et Chapitre 6). Les dépôts de nanoparticules ont été réalisés à 2 mmol/L de [Ag(Bu-amd)] et en considérant la face polie des substrats comme la face d'intérêt. Les échantillons ont été analysés en MEB-FEG (Figure 4-26) et en spectroscopie Raman (Figure 4-27).

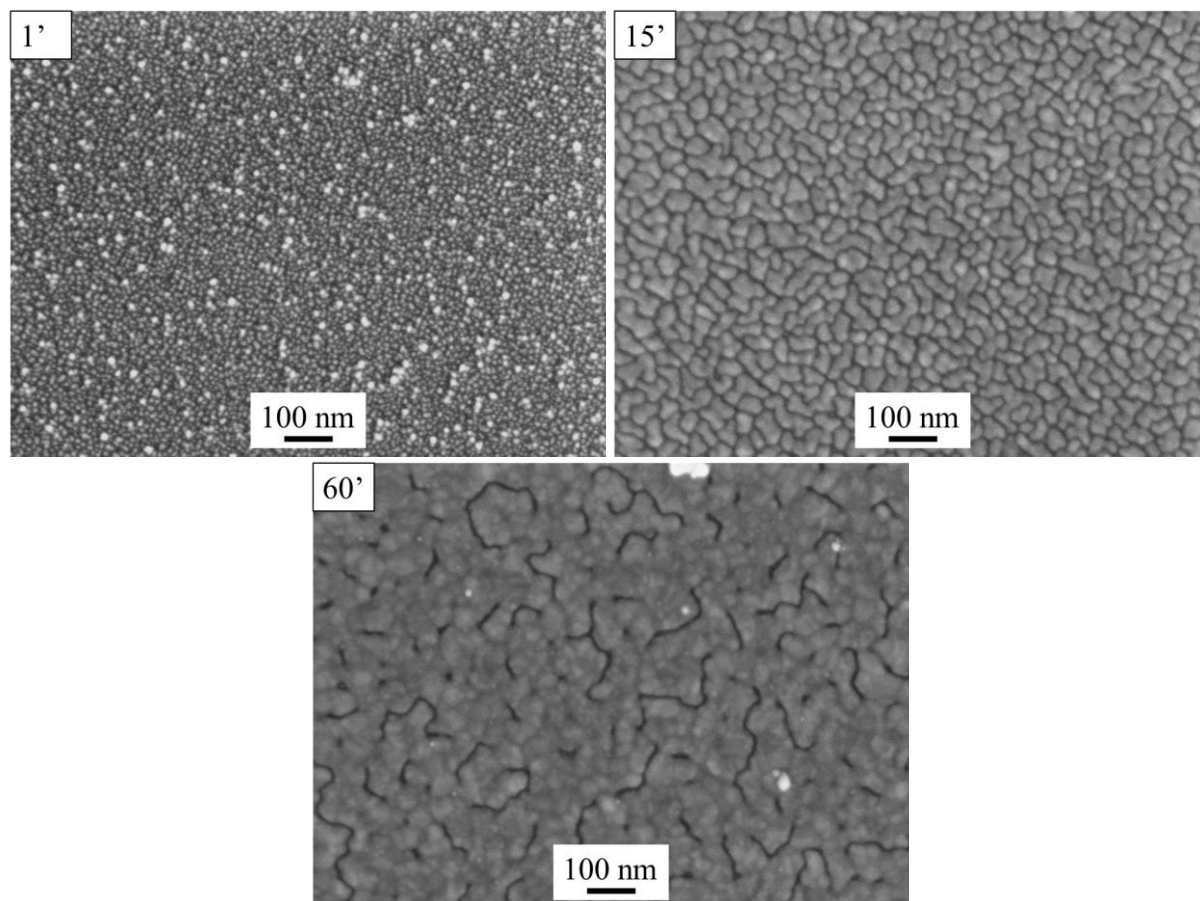


Figure 4-26 Clichés MEB-FEG de AgNP(2 mM ; t)/Si

La morphologie des dépôts des structures d'argent sur le silicium est similaire à celles déposées sur les substrats PPF_{H2} avec un étalement des agrégats favorisé à la surface du substrat. Cependant, les îlots d'argent sont plus larges, à temps égal, sur silicium que sur PPF_{H2}. Ainsi, AgNP(2 mM ; 1 min)/Si présente une importante densité de nanoparticules similaires à celles observées sur AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF_{H2} et, à l'autre bout du spectre, les entrelacs formés sur silicium tendent encore davantage vers le film continu que ceux observés sur AgNP(2 mM ; 60min)/PPF_{H2}. Le développement plus rapide des dépôts d'argent sur silicium est vraisemblablement lié à une meilleure affinité de l'argent encore supérieure pour le silicium que pour les substrats PPF_{H2} ou PPF. Des études plus approfondies seraient nécessaires à la compréhension des origines de ces différences.

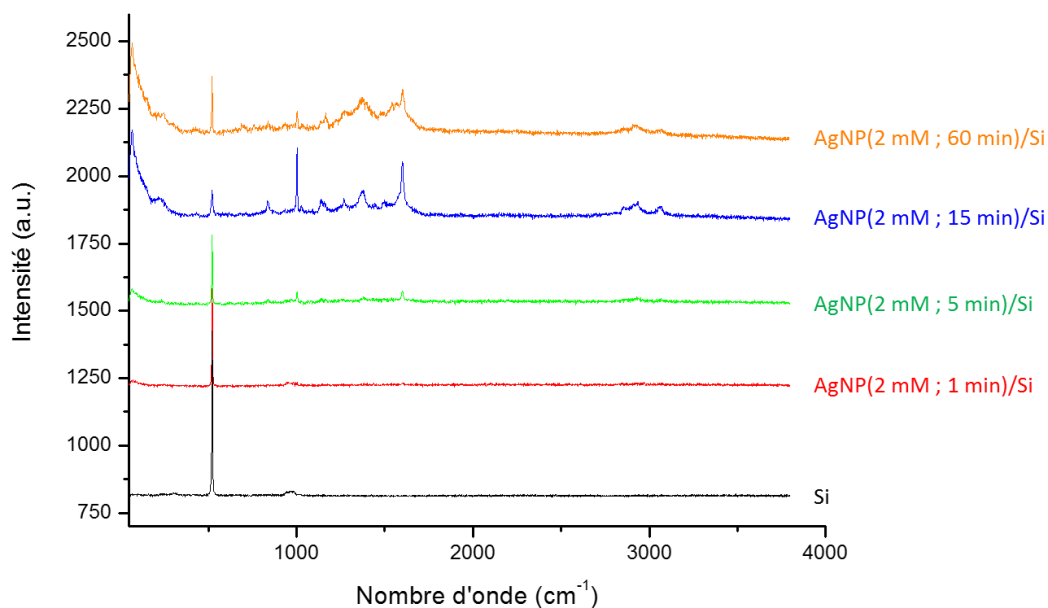


Figure 4-27 Spectre Raman de AgN(2 mM ; t)/Si et du silicium

Les spectres Raman présentent un comportement similaire aux observations précédentes : les spectres des dépôts réalisés en 1 et 5 minutes sont proches du spectre du silicium seul et ce n'est qu'à 15 et 60 minutes que l'exaltation du signal apparaît, révélant les pics de l'amidine. Le dépôt AgNP(2 mM ; 60 min)/Si, malgré sa structure proche de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}, présente un spectre dont l'intensité est similaire à celle du spectre de AgNP(2 mM ; 15 min)/Si. Néanmoins, les pics semblent mieux résolus pour AgNP(2 mM ; 15 min)/Si, aussi ont-ils été utilisés pour l'identification des pics de l'amidine.

L'absence des signaux de l'amidine sur les spectres des dépôts réalisés (sur silicium mais aussi sur PPF et PPF_{H2}) pour des temps courts et le fait qu'elle n'apparaisse qu'avec l'effet SERS prouvent que l'amidine n'est présente qu'à la surface des dépôts et en faible quantité. Des études, menées pour des dépôts de cuivre par hydrogénolyse de l'amidinate [Cu(Me-amd)], ont en effet prouvé que les dépôts ainsi obtenus étaient extrêmement purs. Cette pureté est permise par la libération de l'amidine en solution lors du dépôt des nanoparticules, empêchant le piégeage de composés organiques dans le dépôt.¹²

La comparaison des spectres Raman de AgNP(2 mM ; 15 min)/Si, AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF et AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF_{H2} (Figure 4-28) nous a permis de mettre en évidence certains pics communs aux trois spectres et repérés par une flèche. Nous avons proposé une attribution de ces pics (Tableau 4-10).

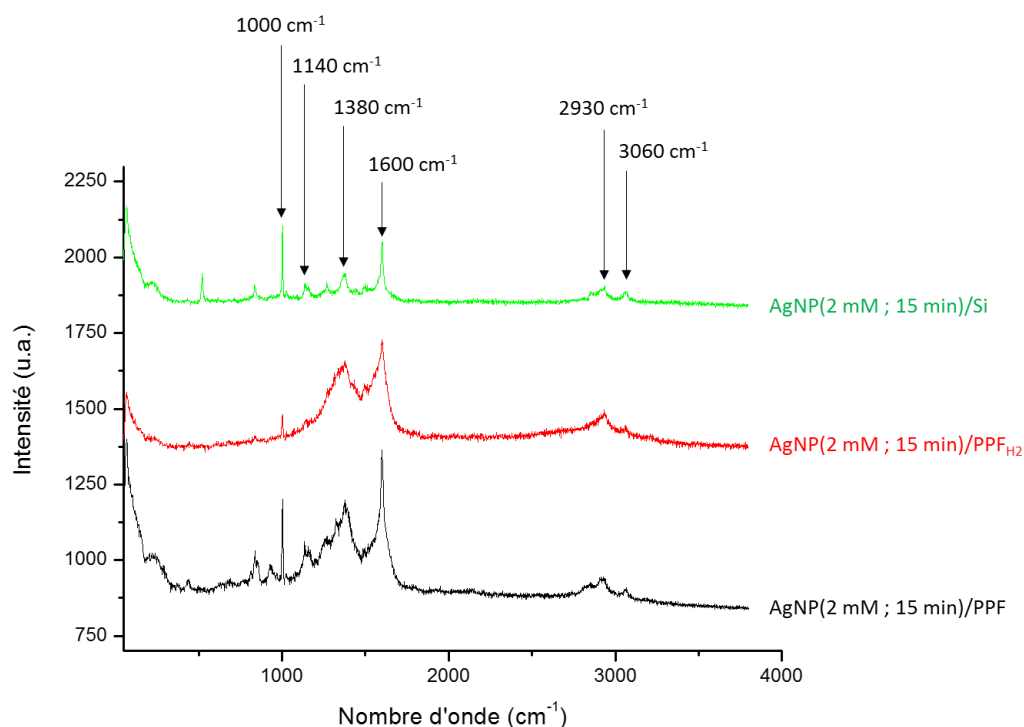


Figure 4-28 Comparaison des spectres Raman des dépôts AgNP(2 mM ; 15 min)/Substrat

Tableau 4-10 Proposition d'identification des pics communs

Position du pic	Attribution	Intensités théoriques ^a	Intensités observées ^b
70 cm ⁻¹	Diffusion de Rayleigh		
1000 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-C})$	m	vs
1140 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-N-C})$	m/w	w
1380 cm ⁻¹	$\delta(\text{CH}), \delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$	vw, m, s/m	m
1600 cm ⁻¹	$\nu(\text{C=N})$	m/w	vs
2930 cm ⁻¹	$\nu(\text{C-H}), \nu(\text{N-H})$	vs/s, m/w	w
3060 cm ⁻¹			w
vs : très forte ; s : forte ; m : moyenne ; w : faible ; vw : très faible			
^a Sur la base de la littérature			
^b Sur la base du spectre AgNP(2 mM ; 15 min)/Si			

Cette proposition d'identification doit toutefois être considérée avec précaution. En effet, l'adsorption des molécules sur des surfaces (comme dans notre cas avec les nanoparticules d'argent) peut modifier la position absolue des pics et les intensités relatives de ceux-ci par rapport à la signature de la molécule en phase liquide ou par rapport aux positions relevées dans les tables. ²⁴ En outre, si plusieurs modes d'adsorption peuvent coexister pour une même molécule sur une surface, des signaux différents peuvent apparaître pour chacun de ces modes d'adsorption. ²⁵ Dans notre cas, l'amidine libre peut, en théorie, se coordonner à l'argent via ses fonctions imine et amines (Figure 4-29).

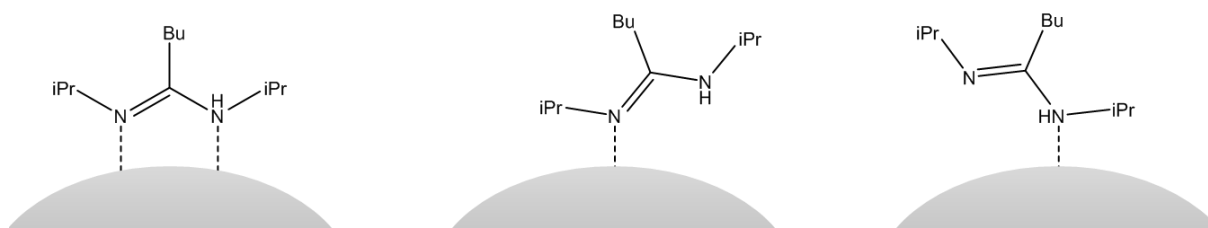


Figure 4-29 Modes de coordination possibles de l'amidine à la surface de l'argent

La comparaison des intensités théoriques et observées pour les différents pics relevés révèle deux pics aux comportements surprenants. Ainsi, les pics situés à 1000 cm^{-1} et à 1600 cm^{-1} sont les pics les plus intenses des spectres alors que les intensités des pics liés aux liaisons C-C et C=N sont, en théorie, d'intensité moyenne à faible. Cet écart entre théorie et résultat expérimental peut s'expliquer, pour le pic à 1000 cm^{-1} , par le nombre important de liaisons C-C dans la molécule d'amidine.

Le cas du pic à 1600 cm^{-1} est plus complexe : l'amidine ne compte qu'une seule liaison C=N, laquelle est censée donner des pics d'intensité moyenne à faible. Pourtant les spectres Raman révèlent un pic intense et bien résolu. L'hypothèse la plus à même de résoudre ce paradoxe est l'exaltation du signal de la liaison C=N par l'effet SERS. Cette hypothèse implique que l'amidine soit liée aux nanoparticules d'argent par sa fonction imine, laquelle est alors d'autant plus exaltée qu'elle est proche de la nanoparticule. Si cette hypothèse venait à être vérifiée, cela impliquerait que la liaison de l'amidine avec l'argent ne se fait pas par la fonction amine : les pics pouvant être liés à la liaison N-H (2930 cm^{-1} et 3060 cm^{-1}) n'ont ni l'intensité ni la résolution du pic à 1600 cm^{-1} .

Cette hypothèse trouve un écho dans une étude par simulation numérique menée dans notre équipe par S. Fadiga et C. Lepetit. Cette étude a permis de calculer l'énergie de liaison des fonctions amine et imine de l'amidine à un atome d'argent isolé. Elle a ainsi révélé que la liaison Ag-N(amine) avait une énergie de liaison de $3,4\text{ kcal/mol}$ et que la liaison Ag-N(imine) possédait une énergie de liaison de $9,9\text{ kcal/mol}$. L'amidine était donc plus vraisemblablement liée à l'argent par sa fonction imine.

Même si ces résultats ne peuvent pas être transposés sans précautions à l'amidine adsorbée sur une nanoparticule d'argent de plusieurs nanomètres, ils corroborent nos observations des spectres Raman. Une étude théorique plus approfondie et adaptée à la coordination sur une nanoparticule d'argent serait cependant nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

Un autre phénomène a été observé lors de la caractérisation de nos dépôts par spectroscopie Raman : dans le cas des dépôts présentant un effet SERS, un effet dit de « blinking » a été observé. Cet effet est un phénomène complexe qui se traduit par des fluctuations aléatoires de l'intensité de certains pics du spectre Raman au cours du temps. Parmi les causes proposées se trouvent la migration des molécules vers et hors des points chauds, des changements d'orientation des molécules dans le champ électrique et leur modification chimique (protonation/déprotonation²⁶), par exemple, suite à l'émission de paires électrons-trous photo-induits. Ces modifications du système induiraient des modifications du signal Raman.

Afin de limiter l'impact du blinking, nous avons délibérément opté pour un temps d'acquisition de nos spectres de 10 secondes répété trois fois. Cette triple acquisition et le temps d'acquisition, relativement long, ont permis de moyenniser le signal enregistré et de limiter l'influence du blinking sur le spectre à des changements mineurs d'intensités et de position des pics (Figure 4-30).

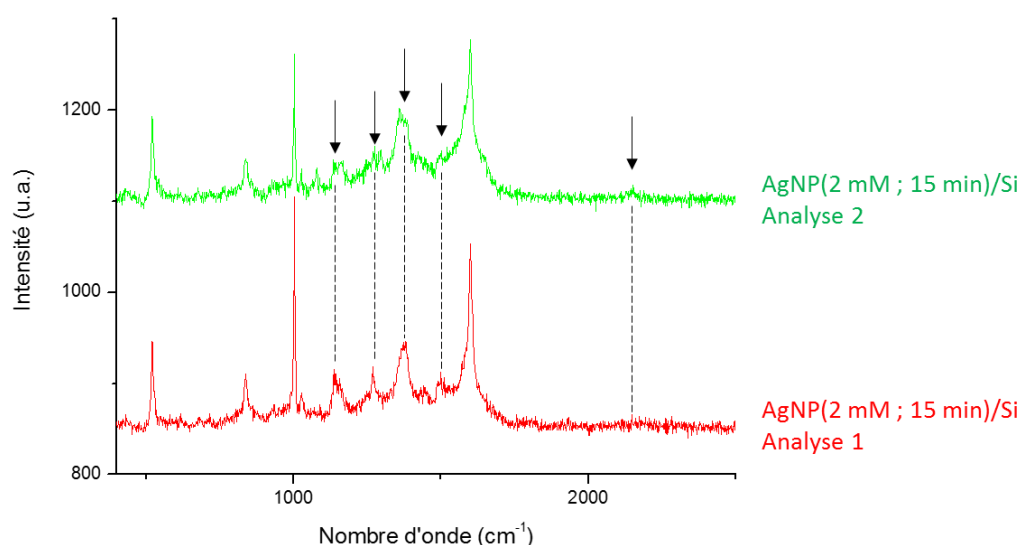


Figure 4-30 Effet du blinking sur les spectres du dépôt AgNP(2 mM ; 15 min)/Si

Ainsi, si plusieurs pics (mis en évidence par une flèche) voient leurs intensités modifiées et même si un pic mineur apparaît vers 2150 cm^{-1} , les pics communs présentés dans le Tableau 4-10 sont demeurés relativement stables, ce qui a permis leur identification.

Le développement d'un capteur, quel qu'il soit, passe par la détermination de ses conditions de conservation et d'utilisation, choisies de manière à conserver ses performances.

4.3.3. Etude de la stabilité du dépôt de nanoparticules

L'utilisation des dépôts à base de nanoparticules comme capteurs (optiques ou électrochimiques) nécessite d'en connaître la stabilité. La perte des performances en détection peut découler d'une évolution chimique ou topologique des nanoparticules utilisées.

On a vu dans le Chapitre 3 que les couches PPF conservaient leur adhérence sur le silicium sur une année. Nous allons étudier ici la stabilité de nos dépôts de nanoparticules à leur surface.

4.3.3.1. Stabilité intrinsèque des dépôts de nanoparticules

Pour pouvoir être utilisés sur le terrain, nos capteurs doivent pouvoir rester stables plusieurs heures consécutives à l'air et à température ambiante, pour faciliter leur stockage et leur transport, en amont de leur utilisation.

Afin d'évaluer le vieillissement de nos dépôts, deux d'entre eux ont été conservés à l'air et à température ambiante (classiquement le stockage est fait sous atmosphère inerte et à -40°C) pendant 7 mois. Afin de comparer le vieillissement des nanoparticules isotropes d'une part et des entrelacs d'argent d'autre part, nous avons utilisé un dépôt AgNP(1 mM ; 5 min)/PPF et un dépôt AgNP(1 mM ; 60 min)/PPF présentant des entrelacs similaires. Cette morphologie, différente de celle habituellement observée pour ces dépôts, est due à un problème de répétabilité lors du dépôt.

Le vieillissement de ces dépôts a été évalué par comparaison des images MEB (Figure 4-31 et Figure 4-32) et par l'évaluation de leur taux de recouvrement (Tableau 4-11).

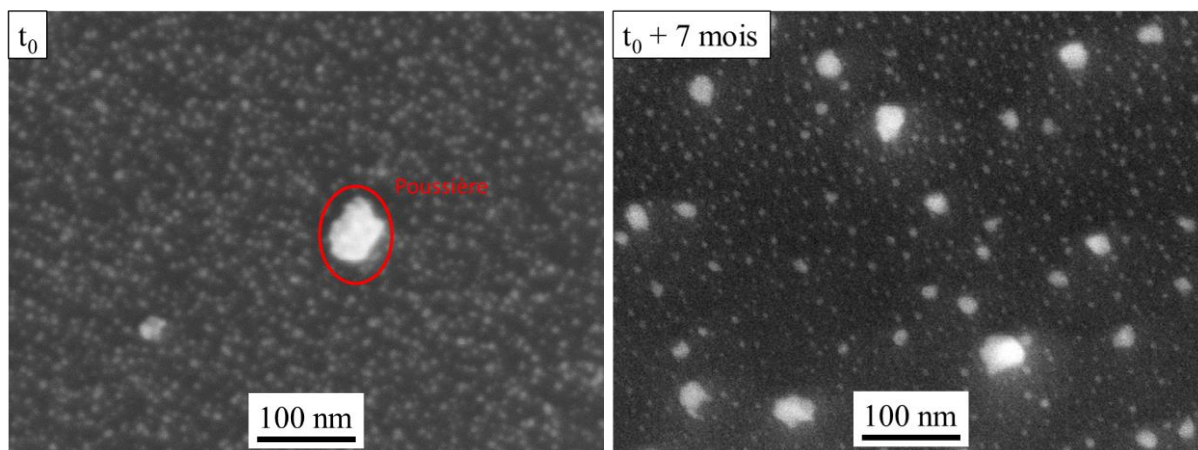


Figure 4-31 Evolution de AgNP(1 mM ; 5 min)/PPF

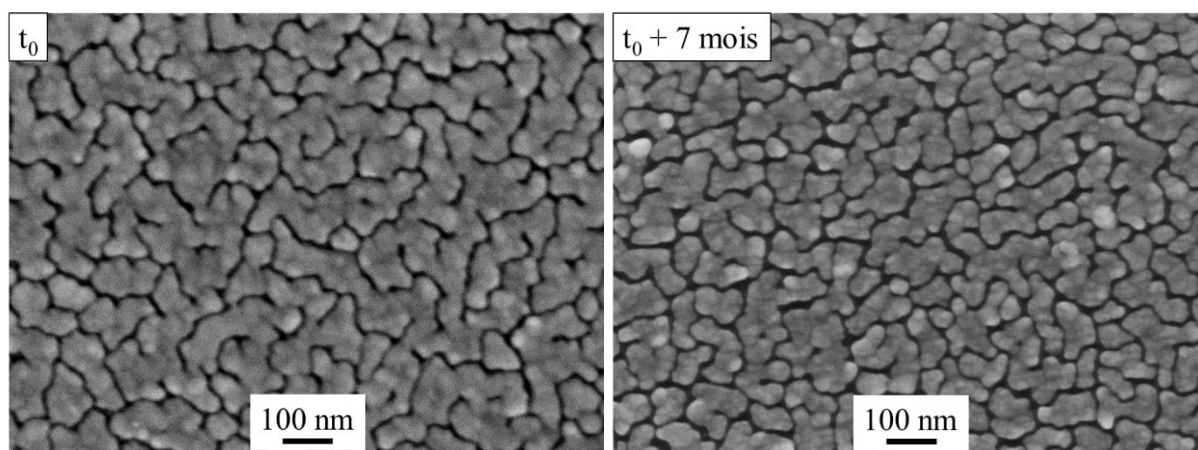


Figure 4-32 Evolution de AgNP(1 mM ; 60 min)/PPF

Les effet du vieillissement des dépôts sont particulièrement visibles sur AgNP(1 mM ; 5 min)/PPF sur lequel les petites nanoparticules isotropes ont migré pour s'agglomérer en des amas plus massifs. Les entrelacs du dépôt AgNP(1 mM ; 60 min)/PPF semblent également s'être morcelés comme en témoignent les canaux, plus nombreux. Ce morcellement pourrait être l'effet d'une agglomération similaire à celle observée pour AgNP(1 mM ; 5 min)/PPF.

Tableau 4-11 Evolution du taux de recouvrement des dépôts

Dépôt	Taux de recouvrement (%) ^a	
	A t ₀ (%)	A t ₀ + 7 mois (%)
AgNP(1 mM ; 5 min)/PPF	39,9 (± 2,4)	30,4 (± 7,0)
AgNP(1 mM ; 60 min)/PPF ^b	89,8 (± 2,8)	84,3 (± 0,8)
^a Calculés à partir des images MEB		
^b Présentant une morphologie inhabituelle : des entrelacs		

L'évolution du taux de recouvrement des deux dépôts au fil du temps est cohérente avec la comparaison des images MEB : le vieillissement a, dans les deux cas, provoqué une diminution du taux de recouvrement. Même s'il convient de rester prudent sur l'interprétation de cette évolution (le taux de recouvrement donne la surface occupée par l'argent et non le volume d'argent déposé), celle-ci reste cohérente avec une agglomération des structures d'argent au profit d'îlots moins nombreux mais plus massifs et plus hauts.

Cette évolution des dépôts d'argent sur PPF peut être attribuée à la mauvaise affinité entre la surface du PPF et l'argent des nanoparticules (responsable de la croissance de type Volmer-Weber observée sur PPF). Celle-ci permet à l'argent d'avoir une mobilité importante sur le carbone, phénomène reporté pour d'autres substrats carbonés.²⁷

Une solution pour enrayer ce phénomène serait d'ancrer les nanoparticules à la surface du substrat de manière plus solide. La fonctionnalisation du PPF par le plasma H₂ pourrait, grâce à la meilleure affinité entre l'argent et la surface de PPF_{H₂}, être une solution et le vieillissement des dépôts d'argent sur ce substrat serait intéressant à étudier.

Une autre solution serait de doper la surface du PPF par des hétéro-éléments présentant une affinité forte avec l'argent (azote, soufre) soit par ajout d'un gaz azoté ou thiolé à l'atmosphère réductrice utilisée pour sa pyrolyse, soit a posteriori par fonctionnalisation du PPF.

4.3.3.2. Stabilité des dépôts dans le milieu électrolytique phosphate

Dans le Chapitre 5, les dépôts de nanoparticules d'argent préparés à partir d'une solution d'amidinate à 2 mmol/L seront principalement utilisés et avec pour principal milieu électrolytique le tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2). Aussi avons-nous cherché à évaluer la stabilité des dépôts exposés à un tel milieu sur des durées du même ordre que celles des expériences d'électrochimie.

Dans le but de comparer l'éventuel gain de stabilité lié à la meilleure affinité entre l'argent et la surface de PPF_{H₂}. Deux substrats, AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF et AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H₂} ont été caractérisés en MEB puis immergés 10 minutes dans la solution tamponnée de phosphate et à nouveau caractérisés (Figure 4-33 et Figure 4-34). L'évolution du taux de recouvrement après immersion dans le tampon phosphate a été évaluée (Tableau 4-12).

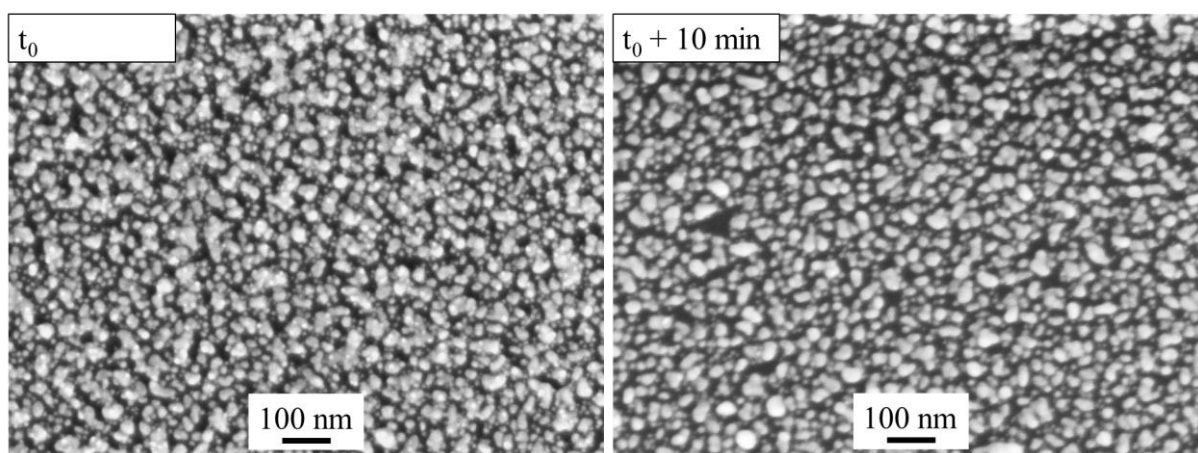


Figure 4-33 Evolution de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF au contact du tampon phosphate

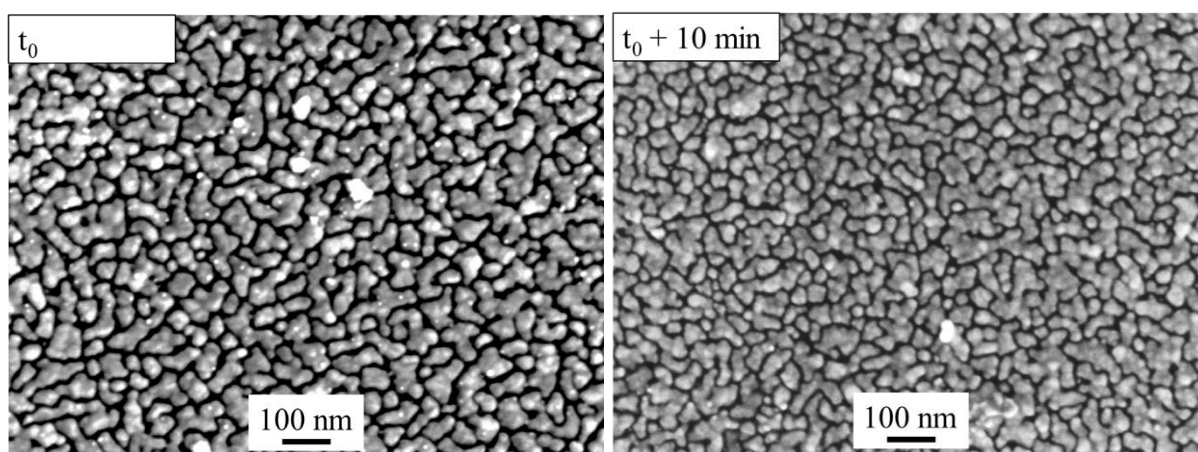


Figure 4-34 Evolution de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} au contact du tampon phosphate

L'immersion de 10 minutes dans le tampon phosphate a eu des effets marqués sur la topologie du dépôt AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF avec un appauvrissement de la surface, tout particulièrement du fait de la disparition des petites nanoparticules isotropes. L'évolution de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}, elle, est moins visible : les entrelacs semblent légèrement plus morcelés mais conservent leur structure globale.

Tableau 4-12 Evolution du taux de recouvrement des dépôts

Dépôt	Taux de recouvrement (%) ^a	
	Avant immersion (%)	Après immersion (%) ^b
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF	71,5 (± 4,6)	58,3 (± 9,3)
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}	73,6 (± 4,6)	74,3 (± 3,9)
^a Calculés à partir des images MEB		
^b Immersion de 10 min dans le tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2)		

Ici encore, l'évolution des taux de recouvrement confirme les observations faites à partir des images MEB. La disparition des petites nanoparticules de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF a provoqué une baisse importante du taux de recouvrement alors que, pour AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}, le taux de recouvrement ne montre aucun changement significatif. Il semblerait donc que la meilleure affinité entre les nanoparticules d'argent et la surface du PPF_{H2} donne au dépôt une meilleure stabilité.

Afin d'approfondir l'étude de la stabilité de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}, l'expérience a été répétée avec, cette fois, une immersion d'une heure (Figure 4-35). L'observation en MEB de cet échantillon nous aidera également de confirmer le morcellement supposé de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} après une immersion de 10 minutes.

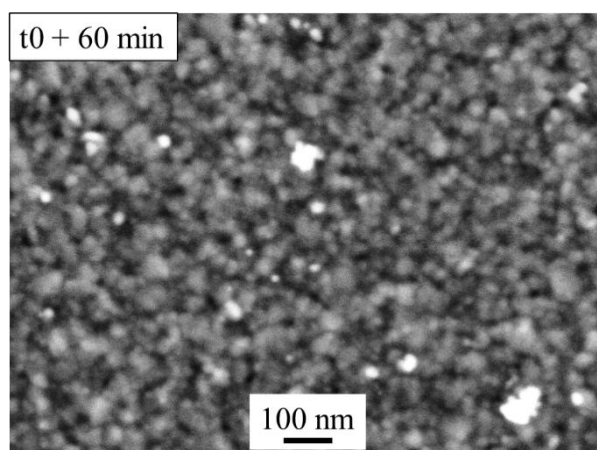


Figure 4-35 Cliché MEB-FEG de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} après une immersion de une heure dans le tampon phosphate

Après une immersion d'une heure, les entrelacs de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} ont disparu, remplacés par un film continu d'aspect très rugueux, vraisemblablement constitué d'agrégats de moins de 50 nm. Le morcellement suspecté après 10 minutes d'immersion est donc vraisemblablement avéré et représente les prémisses de la réorganisation des entrelacs.

Que ce soit sur PPF ou PPF_{H2}, nos dépôts ne sont pas stables en cas d'immersion prolongée dans le tampon phosphate. Nous avons donc cherché à comprendre les raisons de cette réorganisation.

Une première hypothèse serait la lixiviation des nanoparticules en solution : les ions Ag⁺ peuvent en effet réagir avec les ions phosphates (PO₄⁻) pour donner le phosphate d'argent (Ag₃PO₄), thermodynamiquement favorisé (avec un produit de solubilité de $8,89 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^4/\text{L}^4$ à 25°C). Celui-ci, peu soluble dans l'eau (6,4 mg/L à 20°C), pourrait alors se redéposer à la surface du substrat passée une certaine concentration, donnant les agrégats visibles sur la Figure 4-35. L'échantillon AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} a été caractérisé après immersion dans le tampon phosphate par EDX à 5 kV (Figure 4-36). Si Ag₃PO₄ s'est redéposé sur la surface de l'électrode, le signal du phosphore apparaîtra sur le spectre EDX (position des pics du phosphore signalée par la flèche rouge sur la Figure 4-36). Le principe de l'analyse EDX est détaillé dans le Chapitre 6.

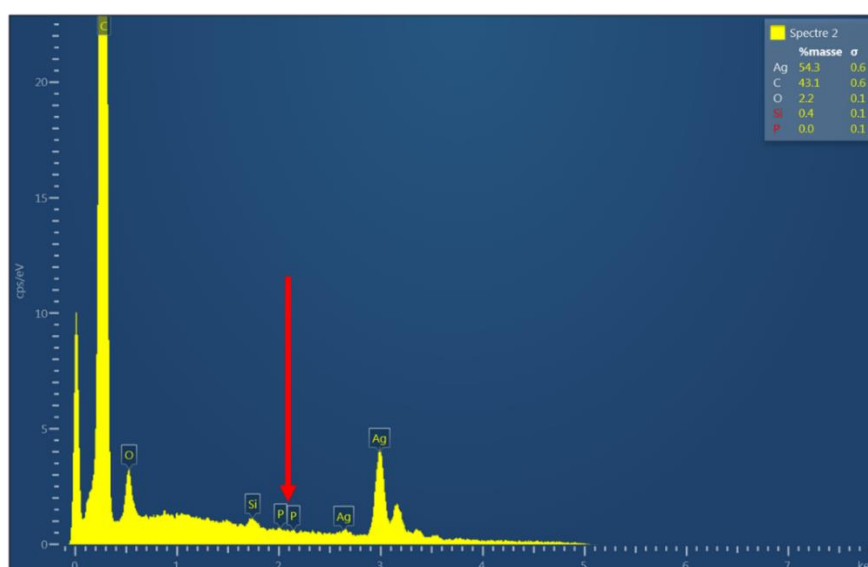


Figure 4-36 Spectre EDX de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} après immersion dans le tampon phosphate 60 min

L'analyse EDX ne révèle aucun pic lié au phosphore, ce qui permet d'exclure l'hypothèse de la lixiviation des nanoparticules du fait de la présence des ions phosphate. Cette absence de Ag_3PO_4 concorde avec les études menées sur la stabilité des nanoparticules en présence de solution phosphate, lesquelles révèlent des vitesses de dissolution faibles (de l'ordre de 0,5 nm/d).²⁸ En l'état de actuel de nos connaissances, les causes de la réorganisation des dépôts d'argent en présence du tampon phosphate restent donc inconnues.

Néanmoins, il est clair que, déposées sur PPF_{H_2} plutôt que PPF, les nanoparticules d'argent présentent une stabilité supérieure, du fait de leur meilleure affinité avec le substrat. Utiliser des substrats PPF fonctionnalisés par des groupements azotés ou thiolés pourrait ainsi améliorer la stabilité des nanoparticules d'argent déposées à leur surface.

Conclusion

Nous avons donc su adapter à nos besoins un protocole utilisé jusqu'alors pour déposer des nanoparticules d'argent sur des surfaces d'or. L'utilisation du précurseur $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]$ à la place de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]$ ainsi que la diminution des concentrations de précurseur nous ont permis de mieux contrôler la formation des nanoparticules *via* l'hydrogénolyse de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]$. Nous avons ainsi pu démontrer la validité du procédé pour le dépôt de nanoparticules sur les substrats PPF

La maîtrise des conditions expérimentales permet d'obtenir facilement une grande variété de structures d'argent. Nous avons ainsi étudié l'influence de trois paramètres : le temps de réaction, la concentration initiale en précurseur et la chimie de surface du substrat. Ainsi, augmenter le temps de réaction ou la concentration du précurseur favorisent la formation de dépôt plus denses. De son côté, la modification du PPF par un traitement plasma modifie l'organisation des nanoparticules à la surface, favorisant la formation d'agglomérats d'argent fondus les uns aux autres par coalescence des nanoparticules d'argent.

L'utilisation conjointe du MEB et du MET ainsi que le recours à la représentation 2D des dimensions des nanoparticules nous ont permis de comprendre le mécanisme de formation des dépôts de nanoparticules. A l'instar des films de cuivre préparés précédemment dans l'équipe par hydrogénolyse de l'amidinate de cuivre $[\text{Ag}(\text{Me-amd})]$, nos dépôts d'argent sont formés par le dépôt de nanoparticules isotropes de 5 nm formées en solution. Celles-ci se déposent sur la surface du PPF puis coalescent une fois le dépôt devenu suffisamment dense. Selon l'affinité de l'argent pour la surface du substrat, cette coalescence se fera selon un mode de croissance Volmer-Weber ou Frank-van der Merwe et donnera des structures différentes.

Les différents dépôts d'argent ont été caractérisés en spectroscopie Raman. Un effet d'exaltation des signaux Raman est observé sur les dépôts obtenus avec les temps d'hydrogénolyse les plus longs, révélant la présence du ligand amidine sur la surface des nanoparticules. L'étude du spectre Raman de l'amidine a permis de mieux comprendre son mode d'adsorption à la surface des nanoparticules d'argent. L'apparition de l'effet SERS est en effet lié à l'organisation des nanoparticules sur le substrat : celles-ci doivent être suffisamment nombreuses et proches pour que l'exaltation du signal par effet SERS soit observée. Un tel état d'agglomération n'est observé que pour une hydrogénolyse de 15 ou 60 minutes.

En vue de l'utilisation de nos substrats PPF modifiés comme capteurs, nous avons souhaité observer la stabilité des dépôts de nanoparticules. Une évolution spontanée et lente de l'organisation des dépôts sur PPF a été observée, tendant vers l'agglomération des nanoparticules du fait de la forte mobilité de l'argent sur le carbone. Plongées dans une solution tamponnée de phosphate, les nanoparticules d'argent ont révélé une mobilité encore plus élevée avec une reconstruction visible après quelques minutes

seulement. Dans ce contexte, il s'est avéré que l'utilisation des substrats PPF_{H_2} améliorait la stabilité des dépôts, probablement du fait de la meilleure affinité entre l'argent et la surface de ces substrats.

Références

1. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G., Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42 (24), 7951-7958.
2. Li, Z.; Rahtu, A.; Gordon, R. G., Atomic Layer Deposition of Ultrathin Copper Metal Films from a Liquid Copper(I) Amidinate Precursor. *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, 153 (11), C787-C794.
3. Li, H.; Farmer, D. B.; Gordon, R. G.; Lin, Y.; Vlassak, J., Vapor Deposition of Ruthenium from an Amidinate Precursor. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, 154 (12), D642-D647.
4. Lee, B.; Choi, K. J.; Hande, A.; Kim, M. J.; Wallace, R. M.; Kim, J.; Senzaki, Y.; Shenai, D.; Li, H.; Rousseau, M.; Suydam, J., A novel thermally-stable zirconium amidinate ALD precursor for ZrO₂ thin films. *Microelectronic Engineering* **2009**, 86 (3), 272-276.
5. Edelmann, F. T., Lanthanide amidinates and guanidates: from laboratory curiosities to efficient homogeneous catalysts and precursors for rare-earth oxide thin films. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (8), 2253-2268.
6. Barriere, C.; Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Turrin, C.-O.; Chaudret, B.; Fau, P., Ligand effects on the air stability of copper nanoparticles obtained from organometallic synthesis. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (5), 2279-2285.
7. Cure, J.; Coppel, Y.; Dammak, T.; Fazzini Pier, F.; Mlayah, A.; Chaudret, B.; Fau, P., Monitoring the coordination of amine ligands on silver nanoparticles using NMR and SERS. *Langmuir* **2015**, 31 (4), 1362-7.
8. Schuette, K.; Meyer, H.; Gemel, C.; Barthel, J.; Fischer, R. A.; Janiak, C., Synthesis of Cu, Zn and Cu/Zn brass alloy nanoparticles from metal amidinate precursors in ionic liquids or propylene carbonate with relevance to methanol synthesis. *Nanoscale* **2014**, 6 (6), 3116-3126.
9. Matioszek, D.; Ojo, W. S.; Cornejo, A.; Katir, N.; El Ezzi, M.; Le Troedec, M.; Martinez, H.; Gornitzka, H.; Castel, A.; Nayral, C.; Delpech, F., From rational design of organometallic precursors to optimized synthesis of core/shell Ge/GeO₂ nanoparticles. *Dalton Transactions* **2015**, 44 (16), 7242-7250.
10. Wegner, S.; Rutz, C.; Schuette, K.; Barthel, J.; Bushmelev, A.; Schmidt, A.; Dilchert, K.; Fischer, R. A.; Janiak, C., Soft, Wet-Chemical Synthesis of Metastable Superparamagnetic Hexagonal Close-Packed Nickel Nanoparticles in Different Ionic Liquids. *Chemistry - A European Journal* **2017**, 23 (26), 6330-6340.
11. Cure, J.; Piettre, K.; Coppel, Y.; Beche, E.; Esvan, J.; Colliere, V.; Chaudret, B.; Fau, P., Solution Layer Deposition: A Technique for the Growth of Ultra-Pure Manganese Oxides on Silica at Room Temperature. *Angewandte Chemie, International Edition* **2016**, 55 (9), 3027-3030.
12. Cure, J.; Piettre, K.; Sournia-Saquet, A.; Coppel, Y.; Esvan, J.; Chaudret, B.; Fau, P., A Novel Method for the Metallization of 3D Silicon Induced by Metastable Copper Nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, 10 (38), 32838-32848.
13. Lebon, E.; Fau, P.; Comtat, M.; Kahn, M. L.; Sournia-Saquet, A.; Temple-Boyer, P.; Dubreuil, B.; Behra, P.; Fajerweg, K., In Situ Metalorganic Deposition of Silver Nanoparticles on Gold Substrate and Square Wave Voltammetry: A Highly Efficient Combination for Nanomolar Detection of Nitrate Ions in Sea Water. *Chemosensors* **2018**, 6 (4).
14. Lebon, E.; Cure, J.; Fau, P.; Kahn, M.; Lepetit, C.; Fajerweg, K. In *Micromolar nitrate electrochemical sensors for seawater analysis with silver nanoparticles modified gold electrode*, 2016 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), IEEE: 2016; pp 1-3.
15. Liu, Z.; Wang, H.; Li, H.; Wang, X., Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO₂ by implantation. *Applied Physics Letters* **1998**, 72 (15), 1823-1825.
16. Bouhelier, A.; Bachelot, R.; Im, J. S.; Wiederrecht, G. P.; Lerondel, G.; Kostcheev, S.; Royer, P., Electromagnetic Interactions in Plasmonic Nanoparticle Arrays. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (8), 3195-3198.
17. Li, J.; Lin, Y.; Zhao, B., Spontaneous agglomeration of silver nanoparticles deposited on carbon film surface. *Journal of Nanoparticle Research* **2002**, 4 (4), 345-349.

18. Hu, M.; Yan, Y.; Duan, X.; Ye, L.; Zhou, J.; Lin, H.; Yuan, Y., Effective anchoring of silver nanoparticles onto N-doped carbon with enhanced catalytic performance for the hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate. *Catalysis Communications* **2017**, *100*, 148-152.
19. Zhao, Z.; Zheng, Z.; Roux, C.; Delmas, C.; Marty, J.-D.; Kahn, M. L.; Mingotaud, C., Importance of the Correlation between Width and Length in the Shape Analysis of Nanorods: Use of a 2D Size Plot To Probe Such a Correlation. *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22* (35), 12424-12429.
20. Cure, J.; Piettre, K.; Sournia-Saquet, A.; Coppel, Y.; Fau, P.; Cure, J.; Piettre, K.; Esvan, J.; Chaudret, B., A Novel Method for the Metallization of 3D Silicon Induced by Metastable Copper Nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10* (38), 32838-32848.
21. Zaumseil, P., High-resolution characterization of the forbidden Si 200 and Si 222 reflections. *Journal of Applied Crystallography* **2015**, *48* (2), 528-532.
22. Chirumamilla, M.; Toma, A.; Gopalakrishnan, A.; Das, G.; Zaccaria, R. P.; Krahne, R.; Rondanina, E.; Leoncini, M.; Liberale, C.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E., 3D Nanostar Dimers with a Sub-10-nm Gap for Single-/Few-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2014**, *26* (15), 2353-2358.
23. Perez-Mayen, L.; Oliva, J.; Torres-Castro, A.; De la Rosa, E., SERS substrates fabricated with star-like gold nanoparticles for zeptomole detection of analytes. *Nanoscale* **2015**, *7* (22), 10249-10258.
24. Fleger, Y.; Mastai, Y.; Rosenbluh, M.; Dressler, D. H., Surface enhanced Raman spectroscopy of aromatic compounds on silver nanoclusters. *Surface Science* **2009**, *603* (5), 788-793.
25. Erol, M.; Han, Y.; Stanley, S. K.; Stafford, C. M.; Du, H.; Sukhishvili, S., SERS not to be taken for granted in the presence of oxygen. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (22), 7480-7481.
26. Wang, Z.; Rothberg, L. J., Origins of Blinking in Single-Molecule Raman Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (8), 3387-3391.
27. Manninen, N. K.; Escobar-Galindo, R.; Carvalho, S.; Cavaleiro, A., Silver surface segregation in Ag-DLC nanocomposite coatings. *Annual Technical Conference Proceedings - Society of Vacuum Coaters* **2014**, *57th*, 15-25.
28. Kent, R. D.; Vikesland, P. J., Controlled Evaluation of Silver Nanoparticle Dissolution Using Atomic Force Microscopy. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46* (13), 6977-6984.

Chapitre 5

Application des dépôts de nanoparticules d'argent sur PPF et PPF_{H2} à l'analyse électrochimique du 4-nitrophénol

On l'a vu dans le Chapitre 1, plusieurs méthodes d'analyse et de détection du 4-nitrophénol sont répertoriées dans la littérature ; une part significative de ces approches repose sur des méthodes électrochimiques. Les meilleurs dispositifs électrochimiques parviennent, grâce à des électrodes composites, à détecter des concentrations de 4-nitrophénol très faibles, jusqu'à la nanomole par litre.¹⁻⁴

Les électrodes composites à base de nanoparticules d'argent sont une minorité parmi ces détecteurs : les nanoparticules d'argent sont plus souvent employées sous forme de suspensions colloïdales pour la réduction catalytique du 4-nitrophénol.⁵ Néanmoins, quelques dispositifs électrochimiques parviennent à détecter des concentrations nanomolaires de 4-nitrophénol, notamment en associant les nanoparticules d'argent à d'autres nano-objets (oxyde de graphène, polymères ...).^{6, 7}

C'est dans ce contexte que nous avons évalué les dépôts de nanoparticules sur PPF et PPF_{H2} « AgNP(C ; t)/Substrat » pour l'analyse électrochimique du 4-nitrophénol en milieu aqueux. Le but était de déterminer si ces dépôts étaient utilisables et d'évaluer comment la structure des dépôts de nanoparticules et le comportement électrochimique du 4-nitrophénol pouvaient être corrélés.

5.1. Etudes préliminaires

Avant d'utiliser nos dépôts de nanoparticules comme électrodes composites, nous avons testé plusieurs milieux électrolytiques pour l'analyse du 4-nitrophénol et déterminé les domaines de potentiels sur lesquels mener ces analyses. Nous avons également étudié le comportement électrochimique du 4-nitrophénol à la surface d'une électrode « classique ».

L'électrode retenue est l'électrode massive de carbone vitreux. En effet, une part importante des électrodes composites utilisées pour la détection du 4-nitrophénol sont préparées à partir d'électrodes massives de carbone vitreux.^{2, 6, 8, 9} En outre, le carbone vitreux est chimiquement proche des PPF (comme on l'a vérifié dans le Chapitre 3) et partage avec lui des comportements proches en électrochimie.¹⁰

La voltammétrie cyclique a été choisie pour mener ces études. Les conditions d'acquisition des résultats présentés dans ce chapitre (vitesse de balayage, électrode de référence choisie, cycle étudié) sont résumées dans le Chapitre 6.

5.1.1. Détermination des conditions expérimentales

Le milieu électrolytique, grâce à la mobilité des ions qu'il contient, permet, en électrochimie, la conduction du courant électrique entre les électrodes du dispositif. Il en résulte que les analytes électroactifs ne participent qu'au courant faradique (le courant résultant du transfert électronique entre la solution et l'électrode, en raison d'une réaction d'oxydoréduction). Le choix du milieu électrolytique

doit être considéré avec attention puisqu'il détermine, avec le choix de l'électrode de travail, le domaine d'électroactivité du dispositif. En outre, le comportement électrochimique de l'analyte peut être modifié par son pH.

5.1.2. Présentation des milieux électrolytiques et détermination des domaines d'électroactivité

Trois milieux électrolytiques (Tableau 5-1) ont ainsi été sélectionnés comme candidats potentiels pour l'analyse du 4-nitrophénol. Toutefois, l'étude du comportement de ce dernier nécessite de déterminer le domaine d'électroactivité du couple électrode / milieu formé par l'électrode de carbone vitreux et chacun de ces milieux électrolytiques.

Tableau 5-1 Milieux électrolytiques envisagés pour l'analyse du 4-nitrophénol

	Concentration (mol/L)	pH
Solution tampon phosphate	0,1	7,2
Solution de K ₂ SO ₄	0,1	5,8
Solution tampon acétate	0,1	4,8

Ces milieux ont été choisis en raison de leurs pH respectifs : la plupart des études en électrochimie menées sur le 4-nitrophénol sont menées en milieu aqueux à pH neutre^{4, 11, 12} ou à pH acide.¹³⁻¹⁵ Les études ayant étudié l'effet du pH sur la détection du 4-nitrophénol ont relevé à pH basique des intensités de courants inférieures. Les optima en termes d'intensité mesurée sont le plus souvent trouvés à pH compris entre 4 et 8 (solutions tampon acétate ou phosphate).

La perte d'intensité des pics à pH basique est généralement attribuée à la raréfaction des ions H⁺, nécessaires aux réactions électrochimiques du 4-nitrophénol (détaillées par la suite par la Figure 5-3). A notre connaissance, la baisse d'intensité observée à pH acide, elle, est rarement discutée.^{1, 2, 4, 11, 12} Le comportement électrochimique du 4-nitrophénol sera décrit plus loin dans ce chapitre.

Le domaine d'électroactivité a été déterminé avec l'électrode massive de carbone vitreux pour chacun des milieux électrolytiques (Figure 5-1 et Tableau 5-2).

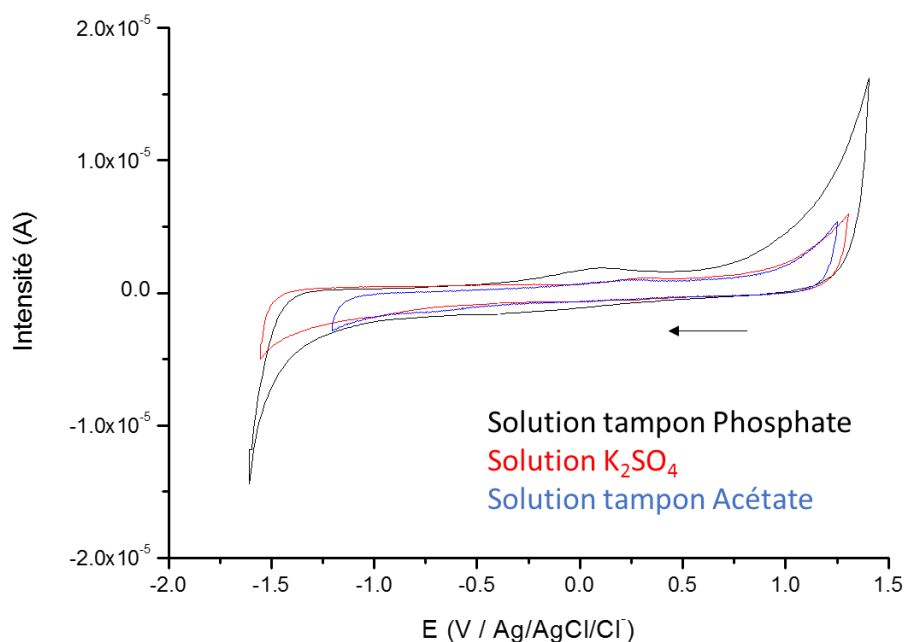


Figure 5-1 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode massive de carbone vitreux dans les différents milieux électrolytiques envisagés (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Tableau 5-2 Domaine d'électroactivité dans les différents milieux électrolytiques testés

	pH	Domaine d'électro-activité (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a
Solution tampon phosphate	7,2	[-1,4 ; 0,8]
Solution de K ₂ SO ₄	5,8	[-1,5 ; 1,0]
Solution tampon acétate	4,8	[-1,2 ; 1,0]
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s		
^a Potentiels relevés au pied des exponentielles pour le 2 ^{ème} cycle		

Selon le milieu électrolytique considéré, les domaines d'électroactivité caractéristiques des électrodes massives de carbone vitreux varient légèrement mais restent étendus. Quel que soit le milieu électrolytique étudié, aucune réaction n'est observée dans la gamme de potentiels balayée. C'est au sein de ces domaines d'électroactivité que nous allons définir les domaines d'étude du 4-nitrophénol.

5.1.2.1. Choix du milieu électrolytique pour l'analyse du 4-nitrophénol

Afin d'évaluer la pertinence de de chaque milieu électrolytique pour l'analyse du 4-nitrophénol, de nouveaux tests en voltammétrie cyclique ont été menés avec l'électrode massive de carbone vitreux avec une concentration de 4-nitrophénol de 1 mmol/L. Grâce au voltammogrammes enregistrés (Figure 5-2), les domaines d'étude et les potentiels des pics anodiques et cathodiques (numérotés de 1 à 3) ont été relevés dans le Tableau 5-3.

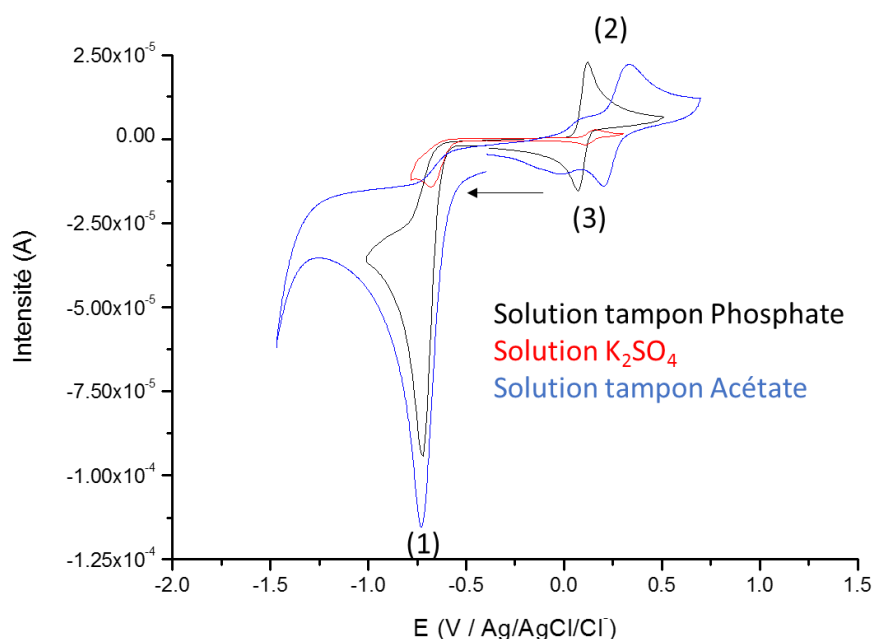


Figure 5-2 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode massive de carbone vitreux dans les différents milieux électrolytiques testés avec 1 mmol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Tableau 5-3 Domaines d'étude et potentiels et intensités des pics observés sur l'électrode massive de carbone vitreux pour chacun des milieux électrolytiques envisagés

	Solution tampon phosphate	Solution de K ₂ SO ₄	Solution tampon acétate
pH	7,2	5,8	4,8
Domaine d'étude (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	[-1,1 ; 0,5]	[-0,8 ; 0,3]	[-1,2 ; 0,7]
Ep ₍₁₎ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	-0,72	-0,71	-0,73
ip ₍₁₎ (A) ^a	-7,99.10 ⁻⁵	-0,19.10 ⁻⁵	-9,58.10 ⁻⁵
Ep ₍₂₎ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	0,12	0,10 V	0,33 V
ip ₍₂₎ (A) ^a	1,95.10 ⁻⁵	0,07.10 ⁻⁵	1,27.10 ⁻⁵
Ep ₍₃₎ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	0,07	0,07 V	0,21 V
ip ₍₃₎ (A) ^a	-1,58.10 ⁻⁵	-0,05.10 ⁻⁵	-0,96.10 ⁻⁵
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s et avec 1 mmol/L de 4-nitrophénol			
^a Potentiels et intensités mesurés pour le 2 ^{ème} cycle			

L'ajout du 4-nitrophénol s'est systématiquement traduit par un pic cathodique très intense et d'un pic anodique et cathodique de moindres intensités, conformément à la littérature.^{4, 11-13, 15}

La comparaison des valeurs d'intensités relevées pour les solutions tampons phosphate et acétate révèle des valeurs proches, conformément à la littérature, donnant un pH optimal compris entre 4 et 8. Cependant, pour la solution de K₂SO₄, les pics présentent des intensités très inférieures (de plus d'un ordre de grandeur) à celles mesurées pour les solutions tampon phosphate et acétate. Cette cinétique électrochimique ne peut pas être expliquée par le pH de la solution. Ces faibles valeurs d'intensité nous ont amené à ne pas retenir la solution de K₂SO₄ pour la suite de notre étude.

La solution tampon phosphate présente le meilleur compromis entre les intensités des pics du 4-nitrophénol et la largeur du domaine d'électroactivité. Son utilisation garantit donc une bonne sensibilité pour l'analyse du 4-nitrophénol et une flexibilité supérieure. Cette flexibilité sera utile si l'utilisation des substrats PPF et PPF_{H2} ou l'ajout des nanoparticules modifient le comportement électrochimique du 4-nitrophénol (décalage des pics ...).

C'est donc dans ce milieu que nous allons étudier le comportement électrochimique du 4-nitrophénol par voltammétrie cyclique.

5.1.2.2. Réactivité électrochimique du 4-nitrophénol

Les réactions électrochimiques du 4-nitrophénol sont décrites dans la littérature. Classiquement, les auteurs postulent que le 4-nitrophénol réagit en électrochimie selon les équations présentées sur la Figure 5-3 et dans le Chapitre 1.^{4, 11-14} Ces équations sont cohérentes avec l'allure des voltammogrammes de la Figure 5-2. Les réactions de la Figure 5-3 sont numérotées d'après le numéro des pics correspondants observés en voltammétrie cyclique.

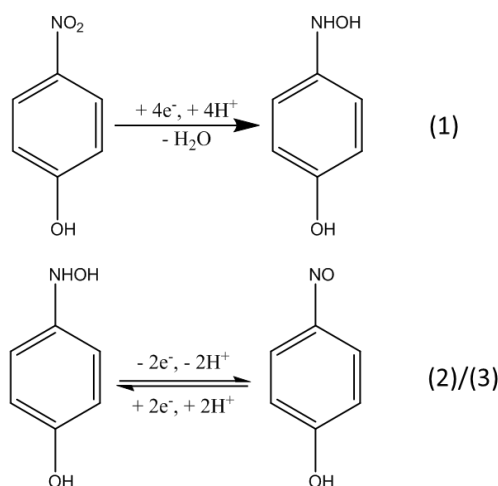


Figure 5-3 Schéma réactionnel du 4-nitrophénol

Ainsi le pic cathodique intense numéroté (1) correspondrait à la réduction irréversible à 4 électrons du 4-nitrophénol en 4-hydroxylaminophénol et les pic (2) et (3), respectivement à l'oxydation réversible à 2 électrons du 4-hydroxylaminophénol en 4-nitrosophénol et à la réaction de réduction inverse.

Afin de confirmer cette identification des pics, nous avons souhaité vérifier que, comme sur la Figure 5-3, le couple redox (2)/(3) dépend de la réaction (1). Pour ce faire, nous avons réalisé une nouvelle expérience de voltammétrie cyclique. Cependant, et contrairement aux expériences précédentes, nous avons balayé le domaine d'étude dans le sens de l'oxydation (en partant vers les hauts potentiels). Ce changement permet de passer, lors du premier cycle, par les potentiels $E_{p(2)}$ et $E_{p(3)}$ avant de passer par $E_{p(1)}$. Les trois premiers voltammogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 5-4.

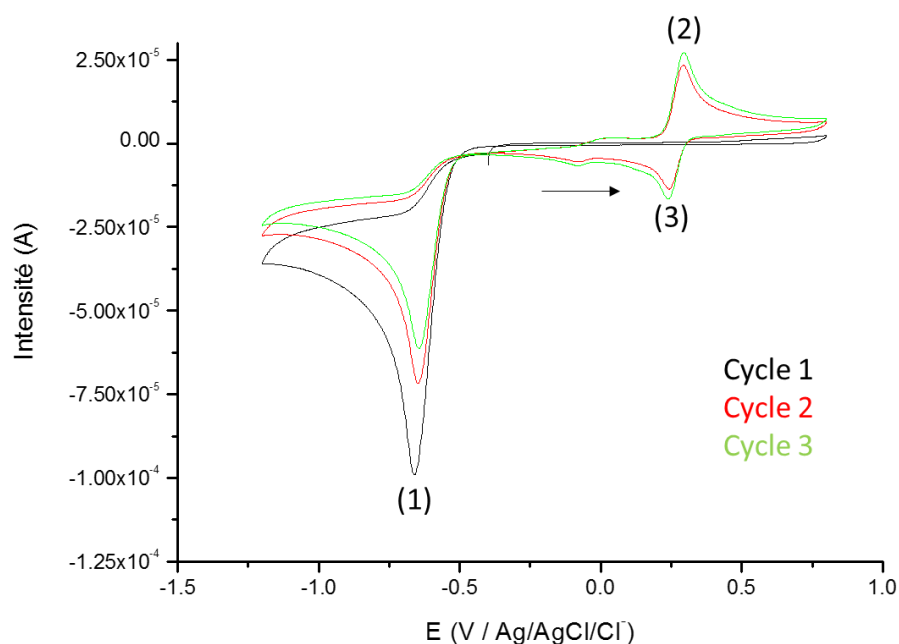


Figure 5-4 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode massive de carbone vitreux dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 1 mmol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2ème cycle)

L'absence de pics (2) et (3) lors du premier cycle confirme que la survenue de la réaction (1) est un préalable aux réactions (2) et (3), conformément à ce qu'indique le mécanisme proposé sur la Figure 5-3. Cette interprétation est étayée par l'allure des pics (2) et (3) : ceux-ci présentent des potentiels de pics E_p proches (avec un écart de 50 mV) et des intensités comparables (le rapport de $|ip_{(2)}|$ par $|ip_{(3)}|$ vaut 0,8), caractéristiques d'un système réversible. Une explication possible pour l'infériorité de $|ip_{(3)}|$ par rapport à $|ip_{(2)}|$ peut être la moindre stabilité du 4-nitrosophénol créé lors de la réaction (2)¹³ ou une adsorption partielle des espèces intermédiaires.

Enfin, la diminution de l'intensité du pic (1) à chaque cycle est cohérente avec le caractère irréversible de la réaction. En effet, selon A. Noorbakhsh *et al.* le coefficient de diffusion du 4-nitrophénol est égal à $9,19 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans une solution tampon phosphate à 0,1 mol/L et pH = 7.¹¹

Ainsi, à l'état initial, la couche de diffusion de l'électrode et la solution présentent des concentrations de 4-nitrophénol identiques (Figure 5-5 A). Lors de la réaction (1), la couche de diffusion voit une partie du 4-nitrophénol consommé pour donner la 4-hydroxylaminophénol (Figure 5-5 B). Du fait de l'existence d'un gradient de diffusion, un courant de diffusion du 4-nitrophénol vers la couche de diffusion et de la 4-hydroxylaminophénol depuis celle-ci (Figure 5-5 C). Néanmoins, cette diffusion est trop lente pour permettre sa régénération totale sur la durée d'un cycle, donnant lieu à un appauvrissement de la couche de diffusion lorsque la réaction (1) survient à nouveau (Figure 5-5 D) donnant lieu à une valeur de $ip_{(1)}$ inférieure.

L'appauvrissement en 4-nitrophénol de la couche de diffusion s'accompagnant d'un enrichissement en 4-hydroxylaminophénol et en 4-nitrosophénol, les valeurs de $ip_{(2)}$ et $ip_{(3)}$ augmentent à chaque cycle

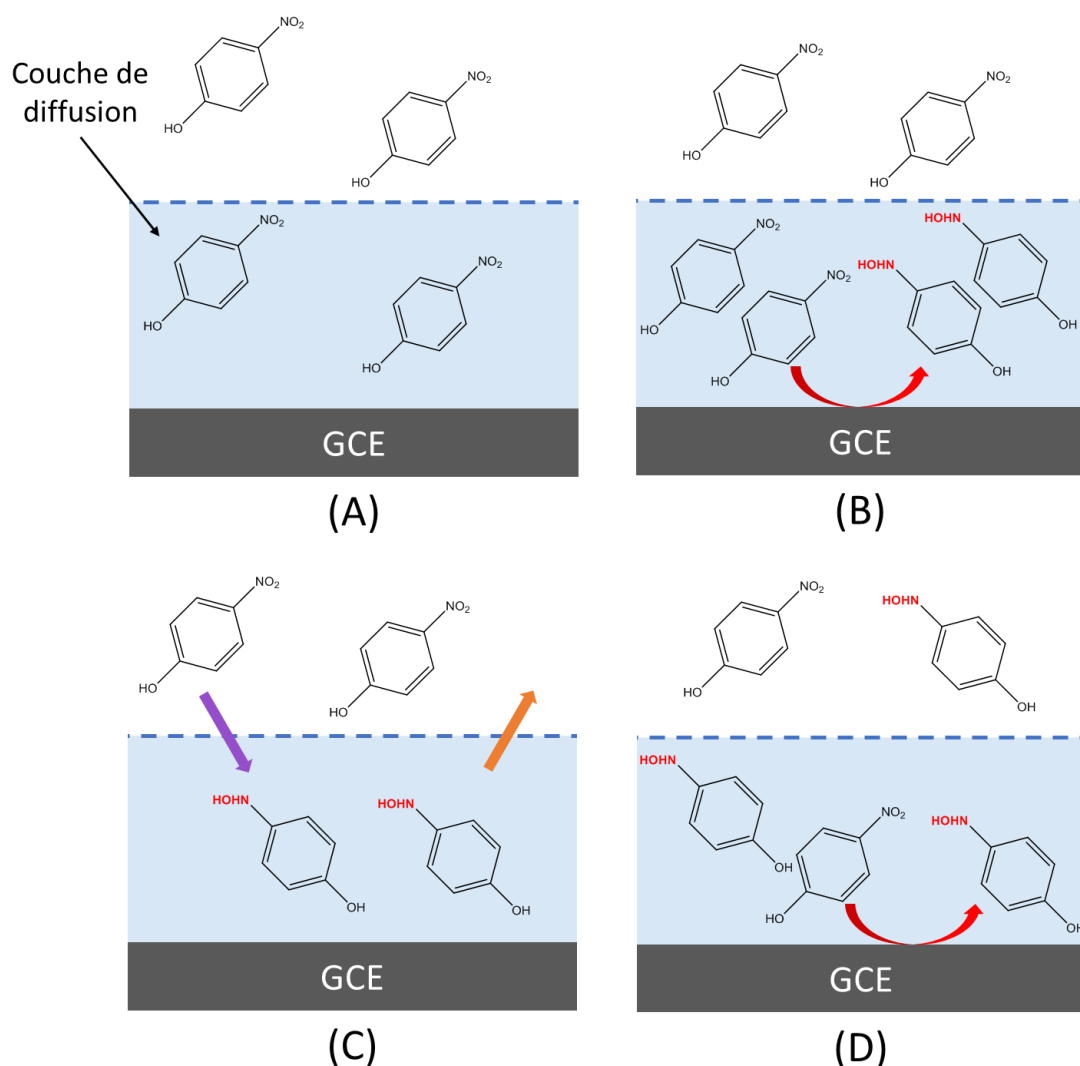


Figure 5-5 Schéma de la diminution de $ip_{(1)}$ par appauvrissement de la couche de diffusion sous l'effet de phénomènes de diffusion

Cependant, la diminution de l'intensité $ip_{(1)}$ et l'augmentation de $ip_{(2)}$ et $ip_{(3)}$ d'un cycle à l'autre pourrait être également expliquée par un phénomène d'adsorption de la 4-hydroxylaminophénol à la surface de l'électrode (Figure 5-6 C). Cette adsorption pourrait alors « passiver » une fraction de la surface de l'électrode, empêchant le transfert d'électrons, donnant lieu à une diminution de $ip_{(1)}$ (Figure 5-6 D). Si la 4-hydroxylaminophénol adsorbée reste électro-active et réagit au même potentiel que sa forme libre, son adsorption aura un effet identique sur l'évolution des valeurs de $ip_{(2)}$ et $ip_{(3)}$ que l'accumulation proposée dans le scénario de la Figure 5-5.

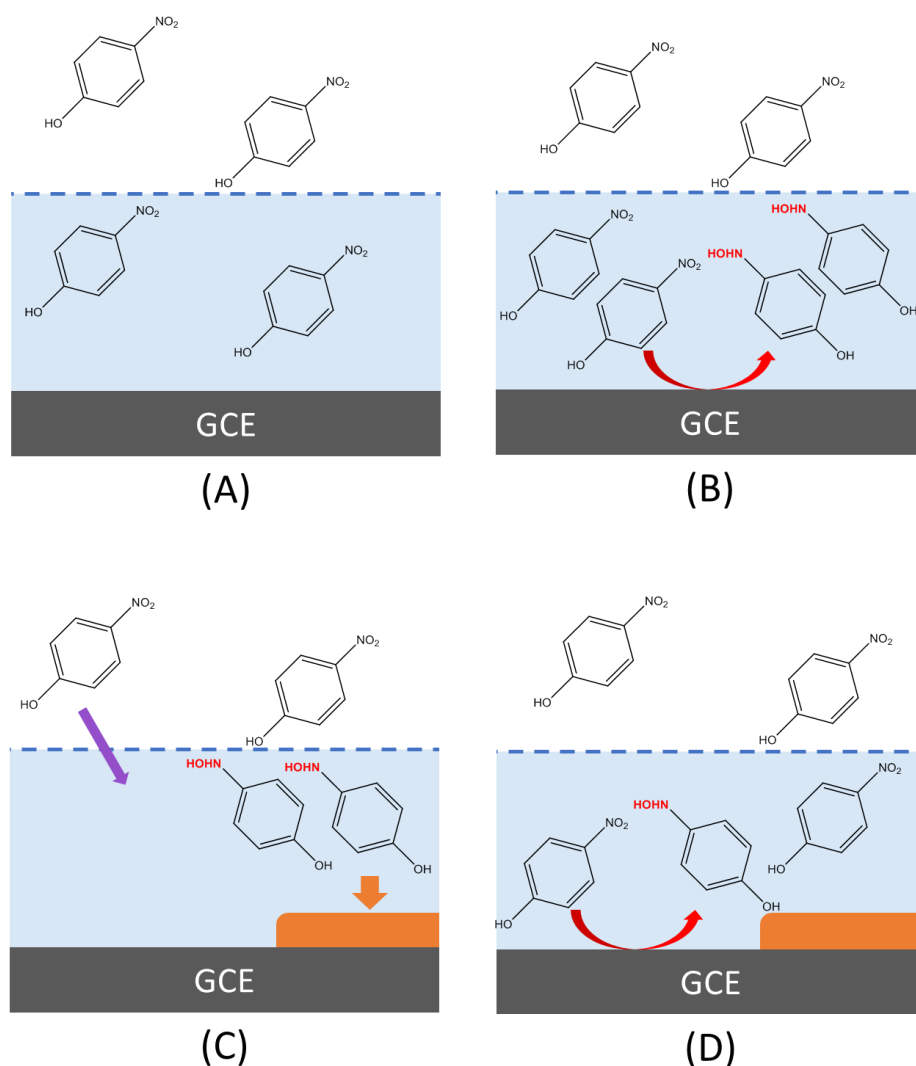


Figure 5-6 Schéma de la diminution de $i_{p(1)}$ par appauvrissement de la couche de diffusion sous l'effet de phénomènes de passivation

Afin de déterminer quelle est la cause (ou les causes : les deux hypothèses ne s'excluent pas mutuellement) de la baisse de $i_{p(1)}$, l'influence de la vitesse de balayage sur la valeur des intensités des pics (1), (2) et (3) a été étudiée. En effet, dans le cas de systèmes irréversibles uniquement limités par des phénomènes de diffusion, i_p et E_p peuvent être exprimées (à 25°C) en fonction de la vitesse de balayage v .

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n_e A C \sqrt{D v (\alpha n_\alpha)} \quad (5.1)$$

Avec n_e , le nombre d'électrons ;
 A, la surface active de l'électrode (cm^2) ;
 C, la concentration de l'analyte (mol/mL) ;
 D, le coefficient de diffusion de l'analyte (cm^2/s) ;
 v , la vitesse de balayage (V/s) ;
 α , coefficient de transfert ;
 n_α , le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante

$$E_p = E^0 - \frac{R T}{\alpha n_{\alpha} F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{\sqrt{D}}{k^0} \right) + \ln \left(\sqrt{\frac{\alpha n_{\alpha} F v}{R T}} \right) \right] \quad (5.2)$$

Avec E^0 , le potentiel standard (V vs ENH) ;
 F , la constante de Faraday : 96485 C/mol ;
 k^0 , la constante de vitesse de transfert hétérogène

De manière similaire, les systèmes réversibles voient leur i_p liés à la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$ par l'équation de Randles- Sevcik. Leurs valeurs de E_p , elles, ne dépendent pas de la vitesse de balayage.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n_e^{3/2} A C \sqrt{D v} \quad (5.3)$$

Des voltammogrammes ont été tracés pour différentes vitesses de balayage v (Figure 5-7) et les valeurs de E_p et i_p relevées pour chaque pic ont été consignées dans le Tableau 5-4.

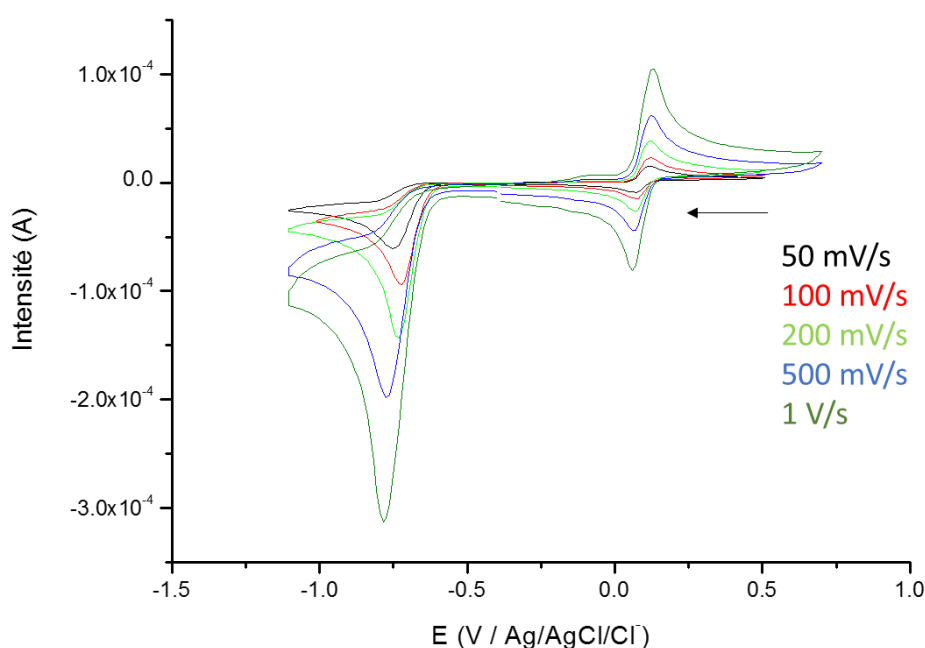


Figure 5-7 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode massive de carbone vitreux dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 1 mmol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage variable ; 2^{ème} cycle)

Tableau 5-4 Evolution des valeurs de E_p et i_p liées au 4-nitrophénol en fonction de la vitesse de balayage

Vitesse de balayage (mV/s)	$E_{p(1)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a $i_{p(1)}$ (A) ^a	$E_{p(2)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a $i_{p(2)}$ (A) ^a	$E_{p(3)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a $i_{p(3)}$ (A) ^a
50	-0,73 $-4,96.10^{-5}$	0,11 $1,29.10^{-5}$	0,07 $-0,96.10^{-5}$
100	-0,72 $-7,56.10^{-5}$	0,12 $2,01.10^{-5}$	0,07 $-1,56.10^{-5}$
200	-0,73 $-11,92.10^{-5}$	0,11 $3,12.10^{-5}$	0,07 $-2,65.10^{-5}$
500	-0,77 $-15,69.10^{-5}$	0,12 $5,35.10^{-5}$	0,07 $-3,74.10^{-5}$
1000	-0,78 $-24,24.10^{-5}$	0,12 $8,31.10^{-5}$	0,06 $-6,94.10^{-5}$
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction avec 1 mmol/L de 4-nitrophénol			
^a Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle avec une concentration de 4-nitrophénol de 1.10^{-3} mol/L			

Ni $E_{p(2)}$ ni $E_{p(3)}$ ne changent avec la vitesse de balayage, confirmant la nature réversible du système formé par le couple (2)/(3). Quel que soit le pic considéré, les valeurs de i_p sont proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage ($v_{1/2}$). Cette proportionnalité confirme que les réactions (1), (2) et (3) sont principalement limitées par des phénomènes de diffusion (scénario présenté par la Figure 5-5) et non par l'adsorption à la surface de l'électrode (scénario présenté par la Figure 5-6). Ce résultat est cohérent avec des études similaires menées dans la littérature ¹¹ et nous permet de confirmer que le comportement relevé pour le 4-nitrophénol est cohérent avec le schéma réactionnel de la Figure 5-3.

Dans la mesure où la réaction (1) s'accompagne d'un transfert à 4 électrons contre 2 électrons pour les réactions (2) et (3), nous considérerons la réaction (1) pour l'analyse du 4-nitrophénol. En effet, l'intensité supérieure du pic de celle-ci permet une analyse plus précise.

Par la suite, toutes nos études en voltammétrie cyclique seront menées dans la solution tampon phosphate et à 100 mV/s. Lors des prochaines études sur le 4-nitrophénol, nous utiliserons une concentration de 5.10^{-4} mol/L (au lieu de la concentration de 1.10^{-3} mol/L utilisée jusqu'à présent).

5.1.3. Amélioration du dispositif électrochimique

Les études précédentes ont été menées dans une cellule dite « classique », faite en verre, adaptée aux électrodes massives et capable d'accueillir 20 mL de solution électrolytique (Figure 5-8).

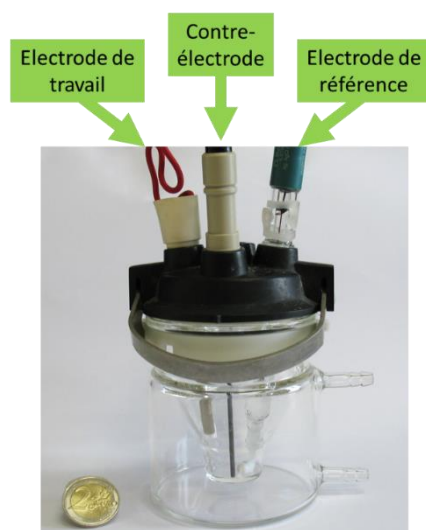


Figure 5-8 Photographie de la cellule électrochimique classique à trois électrodes

En raison de ses dimensions importantes, cette cellule est inadaptée à un capteur portable et difficilement utilisable sur le terrain. C'est pourquoi nous avons développé une cellule (appelée « micro-cellule ») de plus petites dimensions, adaptée à des électrodes aux dimensions centimétriques.

5.1.3.1. Description de la micro-cellule

La micro-cellule est donc une étape intermédiaire dans la transition des dispositifs utilisables pour le développement, à plus long terme, de dispositifs miniatures. Du fait de ses faibles dimensions (Figure 5-9), la micro-cellule utilise un volume réduit de solution électrolytique (environ 1,2 mL).

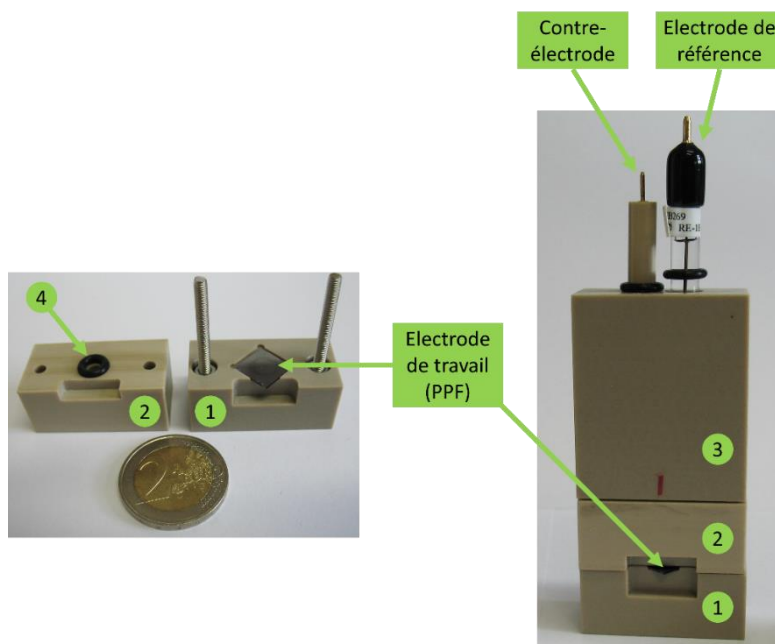


Figure 5-9 (Gauche) Photographie de la micro-cellule démontée ; (Droite) Photographie du dispositif électrochimique complet

Comme le montre la Figure 5-9, la micro-cellule se compose de 4 éléments : deux mâchoires (1 et 2) qui assurent le maintien de l'électrode de travail, le capot (3) qui supporte et maintient la contre-électrode et l'électrode de référence et le joint torique (4) qui assure l'étanchéité de la cellule. La solution est versée dans un puits creusé dans la partie supérieure de la mâchoire supérieure (2) et dont le fond est percé d'un trou, permettant sa mise en contact avec l'électrode de travail (Figure 5-10). La surface de l'électrode de travail exposée à la solution est limitée par le joint torique.

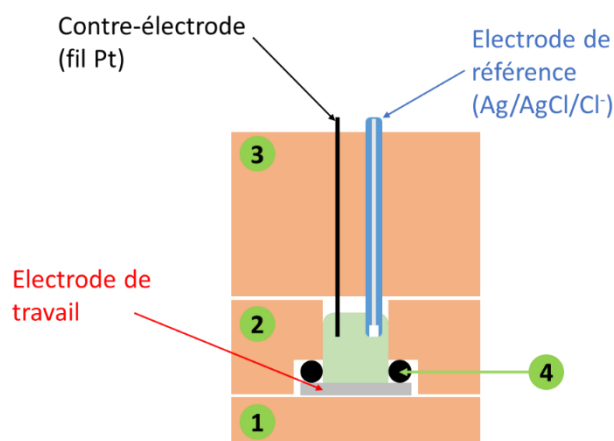


Figure 5-10 Représentation schématique de la micro-cellule en fonctionnement

En plus de son encombrement limité et de sa consommation en solution limitée, la micro-cellule présente d'autres avantages par rapport à la cellule classique.

L'utilisation du capot (3) permet une répétabilité totale de la position des électrodes du dispositif et donc des résultats. L'utilisation du joint torique (4) permet d'exposer à la solution électrolytique une surface d'électrode de travail supérieure à la surface des électrodes massives commerciales ($0,255 \text{ cm}^2$ contre $0,071 \text{ cm}^2$), ce qui se traduit par la mesure d'intensités supérieures. Enfin, le développement de la micro-cellule offre la possibilité d'utiliser les substrats PPF et PPF_{H_2} ainsi que les électrodes composites à base de nanoparticules d'argent décrites dans le Chapitre 4 comme électrode de travail.

5.1.3.2. Validation des substrats PPF et PPF_{H_2} comme électrodes de travail

Les substrats PPF et PPF_{H_2} utilisés comme électrodes de travail, contrairement aux électrodes massives, ne peuvent être polies du fait de l'épaisseur nanométrique de la couche PPF. Ces électrodes ne peuvent donc pas être régénérées et leur réutilisation n'est pas aussi évidente qu'avec les électrodes massives. En revanche, les PPF permettent de travailler sur des surfaces bien plus régulières (le PPF présente une rugosité moyenne de $0,4 \text{ nm}$) et répétables que celles des électrodes de carbone.

Cette régularité de la surface des substrats PPF et PPF_{H_2} permet de considérer raisonnablement que la surface active A de ces électrodes est égale à leur surface géométrique S (la différence entre ces deux grandeurs est illustrée sur la Figure 5-11).

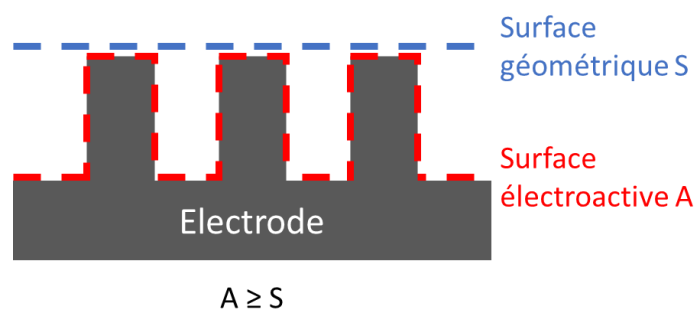


Figure 5-11 Différence entre surface électroactive A et surface géométrique S

Des études ont relevé des comportements similaires pour la plupart des sondes redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/4+}$...) lorsqu'elles étaient analysées avec une électrode de travail de carbone vitreux ou une électrode de type PPF.¹⁰ Il est néanmoins important de vérifier que cette équivalence entre PPF et carbone vitreux est vérifiée pour le 4-nitrophénol.

En outre, il est important de déterminer si le traitement plasma H_2 induit un changement de la réactivité du 4-nitrophénol à la surface de PPF_{H_2} . En effet, dans le Chapitre 3, nous avons établi que le traitement plasma fonctionnalisait la surface de PPF_{H_2} avec des groupements oxo et hydroxyle. De tels groupements pourraient modifier le comportement du 4-nitrophénol à la surface de l'électrode.

Dans la mesure où la surface géométrique de l'électrode massive de carbone vitreux ($0,071\text{cm}^2$) est inférieure à celle des électrodes PPF et PPF_{H_2} ($0,255\text{cm}^2$), la comparaison des intensités mesurées à une concentration donnée de 4-nitrophénol n'est pas possible. Il est donc nécessaire de comparer les densités de courant j , ce qui revient à supposer que surface géométrique et surface électroactive sont égales pour chaque électrode. Comme on l'a vu, cette hypothèse est raisonnable pour l'électrode de PPF et légèrement plus forte pour les électrodes de PPF_{H_2} et de carbone vitreux dont les topologies sont moins régulières (Chapitre 3).

$$j = \frac{i}{S} \quad (5.4)$$

Avec S, la surface géométrique de l'électrode exposée à l'électrolyte (cm^2)

Afin de permettre cette comparaison, des voltammogrammes ont été réalisés pour ces trois électrodes, sans et en présence de $5 \cdot 10^{-4}\text{mol/L}$ de 4-nitrophénol. Les domaines d'études ont été restreints pour étudier uniquement la réaction (1) ; ils sont consignés, avec les valeurs de E_p et j_p , dans le Tableau 5-5. Les voltammogrammes obtenus en l'absence de 4-nitrophénol sont présentés sur la Figure 5-12, ceux enregistrés avec $5 \cdot 10^{-4}\text{mol/L}$ le sont sur la Figure 5-13.

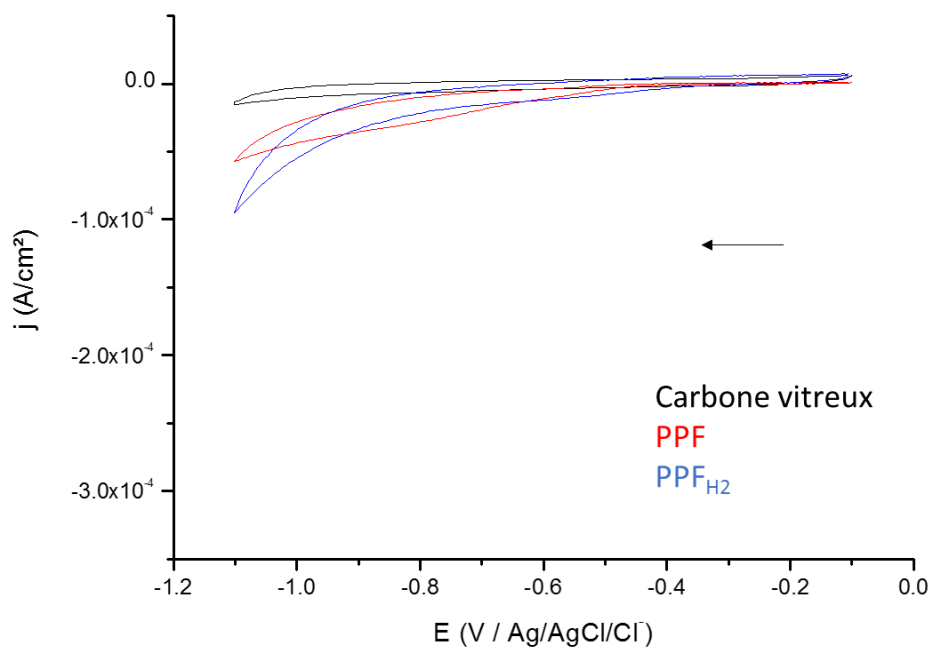


Figure 5-12 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur différentes électrodes de travail dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

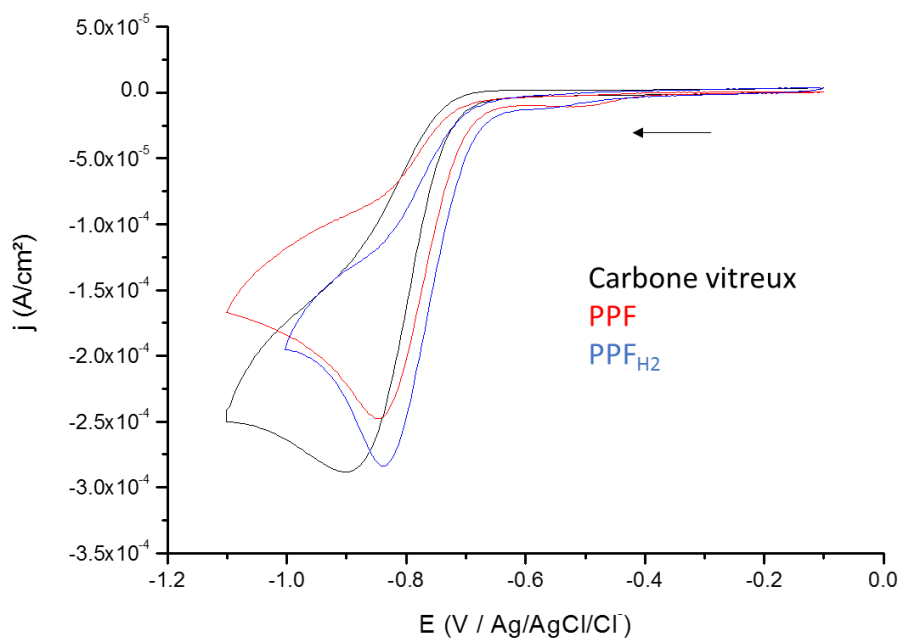


Figure 5-13 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur différentes électrodes de travail dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 5.10^{-4} mol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Tableau 5-5 Comparaison des domaines d'étude et des pics pour les différentes électrodes de travail testées

Dispositif	Cellule classique / GCE ^a	Micro-cellule / Electrode PPF	Micro-cellule / Electrode PPF _{H2}
Domaine d'étude (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^b	[-1,1 ; -0,1]	[-1,1 ; -0,1]	[-1,1 ; -0,1]
Domaine étudié (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^c	[-1,1 ; -0,1]	[-1,1 ; -0,1]	[-1,0 ; -0,1]
S (cm ²)	0,071	0,255	0,255
Ep ₍₁₎ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^c	-0,82 (± 0,03)	-0,82 (± 0,01)	-0,82 (± 0,01)
jp ₍₁₎ (A/cm ²) ^c	-16,6 (± 0,13).10 ⁻⁵	-16,8 (± 0,5).10 ⁻⁵	-17,8 (± 0,1).10 ⁻⁵
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s ^a GCE : électrode massive de carbone vitreux ^b Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle, sans 4-nitrophénol ^c Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle, avec une concentration de 4-nitrophénol de 5.10 ⁻⁴ mol/L			

Comme le montrent la Figure 5-12 et la Figure 5-13, le substrat PPF donne lieu à des voltammogrammes très similaires à celui obtenu avec l'électrode massive de carbone vitreux, en l'absence comme en présence du 4-nitrophénol. Dans le cas de PPF_{H2}, le pic (1) est légèrement plus fin et intense que pour les autres électrodes et le domaine étudié en présence du 4-nitrophénol a été diminué de 0,1 V du fait de l'arrêt du pic, légèrement plus précoce. Les voltammogrammes obtenus ne présentent pas de différence significative, comme le montrent les valeurs de Ep₍₁₎ et jp₍₁₎ (Tableau 5-5).

Le PPF est donc équivalent au carbone vitreux lorsqu'il est utilisé comme électrode de travail.¹⁰ De plus, il semblerait que la chimie de surface de PPF_{H2} ne modifie pas fondamentalement le comportement électrochimique du 4-nitrophénol ou de la seule solution tampon phosphate en voltammétrie cyclique. Toute éventuelle modification de la réactivité du 4-nitrophénol observée en utilisant un dépôt de nanoparticules d'argent sur PPF (ou PPF_{H2}) comme électrode de travail pourra donc être attribuée à ces dernières.

5.1.4. Détermination de la surface électroactive

Jusqu'à présent nous avons calculé la densité de courant en normalisant la valeur de l'intensité par la surface géométrique de nos électrodes. Si cette approche a l'avantage de la simplicité, elle repose néanmoins sur l'hypothèse que surface géométrique S et surface électroactive A sont égales. Si une telle hypothèse est raisonnable pour les électrodes PPF et PPF_{H2} ou pour l'électrode massive de carbone vitreux (dans la mesure où leurs surfaces sont relativement planes), elle devient une hypothèse forte pour les dépôts AgNP(2 mM ; t)/Substrat.

En effet l'ajout de nanoparticules à la surface du PPF (Figure 4-10) et du PPF_{H2} (Figure 4-12) s'accompagne d'une augmentation de la surface du substrat. Cette augmentation dépend du nombre de nanoparticules et de leurs dimensions et morphologies. La surface géométrique des électrodes dépendant de la dimension du joint, elle reste la même quel que soit l'aspect du dépôt de nanoparticules.

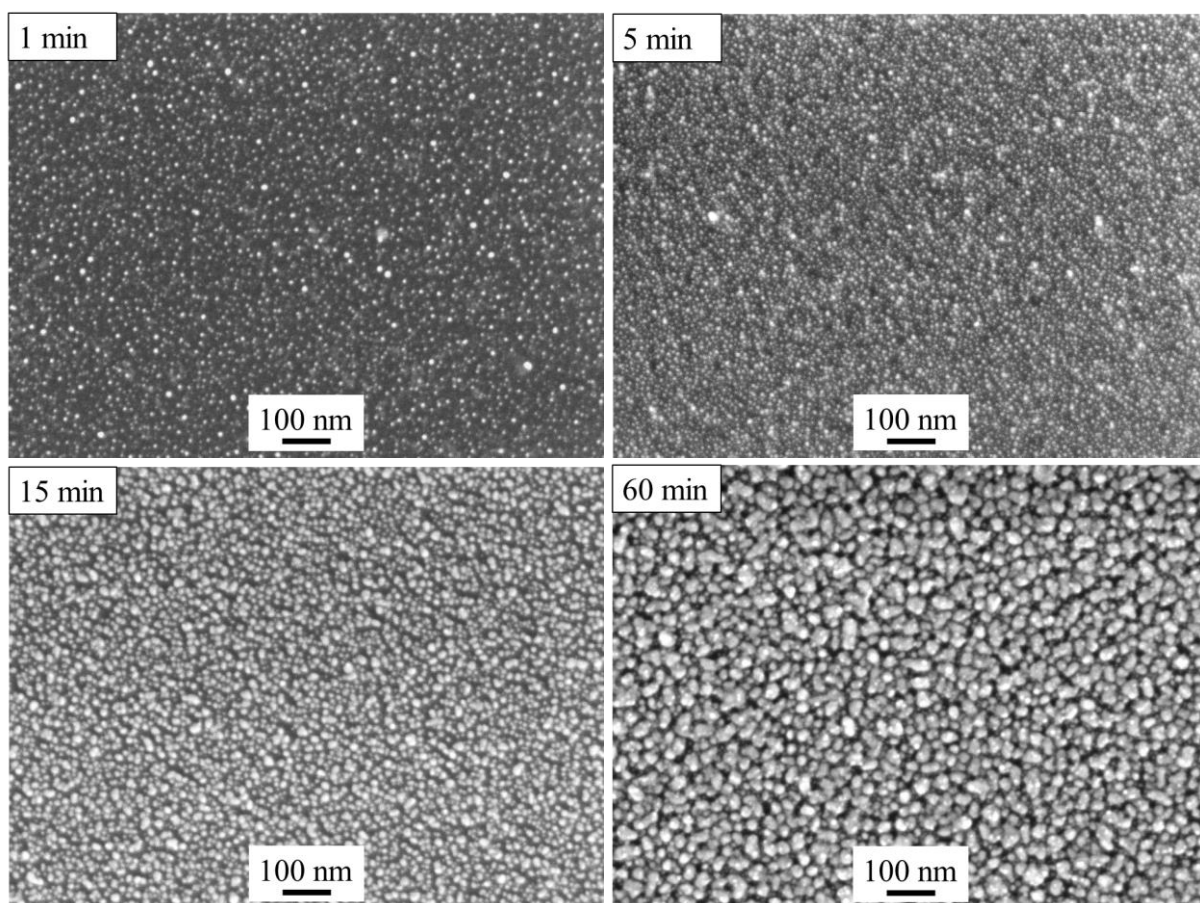


Figure 5-14 Clichés MEB de dépôts AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF, AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF, AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF et AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF

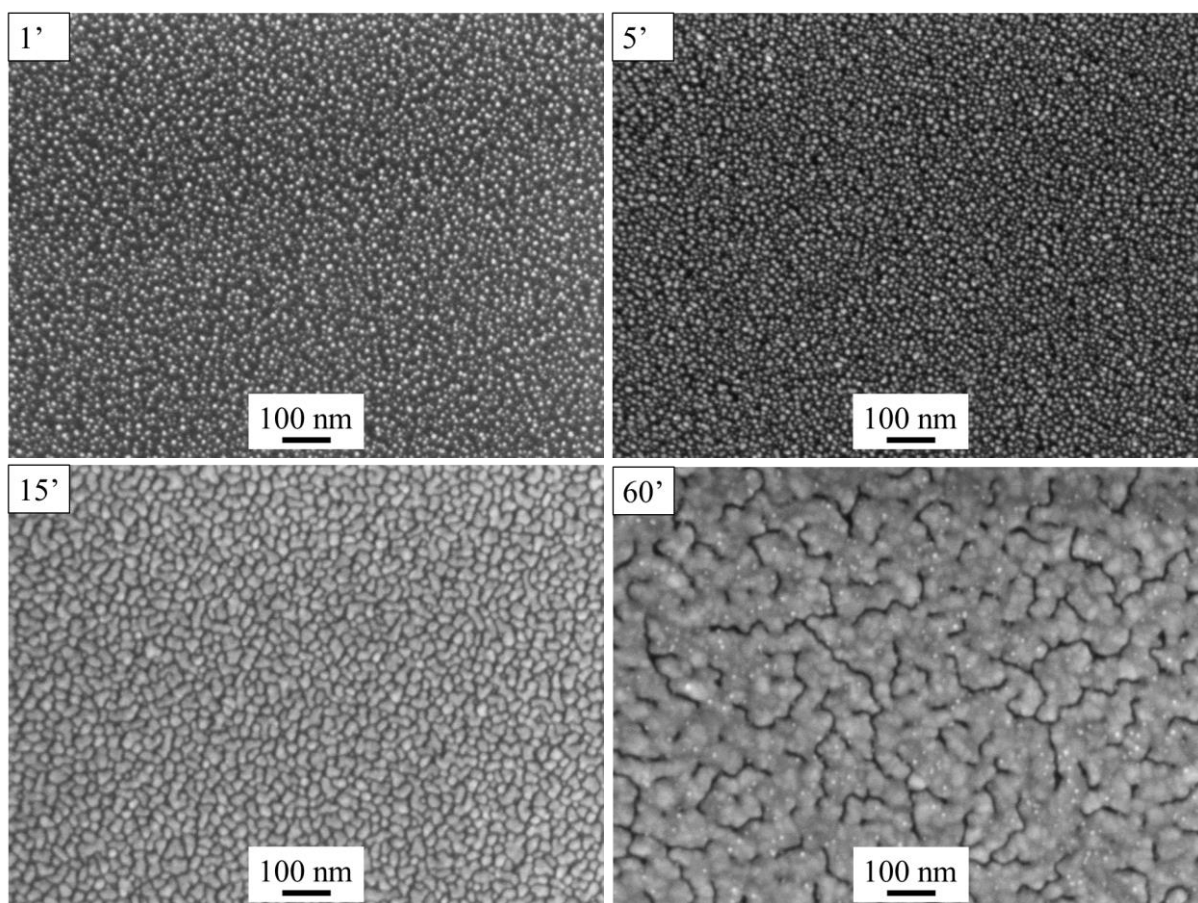


Figure 5-15 Clichés MEB de dépôts AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF_{H2}, AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF_{H2}, AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF_{H2} et AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}

Il est donc nécessaire de déterminer la surface des différents dépôts de nanoparticules que nous prévoyons d'utiliser.

5.1.4.1. Utilisation de sondes redox réversibles pour déterminer la surface d'une électrode

L'utilisation d'espèces formant un couple redox réversible peut être utilisé pour déterminer la surface active d'une électrode, grâce à l'équation de Randles-Sevcik (Equation 5.3). Celle-ci donne, pour la voltammétrie cyclique une relation entre i_p et plusieurs paramètres : n_e , le nombre d'électrons transférés, A , la surface active de l'électrode, C , la concentration de l'analyte, D , son coefficient de diffusion et v , la vitesse de balayage.

En utilisant un couple redox réversible pour lequel D et n_e sont connus, il est possible de déterminer la surface active de l'électrode.

Dans notre cas, la présence des nanoparticules d'argent impose un certain nombre de contraintes et interdit la plupart des sondes redox classiques. En effet, nous avons déterminé lors d'études préliminaires que l'oxydation de l'argent massif se produisait dans le phosphate à partir de 0,3 V (vs Ag/AgCl/Cl⁻). Pour éviter l'oxydation des nanoparticules d'argent, le domaine d'étude a été borné en oxydation à -0,1 V. Il nous est donc impossible d'utiliser des sondes redox réagissant au-delà de ce potentiel.

De plus, nous ne pouvons utiliser une sonde contenant des ions chlorures. En effet, ceux-ci réagissent avec l'argent, donnant le chlorure d'argent (AgCl dont le produit de solubilité vaut $1,77 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ à 25°C), insoluble dans l'eau. La formation et la précipitation de AgCl modifieraient la structure des nanoparticules d'argent et leur organisation.

Ces deux contraintes nous ont amené à utiliser le dibromure d'éthyle viologène.

5.1.4.2. Présentation du viologène utilisé

Le dibromure d'éthyle viologène (Figure 5-16) est une bipyridine appartenant à la famille des viologènes.

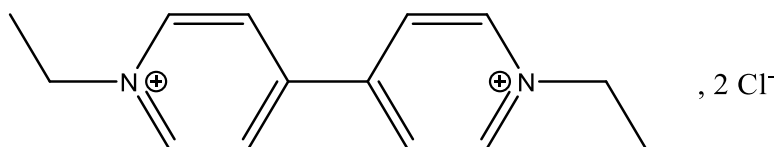


Figure 5-16 Structure chimique du dibromure d'éthyle viologène

La réactivité électrochimique des viologènes bien décrite dans la littérature comme passant par deux réductions réversibles à un électron (Figure 5-17) à des potentiels compris entre -0,3 V et -1 V selon les groupements fonctionnels portés par les azotes et les contre-ions du viologène.¹⁶

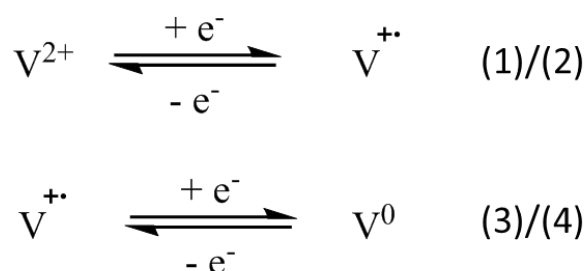


Figure 5-17 Schéma de la réactivité électrochimique générale des viologènes¹⁶

Le potentiel de réaction du dibromure d'éthyle viologène (par la suite appelé « viologène » par commodité) n'étant pas connu, un voltammogramme a été tracé (Figure 5-18).

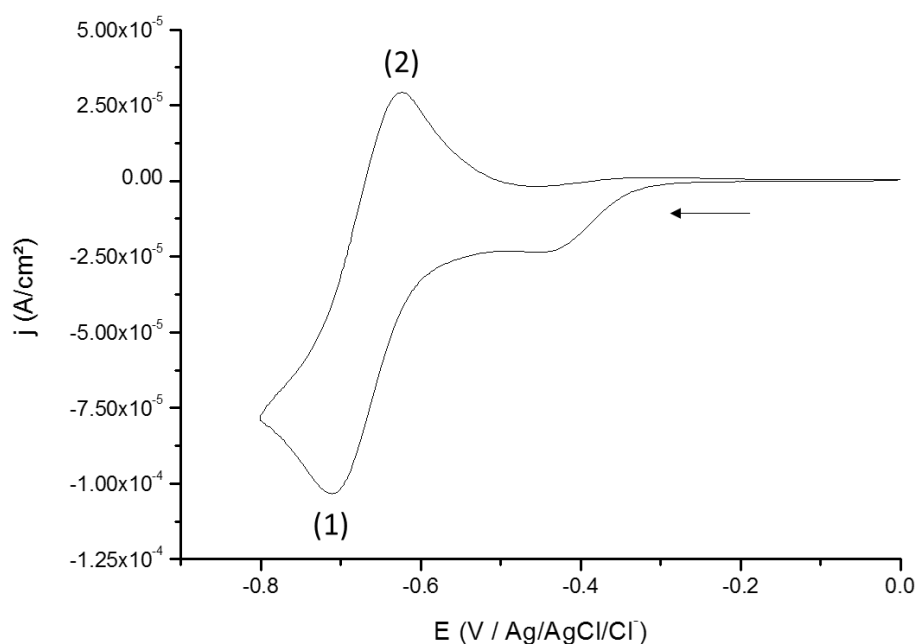


Figure 5-18 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode PPF dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 1 mmol/L de viologène (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Le voltammogramme présente une vague en réduction débutant à -0,3 V (attribuée a priori à l'oxygène dissous dans le milieu) et deux pics qui ont été attribués aux réactions (1) et (2) du couple du viologène. Leurs valeurs de E_p et i_p ont été relevées et consignées dans le Tableau 5-6.

Tableau 5-6 Domaine d'étude et potentiel et intensité des pics du viologène sur électrode PPF

	Viologène
Domaine d'étude (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	[-0,8 ; 0,5]
$E_{p(1)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	-0,71
$i_{p(1)}$ (A) ^a	$-2,32.10^{-5}$
$E_{p(2)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	-0,63
$i_{p(2)}$ (A) ^a	$2,63.10^{-5}$
ΔE_p (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^b	0,08
$ i_{p(2)} / i_{p(1)} $	1,1/1
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s et avec 1 mmol/L de viologène	
^a Potentiels et intensités mesurés pour le 2 ^{ème} cycle	
^b $\Delta E_p = E_{p(2)} - E_{p(1)}$	

La faible valeur de ΔE_p et les valeurs proches de $i_{p(1)}$ et $i_{p(2)}$ semblent indiquer que le couple du viologène est bien réversible. Déterminer la valeur du coefficient de diffusion D du viologène dans la solution tampon phosphate nous permettra de déterminer la surface active de nos électrodes composites à base de nanoparticules d'argent. La connaissance de cette valeur nous permettra de calculer les densités de courant réelles.

5.1.4.3. Détermination du coefficient de diffusion D

Pour la détermination de D, nous avons choisi comme électrode de travail le PPF en raison de sa surface très régulière et homogène, laquelle nous permet de considérer que la surface active A est égale à la surface géométrique S (0,255 cm²). Les réactions (1) et (2) du viologène faisant intervenir un transfert à un électron, l'équation de Randles-Sevcik (Equation 5.3) peut être simplifiée.

$$i_p = (0,69 \times 10^5) C \sqrt{D \nu} \quad (5.6)$$

Les valeurs de C et ν utilisées pour la détermination de la valeur de D sont détaillées dans le Chapitre 6. Une valeur de $9,6 (\pm 1,7) \cdot 10^{-7}$ cm²/s a été trouvée.

Cette valeur est plus basse que les valeurs de D qu'il est possible de trouver dans la littérature pour d'autres viologènes tels que le dibromure d'heptyle viologène ($D = 3,1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s à 1 mol/L et à pH = 7). Néanmoins, cette valeur reste cohérente en termes d'ordre de grandeur, aussi l'utiliserons-nous pour déterminer la surface active de nos électrodes composites.

5.1.4.4. Evaluation de la surface active des électrodes nanocomposites

Les surfaces actives des électrodes composites ont été déterminées en enregistrant des voltammogrammes du viologène à leur surface à différentes vitesses de balayage (50, 100 et 200 mV/s) et à la concentration de 1 mmol/L (la Figure 5-19 montre les voltammogrammes obtenus à 100 mV/s pour les dépôts AgNP(2 mM ; t)/PPF).

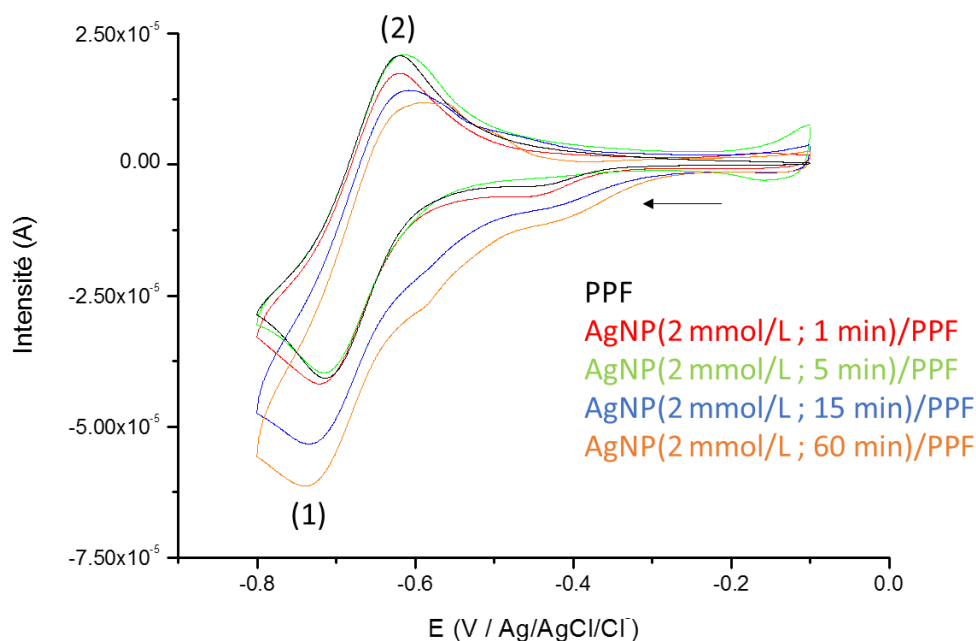


Figure 5-19 Voltammogrammes cycliques obtenus avec différentes électrodes AgNP(2 mM ; t)/PPF en présence du viologène (100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Globalement, l'allure des voltammogrammes varie peu avec le temps d'hydrogénolyse (l'allure des voltammogrammes des électrodes AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF et AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF diffère des autres voltammogrammes principalement du fait d'une vague à -0,3 V plus intense). Les valeurs d'intensités et de potentiel des pics ont été relevées pour chaque électrode et la valeur de la surface active correspondante a été calculée, en considérant que l'électrode PPF présente une surface active de

0,255 cm². Le Tableau 5-7 consigne les valeurs de Ep et ip relevés pour les voltammogrammes de la Figure 5-19 ainsi que la valeur de la surface active calculée sur la base des ip.

Tableau 5-7 Valeurs de potentiels et intensités des pics des voltammogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s

t (min)	Ep ₍₁₎ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a ip ₍₁₎ (A) ^a	Ep ₍₂₎ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a ip ₍₂₎ (A) ^a	A (cm ²) ^b
0 ^c	-0,71 -2,32.10 ⁻⁵	-0,63 2,63.10 ⁻⁵	0,255
1	-0,71 -1,88.10 ⁻⁵	-0,63 2,50.10 ⁻⁵	0,24
5	-0,71 -1,84.10 ⁻⁵	-0,63 2,44.10 ⁻⁵	0,23
15	-0,72 -1,52.10 ⁻⁵	-0,63 2,27.10 ⁻⁵	0,21
60	-0,72 -1,75.10 ⁻⁵	-0,63 2,50.10 ⁻⁵	0,23
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s et avec 1 mmol/L de viologène ^a Potentiels et intensités mesurées pour le 2 ^{ème} cycle ^b Surface active moyenne calculée à l'aide des intensités des pics (1) et (2), excepté pour PPF ^c Electrode PPF			

De manière globale et comme l'illustre le Tableau 5-7, l'ajout des nanoparticules sur les substrats PPF ne donne pas lieu à une augmentation de A, comme si la valeur de A pour le PPF était une valeur « seuil ». Ce résultat contredit l'observation en MEB des substrats AgNP(2 mM ; t)/PPF (Figure 4-10) qui montrent une évolution marquée des dépôts d'argent avec le temps de dépôt t. Il aurait été logique d'observer des évolutions aussi marquées dans les valeurs de A en fonction du temps de dépôt.

Cette constance de la surface active en dépit de l'évolution du dépôt d'argent pourrait s'expliquer par la présence de molécules à la surface des nanoparticules d'argent. En effet, on sait grâce aux études en spectroscopie Raman menées dans le Chapitre 4 que le ligand amidine issu de l'hydrogénolyse du précurseur butylamidinate d'argent [Ag(Bu-amd)] est chimisorbé par sa fonction imine à la surface des nanoparticules. L'amidine n'étant pas conjuguée, elle pourrait ainsi passiver la surface des nanoparticules et empêcher le transfert électronique entre l'électrode et le viologène. En outre, l'encombrement stérique lié aux groupements butyle et isopropyles de l'amidine adsorbée pourrait gêner l'approche du viologène. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que le viologène est une molécule massive.

L'amidine, en passivant une fraction de la surface des nanoparticules et par des effets de gêne stérique compenserait alors l'augmentation de la surface réelle de l'électrode composite due à l'ajout des nanoparticules.

Il est donc impossible de déterminer avec certitude la surface active A des électrodes composites en utilisant le viologène. L'utilisation d'une sonde moins massive et moins sensible à la gêne stérique liée à l'amidine, telle que le Ru(NH₃)₆^{3+/2+}, pourrait permettre la détermination de la surface active A.¹⁷ Nous continuerons donc à utiliser les densités de courant jp telles que définies dans l'équation (5.4) en considérant une surface géométrique égale à 0,255 cm², quelle que soit l'électrode employée.

5.2. Analyse électrochimique du 4-nitrophénol à l'aide des électrodes composites AgNP(2 mM ; t)/PPF et AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}

Le comportement électrochimique du 4-nitrophénol est similaire à la surface d'une électrode massive de carbone vitreux ou d'une électrode PPF ou PPF_{H2} (Figure 5-12 et Figure 5-13). Nous allons à présent déterminer si le dépôt de nanoparticules d'argent modifie ce comportement et comment la structure du dépôt peut l'influencer.

5.2.1. Influence du temps d'hydrogénolyse

Nous avons vu dans le Chapitre 4 qu'un des paramètres clefs pour contrôler l'organisation des nanoparticules déposées à la surface des substrats PPF et PPF_{H2} était la durée de l'étape d'hydrogénolyse du précurseur [Ag(Bu-amd)], ainsi que le montrent la Figure 4-10, la Figure 4-12 et le Tableau 5-8.

Tableau 5-8 Rappel des caractéristiques des différents dépôts des nanoparticules selon le substrat et le temps de dépôt

Substrat	t (min)	Taux de recouvrement (%) ^a	Quantité et aspect des sous-populations de nanoparticules ^b
PPF	1	22,9 (± 7,1)	100 % - Isotropes ; diamètre ≈ 6 nm
	5	45,0 (± 11,1)	100 % - Isotropes ; diamètre ≈ 6 nm
	15	57,7 (± 11,0)	49 % - Isotropes ; diamètre ≈ 8 nm 51 % - Anisotropes ; 14 (± 3) x 10 (± 2)
	60	70,5 (± 8,3)	22 % - Isotropes ; diamètre ≈ 6 nm 57 % - Anisotropes ; 19 (± 8) x 14 (± 5) 51 %- Anisotropes ; 35 (± 9) x 20 (± 4)
PPF _{H2}	1	32,8 (± 7,3)	100 % - Isotropes ; diamètre ≈ 6 nm
	5	49,4 (± 11,5)	76 % - Isotropes ; diamètre ≈ 6 nm 24 % - Anisotropes ; 10 (± 2) x 7 (± 2)
	15	60,2 (± 9,3)	44 % - Isotropes ; diamètre ≈ 10 nm 40 % - Anisotropes ; 15 (± 3) x 11 (± 3) 15 %- Anisotropes ; 21 (± 6) x 10 (± 2)
	60	89,7 (± 4,1)	100 % - Entrelacs d'argent
^a Calculés à partir des images MEB			
^b Calculés à partir des données de 2D plot issues des images MEB (hormis pour AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2})			

Les voltammogrammes enregistrés pour chaque électrode sont présentés sur la Figure 5-20 (pour les dépôts sur PPF) et la Figure 5-21 (pour les dépôts sur PPF_{H2}). Les valeurs de E_p et j_p des pics de la réaction (1) sont consignés dans le Tableau 5-9 (pour les électrodes composites AgNP(2mM ; t)/PPF) et dans le Tableau 5-10 (pour AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}).

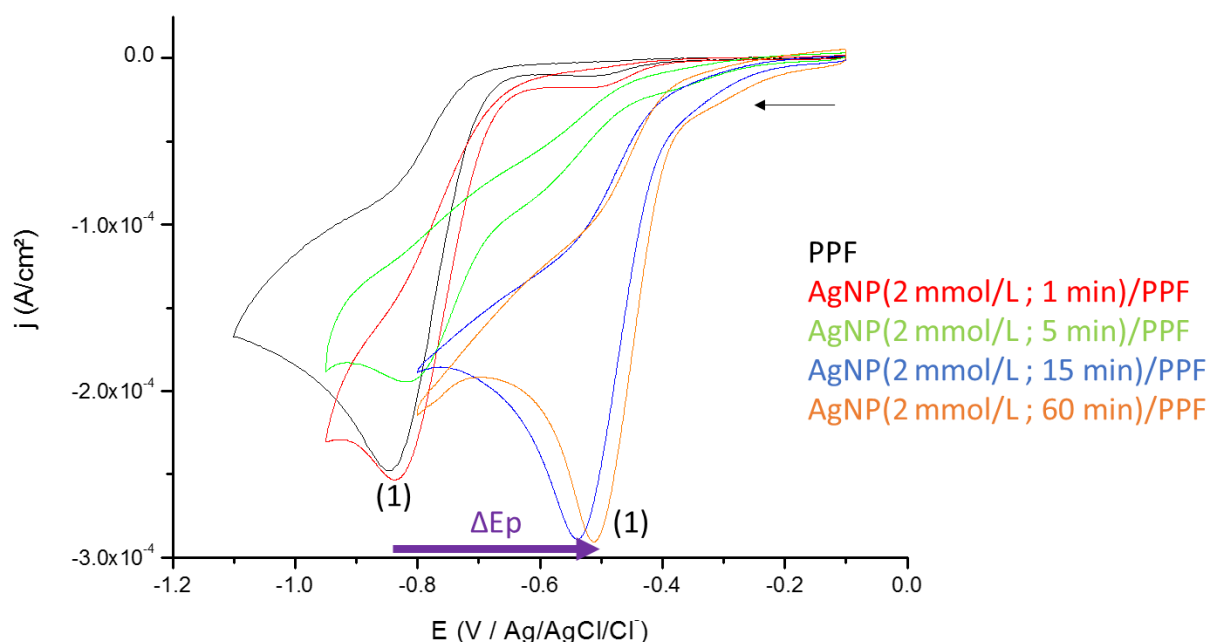


Figure 5-20 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur AgNP(2 mM ; t)/PPF dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 5.10^{-4} mol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Tableau 5-9 Valeurs de E_p et j_p mesurées pour les électrode AgNP(2 mM ; t)/PPF

Electrode	$E_{p(1)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	ΔE_p (mV) ^b	$j_{p(1)}$ (A/cm ²) ^a
PPF	-0,82 (± 0,01)	0	-16,8 (± 0,5).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF	-0,83 (± 0,02)	-10	-6,3 (± 0,01).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF	-0,80 (± 0,01)	20	-5,6 (± 0,7).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF	-0,51 (± 0,01)	310	-18,8 (± 0,1).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF	-0,51 (± 0,02)	310	-17,2 (± 1,4).10 ⁻⁵
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s et avec 5.10^{-4} mol/L de 4-nitrophénol			
^a Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle avec une surface de 0,255 cm ²			
^b $\Delta E_p = E_{p(1)}(\text{Electrode}) - E_{p(1)}(\text{PPF})$			

La comparaison des voltammogrammes et des valeurs de $E_{p(1)}$ et $j_{p(1)}$ révèle une influence du temps d'hydrogénolyse sur le comportement du 4-nitrophénol.

Ainsi, les voltammogrammes enregistrés pour les électrodes préparées avec des temps courts d'hydrogénolyse (1 et 5 minutes) montrent des valeurs E_p proches de celles relevées sur PPF (les valeurs de ΔE_p sont du même ordre que l'erreur sur la valeur des E_p) et des densités de courant j_p environ trois fois inférieures. D'autre part, les voltammogrammes obtenus avec les électrodes préparées avec des temps d'hydrogénolyse supérieures (15 et 60 minutes) présentent, eux, d'importantes différences avec le voltammogramme du PPF. Les valeurs mesurées pour j_p et E_p avec ces électrodes composites sont en effet supérieures (avec des écarts de 310 mV dans le cas de E_p) à celles mesurées avec des électrodes PPF.

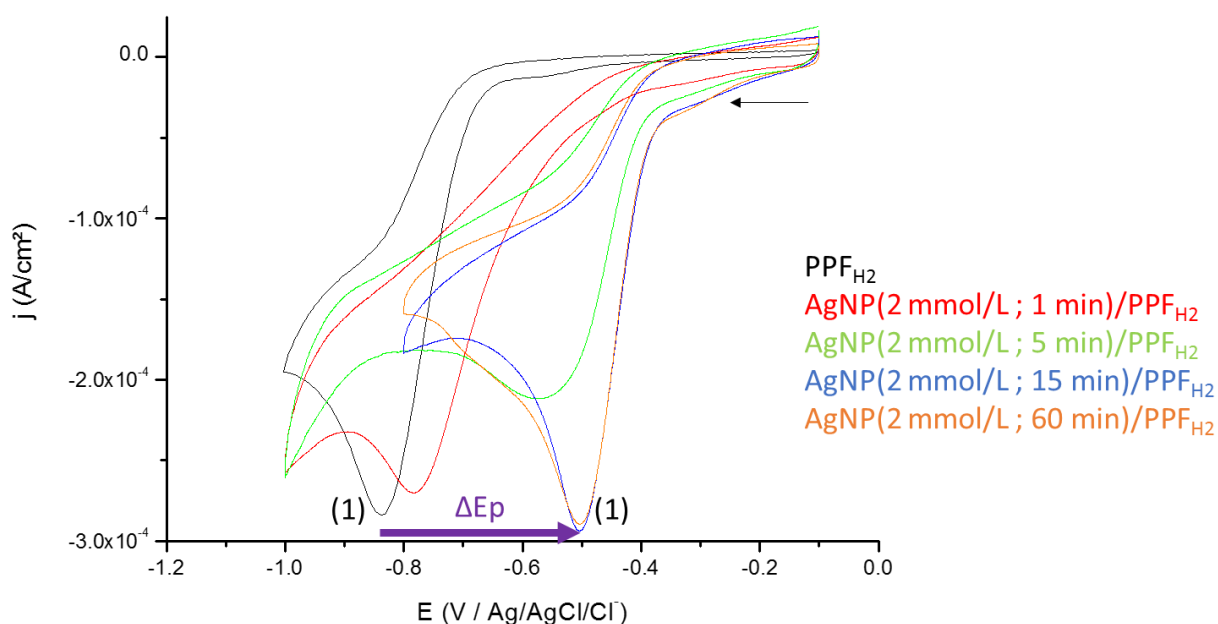


Figure 5-21 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2} dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 5.10⁻⁴ mol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Tableau 5-10 Valeurs de Ep et jp mesurées pour les électrode AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2}

Electrode	Ep ₍₁₎ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	ΔEp (mV) ^b	jp ₍₁₎ (A/cm ²) ^a
PPF _{H2}	-0,82 (± 0,01)	0	-17,8 (± 0,1).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF _{H2}	-0,79 (± 0,02)	30	-12,4 (± 2,8).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF _{H2}	-0,53 ^c	290	-11,3.10 ⁻⁵ ^b
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF _{H2}	-0,50 (± 0,004)	320	-18,5 (± 1,4).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}	-0,50 (± 0,01)	320	-19,6 (± 1,2).10 ⁻⁵

Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s et avec 5.10⁻⁴ mol/L de 4-nitrophénol
^a Valeurs relevées pour le 2^{ème} cycle avec une surface de 0,255 cm²
^b ΔEp = Ep₍₁₎(Electrode) - Ep₍₁₎(PPF)
^c En raison de problèmes de répétabilité des voltammogrammes, l'erreur standard n'a pas pu être calculée

La comparaison des voltammogrammes et des valeurs de Ep et de jp pour les différentes électrodes composites AgNP(2 mM ; t)/PPF_{H2} révèle globalement des tendances similaires à celles observées pour leurs homologues AgNP(2 mM ; t)/PPF.

Ainsi le voltammogramme de AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF_{H2} présente une valeur de jp inférieure à celle relevée pour le PPF_{H2} et une valeur de Ep proche de celle relevée pour PPF_{H2}. D'autre part, les électrodes préparées en 15 et 60 minutes présentent des valeurs de Ep supérieures à celles relevées pour PPF_{H2} et des valeurs de jp légèrement supérieures. L'électrode AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF_{H2} présente un comportement intermédiaire entre ces deux groupes, lequel sera détaillé par la suite.

Classiquement, une augmentation de la valeur de Ep (ΔEp > 0) peut être attribuée à un changement de réaction (faisant toujours intervenir le 4-nitrophénol mais différente de la réaction (1) présentée sur la Figure 5-3). L'apparition d'un effet électrocatalytique, peut également être caractérisée par un décalage de potentiel, lequel indique une diminution de l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu

(un effet électrocatalytique peut également donner lieu à une augmentation de j_p à E_p constant, ce qui n'est pas le cas ici).

L'écart entre $E_{p(1)}$ et le potentiel de demi-vague $E_{p/2}$ a été systématiquement mesuré. Le but est ici de déterminer si la hausse de $E_{p(1)}$ est liée à un changement de la réaction ou à un effet électrocatalytique sur les électrodes composites préparées pour les temps les plus longs. En effet, pour les systèmes irréversibles, l'écart entre E_p et $E_{p/2}$ est lié à l'étape cinétiquement déterminante de la réaction. A 25°C, cette relation est décrite par la relation suivante :

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{47,7}{\alpha n_\alpha} \quad (5.7)$$

Une variation de $E_p - E_{p/2}$ indique donc une modification de l'étape cinétiquement déterminante, par un changement du coefficient de transfert électronique α ou par une modification du nombre d'électrons n_α mis en jeu au cours de cette étape.

Dans le cas des électrodes composites, $E_{p(1)} - E_{p/2}$ reste systématiquement de l'ordre de 50 mV. L'étape cinétiquement déterminante n'est donc pas modifiée sur les électrodes composites (on écarte l'hypothèse de variations conjointes de α et n_α qui se compenseraient, moins probables). L'augmentation de E_p ne peut être donc dû qu'à un effet électrocatalytique.

Afin de d'évaluer l'influence du temps d'hydrogénolyse sur le comportement électrochimique du 4-nitrophénol, les taux de recouvrement et les valeurs de ΔE_p et j_p sont présentés dans le Tableau 5-11.

Tableau 5-11 Variation du taux de recouvrement et des valeurs de E_p et j_p en fonction du temps de dépôt pour les différentes électrodes composites

Substrat	t (min)	Taux de recouvrement (%) ^a	ΔE_p (mV) ^b	$j_{p(1)}$ (A/cm ²) ^c
PPF	0	0	0	-16,8 ($\pm 0,5$).10 ⁻⁵
	1	22,9 ($\pm 7,1$)	-10	-6,3 ($\pm 0,01$).10 ⁻⁵
	5	45,0 ($\pm 11,1$)	20	-5,6 ($\pm 0,7$).10 ⁻⁵
	15	57,7 ($\pm 11,0$)	310	-18,8 ($\pm 0,1$).10 ⁻⁵
	60	70,5 ($\pm 8,3$)	310	-17,2 ($\pm 1,4$).10 ⁻⁵
PPF _{H2}	0	0	0	-17,8 ($\pm 0,1$).10 ⁻⁵
	1	32,8 ($\pm 7,3$)	30	-12,4 ($\pm 2,8$).10 ⁻⁵
	5	49,4 ($\pm 11,5$)	290	-11,3.10 ^{-5 d}
	15	60,2 ($\pm 9,3$)	320	-18,5 ($\pm 1,4$).10 ⁻⁵
	60	89,7 ($\pm 4,1$)	320	-19,6 ($\pm 1,2$).10 ⁻⁵
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s et avec 5.10 ⁻⁴ mol/L de 4-nitrophénol ^a Calculés à partir des images MEB ^b $\Delta E_p = E_{p(1)}(\text{Electrode}) - E_{p(1)}(\text{PPF})$ ^c Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle avec une surface de 0,255 cm ² ^c En raison de problèmes de répétabilité des voltammogrammes, l'erreur standard n'a pas pu être calculée				

Comme le montre le Tableau 5-11, le temps de dépôt a un effet sur le comportement du 4-nitrophénol. Globalement, cet effet se traduit d'abord par une baisse de j_p sans modification de E_p puis par une augmentation conjointe de E_p et de j_p , lesquels restent ensuite globalement stables.

L'effet électrocatalytique dépend de t, comme l'illustre le Tableau 5-11, ΔE_p semble n'être directement corrélé ni avec t ni avec le taux de recouvrement. En effet, ΔE_p est initialement faible voire négligeable ($\Delta E_p \leq 30$ mV) aux temps courts. Passée une valeur seuil de t (entre 5 et 15 minutes), ΔE_p devient brutalement plus marqué ($\Delta E_p \approx 320$ mV) et reste stable jusqu'à 60 minutes. Cette évolution

par à-coup ne concorde ni avec l'évolution linéaire de t ni avec l'évolution du taux de recouvrement, lequel évolue progressivement et de moins en moins vite à mesure du temps sans pour autant tendre vers une valeur maximale.

L'absence de corrélation entre ΔE_p et le taux de recouvrement est particulièrement visible lors de la comparaison des voltammogrammes enregistrés pour les électrodes composites préparées avec $t = 60$ min avec celui enregistré dans les mêmes conditions sur une électrode d'argent préparée par pulvérisation cathodique (Figure 5-22).

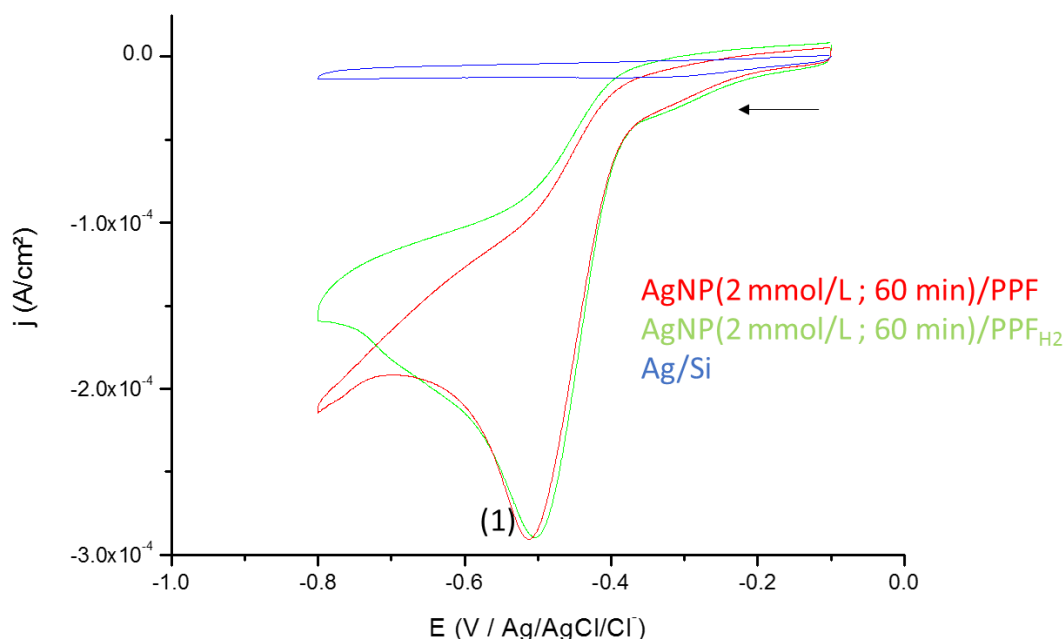


Figure 5-22 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur différentes électrodes composites dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 5.10^{-4} mol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Bien que présentant un taux de recouvrement de 100 %, l'électrode d'argent ne permet pas l'observation du pic (1) aux valeurs de E_p où celui-ci est visible pour AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF ou AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}.

La valeur de j_p varie également en fonction du temps (Tableau 5-11) : j_p diminue au cours du temps jusqu'à une valeur seuil de t pour laquelle elle retrouve des valeurs comparables à celles de j_p pour $t = 0$ min. Cette évolution ne semble cependant corrélée ni à t ni au taux de recouvrement.

Ainsi, si le temps de dépôt semble influencer le comportement électrochimique du 4-nitrophénol à la surface des électrodes composites, aucune corrélation directe ne semble exister entre E_p ou j_p et t ou le taux de recouvrement.

5.2.2. Influence du substrat utilisé

Dans le Chapitre 4, nous avons établi que l'utilisation du substrat PPF ou PPF_{H2} modifiait le mode de développement du dépôt de nanoparticules d'argent et donc le taux de recouvrement et la structure des dépôts à temps égal (Tableau 5-8 et Tableau 5-11). Nous avons montré précédemment que l'utilisation d'un substrat PPF ou PPF_{H2} comme électrode de travail n'amenait aucun changement significatif du point de vue du comportement du 4-nitrophénol (Figure 5-13 et Tableau 5-5).

Nous avons évalué si l'ajout de nanoparticules sur l'un ou l'autre substrat apportait une différenciation en termes de comportement du 4-nitrophénol.

Comme le montre le Tableau 5-11, la comparaison des valeurs de ΔE_p et de j_p pour des électrodes composites formées à des valeurs de t égales, à partir d'un substrat PPF ou PPF_{H_2} ne révèle que peu de différences. Ainsi, on observe dans les deux cas une valeur de ΔE_p faible pour $t = 1$ min et une diminution de j_p et, à partir de $t = 15$ min, on trouve des ΔE_p élevés et des valeurs de j_p à nouveau du même ordre que pour $t = 0$ min lesquelles restent globalement constantes pour $t = 15$ min et $t = 60$ min.

Les principales différences entre les électrodes composites $AgNP(2 \text{ mM} ; t)/PPF$ et $AgNP(2 \text{ mM} ; t)/PPF_{H_2}$ se résument aux variations de j_p aux temps courts et au comportement électrochimique particulier de $AgNP(2 \text{ mM} ; 5 \text{ min})/PPF_{H_2}$.

En effet, la comparaison des valeurs de j_p relevées pour $t = 1$ min et $t = 5$ min montre une moindre diminution de celle-ci par rapport à $t = 0$ min dans le cas des électrodes à base de PPF_{H_2} (on passe de $17,8 (\pm 0,1).10^{-5} \text{ A/cm}^2$ à $12,4 (\pm 2,8).10^{-5}$ et $-11,3.10^{-5} \text{ A/cm}^2$ alors que sur PPF, la valeur de j_p est quasiment divisée par 3). Néanmoins, le changement de substrat n'a pas eu d'impact sur j_p pour les autres valeurs de t . Il est donc impossible de conclure quant à l'influence de l'utilisation de PPF ou de PPF_{H_2} sur le comportement électrochimique d'électrodes à partir de l'un ou l'autre pour des valeurs de t identiques.

Enfin le comportement de $AgNP(2 \text{ mM} ; 5 \text{ min})/PPF_{H_2}$ est un intermédiaire entre les comportements électrochimiques observés pour les temps courts et ceux observés pour les temps plus longs. Ainsi la valeur de j_p relevée pour cette électrode, inférieure à celle mesurée pour $AgNP(2 \text{ mM} ; 1 \text{ min})/PPF_{H_2}$, est cohérente avec l'évolution de j_p relevée pour les électrodes préparées avec un temps court. D'un autre côté, la valeur de ΔE_p (290 mV) rapproche davantage cette électrode de celles préparées à des temps plus longs. Cependant, les autres électrodes préparées à des valeurs identiques de t à partir de substrats différents présentent des comportements similaires. En outre, le comportement du 4-nitrophénol à la surface de cette électrode s'est avéré peu répétable. Il est impossible d'en conclure à un effet du substrat PPF ou PPF_{H_2} .

5.2.3. Influence de la structure des dépôts de nanoparticules

Nous avons observé que le temps de dépôt avait une influence sur l'évolution de ΔE_p et de j_p . Il a été cependant impossible de corréler leur évolution à la durée de l'hydrogénolyse ou au taux de recouvrement. De manière similaire, la comparaison des voltammogrammes enregistrés avec des électrodes préparées à base de PPF ou PPF_{H_2} à des temps identiques a montré quelques différences de comportement sans qu'il soit possible d'en déduire une tendance claire.

La comparaison de nos dépôts de nanoparticules sur PPF et PPF_{H_2} avec une électrode d'argent (Figure 5-22) a révélé que cette dernière ne permettait pas la détection du 4-nitrophénol sur le domaine de potentiel utilisé avec les dépôts obtenus à $t = 60$ min. Ce résultat pourrait indiquer que ce sont les dimensions nanométriques des dépôts qui seraient à l'origine de l'effet électrocatalytique observé.

Nous avons établi dans le Chapitre 4 que la morphologie des nanoparticules déposées dépendait à la fois du temps d'hydrogénolyse et du substrat utilisé (ce qu'illustrent la Figure 4-10, la Figure 4-12 et le Tableau 5-8).

Tableau 5-12 Variation de E_p et j_p en fonction de l'aspect des dépôts de nanoparticules

Electrode	Quantité et aspect des sous-populations de nanoparticules ^a	ΔE_p (mV) ^b	$j_{p(1)}$ (A/cm ²) ^c
PPF	-	0	-16,8 ($\pm$ 0,5).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF	100 % - Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm	-10	-6,3 ($\pm$ 0,01).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF	100 % - Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm	20	-5,6 ($\pm$ 0,7).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF	49 % - Isotropes ; diamètre $\approx$ 8 nm 51 % - Anisotropes ; 14 ($\pm$ 3) x 10 ($\pm$ 2)	310	-18,8 ($\pm$ 0,1).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF	22 % - Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm 57 % - Anisotropes ; 19 ($\pm$ 8) x 14 ($\pm$ 5) 51 %- Anisotropes ; 35 ($\pm$ 9) x 20 ($\pm$ 4)	310	-17,2 ($\pm$ 1,4).10 ⁻⁵
PPF _{H2}	-	0	-17,8 ($\pm$ 0,1).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF _{H2}	100 % - Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm	30	-12,4 ($\pm$ 2,8).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF _{H2}	76 % - Isotropes ; diamètre $\approx$ 6 nm 24 % - Anisotropes ; 10 ($\pm$ 2) x 7 ($\pm$ 2)	290	-11,3.10 ^{-5 d}
AgNP(2 mM ; 15 min)/PPF _{H2}	44 % - Isotropes ; diamètre $\approx$ 10 nm 40 % - Anisotropes ; 15 ($\pm$ 3) x 11 ($\pm$ 3) 15 %- Anisotropes ; 21 ($\pm$ 6) x 10 ($\pm$ 2)	320	-18,5 ($\pm$ 1,4).10 ⁻⁵
AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}	100 % - Entrelacs d'argent	320	-19,6 ($\pm$ 1,2).10 ⁻⁵
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s et avec 5.10 ⁻⁴ mol/L de 4-nitrophénol ^a Calculés à partir des données de 2D plot issues des images MEB (hormis pour AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}) ^b $\Delta E_p = E_{p(1)}(\text{Electrode}) - E_{p(1)}(\text{PPF})$ ^c Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle avec une surface de 0,255 cm ² ^c En raison de problèmes de répétabilité des voltammogrammes, l'erreur standard n'a pas pu être calculée			

Comme le montre le Tableau 5-12, les nanoparticules d'argent déposées sur les substrats PPF et PPF_{H2} présentent trois morphologies principales : les nanoparticules isotropes de petit diamètre, les nanoparticules anisotropes dont les dimensions varient de 10 à 40 nm et les entrelacs d'argent. L'apparition de ces différentes morphologies dépend à la fois du temps d'hydrogénolyse et du substrat utilisé (Chapitre 4).

En outre, une corrélation peut être observée entre la morphologie des nanoparticules et les valeurs prises par ΔE_p et j_p .

Ainsi, les dépôts qui ne présentent que des nanoparticules isotropes ont en commun des valeurs de ΔE_p et de j_p faibles. Les dépôts AgNP(2 mM ; 1 min)/PPF et AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF révèlent en outre une valeur de j_p d'autant plus faible que le dépôt de nanoparticules isotropes est dense (Figure 4-10 et Tableau 5-8). Cette diminution de j_p alors que le nombre de nanoparticules augmente est surprenante : l'ajout des nanoparticules d'argent devrait augmenter la surface active de l'électrode et donc de j_p . Cette tendance peut être expliquée par analogie avec le comportement des microélectrodes.

Les microélectrodes sont généralement définies comme des électrodes dont les dimensions sont inférieures à 30 μm . Ces faibles dimensions donnent à leur couche de diffusion une géométrie hémisphérique et non linéaire. Grâce à cela, les microélectrodes présentent plusieurs avantages par rapport aux électrodes conventionnelles (densité de courant supérieures, courant capacitif amoindri ...).^{18, 19} Afin d'augmenter les courants électriques mesurés, il est courant d'utiliser plusieurs microélectrodes organisées en réseau et fonctionnant en parallèle. La disposition spatiale des électrodes est alors cruciale : si deux microélectrodes sont trop proches, leurs couches de diffusion se recouvrent partiellement, entraînant la perte des avantages propres aux microélectrodes (Figure 5-23).^{20, 21}

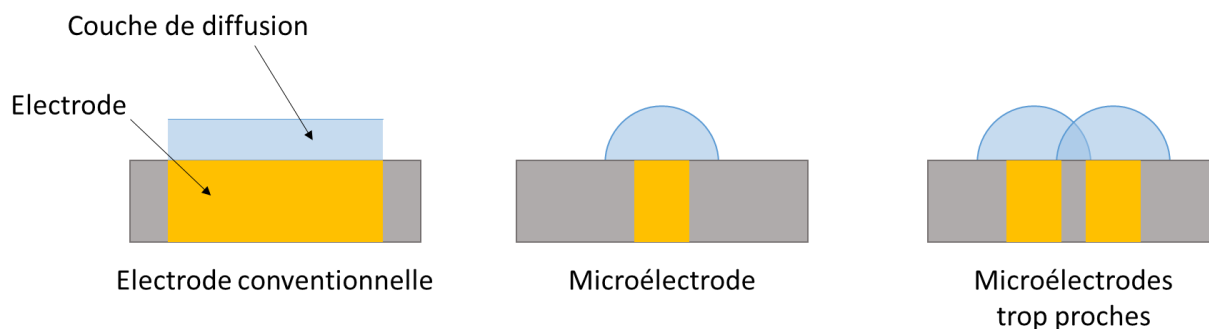


Figure 5-23 Illustration du principe des microélectrodes et du recouvrement des couches de diffusion

L'évolution de j_p observée pour les électrodes présentant de petites nanoparticules isotropes pourrait donc être expliquée par ce comportement des microélectrodes. La densification des dépôts de nanoparticules isotropes serait alors la cause de la diminution de j_p entre les électrodes préparées à $t = 1$ min et $t = 5$ min.

La formation des nanoparticules anisotropes plus massives et des entrelacs d'argent est marquée par le changement de la valeur de ΔE_p qui voit sa valeur fortement augmentée, passant de moins de 30 mV à plus de 300 mV. L'apparition des nanoparticules anisotropes est due à l'agglomération des nanoparticules isotropes. Elle coïncide, dans la plupart des cas, avec l'augmentation de j_p qui reprend alors des valeurs proches de celles mesurées avec les électrodes PPF et PPF_{H2}. L'augmentation de j_p est vraisemblablement liée à la disparition des nanoparticules isotropes.

Le lien entre l'évolution de ΔE_p et la formation des nanoparticules anisotropes est, lui, moins évident, même par analogie avec la catalyse hétérogène. En effet, si les suspensions colloïdales de nanoparticules d'argent sont souvent utilisées comme catalyseur pour la réduction du 4-nitrophénol par le NaBH₄ (Chapitre 1),^{22, 23} les auteurs rapportent généralement une activité catalytique supérieure pour les petites nanoparticules.²⁴ Cette activité catalytique est généralement attribuée à la surface spécifique de ces objets, supérieure à celle des nanoparticules plus massives.

Il serait donc vraisemblable que ΔE_p soit maximal en présence des nanoparticules les plus petites et décroisse à mesure de leur agglomération en des structures plus grandes. Or c'est au phénomène inverse que nous assistons.

Une telle activité catalytique a néanmoins été rapportée pour la réduction du 4-nitrophénol par NaBH₄ en présence de nanoparticules d'or en solution. Les auteurs ont ainsi remarqué des maxima locaux de l'activité catalytique pour des nanoparticules aux dimensions particulières, légèrement supérieures à 10 nm. Les auteurs proposent d'une part que l'adsorption du 4-nitrophénol se fasse préférentiellement « à plat » sur la surface des nanoparticules. Les surfaces planes adaptées à cette adsorption seraient plus rares sur les plus petites nanoparticules ce qui diminuerait leur activité catalytique potentielle. D'autre part, les auteurs proposent que les atomes de surface des nanoparticules les plus petites se lient si fortement au 4-nitrophénol que la réduction de ce dernier s'en trouve empêchée, ce qui limiterait également la cinétique de sa réduction.^{25, 26}

À notre connaissance, aucune étude n'a étudié l'effet de la taille ou de la forme des nanoparticules d'argent sur l'électrocatalyse de la réduction des nitroaromatiques. Cependant, des études ont montré, pour d'autres réactions et avec d'autres nanoparticules (Pt, AuPd ...) un lien entre la taille et la forme des nanoparticules et l'intensité de leurs effets électrocatalytiques.²⁷⁻²⁹ Le changement de la forme ou de la taille d'une nanoparticule modifie conjointement plusieurs paramètres (la nature des faces exposées, la structure électronique de la nanoparticule, l'énergie des atomes de sa surface, sa surface spécifique ...)

rendant complexe l'étude de ce lien.³⁰ Au regard de la variation de ΔE_p , il est donc permis de supposer qu'un lien existe entre la morphologie de nos nanoparticules et leur effet électrocatalytique.

Ces liens entre morphologie des nanoparticules et valeurs de E_p et j_p permettent d'expliquer le comportement particulier relevé pour l'électrode AgNP(2 mM ; 5 min)/PPF_{H2} (laquelle présentait une valeur de j_p faible et un ΔE_p égal à 290 mV). Celle-ci présente en effet une majorité de petites nanoparticules qu'accompagnent des nanoparticules anisotropes de $10 (\pm 2) \times 7 (\pm 2)$ nm, lesquelles seraient alors responsables de la forte valeur de ΔE_p . La faible valeur de j_p pourrait alors être due au faible nombre de nanoparticules anisotropes, au recouvrement des couches de diffusion des nanoparticules isotropes ou à la combinaison de ces deux phénomènes.

Il ressort donc de cette étude que nos dépôts de nanoparticules d'argent AgNP(C ; t)/Substrat permettent la détection du 4-nitrophénol. La comparaison des voltammogrammes enregistrés pour nos diverses électrodes composites a révélé que les dimensions des nanoparticules déposées étaient intimement liées aux comportements électrochimiques observés pour le 4-nitrophénol.

Ainsi la présence de petites nanoparticules isotropes et isolées s'est traduite par des valeurs de densité de courant j_p d'autant plus faibles que les nanoparticules étaient nombreuses à la surface des substrats. Ce phénomène est dû au recouvrement des couches de diffusion des ultramicroélectrodes que constituent les nanoparticules d'argent. L'agglomération des nanoparticules isotropes et la formation de structures plus massives provoque d'ailleurs un retour de j_p aux valeurs mesurées sur le PPF (ou le PPF_{H2}) nu. L'apparition des nanoparticules anisotropes s'accompagne également de l'apparition d'un effet électrocatalytique marqué.

Cet important effet électrocatalytique, propre aux nanoparticules anisotropes plus massives est vraisemblablement dû aux mécanismes d'activation du 4-nitrophénol, lequel nécessite des surfaces planes importantes.

5.3. Essais préliminaires de détection du 4-nitrophénol faiblement concentré

Afin de d'évaluer les concentrations minimales que nos électrodes permettent d'analyser, nous avons décidé d'évaluer leurs limites de détection et de concentration (lesquelles sont définies dans le Chapitre 6) des électrodes PPF et AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}. Cette étude préliminaire a été menée en voltammétrie cyclique uniquement.

5.3.1. Détermination de la limite de détection et de la limite de quantification de l'électrode PPF

La détermination des limites de détection et de quantification de l'électrode PPF nous permet de définir des valeurs de référence pour les substrats avant dépôt (on a vu que le PPF et le PPF_{H2} présentaient des propriétés similaires en électrochimie).

Plusieurs voltammogrammes ont été enregistrés à des concentrations de 4-nitrophénol différentes (Chapitre 6) et les valeurs de E_p et j_p du pic de la réduction du 4-nitrophénol sont consignées dans le Tableau 5-13.

Tableau 5-13 Valeurs de E_p et j_p relevées pour l'électrode PPF en fonction de la concentration en 4-nitrophénol

Concentration (mol/L)	$E_{p(1)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	$j_{p(1)}$ (A/cm ²) ^a
5.10^{-4}	-0,85 ($\pm 0,004$)	$-13,5 (\pm 0,2).10^{-5}$
5.10^{-5}	-0,83 ($\pm 0,003$)	$-5,9 (\pm 0,2).10^{-6}$
5.10^{-6}	-0,81 ($\pm 0,013$)	$-6,0 (\pm 0,4).10^{-7}$
1.10^{-7}	- ^b	- ^b
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s ^a Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle avec une surface de 0,255 cm ² ^b Valeur non déterminée		

La comparaison des différents voltammogrammes enregistrés pour l'électrode PPF (Chapitre 6) ne montre pas de changement de l'allure du pic de la réduction (1) du 4-nitrophénol, ce que confirme la stabilité de la valeur de E_p (Tableau 5-13). Ce pic est observable sur le voltammogramme enregistré avec une concentration de 5.10^{-6} mol/L mais n'est plus visible sur le voltammogramme suivant, enregistré avec une concentration de 1.10^{-7} mol/L. La limite de détection de l'électrode PPF est donc 5.10^{-6} mol/L.

La limite de quantification a été calculée à partir des valeurs du Tableau 5-13 (Chapitre 6) ; une valeur de 1.10^{-5} mol/L a été trouvée, soit le double de la limite de détection. Ce résultat n'est donc pas concluant.

La reproductibilité des mesures n'est pas responsable de ces résultats : l'erreur standard est toujours au moins un ordre de grandeur plus faible que la valeur de j_p . La cause de ce résultat est plus vraisemblablement le faible nombre de points de mesure (4 concentrations dont seules 3 ont donné une valeur de j_p). Augmenter le nombre de concentrations testées, et tout particulièrement entre 5.10^{-6} mol/L et 1.10^{-7} mol/L, compléterait cette étude de l'électrode PPF.

5.3.2. Détermination de la limite de détection et de la limite de quantification de l'électrode composite AgNP(2 mM ; 60min)/PPF_{H2}

Le choix de l'électrode composite est justifié par le fait qu'elle donne les valeurs de j_p les plus intenses pour une concentration de 5.10^{-4} mol/L de 4-nitrophénol. En outre, il a été montré dans le Chapitre 4 que l'affinité entre la surface de PPF_{H2} et l'argent des nanoparticules améliorerait la stabilité du dépôt au contact de la solution tampon phosphate.

Plusieurs voltammogrammes ont été enregistrés à différentes concentrations de 4-nitrophénol (Chapitre 6) et E_p et j_p ont été mesurés (Tableau 5-14).

Tableau 5-14 Valeurs de E_p et j_p relevées pour l'électrode AgNP(2 mM ; 60min)/PPF_{H2} en fonction de la concentration en 4-nitrophénol

Concentration (mol/L)	$E_{p(1)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl ⁻) ^a	$j_{p(1)}$ (A/cm ²) ^a
5.10^{-4}	-0,51 ($\pm 0,01$)	$-19,1 (\pm 1,8).10^{-5}$
5.10^{-5}	-0,47 ($\pm 0,01$)	$-2,1 (\pm 0,1).10^{-5}$
5.10^{-6}	-0,46 ($\pm 0,02$)	$-2,9 (\pm 0,7).10^{-6}$
1.10^{-7}	- ^b	- ^b
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s ^a Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle avec une surface de 0,255 cm ² ^b Valeur non déterminée		

Comme pour PPF, l'évolution de la concentration de 4-nitrophénol modifie peu l'allure du pic (1) dont le potentiel reste proche de la valeur trouvée à 5.10^{-4} mol/L. Néanmoins une plus grande erreur a été relevée sur les valeurs de j_p , vraisemblablement du fait de la moindre stabilité des électrodes composites (laquelle sera étudiée par la suite).

La limite de détection de l'électrode composite AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} est de 5.10^{-6} mol/L et une limite de quantification de 3.10^{-6} mol/L (Chapitre 6) a été calculée. Là encore, la réalisation de voltammogrammes avec des solutions comprises entre 5.10^{-6} et 1.10^{-7} mol/L permettrait d'affiner cette valeur et de déterminer si l'ajout des nanoparticules permet de l'abaisser.

Dans le Chapitre 1, nous avons vu que les capteurs électrochimiques pour le 4-nitrophénol utilisant des nanoparticules d'argent étaient relativement rares. Néanmoins, les meilleurs systèmes présentent des limites de détection allant jusqu'à la nanomole par litre.^{2, 3, 6} Cependant ces limites de détection sont obtenues avec d'autres méthodes électrochimiques que la voltammétrie cyclique (voltammétrie à vagues carrées, chronoampérométrie ...). Ces méthodes permettent une moindre contribution du courant capacitif et donc la mesure de courants plus faibles.^{4, 6, 31}

Quelques essais de détermination de limite de détection et de quantification en voltammétrie à vague carrée ont été menés. Cependant ces résultats se sont avérés peu concluants en raison de problèmes de répétabilité.

Il serait donc nécessaire d'approfondir et de répéter cette étude, notamment en voltammétrie à vague carrée.

5.4. Vers le développement d'un capteur : études de la stabilité des propriétés électrochimiques des dépôts

Dans le Chapitre 4, nous avons observé que les dépôts de nanoparticules se réorganisaient lors de leur immersion dans la solution tampon phosphate. Cette modification avait été attribuée au manque d'affinité des nanoparticules pour la surface du substrat. L'utilisation du PPF_{H2} avait amélioré la stabilité des dépôts mais l'exposition à la solution tampon phosphate pendant une heure provoquait le morcellement des entrelacs d'argent en un film continu d'agrégats d'environ 50 nm. L'analyse EDX n'avait cependant pas pu mettre en évidence de modifications chimiques de l'argent (Chapitre 4).

5.4.1. Effet de l'immersion passive dans la solution tampon phosphate sur les propriétés électrochimiques de AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}

Nous avons établi que la morphologie des nanoparticules d'argent influençait fortement le comportement du 4-nitrophénol à la surface des électrodes composites. Nous avons ainsi voulu déterminer les effets de la réorganisation du dépôt d'argent (Figure 5-24) sur ses propriétés électrochimiques.

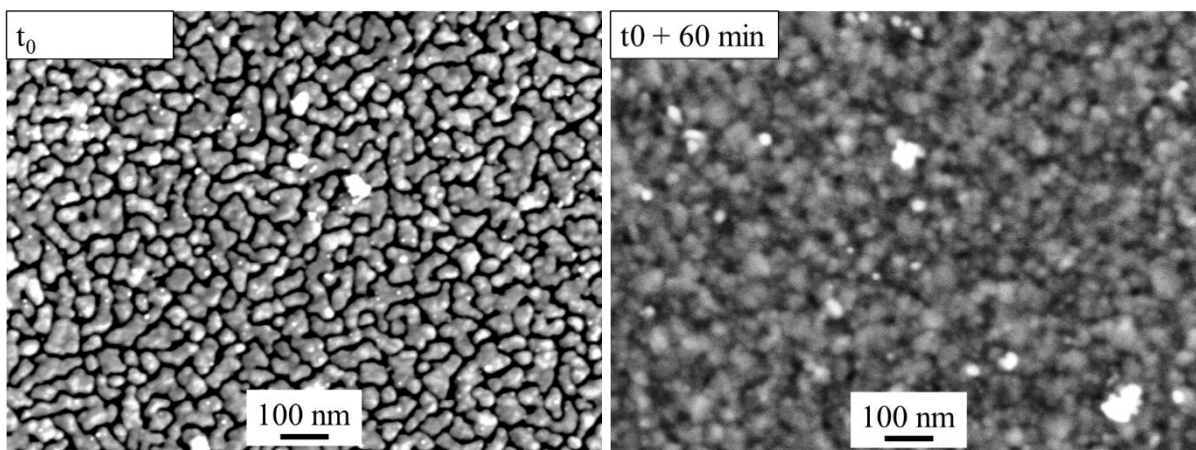


Figure 5-24 Clichés MEB d'une électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} avant et après une heure d'immersion dans la solution tampon phosphate

L'échantillon modifié par son immersion dans la solution tampon phosphate a donc été testé en voltammétrie cyclique en présence de 5.10^{-4} mol/L de 4-nitrophénol. L'utilisation d'un domaine d'étude allant de -0,8 V à -0,1 V (comme pour une électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} neuve), ne nous a pas permis d'observer le pic de la réduction du 4-nitrophénol. C'est pourquoi nous avons étendu le domaine d'étude jusqu'à -1,0 V, borne en réduction utilisée avec le PPF_{H2} (Figure 5-25).

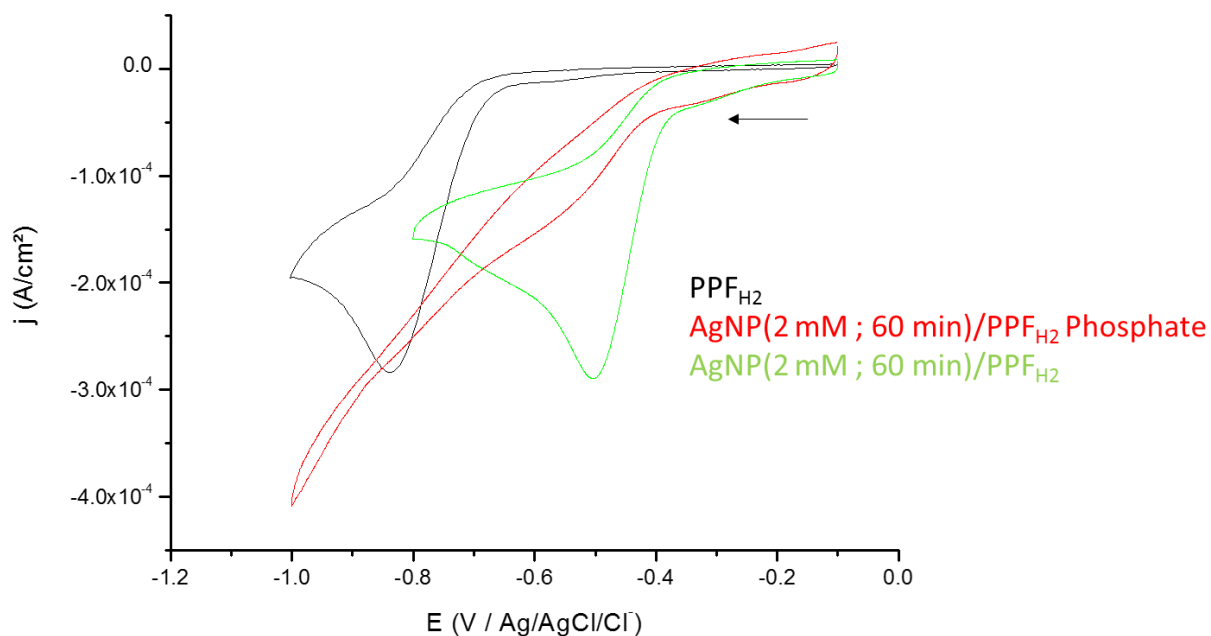


Figure 5-25 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur différentes électrodes composites dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 5.10^{-4} mol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Comme le montre la Figure 5-25, aucun pic n'est observable sur l'ensemble du domaine de potentiel balayé avec l'électrode composite qui a été préalablement immergée dans la solution tampon phosphate. Le voltammogramme enregistré ne correspond ni au voltammogramme de l'électrode PPF_{H2} ni à celui de l'électrode composite neuve. Un tel changement de l'allure des voltammogrammes pourrait être causé par la passivation des nanoparticules d'argent ou par leur réorganisation.

Or, ni l'analyse EDX (présentée dans le Chapitre 4) ni l'analyse XPS d'électrodes composites après utilisation n'ont mis en évidence de modifications significatives de la chimie des dépôts (ni formation de AgO ni de Ag₃PO₄). Le changement de comportement du 4-nitrophénol sur l'électrode immergée dans la solution tampon de phosphate est donc vraisemblablement dû à la réorganisation de ses nanoparticules (Figure 5-24). Ce phénomène est cohérent avec plusieurs études montrant un lien entre morphologie des nanoparticules (de Pt, AuPd ...) et leur effet électrocatalytique vis-à-vis de la réaction étudiée.²⁷⁻³⁰

Cependant le voltammogramme enregistré après immersion dans la solution tampon phosphate est très différent des voltammogrammes obtenus avec une électrode neuve ou même avec une électrode de PPF. Il est donc impossible, en l'état, d'établir précisément les phénomènes à l'origine de la disparition des propriétés électrochimiques de l'électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} après immersion.

5.4.2. Réutilisabilité des électrodes composites

Dans ces conditions et dans l'optique du développement d'un capteur, il est important de déterminer si les électrodes composites peuvent être réutilisées.

Pour nous en assurer, nous avons décidé d'évaluer cette potentielle réutilisation avec une électrode utilisant le substrat PPF. En effet, nous avons montré dans le Chapitre 4 que les nanoparticules d'argent ont peu d'affinité pour ce dernier, ce qui favorise leur réorganisation au contact de la solution tampon phosphate. Une immersion de 10 minutes provoque une agglomération des nanoparticules.

Des voltammogrammes ont été enregistrés en présence de 4-nitrophénol sur une même électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF à quelques jours d'intervalle. L'électrode a été immergée moins de 5 minutes par expérience, soit une durée totale inférieure à 10 minutes. Entre ses deux utilisations, l'électrode a été conservée à -40°C et sous argon. Les voltammogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 5-26.

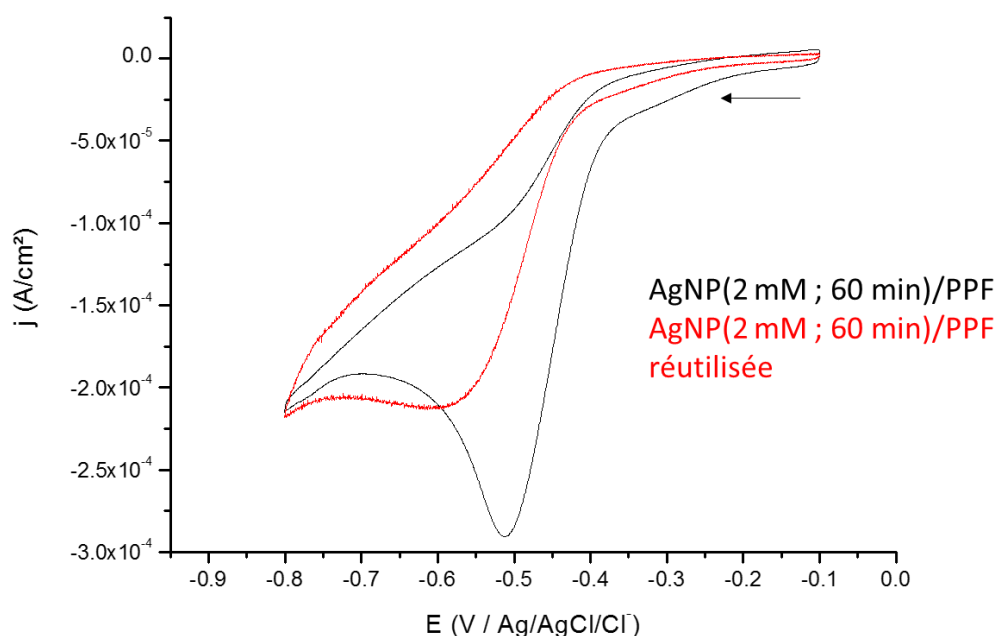


Figure 5-26 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF neuve et réutilisée dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

Comme le montre la Figure 5-26, le voltammogramme de l'électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF est différent lors de la réutilisation de celle-ci : le pic de la réduction du 4-nitrophénol a pris l'allure d'un plateau débutant vers -0,6 V.

L'électrode a été caractérisée en MEB avant (Figure 5-27 A) et après sa première utilisation (Figure 5-27 B) ainsi qu'après sa réutilisation (Figure 5-27 C).

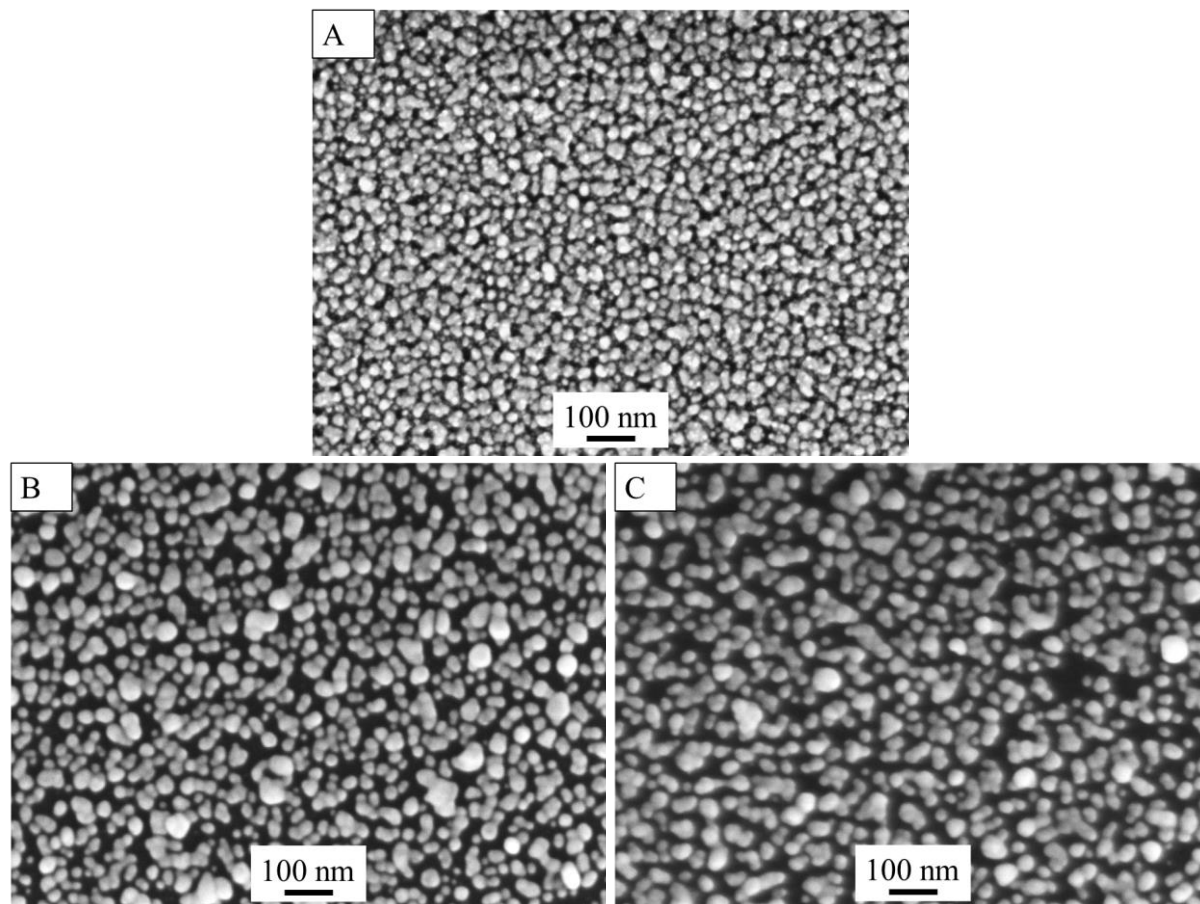


Figure 5-27 Clichés MEB de l'électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF (A) avant son utilisation ; (B) après sa première utilisation ; (C) après sa réutilisation

Comme le montre la Figure 5-27, les dépôts à la surface des électrodes ont vu leur aspect changer après l'utilisation de l'électrode. Ainsi, les nanoparticules isotropes ont disparu, sans doute du fait de leur agglomération avec les particules les plus grosses, lesquelles se sont agrégées pour former des amas d'une cinquantaine de nanomètres. Ce phénomène semble s'être poursuivi lors de la seconde utilisation. Cette évolution est cohérente avec les observations présentées dans le Chapitre 4 pour une électrode similaire immergée 10 minutes dans la solution tampon phosphate.

Cette modification de la structure de l'électrode composite est également visible en spectroscopie Raman (Figure 5-28).

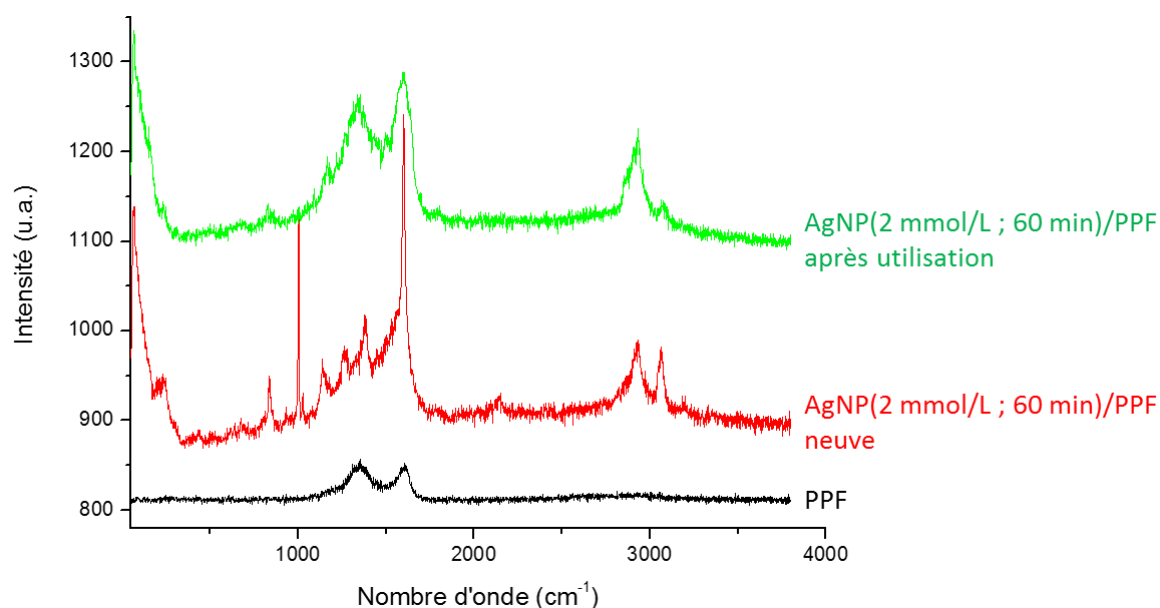


Figure 5-28 Spectre Raman du PPF et de l'électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF neuve et après sa première utilisation en électrochimie

La comparaison des spectres montre, conformément aux observations faites dans le Chapitre 4, une exaltation du signal sur l'électrode composite par rapport au PPF, du fait d'un effet SERS, causé par la proximité des nanoparticules à la surface de l'électrode. Néanmoins, l'électrode présente, après utilisation, un spectre moins intense et duquel plusieurs pics ont disparu.

La valeur des E_p et j_p , ainsi que le taux de recouvrement et l'exaltation des bandes D et G ont été calculés pour l'électrode neuve et après utilisation. Les valeurs sont consignées dans le Tableau 5-15.

Tableau 5-15 Taux de recouvrement, E_p et j_p relatifs à l'électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF neuve, après sa première utilisation et après sa réutilisation

Electrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF	Neuve	Après 1 ^{ère} utilisation	Après réutilisation
Taux de recouvrement (%) ^a	78,5 (± 6,0)	61,3 (± 4,5)	59,2 (± 3,6)
$E_{p(1)}$ (V vs Ag/AgCl/Cl) ^b	-0,51	-0,56	-
j_p (A/cm ²) ^b	-18,5.10 ⁻⁵	-2,31.10 ⁻⁵	-
Exaltation de la bande D ^c	9	3	- ^d
Exaltation de la bande G ^c	4	3	- ^d
Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sens de la réduction à 100 mV/s et avec 5.10 ⁻⁴ mol/L de 4-nitrophénol ^a Calculés à partir des images MEB ^b Valeurs relevées pour le 2 ^{ème} cycle avec une surface de 0,255 cm ² ^c Rapport d'intensité en spectroscopie Raman par rapport au PPF nu pour les bandes situées vers 1345 cm ⁻¹ et 1600 cm ⁻¹ ^d La caractérisation n'a pas été répétée après réutilisation de l'électrode			

L'utilisation de l'électrode provoque l'agglomération des nanoparticules à sa surface, ce que la diminution du taux de recouvrement après chaque utilisation confirme (Tableau 5-15). Cette agglomération des nanoparticules augmente les distances entre nanoparticules, comme le confirme la diminution de l'exaltation des signaux des bande D et G en spectroscopie Raman. Cette perte de signal pourrait également s'expliquer par le lavage du ligand amidine de la surface des nanoparticules : le spectre Raman après utilisation ne présente pas le pic à 1000 cm⁻¹ (attribué aux liaisons C-C de l'amidine

dans le Chapitre 4). L'amidine n'a néanmoins pas totalement disparu de la surface des nanoparticules : le pic situé à 2930 cm^{-1} (attribué à la liaison C-H ou N-H) demeure visible.

Les conséquences de cette réorganisation des nanoparticules sont également visibles sur l'allure des voltammogrammes, provoquant un décalage de E_p vers les potentiels plus faibles ($\Delta E_p = -50\text{ mV}$) et une diminution d'un ordre de grandeur de la valeur de j_p . L'allure du voltammogramme lors de la réutilisation de l'électrode, en forme de plateau, pourrait être une allure intermédiaire entre le pic bien résolu à $E_p = -0,51\text{ V}$ enregistré avec une électrode neuve et la disparition du signal de la réduction du 4-nitrophénol observée sur la Figure 5-25 après une immersion d'une heure dans la solution tampon phosphate.

L'évolution des dépôts et de leurs propriétés est cependant bien plus rapide dans le cas présent : l'électrode n'a été plongée dans la solution tampon phosphate que pendant une dizaine de minutes et non durant une heure. Cependant, l'affinité des nanoparticules d'argent est moindre pour la surface du PPF que pour celle du PPF_{H_2} . Nous avons montré dans le Chapitre 4 que cette différence induisait une différence marquée de stabilité des dépôts. Il n'est donc pas possible à ce stade de déterminer si l'évolution rapide des électrodes et de leurs propriétés est due uniquement à l'immersion dans la solution tampon phosphate, à la présence du 4-nitrophénol ou à la polarisation de l'électrode.

Il ressort néanmoins de ces deux études que les dépôts de nanoparticules, qu'ils soient réalisés sur PPF ou PPF_{H_2} , sont affectés par la solution tampon phosphate et perdent la plupart de leur propriétés électrochimiques et optiques en raison de la réorganisation des nanoparticules. D'autres études seraient nécessaires pour comprendre les mécanismes conduisant à cette évolution des dépôts. Améliorer la stabilité, en améliorant leur greffage sur les substrats, permettrait d'augmenter la durée de vie des dépôts, trop courte pour le moment, pour une utilisation dans un capteur.

Conclusion

L'utilisation des substrats PPF et PPF_{H_2} (étudiés dans le Chapitre 3) a donc permis une analyse du 4-nitrophénol dans la solution tampon phosphate comparable à celle réalisée avec des électrodes massives de carbone vitreux. L'utilisation de ces nouvelles électrodes carbonées a permis d'utiliser un dispositif d'analyse électrochimique plus petit, premier pas vers la réalisation d'un dispositif miniaturisé.

Les électrodes composites $\text{AgNP}(2\text{ mM} ; t)/\text{PPF}$ et $\text{AgNP}(2\text{ mM} ; t)/\text{PPF}_{\text{H}_2}$ (étudiés dans le Chapitre 4) ont été testés à leur tour pour l'analyse de l'électroréduction du 4-nitrophénol. Il a été ainsi observé que la morphologie des nanoparticules était capable de modifier de manière significative la réactivité électrochimique du 4-nitrophénol. Les petites nanoparticules isotropes ($t = 1$ et 5 min) des dépôts provoquent une diminution de l'intensité du pic de réduction du 4-nitrophénol, en raison du recouvrement des couches de diffusion des nanoparticules. Les dépôts préparés avec des temps d'hydrogénolyse plus longs ($t = 15$ et 60 min), présentent un effet électrocatalytique marqué ($\Delta E_p \approx 320\text{ mV}$). Cet effet électrocatalytique est dû aux nanoparticules anisotropes et de dimensions supérieures à 10 nm présentes sur ces électrodes.

Des essais préliminaires ont été menés pour déterminer les limites de détection et de quantification de l'électrode PPF et de l'électrode composite $\text{AgNP}(2\text{ mM} ; 60\text{ min})/\text{PPF}_{\text{H}_2}$. Cette étude n'a pas pu mettre en évidence un gain de performance lié au dépôt des nanoparticules bien que des études complémentaires soient nécessaires pour établir avec certitude si le dépôt de nanoparticules amène ou non une augmentation des performances analytiques des électrodes pour la détection du 4-nitrophénol.

Nous avons également observé que l'utilisation de la solution tampon phosphate provoquait la réorganisation des nanoparticules d'argent à la surface des électrodes composites. Cette modification des dépôts provoque la diminution de leurs propriétés électrochimiques et optiques. L'amélioration de

l'ancrage des nanoparticules sur le substrat PPF permettrait d'augmenter la durée de vie des dispositifs. La modification topologique ou chimique des substrats, par exemple par traitement plasma, pourrait être une solution à cette problématique.

Enfin, l'exaltation des propriétés optiques par effet SERS sur les dépôts de nanoparticules les plus denses peut être mis à profit, pour des capteurs optiques ou pour des dispositifs couplant analyse par spectroscopie Raman et analyse électrochimique. Ces propriétés sont également prometteuses pour le développement de systèmes photoélectrochimiques.

Références

1. Guo, X.; Zhou, H.; Fan, T.; Zhang, D., Electrochemical detection of p-nitrophenol on surface imprinted gold with lamellar-ridge architecture. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2015**, 220, 33-39.
2. Hu, Y.-f.; Zhang, Z.-h.; Zhang, H.-b.; Luo, L.-j.; Yao, S.-z., Sensitive and selective imprinted electrochemical sensor for p-nitrophenol based on ZnO nanoparticles/carbon nanotubes doped chitosan film. *Thin Solid Films* **2012**, 520 (16), 5314-5321.
3. Abaker, M.; Dar, G. N.; Umar, A.; Zaidi, S. A.; Ibrahim, A. A.; Baskoutas, S.; Al-Hajry, A., CuO nanocubes based highly-sensitive 4-nitrophenol chemical sensor. *Science of Advanced Materials* **2012**, 4 (8), 893-900.
4. El Mhammedi, M. A.; Achak, M.; Bakasse, M.; Chtaini, A., Electrochemical determination of para-nitrophenol at apatite-modified carbon paste electrode: Application in river water samples. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 163 (1), 323-328.
5. Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D., Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 287, 114-136.
6. Ikhsan, N. I.; Rameshkumar, P.; Huang, N. M., Controlled synthesis of reduced graphene oxide supported silver nanoparticles for selective and sensitive electrochemical detection of 4-nitrophenol. *Electrochimica Acta* **2016**, 192, 392-399.
7. de Lima, C. A.; da Silva, P. S.; Spinelli, A., Chitosan-stabilized silver nanoparticles for voltammetric detection of nitrocompounds. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2014**, 196, 39-45.
8. Giribabu, K.; Suresh, R.; Manigandan, R.; Praveen Kumar, S.; Muthamizh, S.; Munusamy, S.; Narayanan, V., Preparation of nitrogen-doped reduced graphene oxide and its use in a glassy carbon electrode for sensing 4-nitrophenol at nanomolar levels. *Microchimica Acta* **2014**, 181 (15-16), 1863-1870.
9. Karuppiyah, C.; Palanisamy, S.; Chen, S.-M.; Emmanuel, R.; Ali, M. A.; Muthukrishnan, P.; Prakash, P.; Al-Hemaid, F. M. A., Green biosynthesis of silver nanoparticles and nanomolar detection of p-nitrophenol. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, 18 (7), 1847-1854.
10. Ranganathan, S.; McCreery, R. L., Electroanalytical Performance of Carbon Films with Near-Atomic Flatness. *Analytical Chemistry* **2001**, 73 (5), 893-900.
11. Noorbakhsh, A.; Mirkalaei, M. M.; Yousefi, M. H.; Manochehri, S., Electrodeposition of Cobalt Oxide Nanostructure on the Glassy Carbon Electrode for Electrocatalytic Determination of para-Nitrophenol. *Electroanalysis* **2014**, 26 (12), 2716-2726.
12. Yin, H.; Zhou, Y.; Ai, S.; Liu, X.; Zhu, L.; Lu, L., Electrochemical oxidative determination of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a hydroxyapatite nanopowder. *Microchimica Acta* **2010**, 169 (1-2), 87-92.
13. Pontie, M.; Thouand, G.; De Nardi, F.; Tapsoba, I.; Lherbette, S., Antipassivating Electrochemical Process of Glassy Carbon Electrode (GCE) Dedicated to the Oxidation of Nitrophenol Compounds. *Electroanalysis* **2011**, 23 (7), 1579-1584.
14. Liu, Z.; Du, J.; Qiu, C.; Huang, L.; Ma, H.; Shen, D.; Ding, Y. J. E. C., Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. **2009**, 11 (7), 1365-1368.
15. Xu, Y.; Wang, Y.; Ding, Y.; Luo, L.; Liu, X.; Zhang, Y., Determination of p-nitrophenol on carbon paste electrode modified with a nanoscaled compound oxide Mg(Ni)FeO. *Journal of Applied Electrochemistry* **2013**, 43 (7), 679-687.
16. Bird, C. L.; Kuhn, A. T., Electrochemistry of the viologens. *Chemical Society Reviews* **1981**, 10 (1), 49-82.
17. Chen, P.; McCreery, R. L., Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification. *Analytical Chemistry* **1996**, 68 (22), 3958-3965.
18. Parker, C. O.; Lanyon, Y. H.; Manning, M.; Arrigan, D. W. M.; Tothill, I. E., Electrochemical ImmunoChip Sensor for Aflatoxin M1 Detection. *Analytical Chemistry (Washington, DC, United States)* **2009**, 81 (13), 5291-5298.
19. Schwake, A.; Ross, B.; Cammann, K., Chronoamperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **1998**, 46 (3), 242-248.

20. Davies, T. J.; Compton, R. G., The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes: Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 585 (1), 63-82.
21. Saito, Y., Theoretical study on the diffusion current at the stationary electrodes of circular and narrow band types. *Review of Polarography* **1968**, 15 (6), 177-187.
22. Nemanashi, M.; Meijboom, R., Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 389 (1), 260-267.
23. Alshehri, S. M.; Almuqati, T.; Almuqati, N.; Al-Farraj, E.; Alhokbany, N.; Ahamad, T., Chitosan based polymer matrix with silver nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Carbohydrate Polymers* **2016**, 151, 135-143.
24. Patra, S.; Naik, A. N.; Pandey, A. K.; Sen, D.; Mazumder, S.; Goswami, A., Silver nanoparticles stabilized in porous polymer support: A highly active catalytic nanoreactor. *Applied Catalysis, A: General* **2016**, 524, 214-222.
25. Piella, J.; Merkoci, F.; Genc, A.; Arbiol, J.; Bastus, N. G.; Puentes, V., Probing the surface reactivity of nanocrystals by the catalytic degradation of organic dyes: the effect of size, surface chemistry and composition. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability* **2017**, 5 (23), 11917-11929.
26. Fenger, R.; Fertitta, E.; Kirmse, H.; Thuenemann, A. F.; Rademann, K., Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14 (26), 9343-9349.
27. Romero Hernandez, A.; Manriquez, M. E.; Ezeta Mejia, A.; Arce Estrada, E. M., Shape Effect of AuPd Core-Shell Nanostructures on the Electrocatalytical Activity for Oxygen Reduction Reaction in Acid Medium. *Electrocatalysis* **2018**, 9 (6), 752-761.
28. Kim, C.; Lee, H., Shape effect of Pt nanocrystals on electrocatalytic hydrogenation. *Catalysis Communications* **2009**, 11 (1), 7-10.
29. Lu, Y.; Chen, W., Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction. *Journal of Power Sources* **2012**, 197, 107-110.
30. Gilliam, R. J.; Kirk, D. W.; Thorpe, S. J., Influence of structural, microstructural and electrical properties on electrocatalytic performance at the nanoscale. *Electrocatalysis* **2011**, 2 (1), 1-19.
31. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Brisset, J. L., *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. Masson: 1983.

Chapitre 6

Partie Expérimentale

6.1. Synthèses et produits chimiques

6.1.1. Réactifs et gaz utilisés en synthèse

6.1.1.1. Gaz

Les gaz utilisés ont été fournis par la société Alphagaz. Le dihydrogène et l'argon utilisés lors des synthèses et des traitements plasma sont utilisés sans traitement préalable. L'argon constituant l'atmosphère de la boîte à gants est purifié en continu par un système constitué d'un tamis moléculaire (charbons actifs) et d'un catalyseur à base de cuivre permettant, respectivement, de piéger solvants et eau et de capter l'oxygène.

Les impuretés potentielles présentes dans l'argon utilisé en synthèse sont H_2O (< 3 ppm), C_nH_m ($< 0,5$ ppm) et O_2 (< 2 ppm).

Les impuretés potentielles présentes dans le dihydrogène utilisé en synthèse et pour les traitements plasma sont H_2O ($\leq 3,000$ ppm), O_2 ($\leq 2,000$ ppm), CO ($\leq 1,000$ ppm), CO_2 ($\leq 1,000$ ppm), C_nH_m ($\leq 0,500$ ppm) et N_2 ($\leq 10,000$ ppm).

Les impuretés potentielles présentes dans l'argon en boîte à gants sont H_2O ($< 0,5$ ppm), C_nH_m ($< 0,5$ ppm) et O_2 ($< 0,5$ ppm).

6.1.1.2. Solvants

Tous les solvants utilisés en synthèse (diéthyléther ; pentane ; toluène) sont obtenus auprès de Sigma-Aldrich et purifiés à l'aide d'un purificateur MBraun. Les solvants sont séchés avant utilisation sur tamis moléculaire activé pendant une durée minimum de 24 h. L'eau utilisée en électrochimie est de qualité Milli-Q. Les solvants deutérés (toluène d8) utilisés en RMN sont obtenus auprès de Sigma-Aldrich et sont séchés sur tamis moléculaire activé pendant 24 h minimum.

6.1.1.3. Réactifs

Les réactifs nécessaires à la synthèse des précurseurs amidinates sont fournis par Sigma-Aldrich (N,N-diisopropylcarbodiimide, 99 % ; méthyllithium, 1,6 mol/L dans Et_2O ; butyllithium, 2,5 mol/L dans l'hexane) et Strem (AgCl , 99,9 %). Ils sont utilisés sans purification préalable.

Les résines photosensibles AZ 4620 et AZ 5214E utilisées pour la préparation des substrats PPF sont obtenues auprès de la société MicroChemicals et utilisées telles que livrées. Elles sont stockées à l'abri de la lumière à 5°C.

La solution tampon utilisée en électrochimie est préparée à partir d'orthophosphate de sodium (Fischer, analytical grade) et de soude (Acros Organics, pureté analyse). Le 4-nitrophénol (Sigma-Aldrich, analytical grade) et le dibromure d'éthylviologène (Sigma-Aldrich, 99%) sont utilisés sans plus de prétraitements.

6.1.1.4. Substrats Si

Les substrats Si utilisés comme supports physique pour la préparation des substrats PPF sont fournis par Jérôme Launay au Laboratoire d'Analyse d'architecture des Systèmes (LAAS, Toulouse) sous forme de wafers protégés par une couche de résine déposée sur la face polie du wafer et prédécoupés en carrés de 20x20 mm.

6.1.1.5. Instrumentation et matériel pour la synthèse

Les traitements plasma ont été réalisés à l'aide d'un générateur plasma Electronics Diener de type Pico (chambre d'une capacité de 5 L, générateur de 40 kHz) permettant de programmer la durée du traitement et de régler précisément la puissance utilisée. Le débit de gaz alimentant la chambre plasma est réglé à l'aide d'une vanne à aiguille.

La verrerie utilisée dans les synthèses est systématiquement séchée avant utilisation par un étuvage à 90°C suivi d'une mise sous vide dynamique et d'un chauffage au décapeur thermique dans le but d'éliminer l'eau adsorbée sur le verre.

6.1.2. Synthèse des précurseurs

Les précurseurs amidinates d'argent étant sensibles à l'eau, à la lumière et à l'air, leur synthèse doit être menée sous atmosphère inerte, avec une verrerie étuvée et à l'abri de la lumière. Le protocole décrit ci-après est adapté du protocole décrit par R.G. Gordon *et al.*¹.

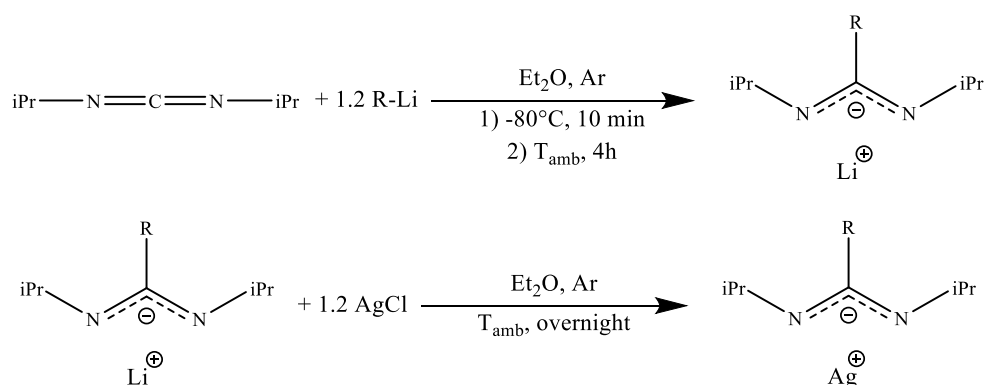


Figure 6-1 Schéma réactionnel général de la synthèse des précurseurs amidinates

6.1.2.1. Précurseur [Ag(Me-amd)]

Une solution de N,N-diisopropylcarbodiimide (0,4 mol/L dans Et₂O sec) est préparée sous atmosphère inerte et refroidie à l'aide d'un bain glacé d'éthanol à environ -80°C. 1,2 équivalents de méthyllithium (1,6 mol/L dans Et₂O) sont versés goutte-à-goutte sur la solution froide de carbodiimide afin d'obtenir l'intermédiaire [Li(Me-amd)]. La solution est laissée à agiter 10 min puis est sortie du bain glacé. Elle est laissée sous agitation durant 4 h à température ambiante. La solution, laiteuse à la sortie du bain froid devient translucide et légèrement jaune une fois revenue à température ambiante.

En boîte à gants et à l'abri de la lumière, une suspension de AgCl (0,5 mol/L dans Et₂O sec) est préparée de manière à ce que l'on ait 1,2 équivalents de AgCl par rapport au carbodiimide. La solution de [Li(Me-amd)] est versée sur la solution de AgCl sous agitation afin de former [Ag(Me-amd)]. La suspension de AgCl s'assombrit rapidement et devient une suspension noire en quelques minutes. Le mélange est laissé à agiter en boîte à gants et à l'abri de la lumière pendant une nuit.

La solution de [Ag(Me-amd)] est opaque et noire à la fin de la réaction (quelques paillettes métalliques argentées peuvent éventuellement être observée sur les parois de la bouteille). L'éther est évaporé sous vide à l'abri de la lumière. Un solide noir est obtenu.

En boîte à gants et à l'abri de la lumière, le solide est lavé plusieurs fois au pentane sec, le pentane utilisé étant filtré sur un fritté de porosité 4 (pour 12 mmol de carbodiimide, 4 lavages avec 10 mL de pentane suffisent). Sont ainsi séparés un tourteau noir et un filtrat orange vif translucide. Le filtrat est laissé à recristalliser à l'abri de l'air et de la lumière à -30°C en boîte à gants. Des cristaux incolores peuvent être récupérés après une semaine avec un rendement de l'ordre de 40 %.

Tableau 6-1 Signature RMN du précurseur [Ag(Me-amd)]

RMN ¹ H				RMN ¹³ C
Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration ^a	Attribution	Déplacement chimique
δ = 1,12 ppm ^b	d	12 H	CH ₃ des groupements isopropyles	δ = 14,61 ppm
δ = 1,22 ppm ^c	d			δ = 14,39 ppm
δ = 1,80 ppm ^c	s	3 H	CH ₃ du groupements méthyle	δ = 28,39 ppm ^b
δ = 1,83 ppm ^b	s			δ = 28,11 ppm ^c
δ = 3,55 ppm ^{b,c}	m	2 H	CH des groupes isopropyles	δ = 49,38 ppm
				δ = 49,20 ppm
			C quaternaire	δ = 166,9 ppm ^b
				δ = 168,7 ppm ^c
Spectres obtenus à 600 MHz, 298 K, Toluène d8 s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet ^a Intégration normalisée pour un monomère ^b Forme dimère ^c Forme trimère				

6.1.2.2. Précurseur [Ag(Bu-amd)]

Une solution de N,N-diisopropylcarbodiimide (0,4 mol/L dans Et₂O sec) est préparée sous atmosphère inerte et refroidie à l'aide d'un bain glacé d'éthanol à environ -80°C. 1,2 équivalents de butyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane) sont versés goutte-à-goutte sur la solution froide de carbodiimide afin d'obtenir l'intermédiaire [Li(Bu-amd)]. La solution est laissée à agiter 10 min puis est sortie du bain glacé. La solution est laissée à agiter 4 h à température ambiante. La solution, laiteuse à la sortie du bain froid devient translucide et jaune clair en remontant à température ambiante.

En boîte à gants et à l'abri de la lumière, une suspension de AgCl (0,5 mol/L dans Et₂O sec) est préparée de manière à ce que l'on ait 1,2 équivalents de AgCl par rapport au carbodiimide. La solution de [Li(Bu-amd)] est versée sur la solution de AgCl sous agitation afin de former [Ag(Bu-amd)]. La suspension de AgCl s'assombrit en quelques minutes. Le mélange est laissé à agiter en boîte à gants et à l'abri de la lumière pendant une nuit.

La solution de [Ag(Bu-amd)] est opaque et sombre à la fin de la réaction (quelques paillettes métalliques argentées peuvent éventuellement être observée sur les parois de la bouteille). L'éther est évaporé sous vide à l'abri de la lumière. Un solide noir est obtenu.

En boîte à gants et à l'abri de la lumière, le solide est lavé plusieurs fois au pentane sec, le pentane utilisé étant filtré sur un fritté de porosité 4 (pour 12 mmol de carbodiimide, 4 lavages avec 10 mL de pentane suffisent). Sont ainsi séparés un tourteau noir et un filtrat orange vif translucide. Le filtrat est laissé à recristalliser à l'abri de l'air et de la lumière à -30°C en boîte à gants. Des cristaux incolores peuvent être récupérés après une semaine avec un rendement de l'ordre de 40 %.

Tableau 6-2 Signature RMN du précurseur [Ag(Bu-amd)]

RMN ¹ H				RMN ¹³ C
Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration ^a	Attribution	Déplacement chimique
δ = 0,90 ppm	t	3 H	CH ₃ du groupement butyle	δ = 14,58 ppm ^b
δ = 0,93 ppm	t			δ = 14,68 ppm ^c
δ = 1,19 ppm ^c	d	12 H	CH ₃ des groupements isopropyles	δ = 28,71 ppm ^c
δ = 1,28 ppm ^b	d			δ = 28,92 ppm ^b
δ = 2,39 ppm	m	2 H	CH ₂ du groupement butyle en α du carbone quaternaire	δ = 28,82 ppm
				δ = 28,86 ppm
δ = 1,35 ppm	m	2 H	CH ₂ du groupement butyle en γ du carbone quaternaire	δ = 23,90 ppm ^c
				δ = 23,94 ppm ^b
δ = 1,56 ppm	m	2 H	CH ₂ du groupement butyle en β du carbone quaternaire	δ = 31,93 ppm ^b
				δ = 32,04 ppm ^c
δ = 3,67 ppm	m	2H	CH des groupements isopropyles	δ = 48,66 ppm ^c
				δ = 48,99 ppm ^b
			Carbone quaternaire	δ = 169,74 ppm ^b
				δ = 171,71 ppm ^c
Spectres obtenus à 600 MHz, 298 K, Toluène d8				
d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet				
^a Intégration normalisée pour un monomère				
^b Forme minoritaire				
^c Forme majoritaire				

6.1.3. Préparation du PPF

Le dépôt de la résine photosensible demande des substrats vierges de toute poussière. Aussi toutes les étapes de nettoyage des substrats silicium et de dépôt de la résine sont réalisés en salle blanche. La silice nuisant à l'accroche du dépôt de PPF, le nettoyage des substrats Si et le dépôt de la résine doivent être réalisés le même jour. Une fois nettoyés, les substrats sont stockés sous atmosphère inerte

6.1.3.1. Prétraitement chimique du support silicium

Les substrats de silicium sont débarrassés de leur résine protectrice (et des poussières qui auraient pu s'y déposer) par un rinçage à l'acétone puis à l'eau distillée suivi par un séchage par un flux d'argon. Afin d'éviter l'apparition de taches à la surface des substrats, les deux rinçages et le séchage doivent être réalisés successivement avec le minimum de temps mort possible.

Un second nettoyage à la solution Piranha (mélange 1/1 d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène) est réalisé afin d'éliminer la pollution organique (restes de résine, pollution atmosphérique, ...) et de mettre en suspension les éventuelles poussières de silicium résiduelles (par la formation de bulles de dioxygène à la surface du substrat). Pour maximiser l'efficacité de cette étape, la solution Piranha est préparée au dernier moment (la solution est donc chaude). Les substrats sont laissés dans la solution pendant environ 2 minutes puis sont abondamment rincés à l'eau distillée et séchés par un flux d'azote.

La dernière étape permet de décaper la silice native de la surface des substrats Si. Les substrats sont plongés 1 min dans une solution de HF à 5% (dans l'eau distillée) puis abondamment rincés à l'eau distillée et séchés sous un flux d'argon.

Afin de limiter la formation de silice et la pollution atmosphérique, les substrats Si décapés sont stockés sous atmosphère inerte.

6.1.3.2. Dépôt et pyrolyse de la couche de PPF

La résine photosensible AZ 5214E (ou AZ 4620) est déposée sous lumière inactinique en salle blanche. La résine est conservée à l'abri de la lumière à 5°C entre chaque utilisation.

Le substrat Si à couvrir est monté sur la tournette et soufflé à l'argon afin d'éliminer les éventuelles poussières. 110 µL de résine sont déposés au centre du substrat et la tournette est mise en marche selon le programme suivant :

- 10 s à 1000 tpm (+ 500 tpm/s)
- 30 s à la vitesse de rotation décidée (+ 500 tpm/s)

Le dépôt est ensuite mis à durcir sur une plaque chauffante à 130°C pendant 30 min. Cette étape permet d'éliminer le gros du solvant contenu dans la résine (PGMEA) et ainsi d'éviter la formation de bulles (laquelle provoque des cratères) durant l'étape de pyrolyse. Cette étape améliore également la tenue de la couche sur son support et durcit suffisamment la couche pour permettre la réalisation de dépôts multicouches. Pour réaliser un tel dépôt, on répète les étapes de dépôt et de durcissement autant de fois que nécessaire.

Les dépôts de résine sont ensuite pyrolysés dans un four tubulaire en quartz sous atmosphère dynamique contrôlée selon le protocole suivant. Typiquement, cette expérience est démarrée en début de journée et dure 24 h. Le programme en température utilisé est inspiré de celui proposé par l'équipe de R.A.W Dryfe.²

Le tube est tout d'abord purgé de son air sous flux Ar (85 L/h environ) pendant 30 min. A l'issue de la purge, le flux d'argon pur est remplacé par un flux d'atmosphère réductrice (2% H₂, 98% Ar, environ 86 L/h). Le programme de température est alors initialisé. Le four est chauffé jusqu'à 300°C (+ 300°C/h) et maintenu à cette température pendant 40 min. S'ensuit une deuxième montée en température, jusqu'à 600°C (+ 300°C/h) suivie d'un nouveau palier de 40 min, puis une troisième, à 900°C (+ 300°C/h) avec un palier de 30 min. Enfin, la température est montée jusqu'à 100°C

(+ 300°C/h) et maintenue pendant 1h. La chauffe est ensuite arrêtée et le four, laissé à refroidir naturellement (toujours sous flux H₂/Ar). En fin de journée (après environ 8 à 9 h d'expérience, avec une température entre 450 et 250°C), le flux de gaz réactif est coupé et le réacteur, laissé sous surpression pour la nuit. Le lendemain, le four est purgé de son atmosphère réactive par un flux d'Ar (30 min) et les échantillons sont récupérés.

6.1.3.3. Traitement plasma du PPF

Le traitement plasma a pour but de créer à la surface du PPF des sites hydroxyles et de s'assurer de l'homogénéité chimique de sa surface. Afin de provoquer le moins de modifications topologiques, un plasma de dihydrogène à faible puissance a été choisi.

Les échantillons sont installés dans la chambre du générateur plasma, laquelle est purgée, ainsi que la ligne de gaz réactif pendant un minimum de 1 h. La chambre est ensuite alimentée en gaz réactif à un débit d'environ 200 mL/min. Une fois la pression à l'intérieur de la chambre à nouveau stabilisée, le traitement plasma est lancé. Classiquement, un traitement plasma se fait sur une durée de 5 min à 40 W.

Une fois le traitement achevé, l'arrivée de gaz est coupée et la chambre est laissée sous vide dynamique pendant 5 min dans le but de laisser refroidir les échantillons et de purger l'atmosphère du H₂ résiduel. La chambre est ensuite remise sous pression atmosphérique par un flux sous Ar et un arrêt du pompage. Les échantillons sont enfin sortis de la chambre et laissés quelques minutes à l'air (on suppose que la formation des groupements hydroxyles en surface est rapide). Généralement, le traitement plasma est fait le jour même de l'utilisation des substrats pour le dépôt de nanoparticules d'argent.

6.1.4. Préparation des dépôts de nanoparticules AgNP(C ; t)/Substrat

Préalablement au dépôt lui-même, une solution mère d'amidinate d'argent (10 mmol/L dans le toluène) est préparée en boîte à gants et à l'abri de la lumière. Les réacteurs sont séchés au décapeur thermique sous vide.

Un substrat de 10x10 mm (obtenu par clivage des substrats PPF) est placé dans le réacteur. La face d'intérêt (PPF, face polie du silicium) est orientée vers le fond du réacteur afin d'éviter que de gros agrégats d'argent ne s'y déposent par sédimentation. Le réacteur est purgé et entré en boîte à gants.

En boîte à gants et à l'abri de la lumière, le réacteur est rempli de 5 mL d'une solution d'amidinate obtenue par dilution dans le toluène de la solution mère. Le réacteur est ensuite scellé et sorti de la boîte à gants.

A l'abri de la lumière et toujours scellé, le réacteur est plongé pendant 5 min dans un bain d'huile à 60°C afin de porter à cette température le milieu réactionnel. A l'issue de cette étape de préchauffe, le réacteur est purgé de son Ar et pressurisé sous 3 bar de dihydrogène pendant un temps t. A l'issue de cette étape, le réacteur est purgé du dihydrogène et est plongé dans un bain de glace afin de stopper la réaction d'hydrogénolyse du précurseur. La purge du réacteur est complétée par une série d'au moins trois cycles Vide/Ar suivis d'une mise sous surpression d'Ar.

En boîte à gants et à l'abri de la lumière le substrat est récupéré et rincé trois fois avec 5 mL de toluène. Le substrat est ensuite laissé à sécher sur un papier filtre avant d'être récupéré et stocké dans un tube à hémolyse. Les substrats décorés sont classiquement stockés sous atmosphère inerte (Ar) à -40°C.

6.2. Méthodes d'analyse et instrumentation

6.2.1. Analyse des précurseurs

Les analyses menées sur précurseurs amidinates ont permis d'en déterminer les structures chimiques et d'en découvrir les propriétés de stabilité.

6.2.1.1. RMN (résonance magnétique nucléaire)

Les analyses RMN présentées ci-après ont été réalisées sur trois spectromètres Bruker disponibles au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC, Toulouse), un Avance 300, un Avance III 400 et un Avance NEO 600. Christian Bijani et Yannick Coppel ont été sollicités pour les études réalisées avec le spectromètre NEO600 (pour les expériences de RMN 2D et les suivis cinétiques en RMN ^1H). Toutes les expériences de RMN (à l'exception du suivi cinétique à 60°C) ont été menées à température ambiante dans du toluène d8 séché sur tamis moléculaire et dégazé.

La RMN est une technique puissante pour l'analyse structurale des composés organiques, reposant sur la propriété de certains noyaux possédant un spin nucléaire lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique.

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer la structure des précurseurs amidinates, pour vérifier leur pureté (RMN ^1H , RMN ^{13}C) et pour étudier la cinétique de leur réaction au cours du temps à 60°C.

Nous avons eu recours à plusieurs techniques avancées de corrélation à deux dimensions (appelée par la suite « RMN 2D ») pour étudier le couplage entre les différents noyaux (COSY, ROESY, HSQC et HMBC) et ainsi étayer et approfondir l'étude structurale menée en RMN 1D ^1H et ^{13}C . Nous avons utilisé l'expérience DOSY pour mesurer les coefficients de diffusion des précurseurs amidinates et de leurs amidines libres dans le cadre de la recherche des isomères du précurseur [Ag(Bu-amd)] (Chapitre 2).

Ces techniques sont brièvement décrites ci-après.

6.2.1.1.1. COSY (correlation spectroscopy)

La COSY est une expérience de RMN 2D homonucléaire donnant une carte des couplages entre les spins de noyaux identiques (^1H - ^1H dans notre cas).

Les signaux hors diagonale de la carte 2D COSY, nous informent sur les protons voisins couplés scalairement et nous permettent d'identifier, par exemple les protons composant la chaîne butyle du précurseur [Ag(Bu-amd)].

6.2.1.1.2. HSQC (hetero single quantum coherence spectroscopy)

Le HSQC est une expérience de RMN 2D hétéronucléaire donnant une carte des couplages courte distance (couplage scalaire ^1J) entre les spins de noyaux différents (^1H - ^{13}C dans notre cas).

Les signaux présents sur la carte nous permettent de corréler chaque résonance du spectre RMN ^{13}C à des résonances du spectre RMN ^1H . Cette méthode permet d'étayer et de compléter les attributions des signaux en RMN ^1H et RMN ^{13}C et est complémentaire de la COSY.

6.2.1.1.3. HMBC (hetero multiple-bond coherence spectroscopy)

La HMBC est une expérience de RMN 2D hétéronucléaire donnant une carte des couplages longue distance (principalement 2J et 3J) entre les spins de noyaux différents (1H - ^{13}C dans notre cas).

Les signaux présents sur la carte nous permettent, en complément avec la COSY et la HSQC de déterminer quels carbones sont de protons identifiés et ainsi de compléter et d'étayer l'identification des signaux en RMN 1H et RMN ^{13}C .

6.2.1.1.4. ROESY (rotational frame Overhauser effect spectroscopy)

La ROESY est une expérience de RMN 2D ayant pour but de mettre en valeur la proximité spatiale de certains noyaux dans l'espace. Le résultat est une carte 2D dont les signaux hors diagonales proviennent de l'effet nucléaire Overhauser (NOE ; couplage dipolaire) entre deux noyaux dans l'espace.

Les pics de corrélation provenant de l'effet ROE sont de signes opposés aux pics de la diagonale et traduisent une proximité spatiale entre deux noyaux. L'intensité des corrélations est liée à la proximité spatiale des deux spins (corrélation visible pour des distances inférieures à 5 Å). En revanche, les pics de corrélation provenant d'un phénomène d'échange chimique sont de mêmes signes que la diagonale.

6.2.1.1.5. DOSY (diffusion ordered spectroscopy)

L'analyse DOSY est une expérience de RMN 2D permettant de déterminer le coefficient de diffusion des différentes espèces présentes dans le milieu analysé, basée sur l'atténuation de leurs signaux RMN sous des gradients de champs magnétiques d'intensité variable.

Il est ainsi possible d'obtenir une carte en 2D représentant les coefficients de diffusion de chacun des protons du spectre RMN 1H . La précision de la mesure est intimement liée à l'intensité des signaux 1H et de leur résolution (la superposition de pics diminue la précision de la mesure). En général, on considère une marge d'erreur de l'ordre de 10 % de la valeur de D mesurée en DOSY. Nous avons considéré une telle marge d'erreur pour la détermination des formes du buthylamidinate d'argent en solution.

Le coefficient de diffusion est généralement lié à un paramètre appelé rayon hydrodynamique (« R_H »). Plusieurs modèles proposent des relations entre ces deux grandeurs (Chapitre 2), chacun reposant sur des hypothèses différentes.

6.2.1.2. ATG (analyse thermo-gravimétrique)

La caractérisation en ATG des précurseurs amidinates a été réalisée par Cyril Rebout au LCC à l'aide d'une thermobalance Perkin Elmer Diamond TG/TDA.

En boîte à gants et à l'abri de la lumière, un creuset d'aluminium pour ATG est rempli avec une vingtaine de milligrammes de précurseur d'argent. Le creuset est placé dans un schlenk fermé afin de le protéger de l'air le temps du transfert sur l'appareil d'ATG.

Le creuset est monté sur l'appareil et rapidement mis sous flux de 100 mL/min de gaz inerte (diazote). La température est ensuite augmentée jusqu'à 300°C au rythme de +1 °C/min. Au cours de l'expérience, la variation de masse est mesurée.

6.2.1.3. DRX (diffractométrie des rayons X) sur monocristaux

Les analyses de DRX ont été réalisées par Laure Vendier à l'aide d'un diffractomètre KappaCCD Nonius appartenant au service DRX du LCC. Ce diffractomètre 4-cercles possède une source de rayons X au Molybdène ($\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), un détecteur bidimensionnel CCD BRUKER APEX II et un équipement basse température (100 K) azote liquide Cryostream (OxfordCryosystem).

L'analyse DRX permet l'étude de la nature et de la structure des milieux cristallins grâce à la diffraction des rayons X par ces derniers. En chimie moléculaire, l'étude de monocristaux en DRX est précieuse pour décrire de nouvelles espèces puisqu'elle fournit une mesure précise des dimensions moléculaires (structure tridimensionnelle du composé, position des atomes et distances interatomiques au sein du cristal, détermination inter et intra-moléculaire).

En raison de la sensibilité des précurseurs amidinates, les opérations sont menées autant que possible en atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. En boîte à gants, plusieurs monocristaux d'amidinates d'argent sont choisis et placés sur une lame de microscopie, dans une goutte d'une huile de perfluoropolyether fournie par la société Alfa Aesar (huile Fomblin YR-1800) avec laquelle les cristaux sont mélangés. Cette huile protégera les cristaux de l'oxydation par l'air lors de l'étape de sélection et fixe le montage du cristal sur la tête de mesure en se solidifiant sous le flux d'azote liquide. La lame avec les cristaux dans l'huile sont transportés à l'abri de l'air (dans un schlenk fermé, préparé en boîte à gants).

A l'aide d'un microscope optique équipé d'un polariseur, un cristal est sélectionné et monté sur la tête de mesure qui est ensuite installée sur le diffractomètre, sous un flux de diazote froid. La mesure est réalisée à basse température (100 K) afin de limiter l'agitation thermique des atomes.

La résolution de la structure a été faite à l'aide du logiciel SHELX et l'affinement du modèle, avec le logiciel SHELXL-2016 inclus dans la suite de logiciel WinGX.

6.2.2. Analyse des substrats PPF, AgNP/PPF et AgNP/PPF_{H2}

Les caractérisations menées sur les substrats PPF et PPF_{H2} et les dépôts de nanoparticules d'argent sur PPF et PPF_{H2} ont permis de déterminer l'épaisseur des films de carbone et leurs propriétés mécaniques. Ces analyses ont également révélé l'état de surface des substrats PPF et composites ainsi que leurs propriétés structurales et leur composition chimique.

6.2.2.1. Profilométrie

Les mesures de profilométrie ont été réalisées sur un profilomètre Alpha-step IQ (fabriqué par KLA-TENCOR) localisé au Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE, Toulouse) et avec l'aide de Benoit Lantin.

La profilométrie mécanique repose sur le déplacement linéaire d'une pointe (5 μm de rayon) à la surface de l'échantillon à analyser. La hauteur de la pointe est mesurée tout au long de son parcours, donnant lieu à un profil selon l'axe Z de la trace linéaire parcourue. En retirant le film de PPF à l'aide d'une lame de scalpel, il est possible d'obtenir une marche dont la hauteur sera calculée par différence entre la hauteur du film PPF et la hauteur de la surface du silicium.

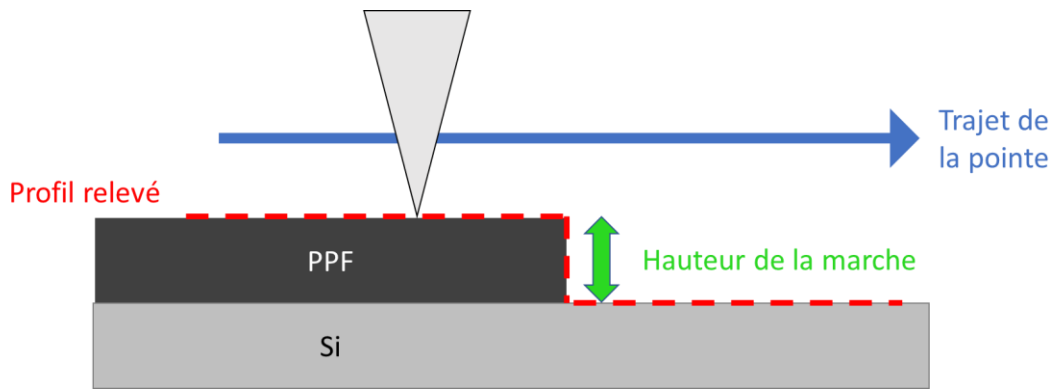


Figure 6-2 Schéma du principe de fonctionnement de la profilométrie

Au moins 5 mesures par substrat ont été réalisées en différents points de la marche afin d'obtenir un résultat statistiquement fiable.

6.2.2.2. Nano-indentation

Les expériences de nano-indentation ont été réalisées par Raphaël Laloo et Viviane Turq au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT, Toulouse) à l'aide d'un UltraNanoIndenter Tester (CSM Instruments, aujourd'hui Anton-Paar) équipé d'un indenteur Berkovich modifié en diamant. Seul le substrat PPF 2x3000 a été analysé.

La nano-indentation est une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques des surfaces. Elle consiste à mesurer la profondeur de pénétration de l'indenteur dans le matériau testé en fonction de la charge exercée sur cet indenteur. Un cycle de charge puis de décharge est exercé sur le matériau.

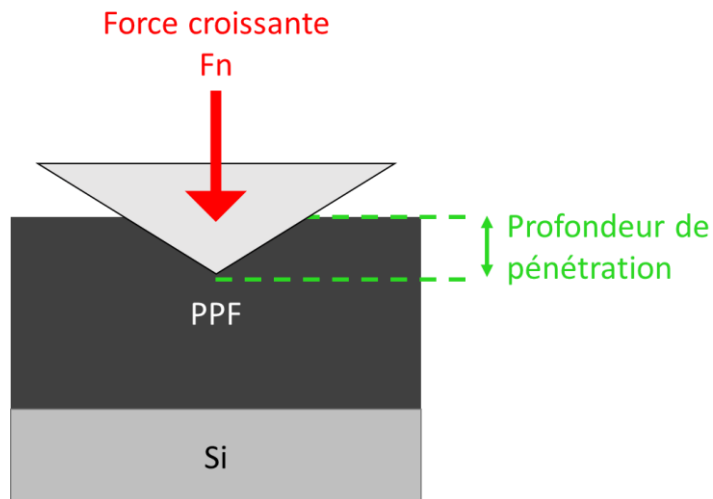


Figure 6-3 Schéma du principe de fonctionnement de la nano-indentation

A l'issue de la mesure, une courbe de charge et de décharge est obtenue. Il est possible de relever plusieurs valeurs sur celle-ci (Figure 6-4).

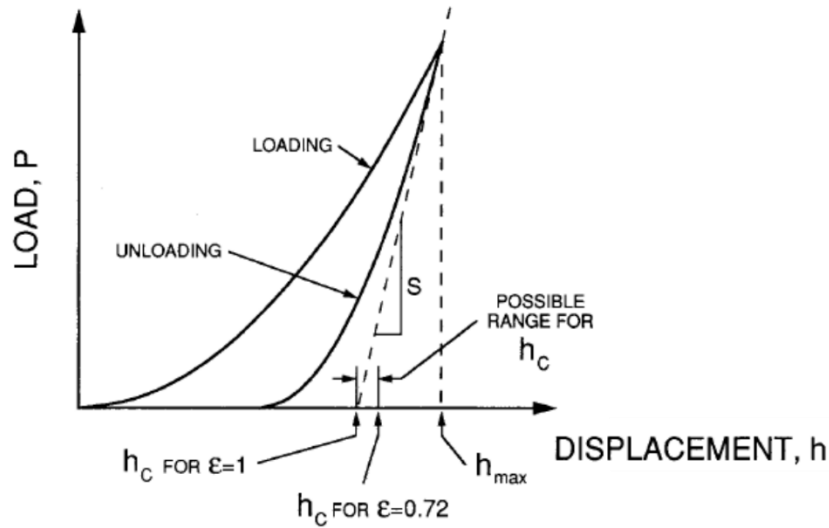


Figure 6-4 Exemple de courbe de charge et décharge ³

A partir de ces valeurs, il est possible d'accéder au module d'Young grâce aux formules suivantes ³ :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (6.1)$$

Avec E_r , le module d'Young réduit ;
 S , la raideur mesurée (Figure 6-4) ;
 A , l'aire de contact

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (6.2)$$

Avec E , le module d'Young de l'échantillon ;
 E_i , le module d'Young de l'indenteur (connu) ;
 ν , le coefficient de Poisson de l'échantillon ;
 ν_i , le coefficient de Poisson de l'indenteur (connu)

Afin de nous affranchir de l'influence du support silicium, nous avons décidé de ne sonder qu'une fraction de l'épaisseur de la couche PPF du substrat PPF 2x3000 (environ 10 %, soit 80 nm). La couche PPF a été sondée en charge et en décharge de 0 à 0,25 mN (0,5 mN/min).

Les courbes obtenues en décharge montrent le comportement principalement élastique des couches PPF : elles sont quasiment superposables aux courbes en charge. Le module d'Young des couches de PPF 2x3000 a été calculé et une valeur de 22 ($\pm 1,2$) GPa a été trouvée.

6.2.2.3. Nano-scratch

Les expériences de nano-scratch ont été réalisées par Raphaël Laloo et Viviane Turq au CIRIMAT à l'aide d'un NanoScratch Tester (CSM Instruments, aujourd'hui Anton-Paar) équipé d'un indenteur sphérique en diamant d'un rayon de 2 μm .

Le nano-scratch est une méthode de caractérisation de l'adhérence des surfaces. L'indenteur est déplacé à vitesse constante à la surface de l'échantillon, en ligne droite. Dans notre cas, pour chaque mesure, trois passages sont réalisés : le prépalpage, le rayage et le postpalpage.

Lors du prépalpage, l'indenteur parcourt l'échantillon avec une force normale de 0,3 mN. Cette étape permet de caractériser la surface avant rayage et de « calibrer » le profil de l'échantillon.

Lors du rayage, l'indenteur parcourt à nouveau l'échantillon selon le même parcours. Cette fois, la force exercée augmente à une vitesse constante, typiquement entre 0,3 et 50 mN (+ 49,7 mN/min) (selon les échantillons, cette force a pu atteindre 30 mN ou 60 mN afin d'observer la délamination). Le but est ici de provoquer la rupture de la couche PPF de l'échantillon.

Lors du postpalpage, l'indenteur parcourt l'échantillon avec une force de 0,3 mN afin d'analyser la surface après rayage.

La comparaison du postpalpage avec le prépalpage permet de déterminer les zones de déformations plastiques et de rupture et la profondeur résiduelle (notée « Rd »). La différence entre le rayage et le prépalpage permet de connaître la profondeur de pénétration (notée « Pd ») et la comparaison du postpalpage avec le rayage permet de déterminer les zones de déformations élastiques.

L'observation à la caméra optique et au MEB de nos échantillons a révélé principalement deux modes de rupture : l'écaillage continu qui survient à partir d'une valeur de charge notée « L_{CC2} » et la délamination qui survient à partir de « L_{CC4} » (Figure 6-5 et Figure 6-6).

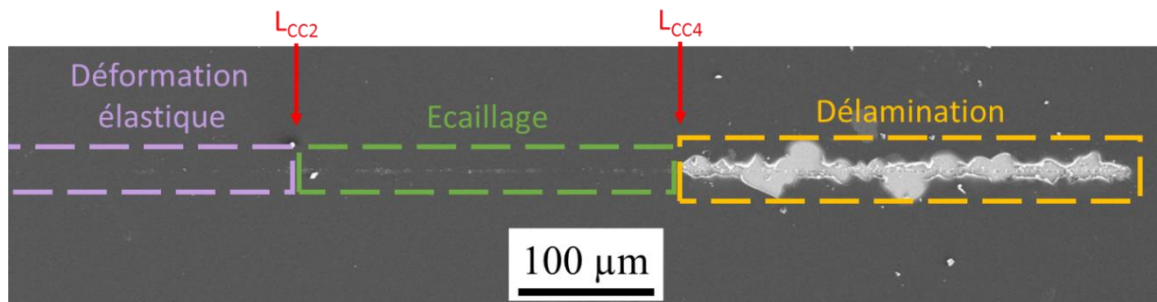


Figure 6-5 Image MEB d'une rayure faite en nanoscratch sur un PPF bicouche 2x3000

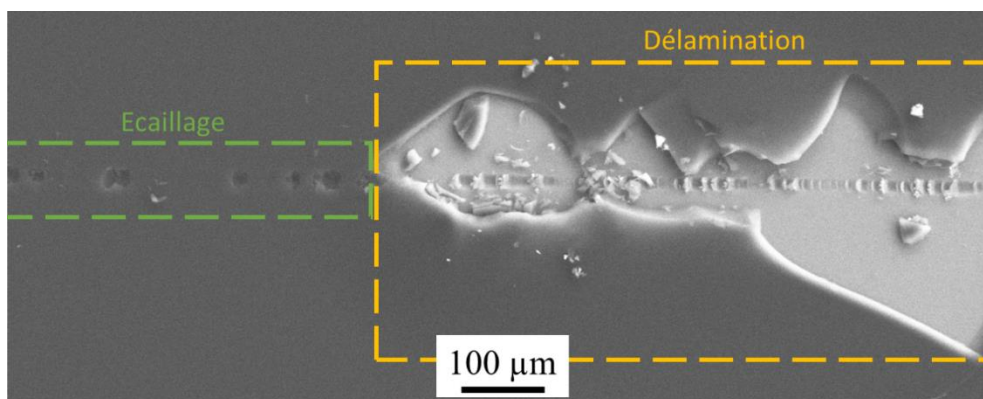


Figure 6-6 Détail de l'image MEB d'une rayure faite en nanoscratch sur un PPF bicouche 2x3000

Dans la mesure où nous souhaitons étudier les forces à l'interface entre la couche PPF et le support de silicium, nous avons étudié et comparé les valeurs de L_{CC4} pour les différents échantillons testés. La valeur de L_{CC4} est liée à plusieurs grandeurs parmi lesquelles le module d'Young ou l'épaisseur de la couche et la force d'adhésion entre la couche PPF et le support Si.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour relier ces paramètres.⁴ Nous avons choisi d'utiliser le modèle proposé par F. Attar et T. Johannesson⁵ selon lequel :

$$W = \left(\frac{\nu \mu_c L_{CC4}}{d_c} \right)^2 \frac{1}{2 E t} \quad (6.3)$$

Avec : W, le travail de la force d'adhésion du film sur son support ;

ν , le coefficient de Poisson de la couche ;

μ_c , le coefficient de friction à la surface de la couche ;

L_{CC4} , la charge exercée lors de la délamination ;

d_c , la largeur de la trace ;

E, le module d'Young de la couche ;

t, l'épaisseur de la couche.

Soit,

$$L_{CC4} = \frac{d_c}{\nu \mu_c} \sqrt{2 W E t} \quad (6.4)$$

Cette relation a été vérifiée en traçant L_{CC4} en fonction de la racine carrée de l'épaisseur des couches testées. En supposant que nos couches partagent le même module d'Young, le même coefficient de frottement et coefficient de Poisson, il est alors possible de considérer que

$$W = \frac{1}{2 E} \left(\frac{A \nu \mu_c}{d_c} \right) \quad (6.5)$$

Avec A, la pente de $L_{CC4} = f(t^{1/2})$.

En prenant $E = 22,0$ GPa (mesuré en nano-indentation pour PPF 2x3000), $\mu_c = 0,04$ (mesuré en nanoscratch pour PPF 2x3000), $\nu = 0,2$ (valeur en accord avec la littérature^{6, 7}) et en considérant une largeur de trace de $1,4 \mu\text{m}$ (largeur moyenne mesurée sur les clichés en MEB), on trouve une valeur de $W = 8.10^{-6}$ N/m soit $W = 8.10^{-6}$ J.

6.2.2.4. MEB (microscopie électronique en balayage)

Les analyses MEB ont été menées conjointement avec Vincent Collière sur un microscope JEOL JSL 7800F équipé d'un canon à effet de champ (FEG « Field Emission Gun ») au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing. La plupart des clichés ont été pris à la tension d'accélération de 5 kV.

Le microscope utilisé permet de réaliser des images de haute résolution (0,8 nm). Selon les électrons émis par la surface analysés, il est possible d'obtenir une image avec un contraste topologique (électrons secondaires) ou chimique (électrons rétro-diffusés). Les échantillons (PPF et dépôts de nanoparticules

sur PPF et PPF_{H2}) ont été collés sur des porte-échantillons métalliques à l'aide d'un scotch conducteur carbone afin d'éviter l'accumulation des charges. Les nanoparticules d'argent, les couches PPF et les supports silicium étant tous conducteurs, aucune métallisation préalable des échantillons n'a été nécessaire.

6.2.2.5. Analyse EDX (energy dispersive X-ray)

L'analyse EDX a été réalisée parallèlement à la caractérisation en MEB des échantillons, sur le microscope JEOL JSL 7800F à l'aide d'un spectromètre EDS SDD X-Max 80 mm² Oxford Instruments AZtec Energy.

L'analyse EDX est une analyse élémentaire basée sur l'analyse des photons X émis lors de la désexcitation des éléments soumis à un faisceau d'électrons. L'énergie des photons X émis étant caractéristique des éléments chimiques présents dans l'échantillon, il est ainsi possible de déterminer les éléments chimiques présents dans l'échantillon.

La caractérisation des dépôts de nanoparticules d'argent a été menée à 5 kV (au lieu des 15 kV classiquement employés) afin de limiter la profondeur d'analyse et d'analyser plus précisément le dépôt d'argent. En effet, en raison de la diffusion des électrons dans le milieu, l'analyse EDX souffre d'une résolution spatiale limitée (Figure 6-7). En outre l'EDX présente une limite de détection relativement élevée, de 1 à 0,01 %_m selon l'élément analysé (hors les éléments légers tels que l'hydrogène) et ne permet pas une analyse quantitative des échantillons.

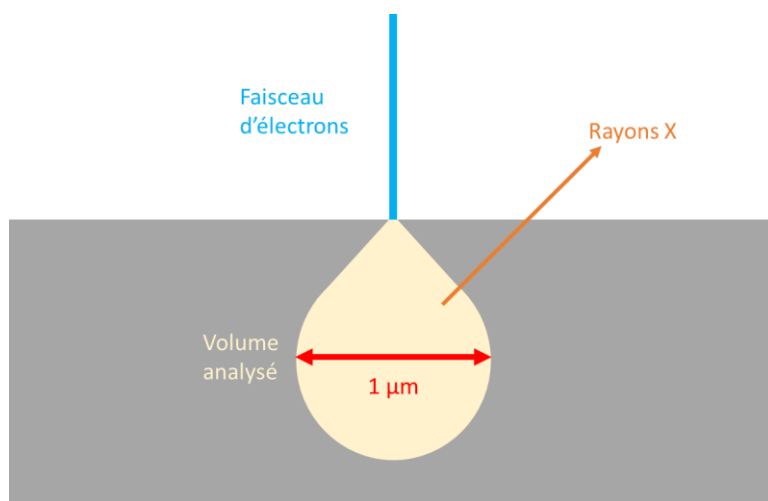


Figure 6-7 Illustration de la résolution spatiale de l'analyse EDX

6.2.2.6. Exploitation des images MEB : calcul du taux de recouvrement

L'analyse à l'aide du logiciel d'ImageJ des images MEB des dépôts de nanoparticules sur PPF nous a permis de calculer le taux de recouvrement. Les images MEB (Figure 6-8 A) ont été binarisées de manière à obtenir deux images en noir et blanc : le négatif (nanoparticules noires sur fond blanc, Figure 6-8 B) et le positif (nanoparticules blanches sur fond noir, Figure 6-8 C).

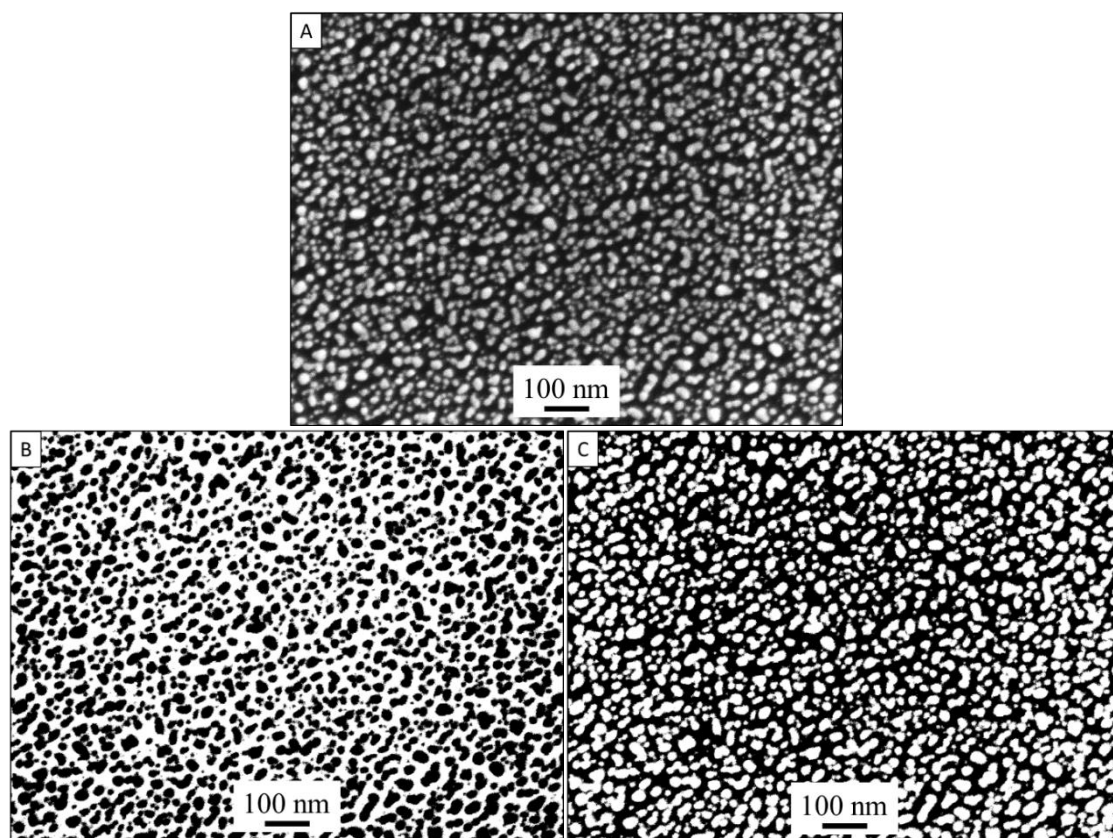


Figure 6-8 A) Cliché MEB-FEG de AgNP(1 mM ; 60 min)/PPF ; B) « Négatif » du cliché ; C) « Positif » du cliché

Le taux de recouvrement est calculé grâce à la fonction histogramme d'ImageJ pour chaque image. Ce taux est défini comme le nombre de pixels blancs (ou noirs pour le négatif) par rapport au nombre total de pixel. Le taux de recouvrement de l'échantillon est calculé comme la moyenne des taux de recouvrement des positifs et des négatifs.

6.2.2.7. Caractérisation des nanoparticules d'argent : analyse par 2D-plot

L'analyse par 2D-plot est une méthode de caractérisation des nano-objets anisotropes permettant une visualisation claire et rapide de cette anisotropie et de la dispersion en tailles des nanoparticules. Elle est utilisée dans le Chapitre 4 pour identifier les mécanismes à l'origine des dépôts d'argent.

L'analyse par 2D-plot demande de mesurer la longueur et la largeur de chaque nanoparticule (dans le cas de nanoparticules isotropes, on mesure donc deux fois le diamètre) à l'aide d'un logiciel de traitement d'image classique (ImageJ, dans notre cas). Une fois les données collectées, un graphique est dessiné, présentant la longueur en fonction de la largeur et la largeur en fonction de la longueur (Figure 6-9).

La position des points sur ce graphique montre le caractère isotrope ou anisotrope de chacune des nanoparticules : le long de la médiane pour des nanoparticules parfaitement isotropes, le long des axes pour des nanoparticules anisotropes. La dispersion des points, elle, rend compte de la dispersité en dimensions des nanoparticules.

L'analyse des données de la 2D-plot à l'aide du programme Rprogram permet d'identifier les sous-population de nanoparticules composant l'ensemble de la population analysée et d'en donner les

dimensions moyennes. La quantité de nanoparticules appartenant à cette-sous population est également calculée (en %) par le programme (Figure 6-9).

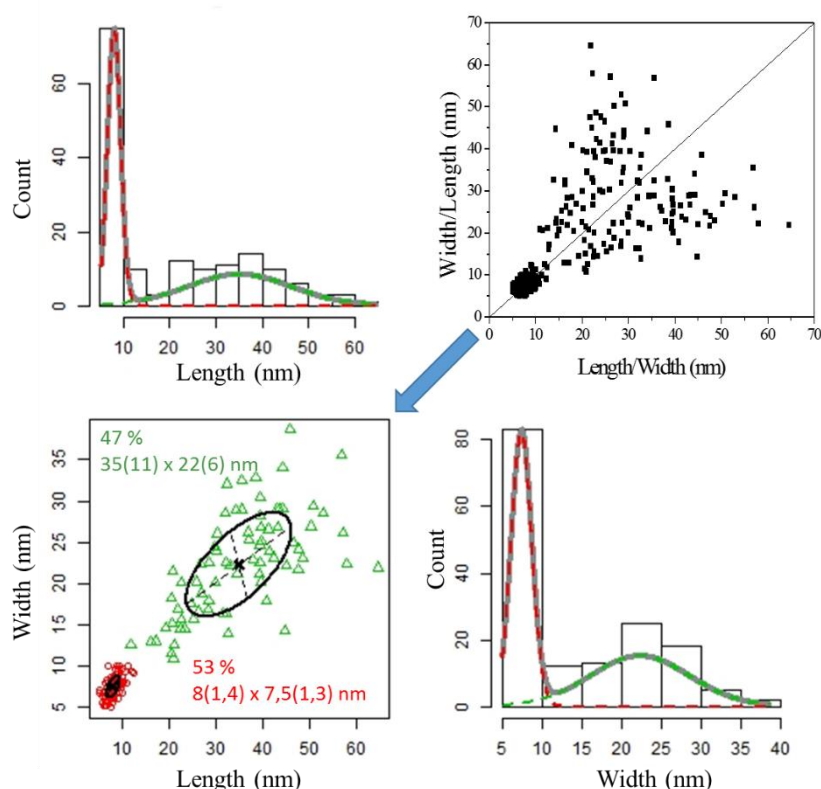


Figure 6-9 Détermination des sous-population de nanoparticules par Rprogram à partir de la 2D-plot

Il est cependant important de rester conscient que les dimensions mesurées en MEB peuvent présenter un biais différent d'une image à l'autre. Ces biais peuvent être dus à des problèmes d'astigmatisme et de réglage du contraste lors de l'enregistrement de l'image.

6.2.2.8. AFM (microscopie à force atomique)

La caractérisation AFM a été réalisée par Marine Tasse à l'aide d'un microscope Smarts SPM-1000 AIST-NT situé au LCC.

L'AFM est une technique permettant d'imager la topographie d'un échantillon avec une précision de l'ordre de l'angström selon l'axe Z via le balayage d'une pointe supportée par un micro-levier à la surface de l'échantillon. En mode *tapping* (le mode que nous avons choisi), cette pointe oscille à la fréquence propre du levier à proximité de la surface. Lorsque la pointe est suffisamment proche des atomes de la surface, son extrémité (mesurant quelques nanomètres) entre en interaction avec ceux-ci, modifiant la fréquence d'oscillation du levier et donnant « l'altitude » de la surface en ce point.

L'AFM donne, point par point, une visualisation en 3D de la topologie de l'échantillon analysé. Si la résolution de la mesure selon l'axe Z possède une très haute résolution, la mesure dans le plan XY voit sa résolution limitée par les dimensions de l'extrémité de la pointe (environ 10 nm) dont les déformations peuvent donner des biais.

L'analyse des images AFM nous a permis de déterminer la rugosité des substrats PPF grâce au logiciel Gwydion.

6.2.2.9. Mesure d'angle de goutte

La mesure d'angle de goutte a été réalisée avec l'aide de Benoit Lantin à l'aide d'un goniomètre Digidrop (fabriqué par GBX) situé au LAPLACE.

La mesure a été menée grâce à la méthode de la goutte sessile : une goutte d'eau distillée de 3 μL est déposée à la surface de l'échantillon. Une image de la goutte est prise et est utilisée pour déterminer son angle de contact avec la surface (Figure 6-10).

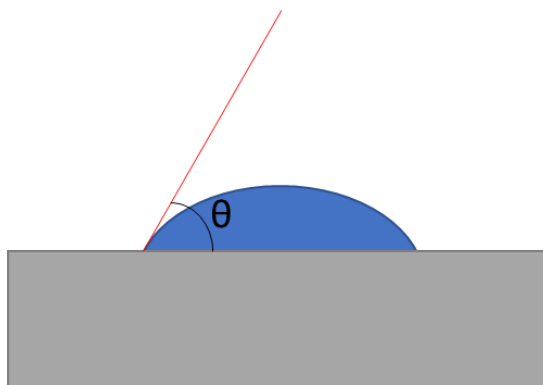


Figure 6-10 Principe de la mesure de l'angle de goutte

Selon la valeur de l'angle il est possible de déterminer si la surface testée est hydrophobe ou hydrophile : un angle inférieur à 90° est signe d'une surface hydrophile alors qu'au-dessus de 90° , la surface est hydrophobe.

6.2.2.10. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des différents PPF et des dépôts de nanoparticules d'argent à la surface des substrats PPF ont été enregistrés sur un microspectromètre Xplora (fabriqué par Horiba) situé au LCC. Un laser de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ et de puissance réglable. Le laser a été focalisé à l'aide d'un objectif 50x (ouverture numérique = 0,5).

Une puissance de 0,1 mW a été utilisée pour la caractérisation des PPF et PPF_{H2}.

Une puissance plus faible, de 0,01 mW a été choisie pour la caractérisation des dépôts d'argent et l'étude de l'effet SERS. En effet, il a été observé que l'utilisation du laser de 0,1 mW provoquait le noircissement des surfaces analysées. Ce noircissement pourrait être expliqué par la décomposition des espèces organiques adsorbées sur les surfaces d'argent ou par un simple effet thermique lié à la résonance plasmonique du substrat. Afin d'éviter d'éventuels biais expérimentaux liés à cet effet, nous avons choisi d'opter pour une puissance moindre du laser. Aucun noircissement n'a été observé avec le laser à 0,01 mW.

Les spectres obtenus pour les PPF ont vu leurs pics décomposés en pics théoriques, basés sur des fonctions Lorentziennes à l'aide du logiciel Origin. Les aires de ces pics théoriques ont été utilisées pour calculer le rapport d'intensité entre les bandes D et G.

6.2.2.11. Effet SERS et évaluation de l'exaltation des signaux Raman à la surface des dépôts de nanoparticules d'argent sur PPF et PPF_{H2}

L'effet SERS est un phénomène se traduisant par une exaltation des signaux des molécules organiques en spectroscopie Raman. L'effet SERS est susceptible d'apparaître en présence de matériaux plasmoniques remplissant certaines conditions spécifiques.

Pour que l'effet SERS puisse apparaître, le matériau doit présenter une résonance de plasmon de surface (SPR) : ses électrons de conduction doivent être capables d'osciller à sa surface sous l'effet d'une radiation lumineuse. Dans le domaine de l'UV-visible c'est le cas de métaux comme l'or, le cuivre ou l'argent. Dans le cas de nanoparticules métalliques, on parle de LSPR, ou résonance de plasmon de surface localisé, le champ formé par cette résonance décroissant très rapidement avec la distance de l'interface nanoparticule/milieu. Cette résonance de plasmon de surface localisé se traduit par l'existence d'une bande d'absorption (vers 400 nm pour des nanoparticules d'argent sphériques). Expérimentalement, la LSPR n'est observée que pour des nanoparticules dont la taille est supérieure ou égale à 2 nm.⁸

La seconde condition à l'apparition d'un effet SERS est que les nanoparticules plasmoniques soient suffisamment proches. Cette proximité permet l'amplification du champ électromagnétique dans l'espace interparticulaire, du fait de l'excitation des plasmons de surface des nanoparticules. Les régions de l'espace interparticulaire où le champ électromagnétique amplifié est maximum sont appelées « points chauds ». L'amplification du champ électromagnétique est directement liée à la distance interparticulaire : plus celle-ci est faible (de l'ordre du nanomètre) et plus l'amplification sera importante.⁹ Toute molécule située dans le point chaud est donc soumise à un champ électromagnétique supérieur à l'excitation source, ce qui aura pour effet d'amplifier l'intensité de son signal Raman (une hausse de l'ordre de 10^7 peut être observée dans des conditions optimales).

Il est toutefois à noter que les interactions entre les plasmons de surface des nanoparticules modifient la position de leur maximum d'absorption en le décalant vers le rouge.¹⁰⁻¹² Ce phénomène permet d'observer un effet SERS avec un laser de longueur d'onde supérieure (dans notre cas, 532 nm) au maximum d'absorption des nanoparticules d'argent isolées (typiquement vers 400 nm).

L'exaltation de l'effet SERS sur nos dépôts d'argent a été évaluée en comparant la hauteur de pic de la bande D et de la bande G des spectres de ces dépôts. Ces hauteurs de pics ont ensuite été comparées avec les hauteurs de pics des bandes D et G de spectres du PPF acquis dans des conditions identiques.

6.2.2.12. DRX en réflexion et en incidence rasante

Les analyses DRX par Laure Vendier à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO situé au service DRX du LCC. Le diffractomètre est doté d'une source de rayons X au cuivre (radiations $K\alpha_1$, $K\alpha_2$; $\lambda = 1,54059-1,54442$ Å) et d'un détecteur linéaire rapide X'Célérateur. Les mesures en réflexion ont été menées entre 2° et 80° en 2θ . Les mesures en incidence rasante ont été menées entre 30° et 80° en 2θ .

La diffraction sur poudre permet l'étude des matériaux polycristallins. Contrairement aux monocristaux, les échantillons polycristallins présentent des orientations cristallines diverses, rendant impossible l'accès à l'information tridimensionnelle. Le diffractogramme obtenu à l'issue de l'analyse présente les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ et est propre au composé analysé. L'analyse d'échantillons polycristallins en DRX est limitée par la taille des domaines cristallins : la largeur des pics de diffraction (et donc leur résolution) est en effet inversement proportionnelle à la taille des cristallites, conformément à la formule de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (6.1)$$

Avec t est la taille de la cristallite (Å)

λ , la longueur d'onde de l'onde incidente (Å)

ε , la largeur du pic (rad)

θ la moitié de la position en abscisse du pic étudié (rad)

La taille limite des éléments cristallins analysables en DRX est de l'ordre de 3-4 nm. Les analyses en incidence rasante (incidence entre 0,5 et 1°) permettent de ne sonder que la surface de l'échantillon analysé, ce qui limite, dans notre cas les signaux liés au support de silicium et maximise le signal lié aux nanoparticules d'argent.

Le traitement des diffractogrammes, l'identification des phases et les calculs de la taille des cristallites d'argent ont été faits à l'aide du logiciel HighScore+ (Panalytical).

6.2.2.13. XPS (spectroscopie photoélectronique X)

Les analyses XPS (X-ray PhotoSpectrometry) ont été réalisées par Jérôme Esvan à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific K α situé à l'Ecole Nationale Supérieures des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques (ENSIACET, Toulouse).

La mesure par XPS repose sur l'ionisation des éléments composant la surface d'un échantillon irradié par des rayons X et l'émission par les éléments irradiés de photoélectrons. Seuls les photoélectrons émis par l'extrême surface (moins de 10 nm de profondeur) sont détectés.

Leur analyse permet, d'une part, de mener une analyse qualitative de la composition du matériau : l'énergie des photoélectrons est liée aux énergies de liaison et donc à la nature des atomes irradiés et à leur environnement chimique.

D'autre part, l'analyse XPS permet une analyse élémentaire quantitative de la surface : la concentration de chaque atome est liée à l'aire des signaux des photoélectrons détectés, après correction pour prendre en compte les sections efficaces d'ionisation, les libres parcours moyens et la fonction de transmission du système XPS pour chaque élément. La méthode de Shirley a été utilisée pour nous affranchir du bruit de fond.

6.3. Analyses électrochimiques

Les analyses électrochimiques ont été réalisées au LCC avec un potentiostat PGSTAT N302 fabriqué par Metrohm contrôlé par le logiciel GPES et avec l'aide d'Alix Sournia-Saquet.

6.3.1. Micro-cellule

La micro-cellule a été préparée par Cédric Trupin, au LAPLACE, sur la base de plans fournis par Nicole Jaffrezic de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA, Lyon).

La cellule a été réalisée à partir d'un barreau de PEEK (« PolyEtherEtherKetone ») fourni par le Comptoir Général des Métaux. L'étanchéité de la cellule est assurée par des joints toriques 4x2 mm fournis par la Compagnie Industrielle du Roulement (CIR, Toulouse)

6.3.2. Electrodes

L'électrode massive de carbone vitreux utilisée est une électrode de 6 mm de diamètre, sertie dans du PEEK et fournie par BioLogic. L'électrode a été systématiquement polie avant utilisation à l'aide de suspensions diamantées de granulométries de 9 à 0,25 μm fournie par Presi et d'une polisseuse Mecapol P230 (Presi). Les surfaces polies sont rincées à l'aide d'un flux d'eau distillée puis à l'aide d'eau Milli-Q.

Les électrodes de travail ont été utilisées dans une cellule de 20 mL fournie par Metrohm dans un montage à trois électrodes comprenant une tige de carbone de 2x76 mm et d'une électrode de référence Ag/AgCl/Cl⁻ à double enveloppe, toutes deux fournies par Metrohm.

Les électrodes utilisées dans la micro-cellule sont un fil de platine de 0,5x50 mm et une électrode de référence Ag/AgCl/Cl⁻ toutes deux fournies par BioLogic. L'électrode de travail en argent massif utilisée comme élément de comparaison pour les dépôts de nanoparticules d'argent est une électrode préparée au LAAS par un procédé PVD sur un substrat de silicium (avec une couche d'accroche Pt/TiO₂).

6.3.3. Voltammétrie cyclique

Les analyses en voltammétrie cyclique ont été menées par défaut à la vitesse de balayage de 100 mV/s avec un balayage dans le sens de la réduction. Les domaines de potentiels étudiés dépendent de l'électrode utilisée et de l'analyte (viologène ou 4-nitrophénol) et sont résumés dans le Tableau 6-3.

Tableau 6-3 Principales gammes de potentiels analysées selon l'analyte et l'électrode de travail

Analyte	Electrode	Domaines d'étude (V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻)
Viologène	PPF	[-0,8 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 1 min)/PPF	[-0,8 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 5 min)/PPF	[-0,8 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 15 min)/PPF	[-0,8 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 60 min)/PPF	[-0,8 V ; -0,1 V]
4-nitrophénol	C/PEEK	[-1,1 V ; -0,1 V]
	PPF	[-1,1 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 1 min)/PPF	[-0,95 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 5 min)/PPF	[-0,95 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 15 min)/PPF	[-0,8 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 60 min)/PPF	[-0,8 V ; -0,1 V]
	PPF _{H2}	[-1,0 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 1 min)/PPF _{H2}	[-0,95 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 5 min)/PPF _{H2}	[-0,95 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 15 min)/PPF _{H2}	[-0,8 V ; -0,1 V]
	Ag(2 mM ; 60 min)/PPF _{H2}	[-0,8 V ; -0,1 V]
	Ag/PTFE	[-0,8 V ; -0,1 V]

Les intensités et potentiels relevés l'ont été, sauf précision contraire, pour le 2ème cycle et à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Le potentiel et l'intensité des pics liés aux réactions du 4-nitrophénol ont été mesurés à l'aide de l'outil « Peak search » (en mode manuel) du logiciel GPES. Les valeurs moyennes et l'erreur standard pour ces valeurs ont été calculées en répétant au moins trois fois les expériences. Lorsque la stabilité des électrodes (typiquement pour les dépôts de nanoparticules) ne

permettait pas la répétition des expériences, les expériences ont été menées avec plusieurs (3 en général) électrodes identiques pour vérifier la reproductibilité des mesures.

6.3.4. Détermination du coefficient de diffusion du viologène

Le coefficient de diffusion D du viologène a pu être déterminé en simplifiant l'équation de Randles-Sevcik (Equation 5.3) en prenant un nombre d'électron n_e égal à 1.

$$i_p = (0,69 \times 10^5) C \sqrt{D v} \quad (6.2)$$

Avec i_p , l'intensité du pic (A)

C , la concentration en viologène (mol/mL)

D , le coefficient de diffusion du viologène (cm^2/s)

v , la vitesse de balayage (V/s)

Des voltammogrammes en faisant varier v et C (Tableau 6-4) et les courbes $i_p = f(C)$ et $i_p = f(\sqrt{v})$ ont été tracées (Figure 6-11 et Figure 6-12) .

Tableau 6-4 Valeurs de vitesse de balayage et de concentration utilisées pour la détermination de D

	Valeurs utilisées			
v (mV/s)	50	100	200	
C (mol/L)	1.10^{-4}	5.10^{-4}	1.10^{-3}	5.10^{-3}

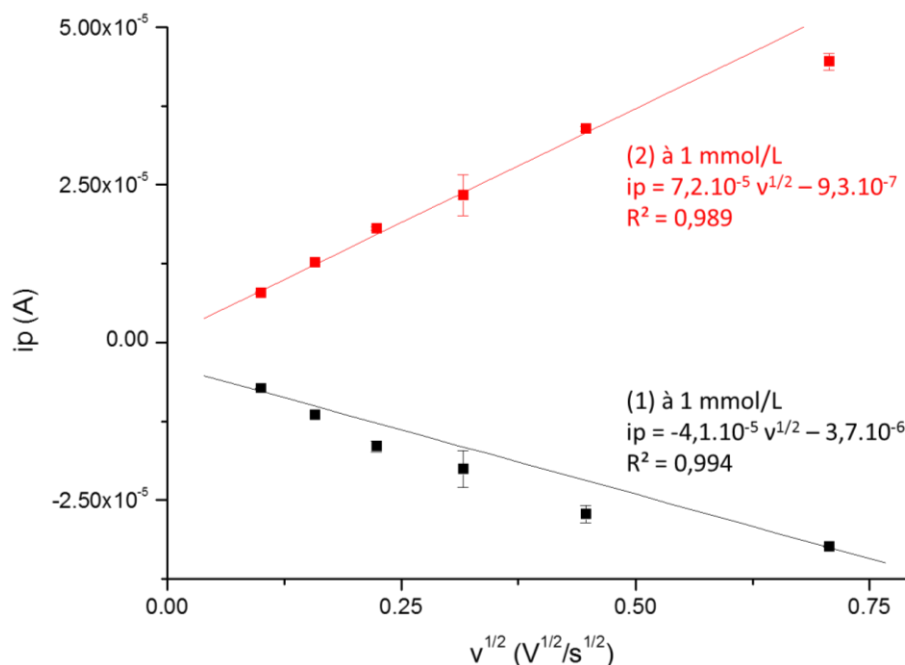


Figure 6-11 Corrélation entre i_p et $v^{1/2}$ des pics des voltammogrammes enregistrés sur une électrode PPF dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec 1 mmol/L de viologène (v variable ; 2^{ème} cycle)

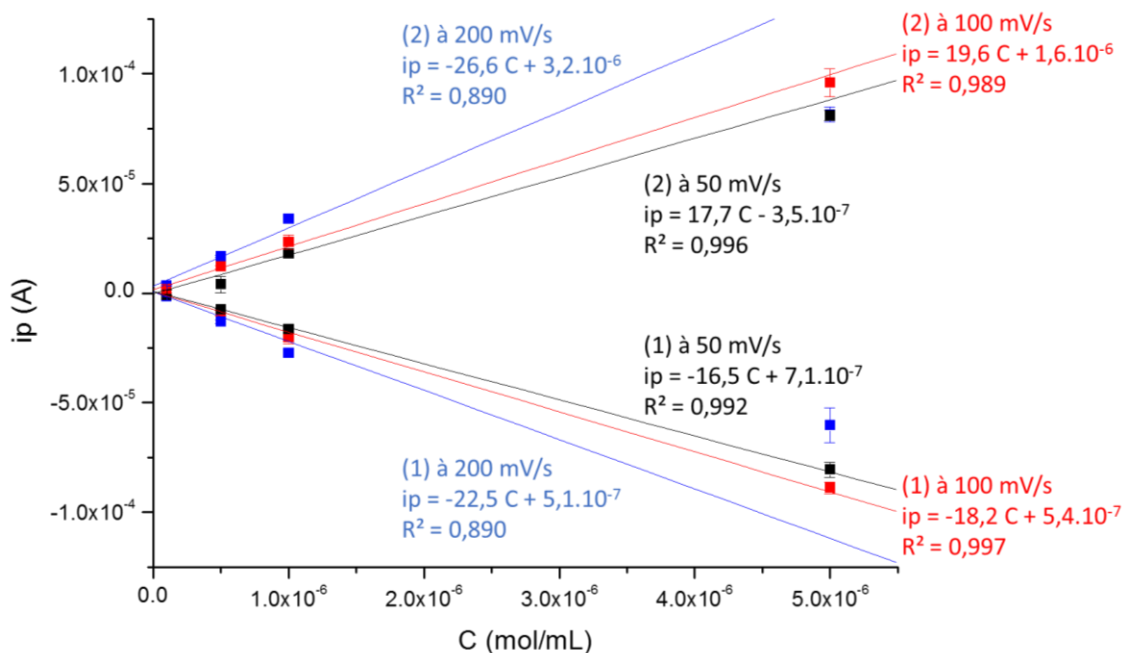


Figure 6-12 Corrélation entre i_p et C des pics des voltammogrammes enregistrés sur une électrode PPF dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) à différentes concentrations de viologène (v variable ; 2^{ème} cycle)

Nous avons ainsi pu vérifier le lien de proportionnalité entre i_p et C et $\sqrt{v}$. Grâce aux pentes des courbes de tendances, il a été possible de calculer une valeur moyenne de D , égale à $9,6 (\pm 1,7) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

6.3.5. Détermination des limites de détection et de quantification du 4-nitrophénol

Les limites de détection et de quantification en voltammétrie cyclique des électrodes PPF et AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} ont été déterminées en réalisant des voltammogrammes à l'aide de solutions à des concentrations de 4-nitrophénol différentes : $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Ces solutions ont été obtenues par dilution de la solution de 4-nitrophénol à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L utilisée habituellement.

La limite de détection est définie comme la concentration la plus faible pour laquelle il est possible d'observer le pic de réduction du 4-nitrophénol (1) sur le voltammogramme (Figure 6-13 pour l'électrode PPF et Figure 6-14 pour AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2}) et d'en mesurer l'intensité.

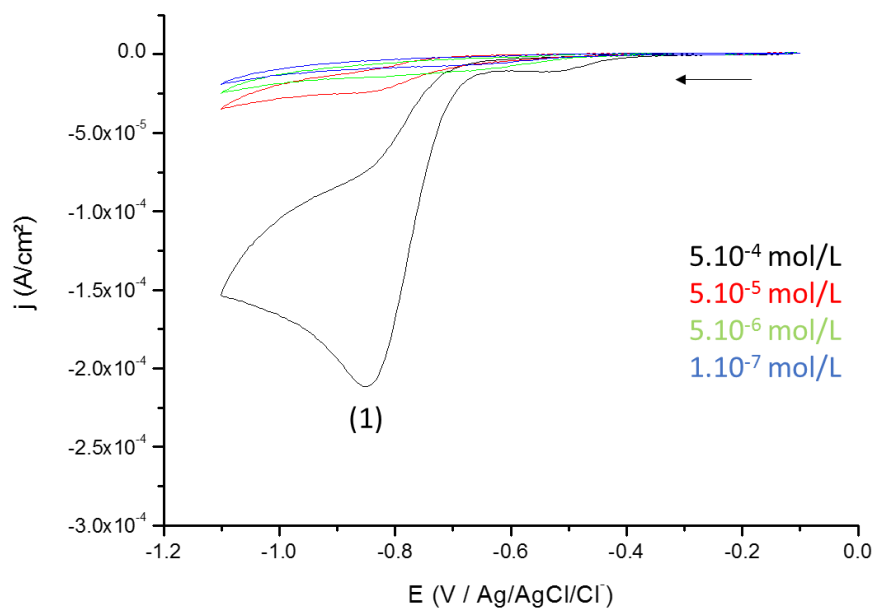


Figure 6-13 Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode PPF dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec des concentrations variables de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

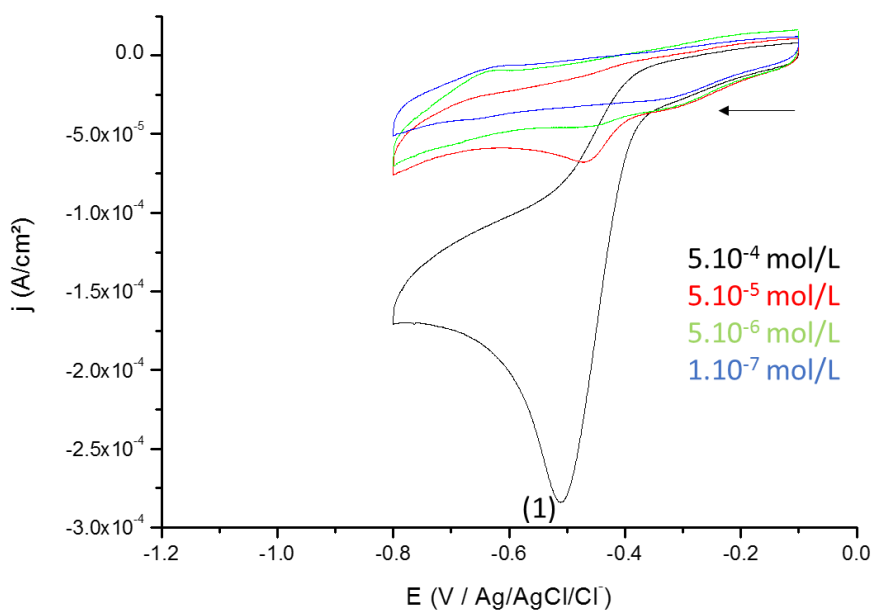


Figure 6-14 Voltammogrammes enregistrés pour l'électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} dans la solution tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH = 7,2) avec des concentrations variables de 4-nitrophénol (vitesse de balayage 100 mV/s ; 2^{ème} cycle)

La limite de quantification est définie comme la concentration pour laquelle le pic de réduction du 4-nitrophénol présenterait une intensité égale à trois fois celle du bruit de fond (soit $3 \cdot 10^{-8}$ A/cm²). La limite de quantification est obtenue par extrapolation de la courbe $j_p = f(C)$ tracée pour l'électrode PPF (Figure 6-15) et pour l'électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} (Figure 6-16).

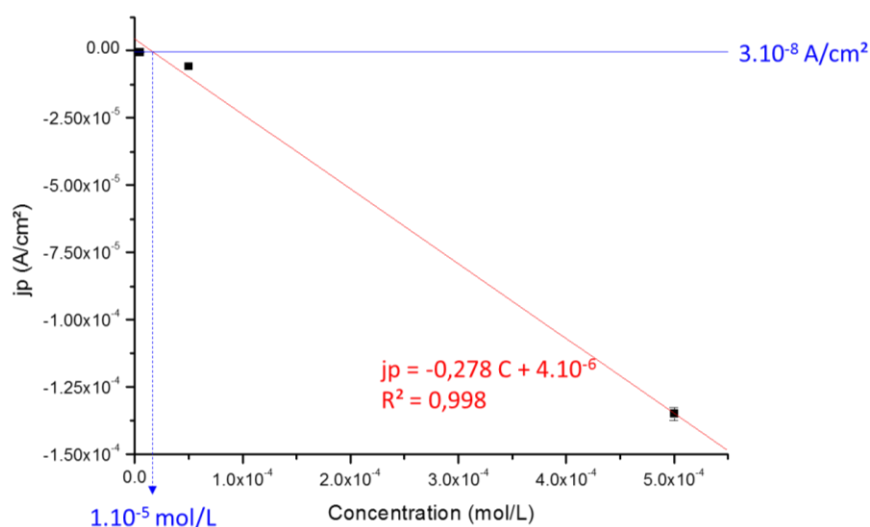


Figure 6-15 Courbe $j_p = f(C)$ tracée pour l'électrode PPF et détermination de la limite de quantification

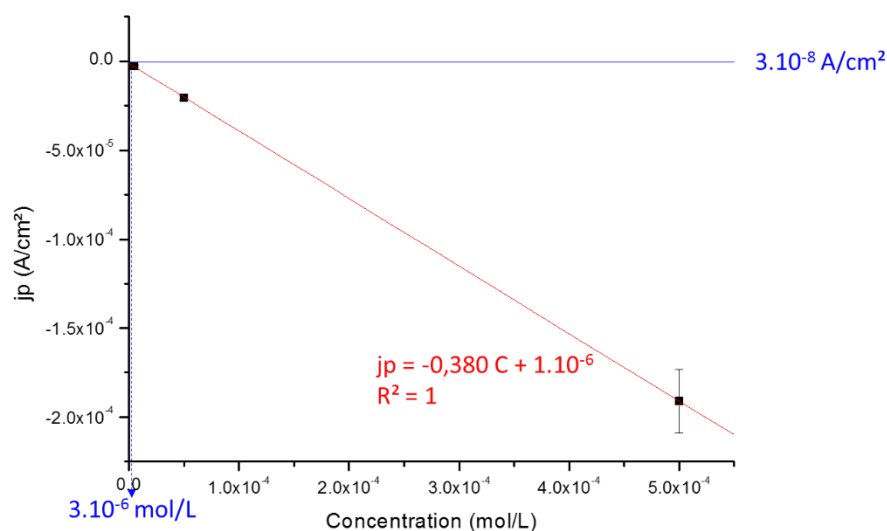


Figure 6-16 Courbe $j_p = f(C)$ tracée pour l'électrode AgNP(2 mM ; 60 min)/PPF_{H2} et détermination de la limite de quantification

6.4. Etudes théoriques

L'étude théorique des précurseurs amidinates, le calcul des géométries et des spectres RMN ¹³C des différents précurseurs amidinates et de leurs amidines associées ont été menées dans l'équipe par Christine Lepetit.

6.4.1. Modélisation des structures connues et calculs de volume

Dans le Chapitre 2, une étude a été menée pour tenter d'approcher le rayon hydrodynamique dans le toluène de plusieurs espèces : les amidines Me-amd et Bu-amd et les deux formes du précurseur [Ag(Me-amd)] (le dimère [Ag₂(Me-amd)₂]_D et le trimère [Ag₃(Me-amd)₃]_T). Une étude théorique a été menée pour tenter de calculer ces rayons à partir des géométries calculées de ces espèces. Cette étude a

permis de déterminer également quel modèle était le plus adapté pour lier le rayon et le coefficient de diffusion des espèces testées.

Le rayon calculé R_{sim} correspond au rayon d'une sphère dont le volume est égal au volume V_{sim} , le volume moléculaire contenu dans une surface d'isodensité de 0,001 électron/Bohr³. Ce volume a été calculé avec le logiciel GAUSSIAN09.

La géométrie des complexes d'amidines d'argent $[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_{\text{D}}$ et $[\text{Ag}_3(\text{Me-amd})_3]_{\text{T}}$ a été optimisée à partir de leurs structures X expérimentales, publiées par R.G. Gordon *et al.*¹. La géométrie des amidines Me-amd et Bu-amd a été optimisée à partir de sous-structures (les ligands amidinates) extraites des structures X expérimentales du dimère $[\text{Ag}_2(\text{Me-amd})_2]_{\text{D}}$ et du tétramère $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$.

Les géométries ont été optimisées au niveau PBE-D3/def2TVZP à l'aide de la version D01 du logiciel GAUSSIAN09. Des études antérieures ont montré que ce niveau de calcul DFT est bien adapté pour décrire les géométries des complexes d'amidinate d'argent.

6.4.2. Exploration des structures possibles du précurseur $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]$

Dans le chapitre 2, nous avons tenté d'identifier les formes de $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]$ présentes en solution : $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{min}}$ et $[\text{Ag}(\text{Bu-amd})]_{\text{maj}}$.

Plusieurs formes ont été proposées : les tétramères $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$, $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$, $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{pyramide}}$ et $[\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{twist}}$ (Figure 6-17), le trimère $[\text{Ag}_3(\text{Bu-amd})_3]_{\text{T}}$ et le dimère $[\text{Ag}_2(\text{Bu-amd})_2]_{\text{D}}$.

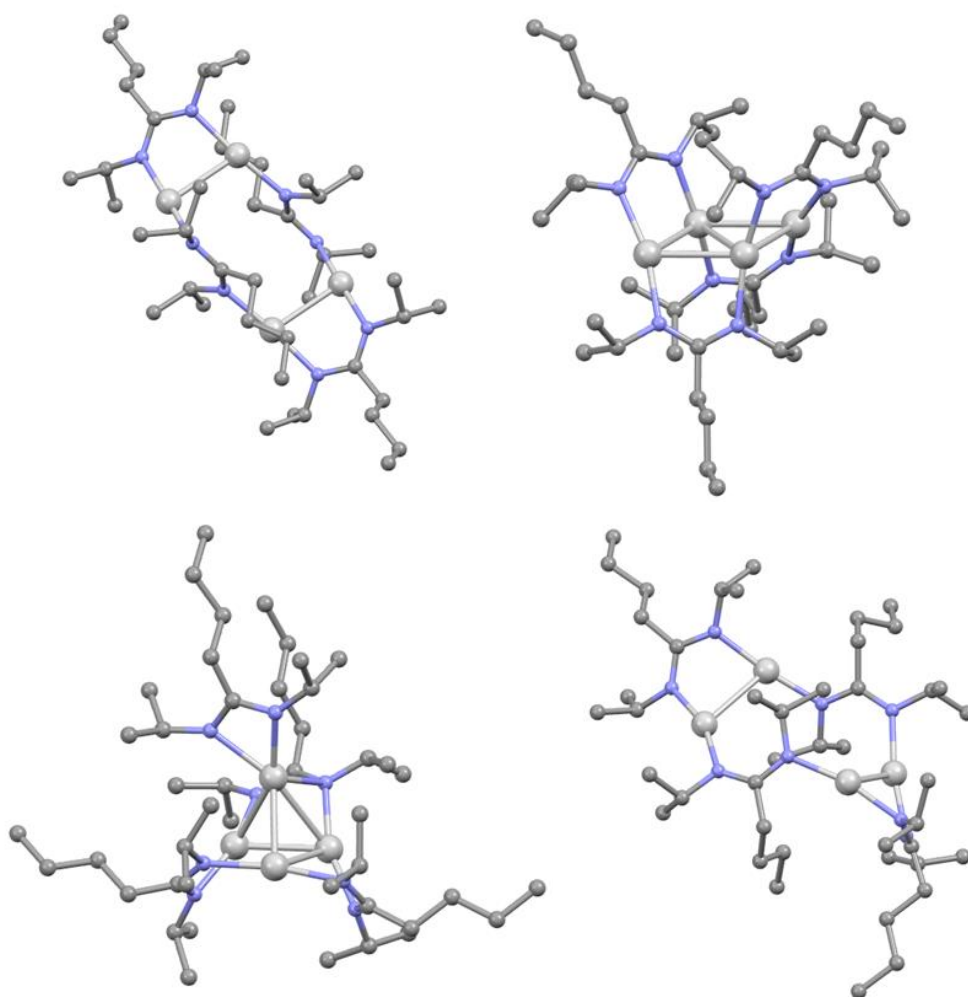


Figure 6-17 Structures tétramères envisagées pour $[Ag(Bu-amd)]$ (de gauche à droite) $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$; $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$; $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{pyramide}$; $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{Twist}$

La géométrie de ces structures a été optimisée à partir de structures déjà existantes.

La géométrie du tétramère $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$ a été optimisée à partir de la géométrie centrosymétrique obtenue en DRX sur monocristaux pour le complexe de butylamidate d'argent.

Le tétramère $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{losange}$ a été modélisé à partir du complexe N,N'-diphénylpropamidinate d'argent, décrit par J. Archibald *et al.*¹³ et dont la structure X a été extraite de la Base de Donnée de Cambridge (CBD). Les ligands diphénylpropamidinate ont été remplacés par les ligands Bu-amd.

Le tétramère $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{pyramide}$ a été optimisé à partir du complexe décrit par J.A. Schuerman *et al.*¹⁴ en remplaçant les ligands dithiobenzoate de la structure X par les ligands Bu-amd.

Enfin, la géométrie du tétramère $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{Twist}$ a été modélisée par déformation de la structure $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{DRX}$.

Le trimère $[Ag_3(Bu-amd)_3]_T$ a été modélisé à partir de la structure du trimère $[Ag_3(Me-amd)_3]_T$ et le dimère $[Ag_2(Bu-amd)_2]_D$ a été modélisé à partir de la structure du dimère $[Ag_2(Me-amd)_2]_D$.

Les énergies de Gibbs (calculées à 298,15 K) des différents tétramères ont été comparées, ce qui a permis d'éliminer les formes $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{pyramide}$ et $[Ag_4(Bu-amd)_4]_{Twist}$ dont les valeurs d'énergie

étaient supérieures de plus de 14 kcal/mol à celles des deux autres isomères. Les valeurs de R_{sim} ont donc été calculées uniquement pour $\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{DRX}}$ et $\text{Ag}_4(\text{Bu-amd})_4]_{\text{losange}}$.

Les spectres RMN ont été calculés à l'aide de GAUSSIAN09 au niveau B3PW91/6-31+G**/LANL2DZ*(Ag). Pour chaque noyau possédant un spin nucléaire, une constante de blindage magnétique a été calculée en utilisant la méthode GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) implémentée dans GAUSSIAN09. De façon analogue à la RMN expérimentale, les déplacements chimiques RMN ^1H et ^{13}C ont ensuite été calculés par différence de ces constantes de blindage magnétique avec celles de la référence tétraméthylsilane obtenues au même niveau de calcul.

Le calcul ne tenant pas compte de la mobilité thermique des noyaux, tous les noyaux chimiques sont considérés comme inéquivalents. Afin de rendre compte de l'équivalence des noyaux et pour permettre la comparaison entre spectre calculé et spectre expérimental, des déplacements chimiques moyens ont été calculés pour chaque famille de noyaux équivalents.

Références

1. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G., Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42 (24), 7951-7958.
2. Ounnunkad, K.; Patten, H. V.; Velicky, M.; Farquhar, A. K.; Brooksby, P. A.; Downard, A. J.; Dryfe, R. A. W., Electrowetting on conductors: anatomy of the phenomenon. *Faraday Discussions* **2017**, 199 (Chemical Physics of Electroactive Materials), 49-61.
3. Oliver, W. C.; Pharr, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* **1992**, 7 (6), 1564-83.
4. Malzbender, J.; den Toonder, J. M. J.; Balkenende, A. R.; de With, G., Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nanoparticle-filled sol-gel coatings on glass. *Materials Science & Engineering, R: Reports* **2002**, R36 (2-3), 47-103.
5. Attar, F.; Johannesson, T., Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique. *Surface and Coatings Technology* **1996**, 78 (1-3), 87-102.
6. Czapslewski, D. A.; Sullivan, J. P.; Friedmann, T. A.; Wendt, J. R., Temperature dependence of the mechanical properties of tetrahedrally coordinated amorphous carbon thin films. *Applied Physics Letters* **2005**, 87 (16), 161915/1-161915/3.
7. Cho, S.; Chasiotis, I.; Friedmann, T. A.; Sullivan, J. P., Young's modulus, Poisson's ratio and failure properties of tetrahedral amorphous diamond-like carbon for MEMS devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2005**, 15 (4), 728-735.
8. Ghodselahi, T.; Vesaghi, M. A.; Shafiekhani, A., Study of surface plasmon resonance of Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles by Mie theory. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, 42 (1), 015308/1-015308/6.
9. Chirumamilla, M.; Toma, A.; Gopalakrishnan, A.; Das, G.; Zaccaria, R. P.; Krahne, R.; Rondanina, E.; Leoncini, M.; Liberale, C.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E., 3D Nanostar Dimers with a Sub-10-nm Gap for Single-/Few-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2014**, 26 (15), 2353-2358.
10. Yan, B.; Boriskina, S. V.; Reinhard, B. M., Design and Implementation of Noble Metal Nanoparticle Cluster Arrays for Plasmon Enhanced Biosensing. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (50), 24437-24453.
11. Bouhelier, A.; Bachelot, R.; Im, J. S.; Wiederrecht, G. P.; Lerondel, G.; Kostcheev, S.; Royer, P., Electromagnetic Interactions in Plasmonic Nanoparticle Arrays. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (8), 3195-3198.
12. Liu, Z.; Wang, H.; Li, H.; Wang, X., Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO₂ by implantation. *Applied Physics Letters* **1998**, 72 (15), 1823-1825.
13. Archibald, S. J.; Alcock, N. W.; Busch, D. H.; Whitcomb, D. R., Synthesis and characterization of silver(I) complexes with C-alkyl functionalized N,N'-diphenylamidinates: tetrameric and trimeric structural motifs. *Journal of Cluster Science* **2000**, 11 (1), 261-283.
14. Schuerman, J. A.; Fronczek, F. R.; Selbin, J., New silver cluster compounds containing dithiobenzoate ligands. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, 160 (1), 43-52.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a présenté la préparation et la caractérisation d'électrodes composites pour des applications d'analyse électrochimique du 4-nitrophénol en milieu aqueux. Ces électrodes sont composées de substrats carbonés modifiés par le dépôt contrôlé de nanoparticules d'argent formées par la réduction d'un complexe métalorganique d'argent.

Nous avons ainsi synthétisé deux précurseurs métalorganiques d'argent de type amidinate. Ces précurseurs ont été caractérisés, à l'état solide et en solution, principalement par des méthodes de RMN. Cette caractérisation a révélé des différences significatives entre les deux précurseurs amidinates en termes de stabilité et d'organisation à l'état solide en dépit de leurs structures chimiques proches. L'allongement de la chaîne alkyle (butyle au lieu de méthyle) du ligand amidinate a ainsi permis d'augmenter la stabilité thermique du précurseur et a modifié sa structure cristalline. La caractérisation en RMN a révélé la réorganisation du butylamidinate d'argent lors de sa solubilisation dans le toluène. Une étude associant analyse RMN et étude théorique a ainsi révélé que le précurseur, sous forme tétramère à l'état cristallin, évoluait en un système dimère-trimère une fois en solution.

En parallèle de cette étude, un procédé de dépôt de couches minces carbonées (PPF) sur silicium a été mis en œuvre. La caractérisation de ces couches a révélé la régularité quasi-atomique de leur surface ainsi que leur nature amorphe. Par la modification des conditions de leur préparation, l'épaisseur de ces couches a pu être modulée de 200 nm à près de 2 μ m. Nous avons ainsi pu montrer que l'épaisseur des couches minces ne modifiait ni leurs propriétés chimiques et topologiques ni leur adhérence sur le silicium. Un traitement par un plasma de dihydrogène a été utilisé et a permis de modifier chimiquement la surface des PPF pour la rendre plus hydrophile en la fonctionnalisant par des groupements hydroxyles et oxo.

Nous avons employé une méthode développée par notre équipe pour réaliser des dépôts de nanoparticules d'argent. Nous sommes ainsi parvenus, en jouant sur les paramètres de temps de réaction, de concentration du précurseur et de chimie de surface des substrats PPF, à obtenir facilement et avec une reproductibilité satisfaisante une grande variété de structures d'argent allant du dépôt de nanoparticules isotropes de 6 nm à un film quasiment continu d'argent. La caractérisation de ces dépôts a permis de déterminer le mécanisme de formation des films de nanoparticules formées en solution et adsorbées à la surface où elles s'agglomèrent en fonction de leur affinité avec le substrat. En fonction de la structure du film d'argent, des phénomènes d'exaltation du signal en spectroscopie Raman (effet SERS : surface-enhanced Raman scattering) ont pu être observés sur les substrats présentant les dépôts de nanoparticules d'argent les plus denses.

Utilisés pour la détection par voltammétrie cyclique du 4-nitrophénol, les dépôts de nanoparticules sur PPF ont révélé des propriétés différentes selon leur structure. Un potentiel de réduction du 4-nitrophénol est observé à -0,8 V sur les substrats PPF vierges. La décoration du PPF par des nanoparticules d'argent pour des temps de dépôt supérieurs à quinze minutes produit un effet électrocatalytique remarquable (avec une augmentation moyenne du potentiel du pic de réduction de 320 mV). Nous avons ainsi démontré ici l'intérêt du couplage entre PPF et nanoparticules métalliques pour améliorer les performances analytiques de l'électrode.

Il a cependant été observé que les électrodes composites voyaient leurs nanoparticules se réorganiser en quelques minutes d'immersion dans la solution électrolytique utilisée. Cette réorganisation provoque la perte des propriétés électrochimiques de l'électrode vis-à-vis du 4-nitrophénol.

L'utilisation de nouvelles compositions d'amidates d'argent et la modification topologique et chimique des substrats PPF par d'autres traitements que le plasma de dihydrogène pourraient être employés pour moduler encore davantage l'organisation des nanoparticules d'argent et renforcer leurs interactions avec le substrat. Enfin, l'utilisation d'autres métal amidates (de cuivre, de zinc ...) pourrait être envisagée pour la formation de nanoparticules bimétalliques. En effet, de telles nanoparticules pourraient présenter des performances analytiques supérieures pour la détection (électrochimique ...) de molécules d'intérêt.

L'amélioration de la stabilité des dépôts de nanoparticules est une priorité pour le développement d'électrodes en vue d'un futur capteur. Les propriétés plasmoniques des dépôts de nanoparticules d'argent sont prometteuses pour leur intégration à des dispositifs couplant mesures électrochimiques et analyse spectroscopique ou des électrodes utilisables en photoélectrochimie. Néanmoins, l'exploitation de l'effet SERS nécessitera de réussir à s'affranchir de l'amidine adsorbée sur les nanoparticules sans compromettre leur structure.

Résumé

Titre : De la molécule au dispositif : utilisation de complexes métalorganiques pour la décoration de couches minces carbonées par des nanoparticules d'argent et application à l'analyse électrochimique

Le 4-nitrophénol est un composé couramment utilisé comme polluant modèle en raison de sa structure chimique, proche de celle de plusieurs polluants de l'eau. Molécule électroactive, il permet ainsi de comparer les performances de détecteurs dont les plus performants reposent sur l'utilisation d'électrodes exploitant les propriétés de divers nano-objets. Parmi ces nano-objets, les nanoparticules d'argent sont peu utilisées malgré leurs propriétés catalytiques, reconnues, vis-à-vis de la réduction chimique du 4-nitrophénol. Nous avons donc cherché à réaliser une électrode composite à base de nanoparticules d'argent via une approche métalorganique originale.

Cette approche a demandé le développement et l'étude de deux briques de départ : les complexes métalorganiques, précurseurs des nanoparticules d'argent, et une électrode carbonée facilement modulable. L'étude de chacune de ces briques de départ a permis de mieux les connaître et donc de mieux comprendre les mécanismes présidant la réalisation des électrodes composites lors de leur association. Grâce à cette compréhension des phénomènes mis en jeu et à la maîtrise des paramètres expérimentaux, plusieurs électrodes composites ont pu être préparées de manière répétable, chacune présentant des nanoparticules d'argent organisées de manière particulière.

Ces électrodes ont été testées pour l'analyse électrochimique du 4-nitrophénol, permettant la corrélation entre organisation des nanoparticules d'argent et comportement électrochimique de la molécule cible. Cette étude a permis la mise en évidence de plusieurs pistes pour l'optimisation de la détection et la validation de l'approche métalorganique pour la préparation de détecteurs miniaturisés.

Mots-clefs : Chimie organométallique, nanoparticules d'argent, substrats carbonés en couche mince, électrodes composites, 4-nitrophénol

Abstract

Title: From molecule to device: use of metalorganic complexes for amorphous carbon thin layer decoration by silver nanoparticles and application in electrochemical analysis

4-nitrophenol is commonly used as a model pollutant since its chemical structure is similar to several water pollutants. 4-nitrophenol is electroactive, thus it is used to benchmark sensing devices of which the best take advantage of various nano-objects properties. Among these nano-objects, silver nanoparticles are scarcely used despite their known catalytic properties for the chemical reduction of 4-nitrophenol. We tried to create a silver-nanoparticles-based composite electrode using an original metalorganic approach.

This approach has required the development and the study of two starting materials: metalorganic complexes, used as silver nanoparticles precursors, and an easily-tuned carbon electrode. The study of these materials gave us an insight into their properties and the mechanism leading to the final composite electrode. Thanks to this insight and the understanding of the main experimental factors, various silver-nanoparticles-based electrodes have been obtained, presenting different structures of silver nanoparticles.

The as-obtained electrodes have been tested for the electrochemical analysis of 4-nitrophenol, bringing to light correlations between the silver nanoparticles structuration and the electrochemical behavior of the 4-nitrophenol. This study has highlighted several leads to improve detection performances. Above all, it has proved that our metalorganic approach was promising for the preparation of miniaturized sensing devices.

Key words: Organometalic chemistry, silver nanoparticles, carbon thin layer substrates, composite electrodes, 4-nitrophenol