

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale Science De La Matière

Isabelle Mazerie

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriété de la Matière

**Développement de
capteurs
électrochimiques
basés sur de la
voltammétrie par
échantillonnage de
courant sur réseau
d'électrodes**

**Thèse soutenue à Rennes
le 9 décembre 2016**

devant le jury composé de :

Mohamed M CHEHIMI

Directeur de Recherche ICMPE / *examineur*

Philippe HAPIOT

Directeur de Recherche Université de Rennes 1 /
examineur

Florence RAZAN

Maître de Conférences ENS Rennes / *examineur*

Nicole JAFFREZIC-RENAULT

Directeur de Recherche Université de Lyon /
rapporteur

Eric LEVILLAIN

Directeur de Recherche Université d'Angers /
rapporteur

Didier FLONER

Maître de Conférences Université de Rennes 1 /
co-directeur de thèse

Florence GENESTE

Directeur de Recherche Université de Rennes 1 /
directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord ma directrice de thèse Florence Geneste et mon co-directeur Didier Floner pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse. Je les remercie tout particulièrement pour leur intérêt, leur soutien et leur disponibilité, me permettant ainsi de passer trois années de recherche dans un environnement agréable et formateur.

Merci à Marc Fourmigué et Dominique Lorcy pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe MaCSE. J'adresse notamment mes remerciements à toute l'équipe qui offre un environnement de travail et de recherche très agréable. Merci à Corinne Lagrost pour son aide à travers diverses discussions scientifiques et son expertise pour le traitement des données XPS ainsi que pour les différentes analyses de caractérisations. Merci à Jean-François Bergamini, pour m'avoir formé à l'AFM, un grand merci à Philippe Hapiot pour ses conseils et son expertise en modélisation mais aussi pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse en tant que président de jury.

Un grand merci à mes voisins de bureaux, plus particulièrement à Dominique Paris pour sa bonne humeur et son talent pour réaliser les cellules électrochimiques. Merci, aux différents collègues en thèse, Wenyan He, Aurore Le, Alizée Lemaire, Melika Zaghdoudi, Jean-Marie Fontmorin, Imen Saidi et Rawa Abdallah, avec qui le partage et l'échange des connaissances dans la bonne humeur furent constructifs, et qui ont permis de travailler tous les jours dans une très bonne ambiance.

Merci aux stagiaires, Alyssa Rubini, Léa Fleuriot, M. Ghazi Ayari, Zouair Air Touchente, Tracy Doloir, Elodie Pierre et Delphine Anderlini, pour leur bonne humeur et leur intérêt pour ce projet de thèse, mais aussi pour m'avoir permis de développer mes compétences pédagogiques.

Merci à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer pendant ces trois ans. Un grand merci à Florence Razan et Pierre Didier pour m'avoir accueillie chaleureusement à l'ENS de Rennes et pour m'avoir formée sur les différentes machines en salle blanche. Merci à Nathalie Coulon et Olivier de Sagazan de l'IETR pour avoir participé aux procédés de fabrication du réseau d'électrodes. Merci à Aurélie Girard pour sa bonne humeur, ses conseils avisés et pour m'avoir permis d'effectuer les analyses XPS à l'IMN. Merci à toute l'équipe de Mohamed Chehimi (Itodys/ICMPE) qui m'a toujours formidablement accueillie à Paris pour travailler sur le projet ANR PolaRiSAFE.

Merci à Manuel Bouillon, pour m'avoir expliqué et corrigé les programmes en langage C.

Merci à mes rapporteurs de thèse Nicole Jaffrezic-Renault de l'Université de Lyon et Eric Levillain de l'Université d'Angers, ainsi que tous les membres de mon jury de thèse, je re-citerais

; Phillipe Hapiot, Florence Razan, Mohamed Chehimi, Didier Floner et Florence Geneste, pour avoir jugé et apprécié mon travail et m'avoir décerné le titre de docteur.

Enfin je termine en remerciant tous ceux qui m'ont accompagnée et soutenue au cours de ces trois années. En effet, sans leur présence, leur écoute et leur soutien, ces années de thèses n'auraient pas été pareils : merci à Nicolas Brisset, Benoit Boichard, Pierre Le Pogam-Alluard, Lorène Héraud pour toutes ces discussions et actions autour de la recherche et de la vulgarisation. Je tiens aussi à remercier tous ceux qui ne côtoient pas le milieu scientifique mais sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui, à savoir, mes parents, mes frères et sœurs et ma famille, mes ami(e)s et Nicolas.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 7 |
| Chapitre - I. Les techniques ampérométriques appliquées aux réseaux d'électrodes pour la création de dispositif de détection..... | 11 |
| INTRODUCTION..... | 12 |
| I.1. Les techniques électrochimiques appliquées aux capteurs..... | 14 |
| I.1.1. Principe d'une cellule à trois électrodes..... | 14 |
| I.1.2. Facteurs influençant les réactions électrochimiques..... | 15 |
| I.1.2.1. Généralités et paramètres mis en jeu..... | 15 |
| I.1.2.2. Le transport de matière..... | 16 |
| I.1.2.3. Flux de diffusion..... | 17 |
| I.1.3. Principe de détection d'un capteur ampérométrique..... | 19 |
| I.1.3.1. Variations du courant en fonction du temps..... | 19 |
| I.1.3.2. Variations du courant en fonction du potentiel..... | 20 |
| I.1.3.3. Méthodes impliquant un saut de potentiel..... | 21 |
| I.2. Les réseaux d'électrodes : une optimisation des capteurs ampérométriques..... | 22 |
| I.2.1. L'utilisation d'Ultra Micro Electrodes (UMEs) dans un réseau..... | 22 |
| I.2.2. Exemples d'application des réseaux d'électrodes..... | 24 |
| I.2.3. Voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes..... | 29 |
| I.2.3.1. Principe de la voltammétrie par échantillonnage de courant..... | 29 |
| I.2.3.2. Voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes..... | 31 |
| I.2.3.3. Application de la voltammétrie par échantillonnage sur réseau d'électrodes à de nouveaux systèmes..... | 33 |
| CONCLUSION..... | 34 |
| Chapitre - II. Fabrication du réseau d'électrodes..... | 35 |
| INTRODUCTION..... | 36 |
| II.1. Fabrication des réseaux d'électrodes..... | 38 |
| II.1.1. Présentation de la préparation des réseaux selon la technique des circuits imprimés ou par photolithographie..... | 38 |
| II.1.1.1. Principe de fabrication de circuits imprimés (PRESTATAIRE)..... | 38 |
| II.1.1.2. Méthode de nettoyage des électrodes du circuit imprimé..... | 40 |
| II.1.1.3. La photolithographie (collaboration ENS/IETR)..... | 40 |
| II.1.2. Comparaison de la qualité des réseaux préparés selon la technique des circuits imprimés ou par photolithographie..... | 44 |
| II.2. Fabrication des réseaux d'électrodes par photolithographie..... | 46 |
| II.2.1. Optimisation de la couche isolante..... | 46 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| II.2.1.1. | Nature de la couche : Parylène, SiO ₂ ou Si ₃ N ₄ | 46 |
| II.2.1.2. | Optimisation de la couche isolante en nitrure de silicium..... | 48 |
| II.2.2. | Positionnement des électrodes du réseau sur le wafer | 50 |
| II.2.2.1. | Premiers prototypes..... | 50 |
| II.2.2.2. | Prototype final..... | 51 |
| II.2.3. | Validation du procédé de fabrication du réseau d'électrodes pour la voltammétrie par échantillonnage..... | 52 |
| II.2.3.1. | Comparaison des signaux électrochimiques obtenus en chronoampérométrie | 52 |
| II.2.3.2. | Comparaison des courbes par EASCV..... | 55 |
| | CONCLUSION..... | 58 |
| | II. EXPERIMENTAL PART..... | 59 |
| | Chapitre - III. Analyse d'une espèce passivante par EASCV..... | 61 |
| | INTRODUCTION..... | 62 |
| III.1. | Analyse du phénolate par électrochimie : intérêt du principe de l'EASCV | 65 |
| III.1.1. | Principe de la méthode et conditions d'analyse..... | 65 |
| III.1.1.1. | Voltammétrie cyclique du phénolate..... | 65 |
| III.1.1.2. | Analyse du phénolate par EASCV | 66 |
| III.1.2. | Etude des phénomènes de passivation en voltammétrie par échantillonnage de courant. | 68 |
| III.1.2.1. | Effet du renouvellement de la solution et de la surface de l'électrode..... | 68 |
| III.1.2.2. | Effet du temps d'échantillonnage..... | 70 |
| III.1.2.3. | Impact de la technique utilisée sur les courbes d'étalonnage..... | 70 |
| III.2. | Modélisation de la voltammétrie par échantillonnage de courant appliquée à un réseau d'électrodes (EASCV)..... | 74 |
| III.2.1. | Résolution des équations en variables adimensionnelles et programmation..... | 76 |
| III.2.1.1. | Expression du courant d'un système irréversible : vers la modélisation de l'EASCV. | 76 |
| III.2.1.2. | Expression de la passivation d'un système irréversible : vers la modélisation de l'EASCV | 80 |
| III.2.1.3. | Expression et résolution du courant d'un système irréversible avec passivation : vers la modélisation de l'EASCV..... | 84 |
| III.2.2. | Expression des équations en variables dimensionnelles..... | 85 |
| III.2.2.1. | Définition des nouveaux paramètres..... | 85 |
| III.2.2.2. | Impact de θ sur les courbes courant-potentiel de voltammétrie par échantillonnage..... | 86 |
| III.2.3. | Comparaison des données modélisées avec les données expérimentales..... | 88 |
| III.2.3.1. | Optimisation des constantes | 88 |
| III.2.3.2. | Signal obtenu en fonction des trois paramètres courant, temps, potentiel..... | 88 |

| | |
|--|------------|
| CONCLUSION..... | 92 |
| III.EXPERIMENTAL PART | 93 |
| Chapitre - IV. Couplage de l'EASCV avec la redissolution anodique : application pour la détection du plomb..... | 95 |
| INTRODUCTION..... | 96 |
| IV.1. La redissolution anodique : principe et paramètres..... | 98 |
| IV.1.1. Les enjeux de l'application de la redissolution anodique aux réseaux d'électrodes... 98 | |
| IV.1.1.1. Principe général de la redissolution anodique | 98 |
| IV.1.1.2. Couplage de la redissolution anodique à l'EASCV | 99 |
| IV.1.2. Le phénomène UPD, impact sur le potentiel d'électrodépôt | 100 |
| IV.1.3. Paramètres influençant la redissolution anodique..... | 103 |
| IV.1.3.1. Influence du dioxygène sur le signal de redissolution..... | 104 |
| IV.1.3.2. Détermination du potentiel d'électrodépôt..... | 104 |
| IV.1.3.3. Evolution du pic de redissolution en fonction du temps de dépôt..... | 105 |
| IV.2. Application de la redissolution anodique à l'EASCV | 106 |
| IV.2.1. Elaboration d'une réponse électrochimique par EASCV | 107 |
| IV.2.2. Courbe d'étalonnage du plomb établie en couplant la redissolution anodique à l'EASCV | 110 |
| IV.3. Application du réseau d'électrodes aux méthodes impliquant un saut de potentiel ... 113 | |
| IV.3.1. Voltammétrie à signaux carrés de potentiel SWV | 113 |
| IV.3.2. Voltammétrie impulsionnelle différentielle | 114 |
| IV.3.3. Optimisation de la méthode DPV | 116 |
| IV.3.3.1. Variation du temps pendant lequel on applique un saut de potentiel sur une électrode simple | 116 |
| IV.3.3.2. Variation du saut de potentiel sur une électrode | 117 |
| CONCLUSION..... | 119 |
| IV. EXPERIMENTAL PART | 120 |
| Chapitre - V. Application de la fonctionnalisation de surface au réseau d'électrodes | 121 |
| INTRODUCTION..... | 122 |
| V.1. Greffage <i>in Situ</i> de sels de diazonium..... | 124 |
| V.1.1. Synthèse <i>in situ</i> des sels de diazonium | 124 |
| V.1.1.1. Rappels sur la synthèse | 124 |
| V.1.1.2. Optimisation de la synthèse <i>in situ</i> | 125 |
| V.1.2. Optimisation de l'étape de greffage électrochimique | 130 |
| V.1.2.1. Effet de la température..... | 131 |
| V.1.2.2. Influence du nombre de cycles en voltammétrie cyclique..... | 133 |

| | | |
|----------|--|------------|
| V.1.2.3. | Effet du groupement R..... | 134 |
| V.1.2.4. | Impact du nettoyage sur le greffage..... | 136 |
| V.2. | Détection de la mélamine, application des Polymères à Empreinte Moléculaire (MIP)..... | 137 |
| V.2.1. | Création d'un capteur électrochimique pour la mélamine..... | 137 |
| V.2.1.1. | Principe des MIPs..... | 137 |
| V.2.1.2. | Application à la mélamine..... | 138 |
| V.2.1.3. | Modification du réseau d'électrodes par des MIPs..... | 141 |
| V.2.2. | Conclusion portant sur les électrodes modifiées par des MIPs..... | 143 |
| V.3. | La préconcentration d'ions ; exemple du plomb complexé à un ligand..... | 144 |
| V.3.1. | Principe de la méthode..... | 144 |
| V.3.2. | Etude préliminaire sur une électrode d'or simple : Optimisation de la régénération du capteur..... | 146 |
| V.3.3. | Application de l'EASCV au réseau d'électrodes modifiées..... | 149 |
| V.3.3.1. | Protocole de modification d'électrodes et analyse..... | 149 |
| V.3.3.2. | Reproductibilité de la modification de surface sur les électrodes du réseau, étude XPS..... | 150 |
| V.3.3.3. | EASCV sur réseau d'électrodes modifiées : premiers résultats..... | 154 |
| | CONCLUSION..... | 158 |
| | V. EXPERIMENTAL PART..... | 159 |
| | CONCLUSION GENERALE | 163 |
| | LISTE DES FIGURES | 167 |
| | LISTE DES TABLEAUX..... | 175 |
| | BIBLIOGRAPHIE | 176 |

INTRODUCTION GENERALE

Les avancées technologiques dans les domaines de la médecine, la pharmacie, l'alimentaire et l'agriculture augmentent la demande de dispositifs pour la traçabilité ou la détection de produits plus ou moins toxiques. De plus, la diversité de ces produits dans l'écosystème qui nous entoure et la découverte de polluants néfastes pour notre santé et pour notre environnement, amènent à la conception de capteurs portables permettant une détection rapide et efficace.

Il existe des méthodes standards, robustes et sensibles permettant la détermination d'une multitude de composés (Analyse par spectrométrie d'émission atomique, Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS), méthodes colorimétriques etc.). Cependant la plupart de ces méthodes ne peuvent être utilisées que dans un laboratoire d'analyse. Elles sont coûteuses et nécessitent un personnel spécialisé. De plus, des analyses en laboratoire sous-entendent des étapes d'échantillonnage, de stockage et de pré-conditionnement des échantillons à tester pouvant être astreignantes.

Ainsi, il est important de développer des méthodes qui répondent à la croissance de la demande et permettent une analyse performante sur site. Ces méthodes doivent être sensibles, simples et robustes tout en permettant la détermination de substances variées.

Dans ce contexte, les techniques électrochimiques offrent une alternative intéressante puisqu'elles permettent d'atteindre des grandes sensibilités et sélectivités, elles sont peu coûteuses et facilement adaptables à la miniaturisation et au portable.

La détection électrochimique dépend de la nature de l'analyte, du milieu d'échantillonnage et des sensibilité et sélectivité requises. Ainsi le développement de dispositifs portables électrochimiques nécessite de prendre en compte la simplicité et la robustesse des mesures, l'intensité du signal, la stabilité à long terme, la sélectivité et le changement du milieu d'analyse qui peut affecter la mesure (Figure 1) [1,2].

De plus, l'analyse de certains composés toxiques nécessite leur détermination à l'état de traces (ou ultra trace). Afin de répondre à ces contraintes, il est possible de procéder à une étape de préconcentration du polluant sur la surface de l'électrode avant l'analyse. Cette étape peut s'effectuer électrochimiquement par électrodépôt [3] ou chimiquement en modifiant la surface de l'électrode à l'aide de récepteurs spécifiques d'un polluant donné [4-7].

La création de systèmes d'analyse portables nécessite également de prendre en compte le volume total du dispositif. L'objectif est de diminuer la taille du système d'analyse tout en conservant une détection sensible et sélective. Pour cela, la combinaison des avantages des réseaux d'électrodes (petite taille, faible volume d'échantillon, haute sensibilité et faible coup)

[8,9] avec des méthodes de préconcentration de polluants à la surface de l'électrode semble prometteuse. La simplification des techniques analytiques doit également faciliter la miniaturisation de l'instrumentation et en diminuer le coût [10].

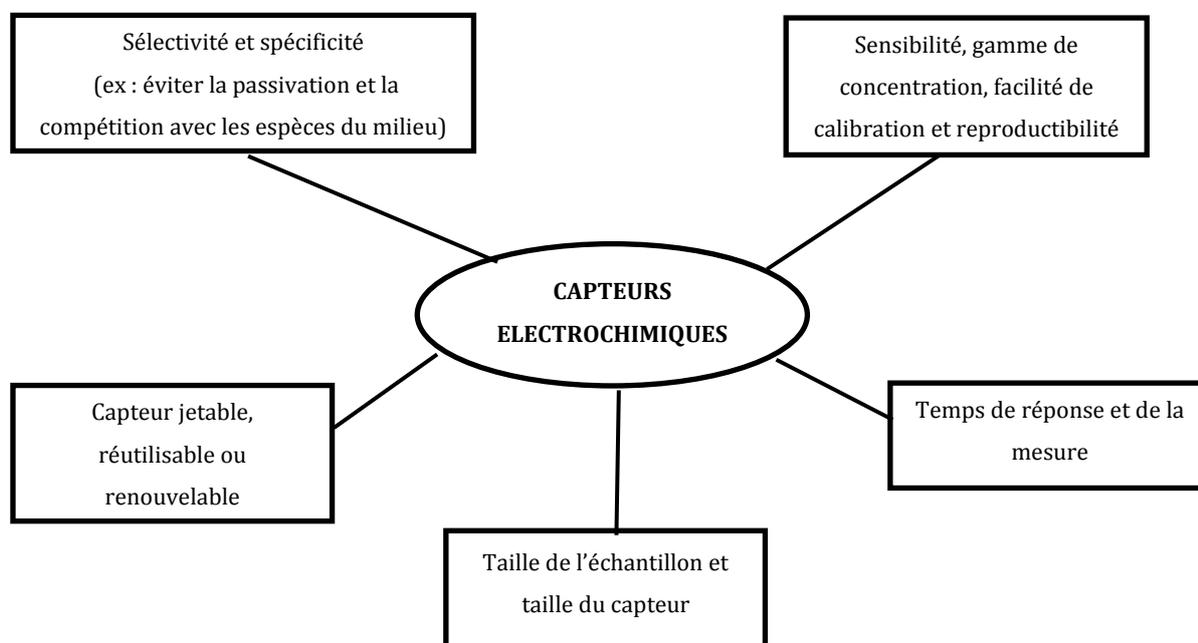


Figure 1 Aspects importants pour la conception de dispositifs de détection électrochimique.

Enfin il est bien connu que les performances des électrodes solides peuvent être fortement altérées par des phénomènes variés tels que l'adsorption d'espèces organiques ou inorganiques sur la surface de l'électrode empêchant le transfert électronique. Ces phénomènes irréversibles ont été contournés en utilisant la polarographie sur gouttes de mercure tombantes avec renouvellement de la goutte (donc de l'électrode) pendant l'analyse et de la solution au voisinage de l'électrode. Cependant la toxicité du mercure rend son utilisation difficile et le système à goutte de mercure n'est pas adapté aux mesures sur site. Ainsi notre équipe a élaboré un nouveau système d'analyse électrochimique basé sur de la voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes [11]. Le but est de pouvoir renouveler la surface et la solution au fur et à mesure de l'analyse permettant ainsi de s'affranchir des phénomènes pouvant altérer la réponse du capteur.

L'objectif de cette thèse est d'étendre ce concept aux électrodes modifiées afin de mieux cerner les avantages qu'il peut apporter dans le domaine de la détection portable. Pour cela, un réseau comportant vingt électrodes a été élaboré en collaboration avec l'Ecole Normale Supérieure de RENNES (ENS) et L'institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR). Une

première étude a permis de mettre en évidence les avantages de cette méthode analytique pour s'affranchir des phénomènes de passivation. Puis, l'utilisation de techniques de préconcentration électrochimique et chimique *via* la modification de surface des électrodes composant le réseau ont été étudiées afin de mesurer l'étendue d'application de ce capteur.

Ce mémoire est présenté en cinq chapitres ;

- Le chapitre I rappelle les principales méthodes d'analyse ampérométrique et les différents domaines d'application des réseaux d'électrodes.
- Le chapitre II détaillera la méthode de fabrication du réseau d'électrodes utilisé dans cette étude.
- Dans le chapitre III, nous verrons dans l'exemple de la détection du phénol, comment la méthode d'analyse en voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes peut permettre de s'affranchir des phénomènes de passivation des électrodes.
- Cette méthode sera également couplée pour la première fois dans le chapitre IV à une étape de préconcentration par électrodépôt illustrée avec le cas du plomb.
- Le dernier chapitre sera consacré à la modification des électrodes du réseau soit à l'aide de polymères à empreintes moléculaires, soit à l'aide de greffage covalent de récepteurs spécifiques. Des premiers résultats concernant l'application de la méthode d'analyse à des réseaux d'électrodes modifiées y seront présentés.
- Enfin, nous finirons ce mémoire par une conclusion et proposerons des perspectives pour ce travail.

**Chapitre - I. Les techniques
ampérométriques
appliquées aux réseaux
d'électrodes pour la
création de dispositif de
détection**

INTRODUCTION

L'électrochimie a pour but d'étudier les changements chimiques causés par le passage d'un courant électrique. De façon générale, un capteur électrochimique est un récepteur dont la réponse dépend de la composition chimique de l'échantillon et d'un transducteur qui transforme une énergie en signal électrique mesurable. Plus précisément, un potentiel apparaît lorsqu'un conducteur (électrode de travail et/ou contre électrode) est immergé dans un électrolyte contenant deux espèces capables de donner ou d'accepter des électrons. L'établissement du potentiel devient possible par un échange d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte : par exemple, des électrons sont donnés par l'électrode métallique à une espèce qui est sous sa forme oxydée (réduction) et simultanément une espèce se réduit pour donner des électrons au niveau de la contre électrode (oxydation) [12]. Ces capteurs opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Ils peuvent être classés selon leur mode de transduction : potentiométrique [8,13], ampérométrique [14] ou impédimétrique [15,16]. Le type de capteur proposé dans ce projet est ampérométrique, aussi le sujet de ce chapitre concernera exclusivement ce type de transduction.

L'élaboration d'un capteur électrochimique met en jeu diverses variables lors de l'analyse du composé. Ces variables peuvent être classées en différents groupes (Figure 2) [12] :

- Les électrodes peuvent être différentes, que ce soit pour la référence (Ag/AgCl, électrode normale à hydrogène (ENH), électrode au calomel saturé (ECS), pseudo référence, ...), que pour les contre-électrodes et les électrodes de travail (or, platine, carbone, argent, ...). Leurs géométries, tant par leurs tailles que par leurs formes, jouent un rôle important sur le signal obtenu. Pour améliorer la détection, il est aussi possible de modifier chimiquement la surface de l'électrode de travail.
- Lorsqu'un dispositif portable est créé le mode de Transport de matière est généralement sans agitation pour optimiser la répétabilité des mesures.
- Lors de l'analyse, les solutions doivent contenir un électrolyte support afin d'assurer le transfert des électrons quelle que soit la concentration de l'espèce à détecter. Le milieu peut être protique ou aprotique et son pH dépend de l'expérience effectuée.
- Concernant les variables électriques, c'est la réponse du courant en fonction du potentiel ou du temps qui est mesurée dans les systèmes dit ampérométriques.
- Les variables externes comme la température et la pression doivent être considérées. On travaille généralement à 25°C et à pression atmosphérique.

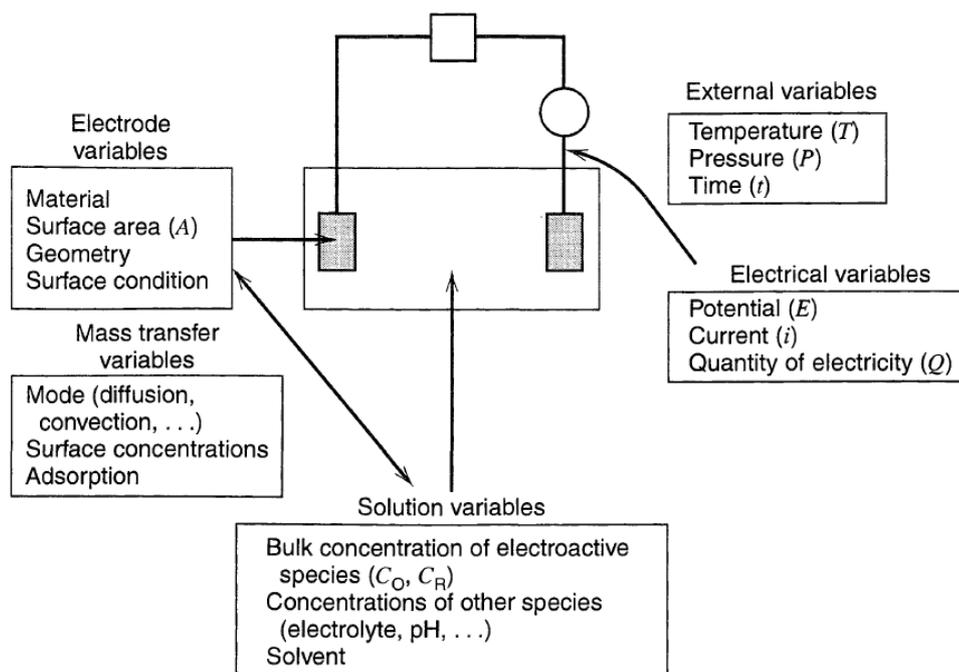


Figure 2 Schéma représentant les variables affectant le taux de réaction chimique à la surface de l'électrode [12].

Aujourd'hui il existe une grande diversité de capteurs électrochimiques, mais peu d'entre eux possèdent une sensibilité et une sélectivité adéquate tout en étant stables dans le temps. Avec la multiplication des techniques permettant de créer des réseaux d'électrodes de plus en plus performants [17,18], leur utilisation s'est développée et offre des possibilités de créer des capteurs plus génériques et aussi plus universels. Les applications des réseaux d'électrodes étant très diversifiées, balayant des domaines très différents allant des méthodes combinatoires [19-22] à l'analyse électrochimique [10,23,24] nous avons fait le choix de ne présenter ici que les applications des réseaux d'électrodes aux méthodes ampérométriques.

Ce chapitre sera divisé en deux parties. La première partie sera consacrée aux techniques d'analyse ampérométrique et la seconde présentera à travers divers exemples leur utilisation *via* un réseau d'électrodes. Nous terminerons cette seconde partie par la présentation de la technologie utilisée pour ce travail de thèse.

I.1. Les techniques électrochimiques appliquées aux capteurs

I.1.1. Principe d'une cellule à trois électrodes

Une réaction d'oxydation ou de réduction s'effectue dans une cellule électrochimique contenant une solution dans laquelle se trouvent des ions. Au sein de cette cellule, une électrode de travail et une contre-électrode assurent la circulation du courant. C'est la réponse obtenue au niveau de l'électrode de travail qui est observée. Une électrode de référence est ajoutée à ce milieu afin de pouvoir contrôler en permanence le potentiel de la solution [12]. En effet, cette électrode de référence est isolée dans un environnement ionique saturé afin qu'elle conserve toujours le même potentiel. Ainsi le potentiel présent dans le milieu d'analyse est déduit par rapport à cette référence et un rétrocontrôle assuré par le potentiostat permet de régler régulièrement les variations de potentiel pendant l'analyse [12]. La Figure 3 suivante présente le montage nécessaire pour l'utilisation d'un système à trois électrodes :

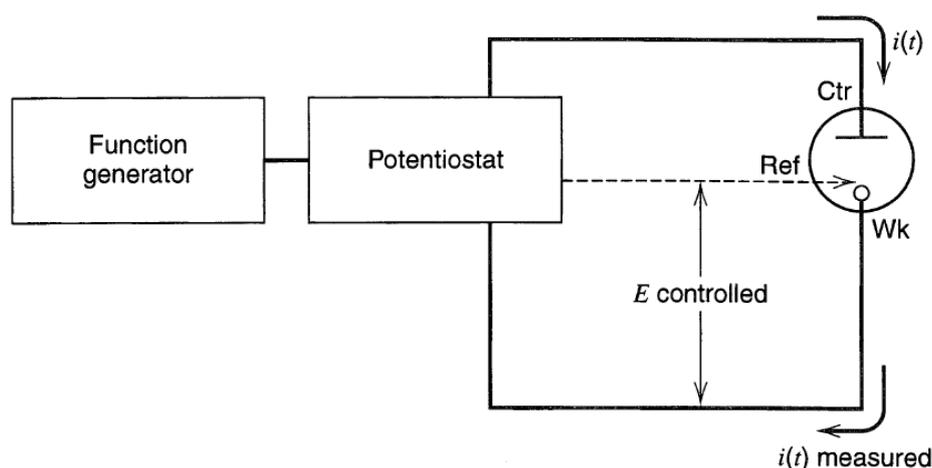


Figure 3 Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [25].

Lors d'une expérience électrochimique, trois types de grandeurs sont donc importantes : le temps, le courant et le potentiel. Certaines notions électrochimiques notables sont rappelées ici:

- Il existe un potentiel d'équilibre qui dépend du potentiel standard E° et du milieu, et qui est spécifique selon la nature et la concentration des espèces en solution.
- La quantité d'électrons traversant l'électrode pendant une réaction électrochimique est la charge totale Q en Coulomb. La relation entre la charge totale et la quantité de produit formé lors des réactions chimiques à la surface de l'électrode est donnée par la loi de Faraday [12].

- La réaction d'oxydoréduction engendre une réponse, le courant faradique, qui circule à travers l'interface électrode/solution. Il est donc possible de relier la vitesse de réaction ayant lieu à la surface de l'électrode avec le courant selon l'équation équation 1 suivante :

$$v \text{ (mol.s}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{)} = \frac{i}{nFS} \quad \text{éq. 1}$$

Avec i le courant en ampère, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday et S la surface de l'électrode.

- Enfin, une double couche existe sur l'électrode pendant l'oxydation ou la réduction d'une espèce. Cette double couche représente l'accumulation de charges à l'interface électrode/solution due à la polarisation de l'électrode. Elle agit comme un condensateur créant un courant capacitif. Ce courant capacitif est dépendant du potentiel et est présent même en absence de réduction ou oxydation d'une espèce en solution [12].

I.1.2. Facteurs influençant les réactions électrochimiques

I.1.2.1. Généralités et paramètres mis en jeu

A l'échelle de la surface de l'électrode, des facteurs influençant le courant faradique peuvent être définis. La réaction à la surface de l'électrode est composée d'une série d'étapes qui transforment une espèce dissoute oxydée A sous sa forme réduite B dans la solution ou inversement dans le cas d'une oxydation. En général le courant est gouverné par les procédés suivants :

- Le transport de matière (par exemple le passage de l'espèce oxydée de la solution vers la surface de l'électrode).
- Le transfert d'électron(s) à la surface de l'électrode.
- Les réactions chimiques précédant ou suivant le transfert d'électron(s). Celles-ci peuvent être homogènes (ex : protonation ou dimérisation) ou hétérogènes (ex : réaction catalytique) à la surface de l'électrode.
- D'autres réactions à la surface de l'électrode, telles que l'adsorption, la désorption, ou la cristallisation (électrodépôt) [12].

Les facteurs 2 et 4 dépendent du potentiel. La Figure 4 suivante permet de schématiser ces procédés à la surface de l'électrode :

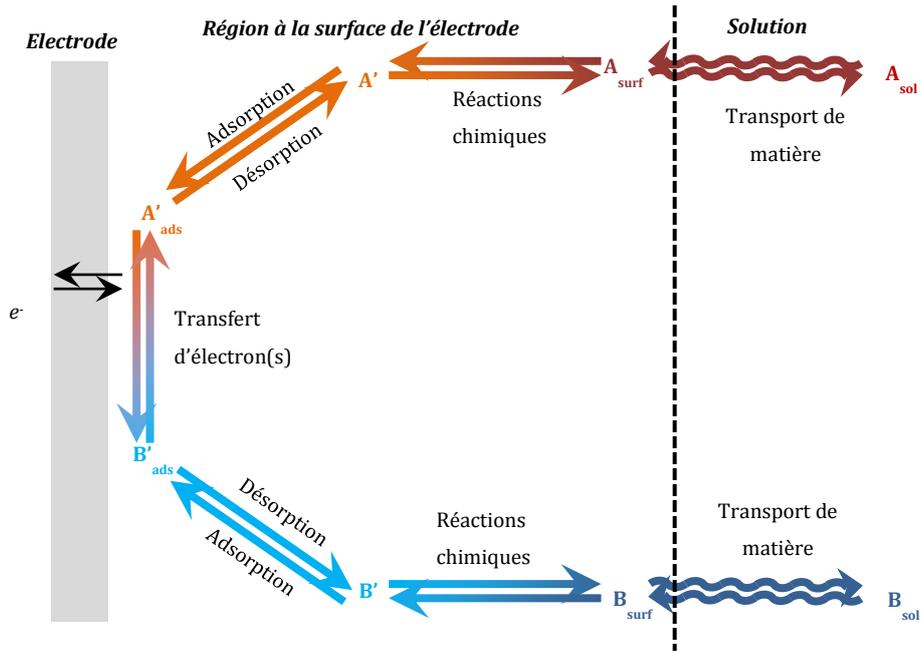


Figure 4 Réactions ayant lieu à la surface de l'électrode [12].

I.1.2.2. Le transport de matière

Le cas le plus simple est de considérer des réactions chimiques à l'électrode assez rapides par rapport au phénomène de transport de matière. Il intervient dans la réaction de surface lorsque l'espèce migre aux alentours de la surface de l'électrode, ou à l'inverse s'écarte, de telle sorte que les équilibres sont modifiés. Ainsi les potentiels électrique et chimique du volume déplacé dans la solution varient. Ce transport de matière peut s'effectuer selon trois mécanismes :

- La **migration** correspond au mouvement d'un élément chargé sous l'influence d'un champ électrique (un gradient de potentiel électrique).
- La **diffusion**, quant à elle, reflète le mouvement de l'élément sous l'influence du gradient de potentiel chimique (ex : gradient de concentration).
- La **convection** est due à un phénomène physique, soit par convection naturelle (créée par les gradients de densité) ou forcée, avec une agitation définissant trois régions ; stagnante, laminaire et turbulente [12].

Ces trois paramètres permettent de définir le transport de matière vers une électrode selon l'équation de *Nernst-Planck* (éq. 2), pour un transfert à une dimension selon l'axe x [26]:

$$J_A(x) = -D_A \frac{\partial C_A(x)}{\partial x} - \frac{z_A F}{RT} D_A C_A \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_A v(x) \quad \text{éq. 2}$$

Avec

$J_A(x)$ le flux de l'espèce A à la distance x de la surface ($\text{mL.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

D_A le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

$\frac{\partial C_A(x)}{\partial x}$ le gradient de concentration à la distance x

$\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ le gradient de potentiel

z_A et C_A , la charge (sans dimension) et la concentration (mol.cm^{-3}) de l'espèce A.

$v(x)$ la vitesse (cm.s^{-1}) avec laquelle un volume de l'élément en solution se déplace selon l'axe x .

Les trois termes à droite de l'équation 3 expriment dans l'ordre, la diffusion, la migration et la convection.

Cependant, dans les conditions d'analyses effectuées par la suite, la composante migration est réduite à un niveau négligeable par l'addition d'un électrolyte support dans la solution d'analyse ; celui-ci est inerte et est présent à une concentration beaucoup plus élevée que l'espèce électroactive. De même la convection est évitée en empêchant toute agitation ou vibration de la cellule pendant l'analyse. Enfin, si rien n'est précisé, un transfert d'électrons hétérogène sans effet d'adsorption à la surface sera considéré. Nous allons donc nous intéresser maintenant à la diffusion.

I.1.2.3. Flux de diffusion

Considérons le cas d'une réduction sur une électrode plane. L'espèce A se réduit à l'interface électrode/solution et sa concentration diminue au voisinage de l'électrode. Ceci crée un gradient de concentration qui se développe sur une certaine distance x à partir de l'électrode (Figure 5). Cette distance augmente lorsque le temps d'électrolyse augmente. Le volume de la solution proche de l'électrode dans lequel le flux de diffusion est défini représente la couche de diffusion. Le profil de concentration s'incline au fur et à mesure que la couche de diffusion s'élargit. Il en résulte une diminution de la valeur absolue du courant en fonction du temps. Il s'agit donc d'un état ou d'un régime transitoire (Figure 5).

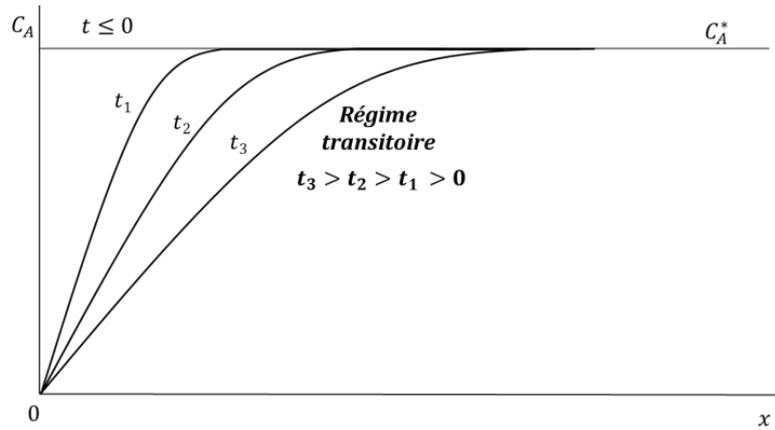


Figure 5 Profil de concentration pour différents temps d'expérience, avec la représentation de l'état transitoire.

En considérant une situation sans agitation de la solution où toute l'espèce A est réduite en B sur une électrode plane, le transport de matière n'est plus régi que par le flux de diffusion. Ce flux peut s'exprimer dans un système à trois dimensions, dépendant de la distance x à l'électrode et par rapport au temps. Le nombre de moles de l'espèce électroactive qui diffuse par unité de surface et par unité de temps, est donné par la première loi de Fick (éq. 3) [26]:

$$J_A(x, t) = -D_A \frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x} \quad \text{éq. 3}$$

Ainsi le flux de A vers la surface de l'électrode est proportionnel au courant.

Il est donc possible de relier le courant limite de diffusion $i_d(t)$ à la concentration de l'espèce A en fonction du temps, du coefficient de diffusion et de la surface de l'électrode *via* l'équation de Cottrell (éq. 4) [25]:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFSD_A^{1/2} C_A^\circ}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{éq. 4}$$

Avec n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, S la surface de l'électrode en cm^2 , t le temps et C_A° la concentration initiale de l'espèce A en solution.

En présence d'un excès d'électrolyte support, le coefficient de diffusion D a une valeur propre à l'espèce qui diffuse et est indépendante de sa concentration. Par contre, sa valeur dépend de la nature et de la concentration de l'électrolyte support. Ainsi, selon la réponse du courant obtenue lors de l'analyse, il est possible de déterminer directement la concentration de l'espèce A en solution. Cette proportionnalité est la base de la conception de capteurs ampérométriques.

I.1.3. Principe de détection d'un capteur ampérométrique

I.1.3.1. Variations du courant en fonction du temps

Lorsqu'un potentiel fixe est imposé, la réponse du courant évolue en fonction du temps, cela correspond à de la chronoampérométrie. Dans le cas d'une oxydation du composé B, si un potentiel d'oxydation est imposé, B va s'oxyder à l'électrode créant ainsi un gradient de concentration. Lorsque le temps est assez long le courant tend vers 0 et l'intégration de la courbe permet de déterminer la quantité totale de charges ayant traversé l'électrode, ce qui correspond à de la coulométrie [25].

La valeur du potentiel appliqué E_{app} par rapport au potentiel d'équilibre $E_{éq}$ de l'espèce étudiée influence la cinétique de réponse. Dans le cas où une espèce réduite est en solution, trois exemples sont schématisés dans la Figure 6 :

- a) Le premier cas représente la réponse du courant lorsque le potentiel appliqué est très anodique par rapport au potentiel d'équilibre. Dans ce cas, les espèces présentes initialement à la surface de l'électrode vont s'oxyder très rapidement, créant une réponse élevée pour des temps courts. Le transfert de charge est rapide et la réaction est limitée par la diffusion des espèces à l'électrode.
- b) Dans le second cas, le potentiel appliqué est légèrement plus anodique que le $E_{éq}$, le transfert de charge est moins rapide et la quantité d'espèces oxydées à la surface de l'électrode est donc moins importante pour les temps courts.
- c) Dans le dernier cas, le potentiel appliqué est plus cathodique que le $E_{éq}$. Puisque la solution est composée exclusivement d'espèces déjà réduites, aucune réaction n'a lieu à la surface de l'électrode, aucune charge ne passe à travers l'électrode et le courant faradique est nul [25].

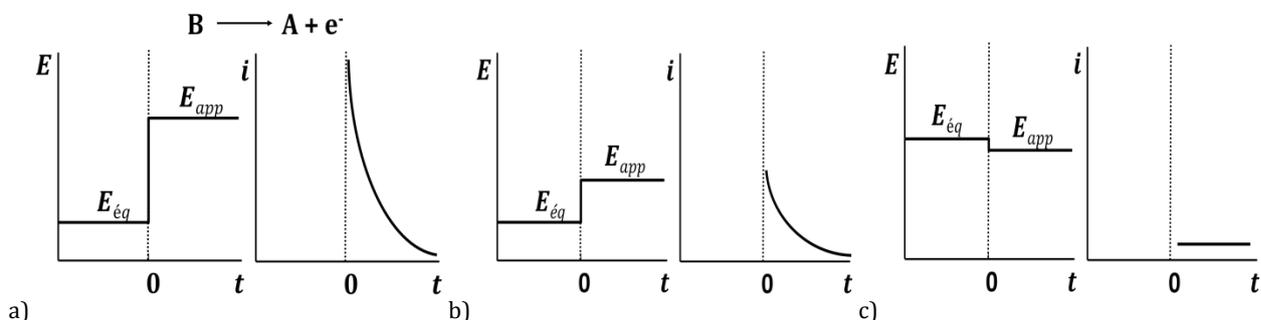


Figure 6 Représentation des différentes réponses obtenues par chronoampérométrie selon le potentiel imposé par rapport au potentiel standard dans le cas où l'espèce en solution est exclusivement sous sa forme réduite a) $E_{app} \gg E_{eq}$ b) $E_{app} > E_{eq}$ c) $E_{app} \leq E_{eq}$.

I.1.3.2. Variations du courant en fonction du potentiel

Il est possible de changer le potentiel au cours du temps pour observer les variations de courant, c'est la voltammétrie linéaire ou cyclique si le potentiel retourne à sa valeur initiale. La Figure 7 représente la variation des différents paramètres, potentiel (a), courant (b) et concentration (c) que cette technique occasionne :

- a) Le potentiel évolue en fonction du temps linéairement, il faut donc choisir une vitesse de variation du potentiel (ou vitesse de balayage) pour appliquer la voltammétrie. Selon cette vitesse la réponse du courant sera plus ou moins importante. En effet, lorsqu'il y a une réponse faradique, c'est-à-dire que le potentiel atteint induit une réduction ou une oxydation d'une espèce en solution, un transfert de charge apparaît. Si la vitesse de balayage est rapide, l'intensité du courant sera plus importante.
- b) Dans le cas d'une réaction d'oxydation, lorsque le potentiel d'oxydation de l'espèce en solution est atteint, le courant augmente jusqu'à un maximum. Ensuite sans agitation de la solution, le courant chute du fait d'un appauvrissement de l'espèce pouvant être oxydée au voisinage de la surface laissant apparaître un pic d'oxydation.
- c) La concentration des espèces en fonction de la distance à l'électrode est représentée pour l'espèce A et montre la diminution de sa concentration à la surface de l'électrode au profit de l'espèce oxydée formée [27].

Dans ce cas c'est l'intégration du pic de la courbe courant-potentiel qui permet d'accéder à la charge totale qui est passée à travers l'électrode. La hauteur maximum du pic est elle aussi proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution.

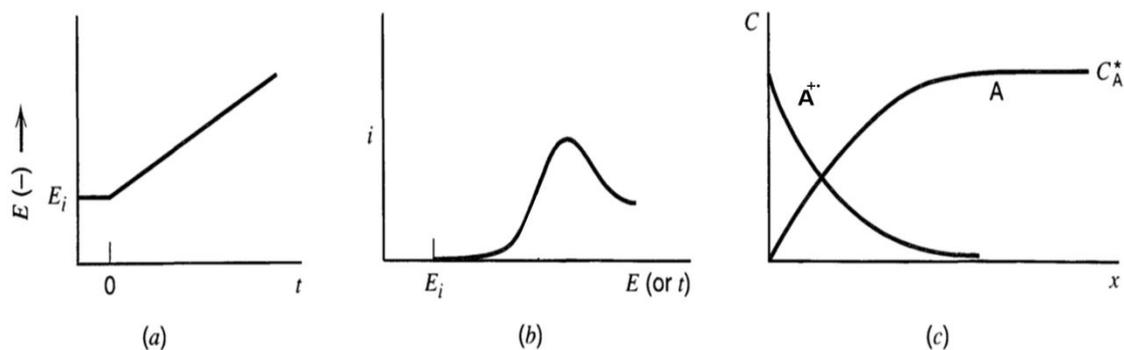


Figure 7 a) Rampe de potentiel par rapport au temps commençant à E_i , b) courbe i - E résultant de cette rampe, c) Profil de concentration des formes oxydée et réduite de A aux alentours de l'électrode pour un potentiel proche du pic [27].

I.1.3.3. Méthodes impliquant un saut de potentiel

Lorsque les concentrations d'espèces en solution sont faibles, le courant faradique est également très faible [12]. Dans ce cas, les courants de base (courant capacitif et courant résiduel) gêne la détermination du courant faradique et donc la détection des espèces en solution. Afin d'optimiser le signal, des techniques basées sur des sauts de potentiel ont été élaborées. Les principales, sur électrodes solides, sont la voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV ; Differential Pulse voltammetry) et la voltammétrie à signaux carrés de potentiel (SWV ; Square Wave Voltammetry). Les techniques impliquant un saut de potentiel sont toutes basées sur la chronoampérométrie. C'est ensuite l'échantillonnage de courant et son traitement qui permet d'obtenir une courbe d'intensité de courant en fonction du potentiel. Il est important de noter qu'en chronoampérométrie le courant capacitif décroît plus rapidement (éq. 5) que le courant faradique (en $1/t^{1/2}$, loi de Cottrell). [12] :

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d} \quad \text{éq. 5}$$

Avec R_s la résistance de la solution et C_d la capacité de double couche (cf. Chapitre I).

Ces deux techniques fonctionnent de la façon suivante (Figure 8) :

- a) Pour la DPV, chaque impulsion de potentiel est fixe, de faible amplitude (10 à 100 mV), et est superposée à un potentiel de base appliqué pendant une longue période afin de se retrouver dans la région limite du transport de matière [28]. Le courant est mesuré à deux points pour chaque impulsion, le premier point (1), juste avant l'application de l'impulsion et le second (2) à la fin de l'impulsion. La soustraction de la valeur du courant en (1) à celle de (2) permet de soustraire le courant de base pour ne garder que le courant faradique. La différence entre les mesures de courant à ces points pour chaque impulsion est déterminée et tracée par rapport au potentiel appliqué.
- b) La SWV est une technique de saut de potentiel plus rapide car il n'y a pas de renouvellement de la couche de diffusion contrairement à la DPV. En effet dans le cas de la SWV, les temps durant lesquels les sauts de potentiel sont effectués sont identiques. Il faut considérer ici chaque période pendant laquelle un double saut symétrique est imposé. Comme présenté dans la Figure 8b), le ΔI résultant vient de la soustraction du courant mesuré (2) à la fin du deuxième saut au courant mesuré (1) à la fin du premier saut.

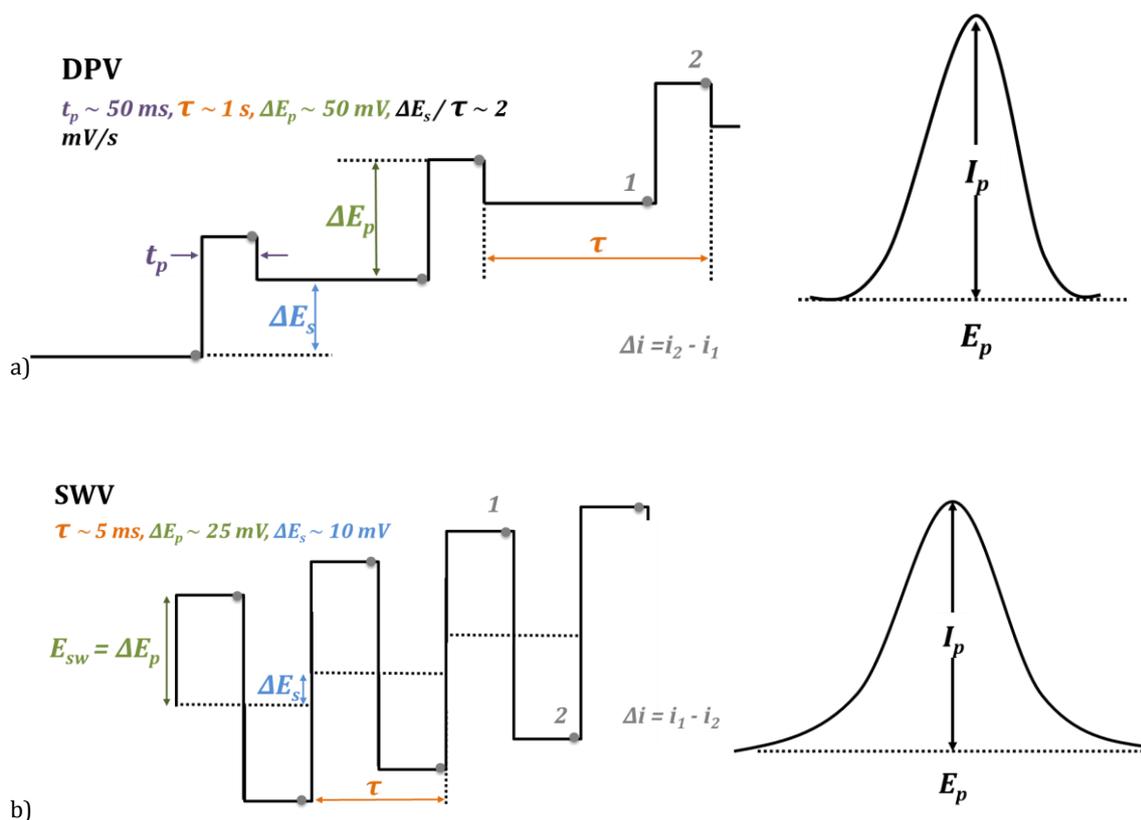


Figure 8 Description des techniques par saut de potentiel a) DPV et b) SWV, montrant la courbe du potentiel en fonction du temps, les schémas d'échantillonnages de courant, la réponse typique du courant en fonction du potentiel et les valeurs usuelles des différents paramètres. T = la période (le temps de répétition du cycle de saut, t_p = le temps d'un saut, ΔE_p = le saut de potentiel, ΔE_s = le pas de potentiel qui est relié au temps, E_{sw} = Le potentiel de référence dans la représentation I-E, E_p = le potentiel du pic, I_p = le courant maximum du pic, à partir de Osteryoung J.G. et Osteryoung R.A., 1985 [29].

I.2. Les réseaux d'électrodes : une optimisation des capteurs ampérométriques

I.2.1. L'utilisation d'Ultra Micro Electrodes (UMEs) dans un réseau

Les réseaux de microélectrodes ont pris de l'importance dans l'analyse électrochimique et la technologie des capteurs au cours des deux dernières décennies. Les UMEs sont définies par la taille de leur surface, inférieure à 50 μm . Elles présentent des avantages bien connus, tels que les petits courants capacitifs, la diminution des effets résistifs dans la cellule, un régime stationnaire ou quasi-stationnaire atteint très rapidement [17,30]. Ces avantages permettent de mesurer des courants pour des temps courts et d'obtenir des voltammétries cycliques décrivant une sigmoïde dont le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration d'espèces en solution.

Dans le cas des macroélectrodes, la diffusion des espèces à la surface de l'électrode est linéaire et la diffusion radiale est négligeable, contrairement au cas des microélectrodes, en raison de leurs très petites dimensions. Ceci donne lieu à des profils de concentration hémisphériques [17,30].

Cependant, du fait de leurs petites tailles, le courant obtenu au niveau des UMEs est très faible de l'ordre du nanoampère voir inférieur. Ceci rend leur application pour la détection plus complexe comme par exemple la nécessité d'utiliser une cage de Faraday. Ainsi, l'utilisation d'un réseau d'ultramicroélectrodes connectées entre elles permet d'additionner tous les courants obtenus et de conserver les avantages de l'UME tout en augmentant l'intensité du courant (Figure 9).

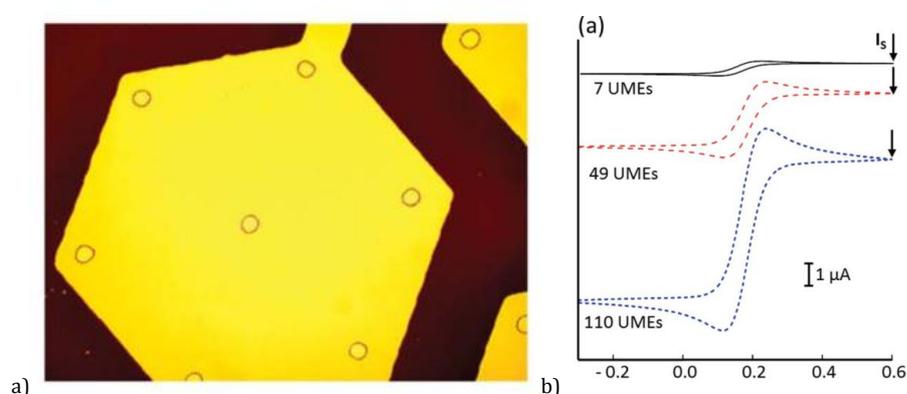


Figure 9 a) Photographie d'un groupe de 7 UMEs de 50 µm de diamètre espacées de 500 µm b) Voltammétrie cyclique ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$) obtenue selon le nombre d'UMEs utilisées dans une solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 5 mM dans du PBS à 0,1 mol.L⁻¹ [31].

Une autre méthode existe pour augmenter l'intensité du courant dans le cas des UMEs. En effet, les réseaux d'électrodes interdigitées (IDA pour interdigitated array) jouent avec les phénomènes de diffusion en intercalant une électrode autour de laquelle la réduction a lieu avec une électrode où l'oxydation a lieu. Ainsi, un cycle redox est créé et les oxydations et réductions consécutives de la même molécule peuvent avoir lieu plusieurs fois à travers la cellule, augmentant ainsi l'intensité de la réponse électrochimique au profit d'un volume de solution plus faible [32,33].

La principale contrainte pour ce type de capteurs est la conception qui impacte directement sur le bon fonctionnement du capteur [17,34-38]. Cependant les progrès de la microfabrication témoignent d'une très grande diversité de réalisation de ce type d'électrodes, la majorité faisant appel à des techniques de lithographie permettant une meilleure définition des formes. Leur utilisation est très variée, tant dans le domaine médical [39-41] que pour l'environnement

comme la détection de métaux lourds [42,43] et il est possible de modifier leurs surfaces afin d'optimiser la sélectivité du capteur (Figure 10) [44].

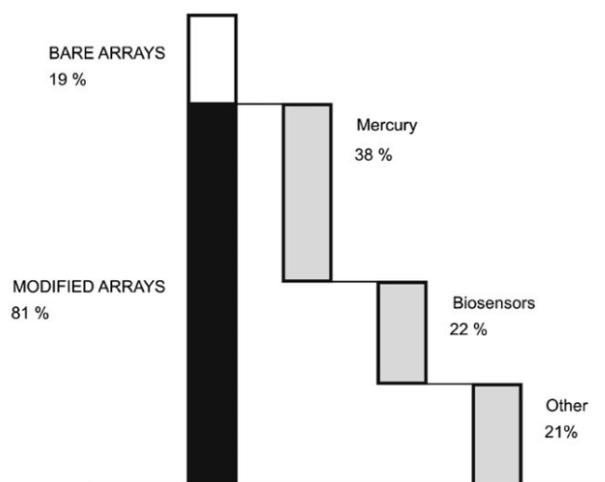


Figure 10 Classification des capteurs ampérométriques des 30 dernières années utilisant un réseau de microélectrodes [10].

I.2.2. Exemples d'application des réseaux d'électrodes

Les multicapteurs sont des réseaux d'électrodes dont chaque électrode correspond à un capteur électrochimique. Deux types de multicapteurs seront distingués ici selon la façon dont seront traitées les données:

- Le signal électrochimique de chaque électrode d'une « plateforme analytique » est traité individuellement.
- Les « langues électroniques » permettent d'accumuler un grand nombre d'informations qui seront traitées à l'aide d'outils statistiques chimiométriques afin d'obtenir une réponse spécifique d'un substrat donné.

Les plateformes analytiques principalement développées pour des applications médicales, sont souvent utilisées pour obtenir une diversité de réponses physiologiques distinctes. Le but étant d'optimiser la taille du capteur surtout pour des applications *in vivo* au profit d'un maximum d'informations (dans ce cas les techniques présentées avec les UMEs peuvent être utilisées). Pour ce genre de détections, deux modèles sont possibles ; soit la référence et la contre-électrode sont communes pour toutes les électrodes de travail individualisées [45-47], soit un système à trois électrodes, contre électrode, électrode de référence et électrode de travail est réalisé plusieurs fois [48-50].

Dans ce dernier cas, des compartiments séparent généralement les différents capteurs afin d'obtenir une plateforme pour la détection d'un même élément mais pour des échantillons différents. Ainsi Piermarini et ses collaborateurs ont adapté une plaque à 96 puits pour permettre de réaliser 96 détections électrochimiques simultanées par chronoampérométrie [49]. D'autres exemples d'utilisation de réseaux d'électrodes pour réaliser des immunoessais ont été publiés, couplés notamment à l'utilisation de perles magnétiques pour l'immobilisation des anticorps (Figure 11) [48]. Ces systèmes présentent un intérêt notable en termes de coût et de gain de temps en particulier pour les laboratoires d'analyse médicale [49].



Figure 11 Représentation d'un réseau à huit électrodes isolées permettant de tester plusieurs échantillons en même temps [48].

L'électrode de référence et la contre-électrode peuvent être communes à toutes les électrodes de travail. Les électrodes du réseau sont généralement modifiées pour apporter une certaine sélectivité à la mesure, l'idée étant d'aboutir à une plateforme de détection de plusieurs analytes [23,51]. La modification est individualisée sur chaque électrode, mais si des répétitions sont nécessaires, elle peut être identique sur un groupe d'électrodes composant le réseau. Par exemple Ge et ses collaborateurs proposent un réseau d'électrodes original et jetable à base de papier, composé de quatre rangées de six électrodes imprimées afin de détecter quatre marqueurs de tumeur pour six échantillons [45]. Erdem et Congur quant à eux adsorbent des échantillons différents sur chaque électrode du réseau pendant 15 min, ceci pour la détection de micro-ARN préparés selon l'objectif de façon individuelle. Après l'adsorption le réseau est rincé et une analyse électrochimique par DPV est effectuée sur chaque électrode [46].

La fonctionnalisation de surface peut être aussi un moyen de différencier les électrodes du réseau avec par exemple l'électrogreffage de sels de diazonium possédant divers groupes fonctionnels [23]. Une modification de surface *via* un procédé sol-gel contenant des biopolymères a également été reportée [46,47]. La Figure 12 ci-dessous témoigne des différentes utilisations de ce type de plateforme selon la modification de surface appliquée.

Ainsi, sur la figure de gauche, différentes électrodes permettent de détecter différents types d'analytes biologiques, ADN/ARN, ou différents types de protéines comme schématisé. Une autre application envisagée est l'immobilisation de cellules biologiques à la surface du multicapteur avec détection des différents éléments expulsés de la cellule, par les électrodes voisines [23].

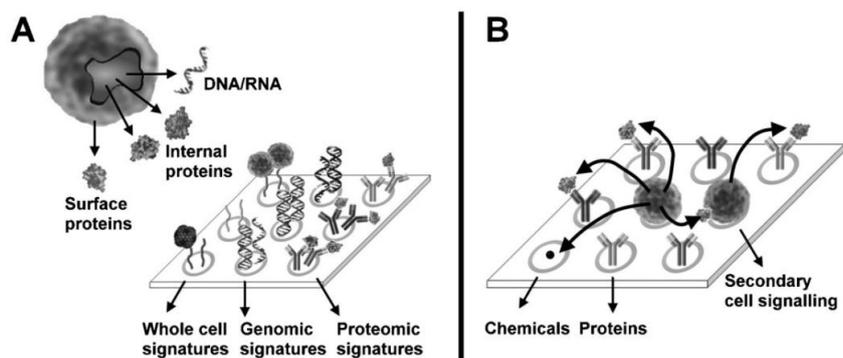


Figure 12 A) Un réseau d'électrodes (UMEs) représentant une plateforme pour la détection multiple d'analytes via la fonctionnalisation des surfaces par des anticorps, des ligands peptidiques et des brins d'ADNs permettant d'accéder simultanément aux signatures génomiques et protéomiques, et de la cellule entière d'un échantillon, B) un réseau d'électrodes (UMEs) multifonction sur lequel sont immobilisés des cellules et des anticorps afin de détecter les protéines et les molécules chimiques libérées par ces cellules [23].

Plus récemment, un autre type de multicapteur a été développé qui s'appuie sur le fonctionnement des systèmes sensoriels humains (Figure 13). Ce type de multicapteur se divise en trois familles selon le sens imité : « nez électronique » [52] pour la détection en phase gazeuse, « langue électronique » [53-54] pour la détection en phase liquide et la détection optique qui ne sera pas présentée ici car elle requiert des transducteurs non électrochimiques.

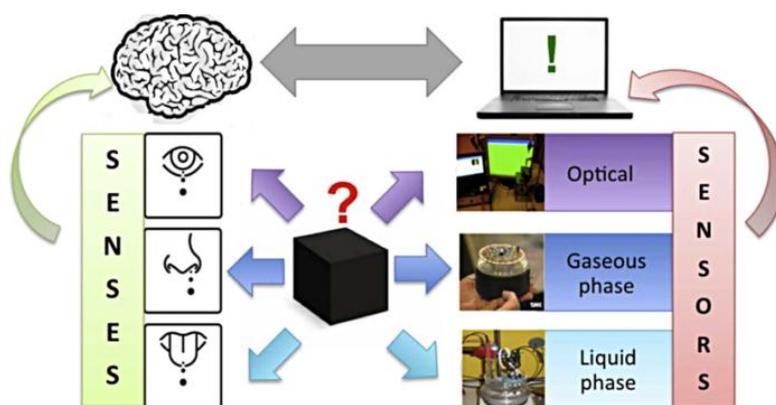


Figure 13 Présentation schématique des sens humains et de l'approche parallèle possible en utilisant des capteurs chimiques [54].

Le but ici est de traiter les données obtenues sur chaque électrode *via* divers outils statistiques, comme l'utilisation de réseaux de neurones artificiels, ou encore les analyses à composantes

principales, etc. La Figure 14 présente schématiquement un exemple de langue électronique BioET (BioElectronic Tongue) permettant la détection de polyphénols contenus dans le vin. Pour cela, ils utilisent un réseau d'électrodes modifiées avec différentes enzymes afin de donner une réponse large et complète des différents types de polyphénols présents dans l'échantillon. Les réponses obtenues par voltammétrie cyclique sont ensuite traitées à l'aide d'outils chimiométriques afin d'interpréter au mieux les signaux électrochimiques et d'en retirer le maximum d'informations [56].

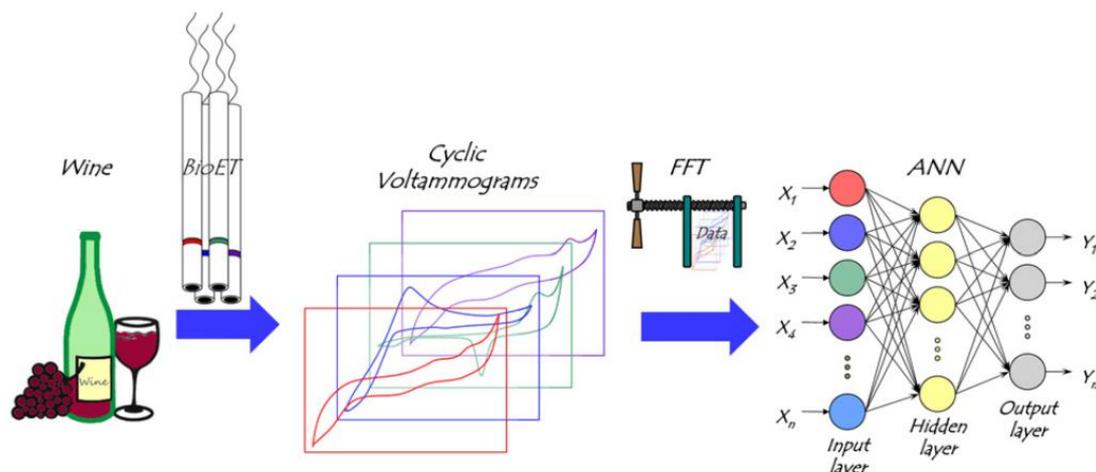


Figure 14 Approche voltammétrique du BioET ; le signal électrochimique obtenu sur chaque électrode est traité par transformée de Fourier FFT (Fast Fourier Transform) et les coefficients obtenus sont utilisés pour le réseau de neurones artificiels ANN (Artificial Neural Network) [56].

Une diversité de langues électroniques a été développée. Comme dans l'exemple précédent, les surfaces des électrodes composant le réseau peuvent être fonctionnalisées permettant d'appliquer ce système à divers domaines. Ainsi on retrouve quelques exemples de langues électroniques pour la vérification de la qualité de l'eau dans les usines de traitement [57-59], pour la détermination du développement de bactéries dans les aliments [60] ou encore dans le domaine médical pour la détermination du taux de glucose dans le sang [61].

Au bilan, un multicateur ampérométrique peut être défini comme l'utilisation de plusieurs électrodes de travail pour accumuler des réponses électrochimiques distinctes. Chaque électrode de travail composant le réseau peut être de taille millimétrique ou micrométrique. Elle peut être elle-même composée d'un réseau d'UME ou d'IDA pour augmenter l'intensité du courant tout en profitant des avantages de ce type d'électrode. Enfin chaque électrode peut être fonctionnalisée de façon individuelle ou non pour apporter une sélectivité aux capteurs. Les réponses obtenues *via* un multipotentiostat peuvent être traitées individuellement ou *via* des outils chimiométriques pour obtenir une réponse spécifique. Le diagramme présenté dans

la Figure 15 schématise l'ensemble des possibilités offertes pour la mise en place du multicapteur selon les contraintes et les objectifs.

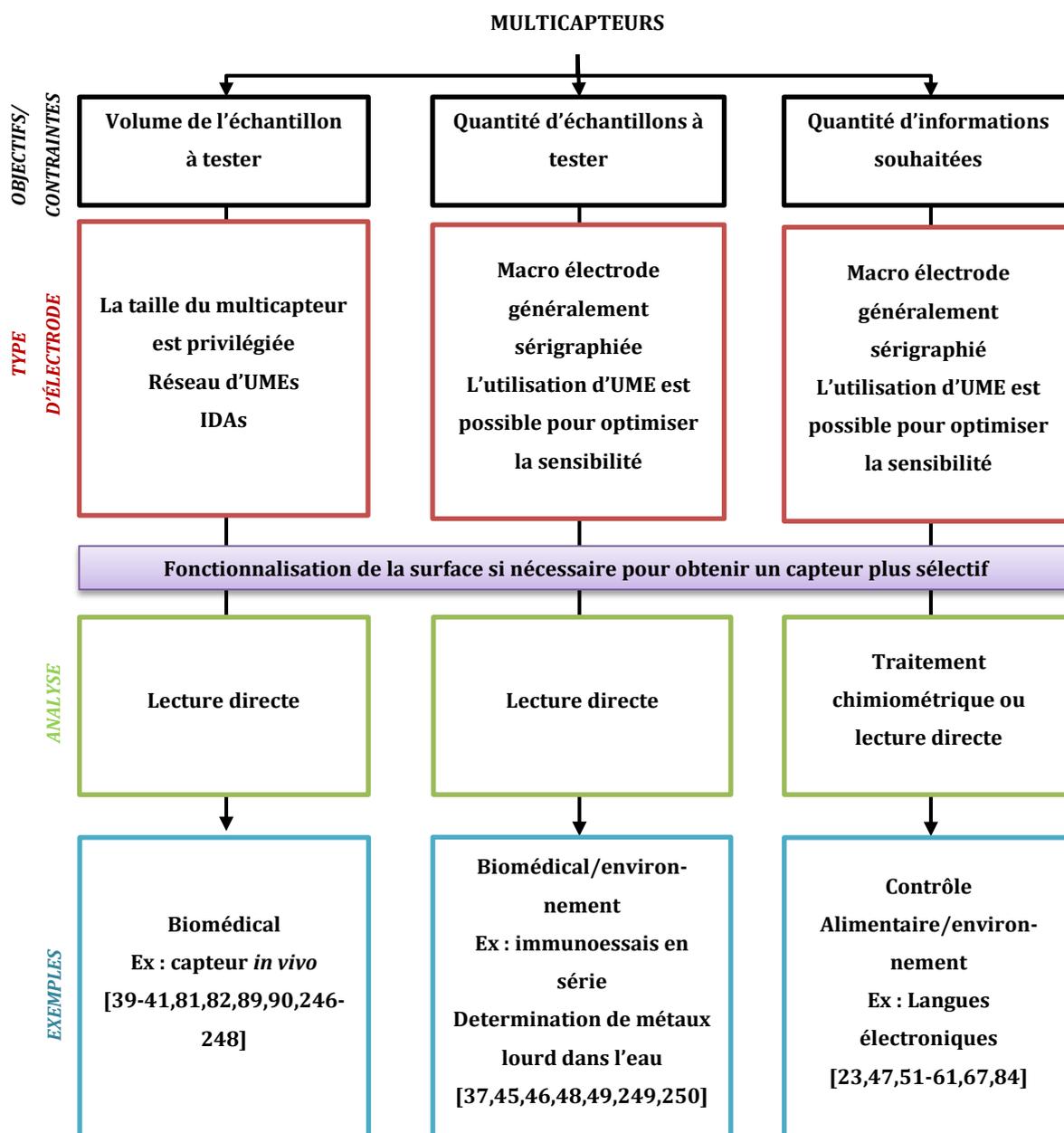


Figure 15 Diagramme représentant le type de multicapteurs utilisés selon les contraintes de taille, de quantité et d'informations présentes.

La suite de cette partie présente une utilisation originale des réseaux d'électrodes qui utilise les signaux individuels obtenus sur chaque électrode pour créer une courbe intensité-potentiel unique.

I.2.3. Voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes

I.2.3.1. Principe de la voltammétrie par échantillonnage de courant

La voltammétrie par échantillonnage de courant (sampled current voltammetry, SCV) désigne communément le fait de réaliser plusieurs chronoampérométries en appliquant différents potentiels et de prélever la valeur du courant à un temps θ fixé pour construire une courbe courant-potential point par point comme présenté dans les Figures 16a), b) et c).

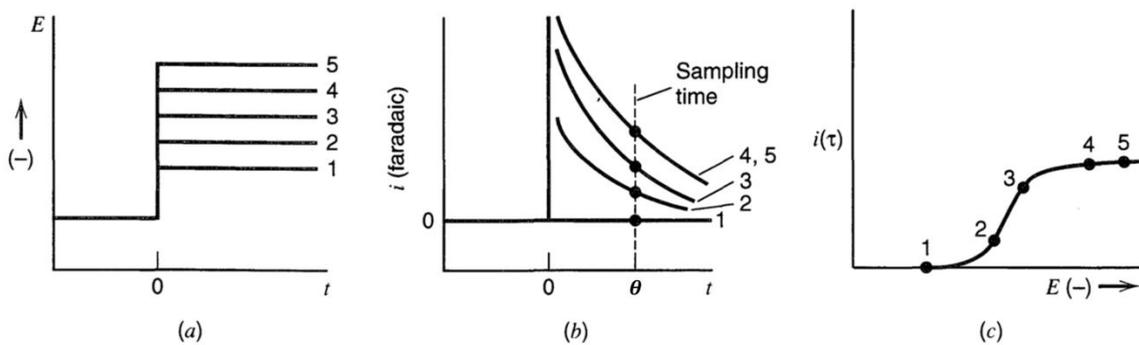


Figure 16 Présentation de la voltammétrie par échantillonnage de courant, a) les potentiels successifs appliqués, b) les chronoampérométries correspondant au potentiel appliqué, c) la courbe courant-potential obtenue pour un temps d'échantillonnage θ [25].

Dans ce cas, une courbe en forme de sigmoïde est obtenue, dont l'allure est similaire à celle des méthodes stationnaires comme la voltammétrie sur électrode tournante. Ici, puisque le temps d'échantillonnage θ du courant est toujours le même, un plateau correspondant à la limite de diffusion est obtenu. Aussi, différentes caractéristiques peuvent être déterminées comme cela est présenté dans la Figure 17. Le plateau correspondant au courant limite de diffusion $i_d(\theta)$ est proportionnel à la concentration de l'espèce en solution et le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est spécifique de l'espèce oxydée ou réduite. Il est important de noter que le plateau obtenu dépend du temps d'échantillonnage θ choisi. La relation entre le potentiel appliqué et le courant s'exprime par l'équation (éq. 6) suivante dans le cas d'un système réversible [25]:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_d(\theta) - i(\theta)}{i(\theta)} \right) \quad \text{éq. 6}$$

Avec

R la constante des gaz parfaits, égale à $8,3144621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T la température en kelvin

F la constante de Faraday, égale à $96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} = 1\text{ F}$

n le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction.

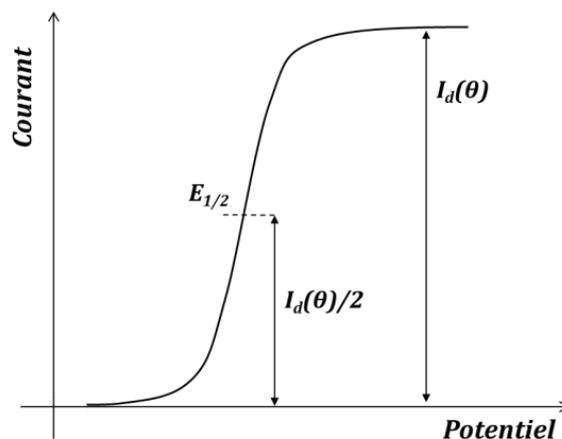


Figure 17 Représentation d'une courbe de voltammétrie par échantillonnage de courant avec les paramètres clés mis en jeu.

Ce concept a été largement utilisé en polarographie à goutte de mercure tombante (Dropping mercury electrode, DME) [28]. Le principe est de faire croître une goutte de mercure au bout d'un capillaire puis, lorsqu'elle devient trop lourde, elle se détache et tombe. Un potentiel est appliqué à la goutte pendant sa croissance et le courant obtenu augmente avec la surface de la goutte. Lorsque la goutte tombe, une nouvelle goutte se met en place et un nouveau potentiel est appliqué. Le principal avantage de cette méthode est le renouvellement de la surface de l'électrode pour chaque potentiel appliqué. De plus, lorsque la goutte tombe, un mouvement de convection du liquide est créé autour du capillaire renouvelant aussi la solution pour la goutte suivante. Ceci est particulièrement utile lorsqu'une altération de la surface a lieu pendant l'analyse qui est causée soit par l'adsorption de l'analyte lui-même ou de ses produits d'oxydation ou de réduction, soit par celle d'autres éléments présents dans le milieu. Afin de garder certains avantages de cette méthode, à savoir le renouvellement de la solution et de la surface de l'électrode pendant l'analyse, sans utiliser de mercure dont la toxicité rend son emploi de plus en plus problématique aujourd'hui, notre équipe a élaboré une nouvelle technique d'analyse. Celle-ci est basée sur l'utilisation d'un réseau d'électrodes solides sur lequel une voltammétrie par échantillonnage de courant est appliquée [62]. Le principe est d'appliquer un potentiel différent sur chaque électrode, comme si chaque surface solide du réseau représentait une goutte de mercure. Le système est utilisé avec des macroélectrodes possédant une diffusion linéaire, avec un espace entre chaque électrode suffisant pour que la

solution à l'interface de la nouvelle électrode ne soit pas modifiée, assurant ainsi le renouvellement de la solution. Cette technique peut aussi être utilisée en ajoutant un ou plusieurs sauts de potentiel afin d'appliquer des méthodes telles que la DPV ou la SWV [25].

I.2.3.2. Voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes

Ce projet innovant a été publié par Mignard et ses collaborateurs [11]. L'étude a été effectuée sur un circuit imprimé constitué de vingt électrodes de cuivre. La réduction du cuivre à 10^{-3} mol.L⁻¹ a dans un premier temps été étudiée en voltammétrie par échantillonnage de courant (Figure 18a)) [11]. Ces premiers résultats ont permis de valider la méthode puisqu'une courbe intensité-potentiel en forme de sigmoïde dont l'intensité de courant est proportionnelle à la concentration de la solution de cuivre a été obtenue. Cet article a également montré la possibilité de généraliser la méthode à des techniques basées sur des sauts de potentiel comme la DPV. La Figure 18b) montre l'apparition d'un pic de réduction, comme attendu et observé dans le cas de la polarographie impulsionnel différentielle sur goutte tombante de mercure [28][11].

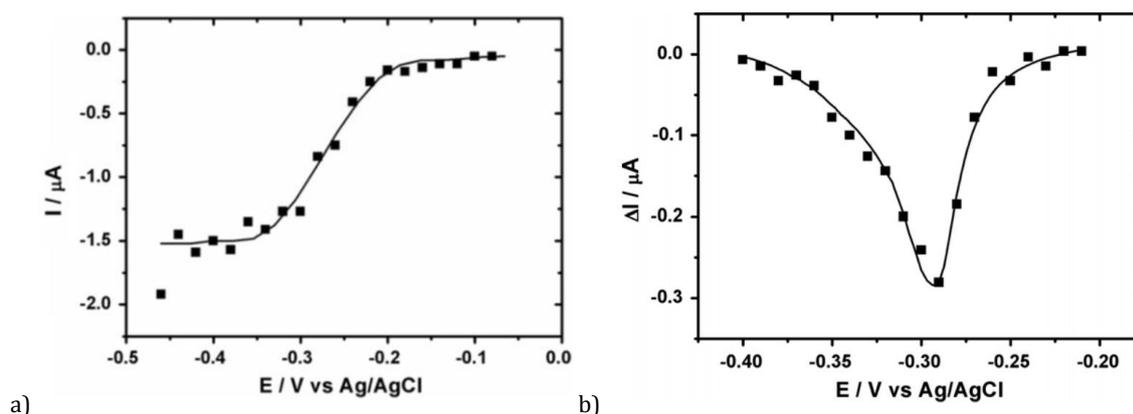


Figure 18 Voltammogrammes obtenus sur un réseau de 20 électrodes de cuivre de 1 mm^2 d'une solution de cuivre à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Un temps d'électrolyse de 4 s a été utilisé sur toutes les électrodes. Le potentiel a été incrémenté de 0,02 V à partir de -0,46 V, a) voltammétrie par échantillonnage de courant EASCV, b) DPV (en EASCV) avec un saut de potentiel de -0,05 V pendant 4 s, le courant fut prélevé à 3,8 s avant le saut et 7,8 s après le saut afin de déterminer le ΔI [11].

Enfin, il a été possible d'élaborer une courbe d'étalonnage à partir de la DPV appliquée au réseau d'électrodes validant la proportionnalité du pic obtenu avec la concentration (Figure 19) [11]. Cette étude a donc permis de valider cette méthode et de montrer son intérêt pour la création de capteurs électrochimiques.

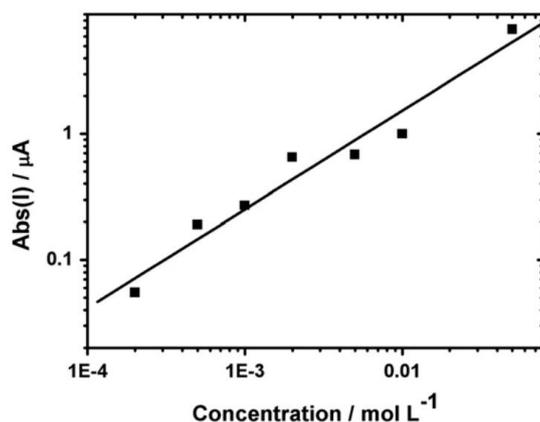


Figure 19 Courbe d'étalonnage des valeurs absolues du courant minimum ΔI déterminé à partir des résultats de DPV sur le réseau d'électrodes pour la détection du cuivre [11].

Une technique proche a également été utilisée par Piermarini et ses collaborateurs (Figure 20) [49]. Leurs projets fut de créer un réseau d'électrodes sérigraphiées pour effectuer une grande quantité d'immunoessais par chronoampérométrie. Afin de déterminer le potentiel le plus approprié, ils ont utilisé un réseau d'électrodes en appliquant différents potentiels sur chaque électrode pour différentes concentrations de phosphate de naphthol. Ils ont ainsi pu tracer une courbe courant-potential leur permettant de trouver le potentiel correspondant au plateau de diffusion. Ils ont ainsi choisi 0,4 V/Ag/AgCl pour leur détection par chronoampérométrie.

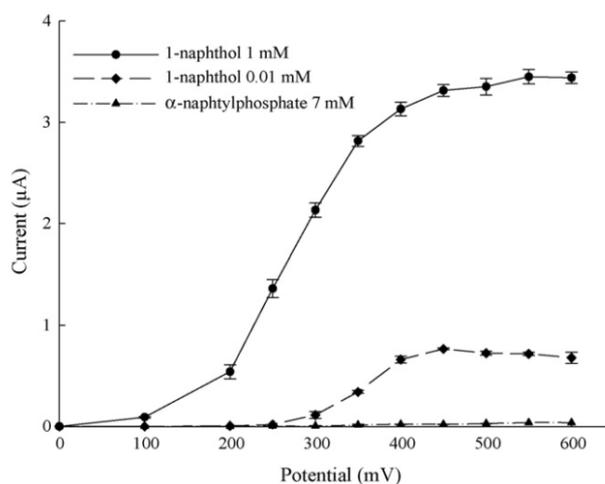


Figure 20 Courbe permettant de choisir le potentiel à appliquer en utilisant une solution de 1-naphthol à 1 mmol.L⁻¹, 0,01 mmol.L⁻¹ et 1-naphthylphosphate à 7 mmol.L⁻¹ dans du tampon diéthanolamine pH 9,6, le potentiel varie de 0 à 600 mV/Ag/AgCl [49].

Ces résultats sont intéressants car ils soulignent le fait que la technique développée au laboratoire permet de déterminer les conditions optimales pour une détection en chronoampérométrie.

I.2.3.3. Application de la voltammétrie par échantillonnage sur réseau d'électrodes à de nouveaux systèmes

Les premiers résultats obtenus en voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes ont montré l'intérêt de la méthode et la possibilité de la mettre en œuvre avec des technologies simples de fabrication de réseau d'électrodes. L'objectif de cette thèse est d'étendre la technique d'analyse à de nouveaux substrats afin de mieux appréhender les avantages qu'elle peut apporter. Nous sommes partis des hypothèses suivantes :

- l'intensité de courant d'oxydation ou de réduction d'une espèce sera exacerbée par rapport à la voltammétrie linéaire. En effet, lorsqu'une rampe de potentiel est utilisée sur une seule électrode, l'intensité du courant à un temps t est affectée par les réactions d'oxydation ou de réduction ayant eu lieu de 0 à t . A l'inverse, avec un réseau d'électrodes, l'intensité du courant ne dépendra que du temps d'échantillonnage θ qui peut être choisi très faible. Ainsi plus le temps θ est court, plus le courant sera élevé.

- le changement de surface pendant l'analyse permet de limiter les phénomènes de passivation qui peuvent avoir lieu à la surface de l'électrode.

- Le renouvellement de la solution au court de l'analyse permet d'éviter les phénomènes d'appauvrissement.

Nous avons ainsi cherché à adapter la technique à l'analyse de molécules connues pour s'adsorber sur la surface des électrodes, avec l'exemple du phénol, puis aux techniques impliquant une étape de préconcentration de l'analyte sur la surface de l'électrode.

Pour des raisons de clarté, la technique de voltammétrie par échantillonnage sur réseau d'électrodes sera désignée dans la suite de ce manuscrit par le sigle suivant EASCV pour « Electrode Array for Sampled Current Voltammetry ».

CONCLUSION

Ce chapitre a pour but de rappeler le principe des principales techniques ampérométriques et l'intérêt d'utiliser des réseaux d'électrodes.

La diversité des méthodes développées pour réaliser des réseaux d'électrodes ou d'UMEs a permis d'ouvrir la voie à de nombreuses applications. En ce qui concerne l'analyse ampérométrique, il est possible d'utiliser les réseaux d'UMEs pour intensifier le signal électrochimique par rapport à une microélectrode seule. Les multicapteurs, quant à eux, permettent l'analyse rapide d'un grand nombre d'échantillons, ou l'analyse de plusieurs espèces en même temps. Les données obtenues peuvent être directement corrélées à la concentration de l'espèce cible ou bien traitées grâce à des traitements statistiques chimiométriques. Dans ce dernier cas, il s'agit d'obtenir une réponse spécifique qui dépendra du substrat analysé. Cependant la détection est similaire à celle obtenue avec un capteur simple, la principale différence étant dans la quantité d'informations accumulés et leurs traitements.

Une utilisation originale des réseaux d'électrodes a été développée au laboratoire. Les premiers résultats obtenus se sont limités à l'analyse directe de métaux lourds. Dans cette étude, nous allons chercher à étendre l'application de cette technique à l'analyse d'autres substrats. Pour cela, la fabrication d'un réseau d'électrodes approprié a été réalisée et fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre - II. Fabrication du réseau d'électrodes

INTRODUCTION

Afin de répondre aux demandes liées à l'utilisation d'électrodes jetables et bon marché pouvant également être utilisées en réseau, des techniques de fabrication d'électrodes se sont développées avec en particulier les circuits imprimés [11,63-65], la sérigraphie [7,66-71] et la photolithographie [31,33,41,72-78]. Ces électrodes se retrouvent dans tous les domaines d'application des capteurs, comme l'environnement avec la détection des métaux lourds [66,67], ou des explosifs [79], la pharmacie [80,68] et la santé notamment avec les biocapteurs enzymatiques [7,81,82]. Ces différents procédés de fabrication des électrodes offrent une grande diversité de choix, de par la variation de la taille des surfaces allant du cm^2 au μm^2 , et de par la forme des électrodes, pouvant être en trois dimensions (électrodes sphériques) ou plane (électrodes en disque, rectangulaires ou linéaires) [39,63,68,83]. De plus, ces procédés assurent une bonne reproductibilité des formes et des tailles [84] et peuvent être facilement couplés aux systèmes microfluidiques [85,86].

L'utilisation des techniques de microfabrication appliquées à l'électrochimie a débuté avec les circuits imprimés qui sont généralement utilisés comme support pour la connectique électrique. Le principe de fabrication des circuits imprimés est de fixer une couche de cuivre sur un isolant en résine époxyde. Divers procédés de gravure sont ensuite appliqués pour dessiner le capteur [87]. Ainsi, les circuits imprimés ont été utilisés pour créer des réseaux d'électrodes en cuivre, un isolant étant ajouté en fin de procédé de fabrication pour protéger les pistes [11]. L'utilisation d'électrodes fabriquées par la technique des circuits imprimés étant limitée par la dimension ($>20 \mu\text{m}$ pour les pistes [87]), cette technique est plus utilisée pour la mise en place de la connectique. Ils serviront ainsi de base conductrice qui sera ensuite modifiée par exemple par des nanotubes de carbone (NTCs) [63-65], ou par des métaux comme l'or [87][88]. Ils assurent même parfois simplement la connexion électrique, un autre support étant utilisé pour les électrodes de travail (UMEs) [89-91]. Enfin cette technologie évolue vers des dispositifs sur support flexible permettant de nouvelles applications notamment dans le domaine médical [65,92].

Depuis les années 1990, la technologie de sérigraphie permet la production de volumes élevés, très bon marché, hautement reproductibles et fiables de capteurs à usage unique [7,68]. Malgré leur utilisation massive, la nature des réactions à la surface des électrodes sérigraphiées est peu connue. En effet, cette technique nécessite l'utilisation d'encre qui peuvent impacter la réponse électrochimique. Ainsi, diverses études rapportent des différences notables au niveau de la réponse électrochimique du ferricyanure de potassium selon la composition ou la marque de l'encre utilisée autant sur des électrodes de carbone [69,70] que sur des électrodes d'or [71]. Par

ailleurs, l'utilisation de la sérigraphie pour la création de d'ultramicroélectrodes est peu répandue et a été reportée pour des électrodes ayant un diamètre supérieur ou égal à 15 μm [66,67,93].

La photolithographie permet la création d'électrodes avec des formes variées, incluant les réseaux interdigités [33,72] et les réseaux d'électrodes multicanaux [73].

Dans ce travail, nous avons choisi de fabriquer un réseau de vingt électrodes individualisées. La méthode électrochimique utilisée nécessite que les électrodes de travail soient identiques pour obtenir une bonne reproductibilité des réponses électrochimiques. Le réseau d'électrodes doit aussi être résistant mécaniquement et chimiquement aux différents milieux d'immersions pendant l'analyse et pendant la fonctionnalisation des surfaces.

Nous avons testé deux types de réseaux, l'un fabriqué par des techniques de circuits imprimés *via* un prestataire de services, l'autre par photolithographie élaboré en collaboration avec l'ENS de Rennes et l'IETR.

Dans un premier temps, une comparaison des performances de ces deux systèmes sera effectuée, puis, dans un deuxième temps, l'optimisation d'un dispositif créé par photolithographie sera présentée.

II.1.Fabrication des réseaux d'électrodes

II.1.1. Présentation des techniques de préparation des réseaux par la technique des circuits imprimés et par photolithographie

II.1.1.1. Principe de fabrication de circuits imprimés

(PRESTATAIRE)

Les montages électroniques se réalisent toujours sur un circuit imprimé, c'est-à-dire un support isolant sur lequel des pistes de cuivre réalisent la quasi-totalité des connexions entre les composants qu'il supporte. Le matériau utilisé est du verre époxy c'est-à-dire un isolant à base de fibres de verre compressées et imprégnées de résine époxyde. La Figure 21 schématise le procédé de fabrication selon un enchainement d'étapes. Une pellicule de cuivre très fine ($< 100 \mu\text{m}$) est déposée sur le support (étape 1). Ensuite le tout est recouvert de vernis épargne photosensible, et par l'intermédiaire d'un masque où le motif est dessiné, les parties où le cuivre doit être enlevé sont exposées à la lumière (étape 2). Le vernis épargne qui a été insolé est nettoyé par l'intermédiaire de bains chimiques, et le vernis épargne qui n'a pas été insolé permet de protéger les contacts, les électrodes et les pistes dessinés pendant la gravure chimique du cuivre. Cette étape de gravure permet d'enlever le cuivre aux endroits où il n'est pas protégé par la résine. A la fin de l'étape de gravure, le motif est finalement visible et le reste du vernis est enlevé (étape 3). Environ $9 \mu\text{m}$ de nickel puis 400 nm d'or sont électrodéposés sur le cuivre restant (étapes 4 et 5). Les épaisseurs des dépôts d'or et de nickel ont été mesurées par le fournisseur à l'aide de la spectrométrie de fluorescence de rayon X (FISCHERSCOPE® X-RAY XULM®). Sur tous les lots confondus, des épaisseurs moyennes de 462 nm et $9,25 \mu\text{m}$ ont été respectivement obtenues pour l'or et le nickel. A l'aide de l'écart type fourni par le prestataire, un coefficient de variation a pu être calculé. Ainsi, l'épaisseur du dépôt d'or peut varier jusqu'à $16,6 \%$ selon la série, et celle du nickel de $5,3 \%$. La dernière étape consiste à déposer une nouvelle couche de vernis épargne pour isoler les pistes (étape 6). Un nouveau masque, ne laissant apparaître que les contacts et les électrodes, permet après insolation et nettoyage de ne conserver l'isolant que sur les pistes.

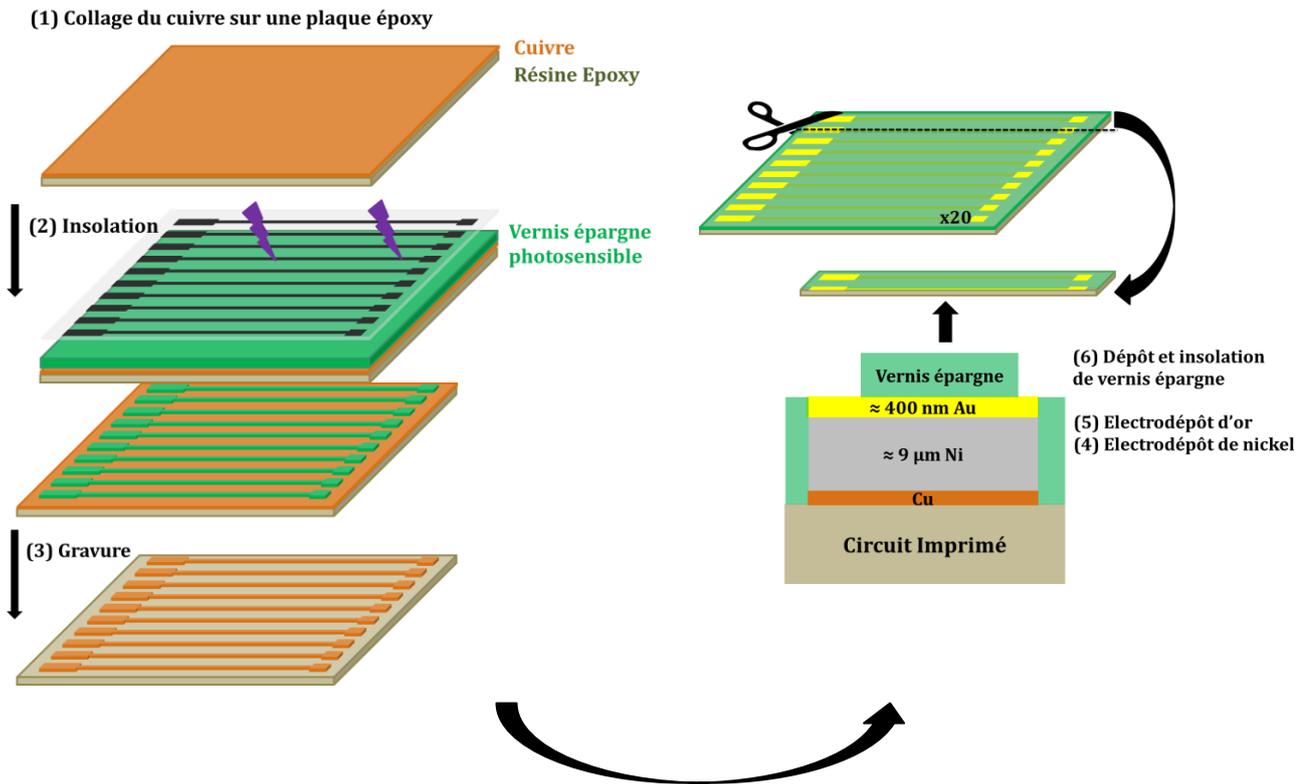


Figure 21 Schéma descriptif du principe d'élaboration de réseau d'électrodes à partir d'un circuit imprimé.

Le réseau utilisé dans cette étude est composé de vingt électrodes d'une surface de 1 mm^2 disposées en quinconce. La Figure 22 représente le dispositif permettant d'assurer les connexions. Il s'agit d'un boîtier dans lequel est fixé un réseau de contacts en forme de griffes, qui vont directement correspondre à la position des contacts de notre capteur. Ensuite, les connexions sont assurées par des petites tiges sur lesquelles des pinces à crochets pourront être disposées.

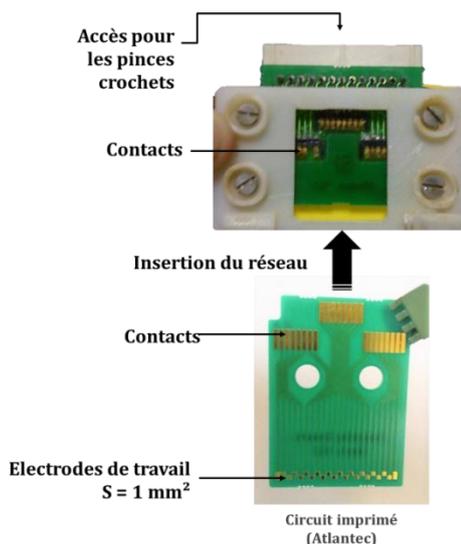


Figure 22 Présentation du système utilisé avec le circuit imprimé, photo du dispositif réel avec le boîtier de connexion

II.1.1.2. Méthode de nettoyage des électrodes du circuit imprimé

Les réseaux créés par la technique des circuits imprimés ont besoin d'un prétraitement afin d'obtenir une bonne réponse électrochimique. En effet, les résultats présentés dans la Figure 23 témoignent des différences obtenues entre une électrode sans prétraitement et une électrode ayant subi un prétraitement. Ce dernier consiste à effectuer trois bains à ultrasons de 15 min chacun dans de l'éthanol, de l'acétonitrile et de l'eau (ultra pure) puis d'imposer pendant 2 min un potentiel de 1,5 V/ECS dans du tampon phosphate (PBS) à pH neutre. Enfin un dernier lavage à l'eau est effectué.

Sur les photos réalisées à l'aide d'un microscope optique a) et d) de la Figure 23, une différence de texture est observable, l'électrode après lavage semblant montrer une plus grande rugosité. Cette observation est confirmée par l'analyse par profilométrie (Figures 23c) et f)) qui permet de mesurer une rugosité 2 à 3 fois supérieure après lavage (de 0,05 μm avant lavage et de 0,12 μm après). Sur les voltammogrammes b) et e) présentés, l'impact du nettoyage sur la réponse électrochimique est mis en valeur. En effet, avant nettoyage la réponse électrochimique du ferricyanure de potassium témoigne d'un phénomène de passivation important de l'électrode. Ceci signifie que les molécules ne peuvent atteindre la surface de l'électrode pour se réduire et s'oxyder. Ce phénomène de passivation pourrait s'expliquer par la présence de résidus de vernis épargne sur la surface. Le protocole de nettoyage proposé permet d'obtenir une réponse électrochimique convenable du ferricyanure de potassium avec une différence entre les potentiels des pics anodiques et cathodique d'environ 150 mV.

II.1.1.3. La photolithographie (collaboration ENS/IETR)

La photolithographie est un processus consistant à retirer de façon sélective les parties d'une couche fine. Cela s'effectue grâce à une résine photosensible et un masque. La résine est tout d'abord déposée par spin-coating. Puis, un équipement composé d'une lampe à arc de mercure produisant des UV à une longueur d'onde de 365 nm est utilisé pour irradier la résine. Ce traitement change la solubilité de la résine qui peut alors être éliminée, laissant intacts les endroits où la résine était protégée par le masque (lithographie positive). Tout le processus revient à une accumulation successive de dépôts et de gravures selon le dispositif à créer. Le support est généralement du verre borosilicate sur lequel des dépôts métalliques sont effectués. Pour la fabrication des capteurs électrochimiques, un dépôt d'or est le plus souvent utilisé car cela conduit à des électrodes inertes pouvant être facilement fonctionnalisées.

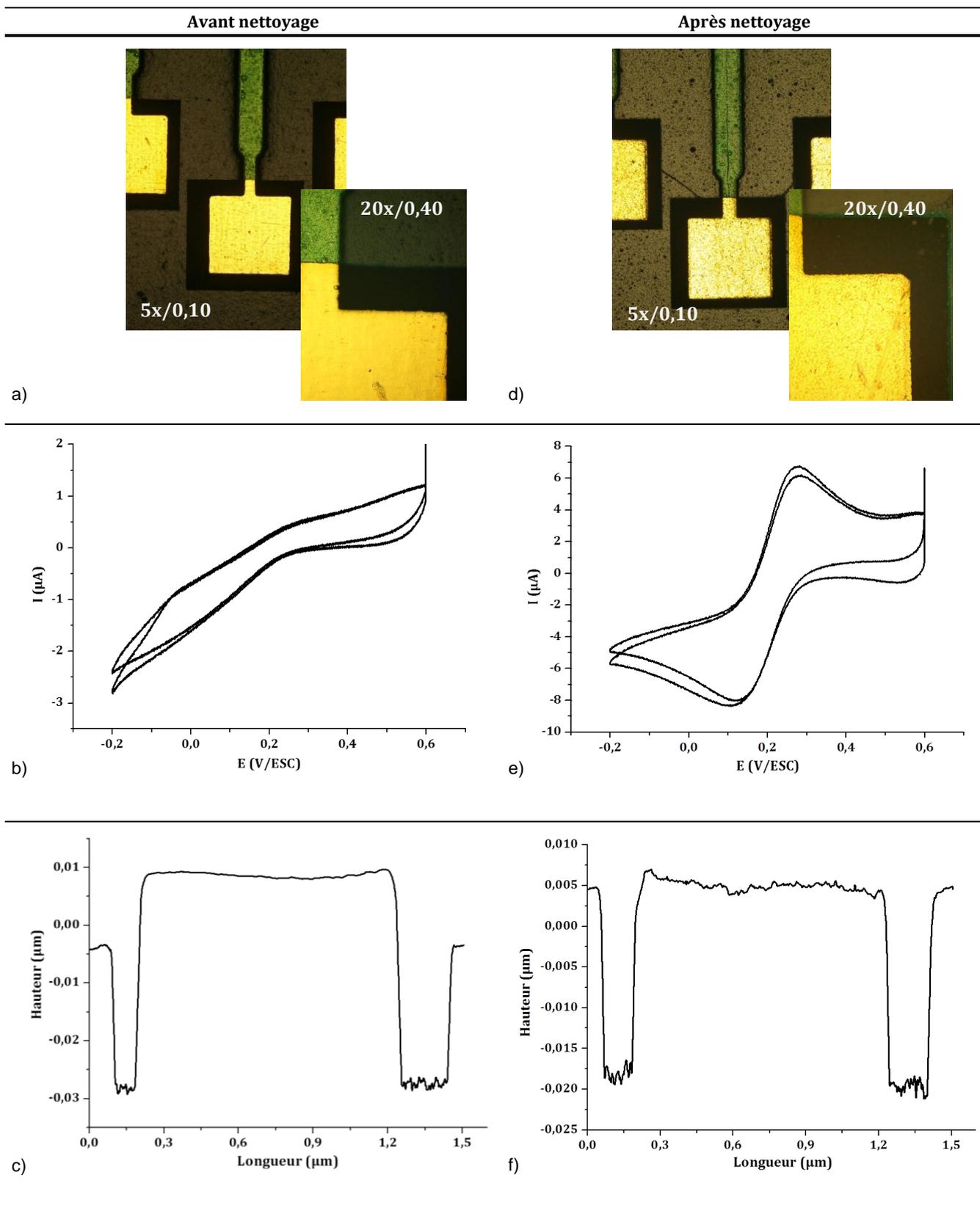


Figure 23 Différences observées sur un réseau sans nettoyage et un réseau nettoyé, a) et d) représentent les images obtenues au microscope optique, b) et e) la voltammétrie cyclique à 100 mV/s pour 10^{-3} mol.L⁻¹ de ferricyanure de potassium, électrolyte support : 0,5 mol.L⁻¹ PBS (pH=7,2), c) et f) les profils d'une électrode de travail obtenue par profilométrie pour chaque cas.

En ce qui concerne la couche isolante servant à protéger les contacts, un large choix est possible. On trouve notamment des polymères comme le parylène C [31,41], ou des isolants à base de fines couches de dérivés du silicium [74,75]. Le choix de cette couche dépendra des contraintes liées à la fabrication du dispositif et à son utilisation. En effet plusieurs études mettent en évidence que les réactions chimiques, physicochimiques et électrochimiques, ainsi que les contraintes mécaniques pendant et après le dépôt de l'isolant, impactent la qualité de cette couche car elles engendrent la formation de craquelures [76-78].

Dans ce travail, les supports utilisés sont des plaques circulaires en borosilicate de 0,8 mm d'épaisseur et de 5 cm de diamètre appelés wafers. Ces wafers sont soigneusement nettoyés et subissent un plasma d'air (plasma cleaner) juste avant leur utilisation. Les différentes étapes de fabrication du réseau d'électrodes par photolithographie sont les suivantes :

- La métallisation consiste à évaporer sous vide différents métaux pour les déposer sur le wafer (Figure 24 (A)). Le support reste dans le bâti d'évaporation sous vide pendant toute la durée des dépôts afin d'éviter la formation d'oxydes entre les couches. L'or n'adhérant pas bien sur le silicium, une couche d'accroche de 30 nm de titane est déposée au préalable. Il a été précédemment observé par nos collaborateurs de l'ENS qu'un dépôt d'or de 200 nm d'épaisseur était nécessaire afin d'obtenir un signal d'or correct en voltammétrie cyclique. Nous avons donc déposé environ 200 nm d'or sur la couche de titane.
- Une étape de photolithographie est ensuite effectuée pour dessiner les zones de contacts, les pistes de connexions et les électrodes grâce à des gravures humides *via* des solutions adaptées. Pour ce faire, il faut tout d'abord enduire de résine photosensible la plaque, puis venir insoler cette résine au travers d'un masque photolithographique.
- Enfin la bonne adhésion entre la couche isolante et la surface du métal est nécessaire afin d'éviter les craquelures et l'infiltration de liquide sous la couche isolante. C'est pourquoi, selon l'isolant utilisé, une dernière couche de titane (30 nm) est déposée sur l'or avant le dépôt de l'isolant.
- Les pistes de connexions sont isolées pour ne laisser ouverts que les électrodes et les contacts (Figure 24 (B)). Différents matériaux ont été utilisés pour cet objectif : des oxydes et des nitrures de silicium, et le parylène C. Une étape de photolithographie suivie d'une gravure de la couche isolante est réalisée avec un nouveau masque. Cette gravure sèche de type gravure ionique réactive (RIE *Reactive-Ion Etching*) consiste à réaliser un bombardement ionique spécifique à la couche isolante pour enlever les parties non protégées par la résine.

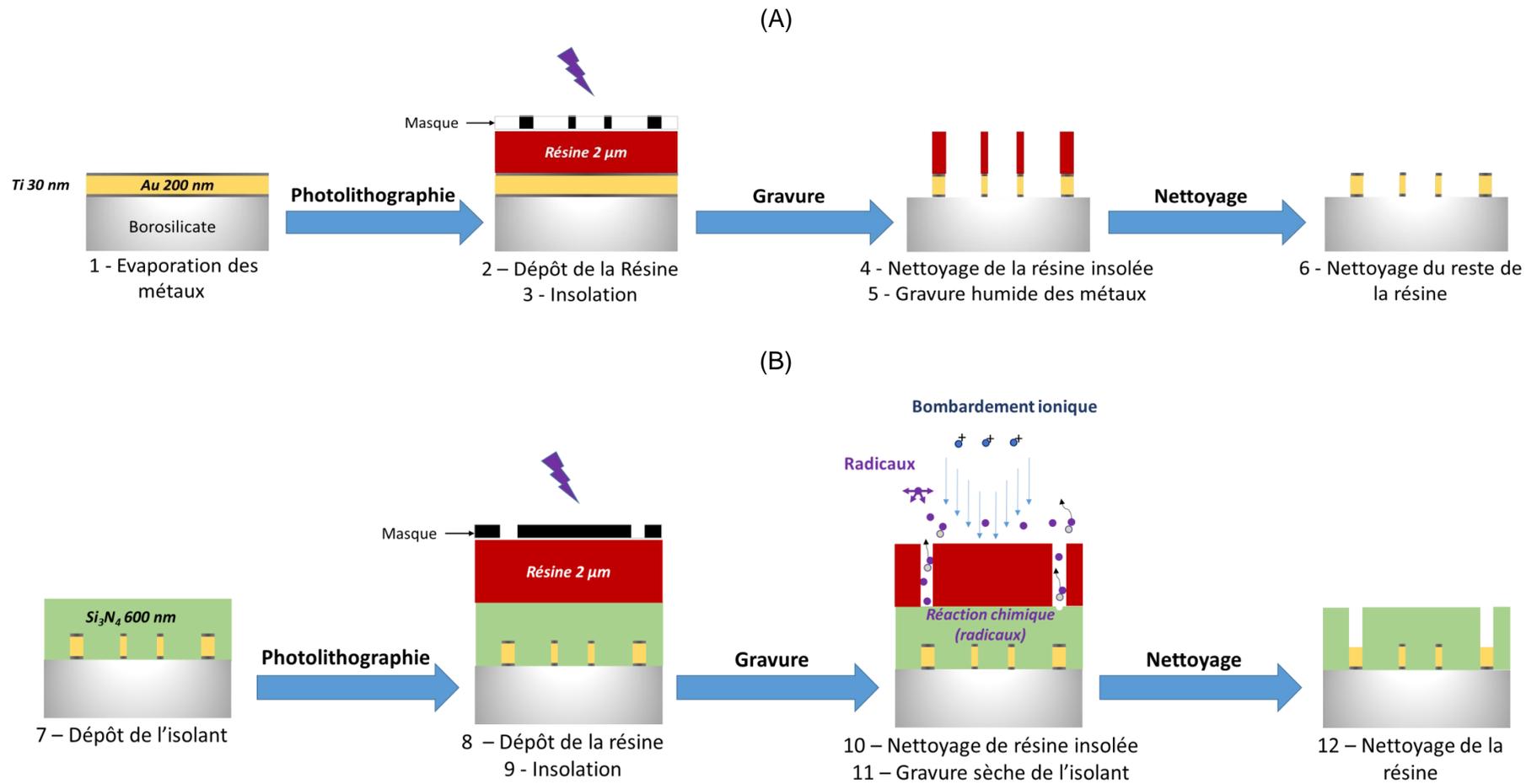


Figure 24 (A) Procédés d'évaporation et de photolithographie pour la création du dessin souhaité pour le réseau. (B) Procédés de dépôt de l'isolant et photolithographie pour ne laisser que les contacts et les électrodes de travail apparentes.

La Figure 25 ci-dessous représente les surfaces d'électrodes obtenues à la fin du procédé de fabrication.

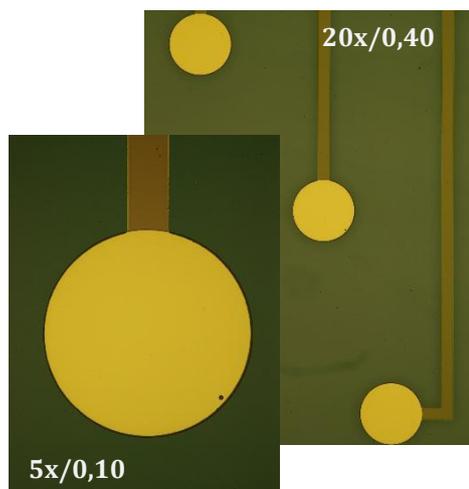


Figure 25 Images obtenues par microscopie optique des électrodes de 500 μm de diamètre fabriquées par photolithographie.

II.1.2. Comparaison de la qualité des réseaux préparés selon la technique des circuits imprimés ou par photolithographie

Pour comparer électrochimiquement ces différents capteurs, deux tests électrochimiques sont effectués. Dans un premier temps le signal de l'or est vérifié sur certaines électrodes de travail, ce qui permet de voir s'il y a un effet de résistance et/ou une pollution de la surface. Le signal d'or typique obtenu dans du tampon phosphate (PBS) 0,5 mol.L⁻¹ pH = 7,2 est présenté dans la Figure 26.

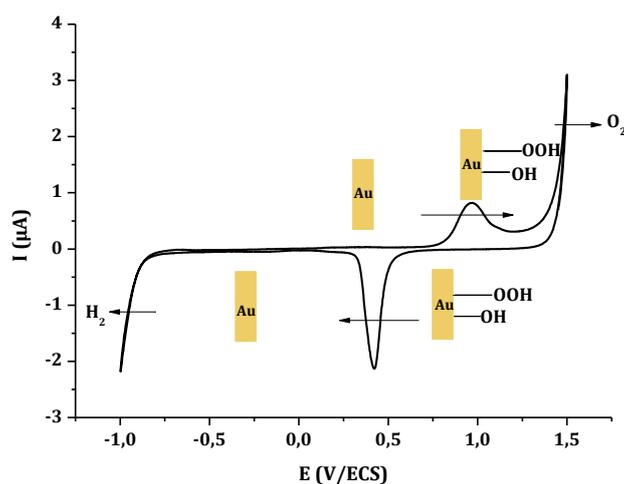


Figure 26 Signal de l'or obtenu par voltammétrie cyclique à 100 mV/s, électrolyte support : 0,5 mol.L⁻¹ PBS (pH=7,2) sur un réseau d'électrodes isolé avec du parylène C, surface de l'électrode : 0,0025 cm².

Dans un second temps, la reproductibilité du signal électrochimique obtenu sur les différentes électrodes d'un même réseau est vérifiée par analyse en voltammétrie cyclique du ferricyanure

de potassium 10^{-3} mol.L⁻¹ dans du tampon phosphate 0,5 mol.L⁻¹ pH = 7,2. Ces résultats sont reportés dans la Figure 27.

Les Figures 27a) et d) permettent de mettre en évidence la différence de qualité de la surface d'or obtenue par les deux techniques. Le circuit imprimé présente une réponse moins bien définie. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'il reste un peu de vernis épargne malgré notre nettoyage, ce qui crée des effets de résistance ou bien par la présence d'impuretés dans l'or. Le signal obtenu en photolithographie quant à lui correspond exactement à l'objectif souhaité.

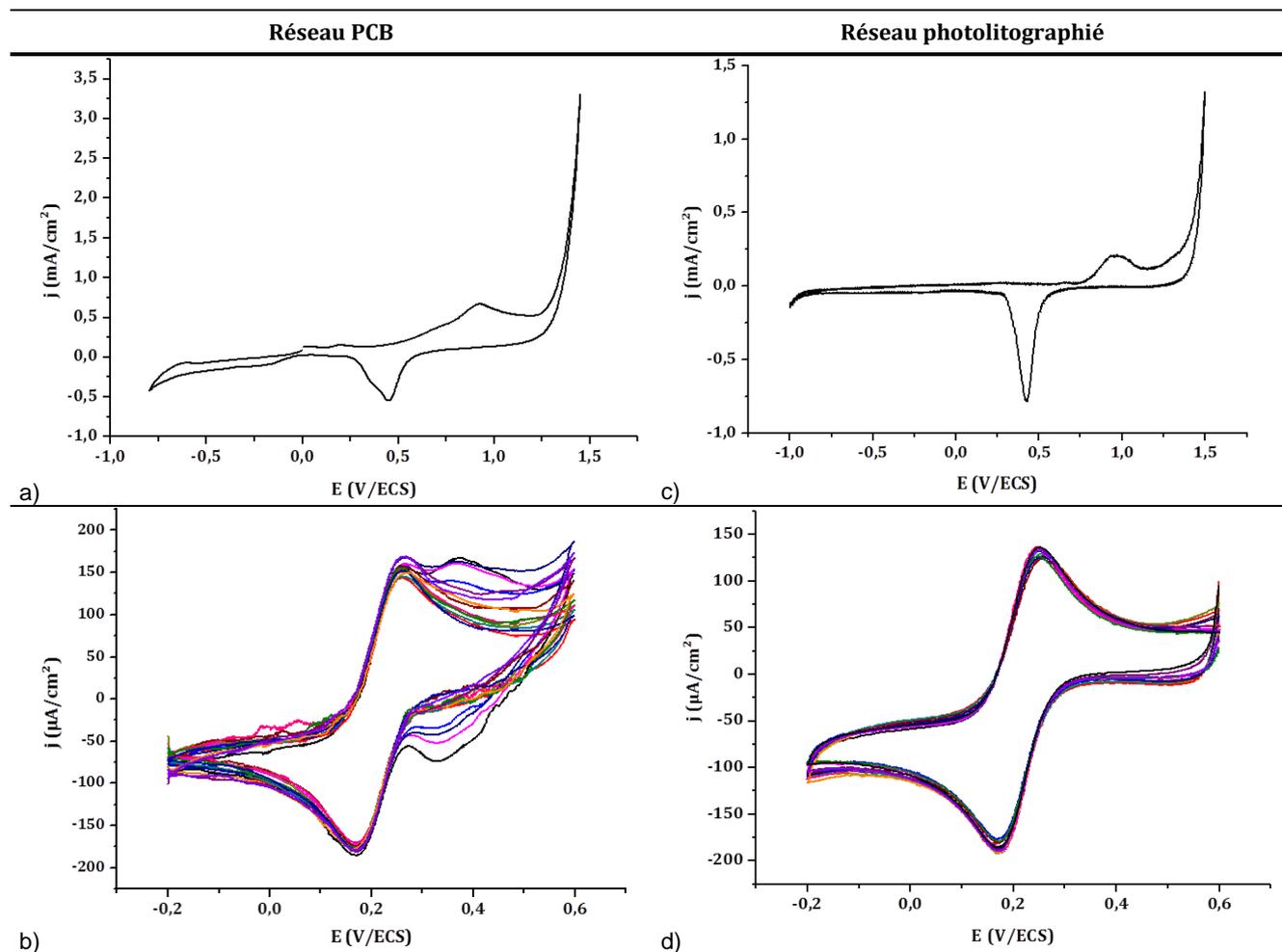


Figure 27 Différences observées entre un réseau PCB (circuit imprimé) et un réseau photolithographié, a) et c) représentent le signal de l'or par voltammétrie cyclique à 100 mV/s, électrolyte support : 0,5 mol.L⁻¹ PBS (pH=7,2), b) et d) la voltammétrie cyclique de 10^{-3} mol.L⁻¹ de ferricyanure de potassium dans le même tampon que a) et c).

Cette différence se répercute également sur le signal du ferricyanure de potassium en voltammétrie cyclique. Le système réversible attendu est bien reproductible sur les réseaux fabriqués au sein du laboratoire. En revanche les résultats obtenus avec les circuits imprimés (Figure 27b)) montrent la présence sur certaines électrodes du réseau d'un autre cycle juste après le pic d'oxydation du ferrocyanure. Comme il a été souligné précédemment, le prétraitement des circuits imprimés joue un rôle important sur la qualité du signal

électrochimique obtenu. Une explication possible serait que le boîtier utilisé pour la connectique n'assure pas une bonne répartition du courant sur toutes les électrodes du réseau rendant ainsi difficile d'effectuer le prétraitement de la même façon sur toutes les électrodes.

S'ajoute à ces observations une rugosité 56 fois moins importante pour les réseaux fabriqués par photolithographie ($R_a = 0,90 \text{ nm}$).

Ainsi, les réseaux d'or obtenus par la technique des circuits imprimés témoignent d'une réponse électrochimique mal définie et non reproductible d'une électrode à l'autre, probablement due à la difficulté d'obtenir une surface d'or pur après fabrication. Les informations sur les produits utilisés pendant le procédé de fabrication du fournisseur sont confidentielles et il est donc difficile de donner une explication précise à cette problématique, et d'améliorer le dispositif. Par ailleurs, le support du circuit imprimé étant en plastique et l'isolant en vernis épargne, certains produits et solvants organiques ne pourront pas être utilisés lors de l'étape de fonctionnalisation de surface, ce qui peut être limitant. Le réseau fabriqué par la technique des circuits imprimés ne sera donc pas utilisé pour cette étude, malgré son caractère peu coûteux qui permettait d'envisager un usage unique. A l'inverse, la photolithographie permet d'obtenir des surfaces d'or donnant des réponses électrochimiques bien définies. De plus, leur fabrication en collaboration avec l'ENS Rennes permet de pouvoir faire évoluer le système et de l'adapter au mieux aux besoins de cette étude.

La suite de ce chapitre est consacrée à l'optimisation du réseau préparé par photolithographie.

II.2.Fabrication des réseaux d'électrodes par photolithographie

II.2.1. Optimisation de la couche isolante

II.2.1.1. Nature de la couche : Parylène, SiO_2 ou Si_3N_4

Pour ce travail, trois types d'isolants ont été testés. Le premier est le parylène C, contenant des atomes de chlore sur les noyaux aromatiques. Ce matériau est couramment utilisé car il présente de bonnes propriétés d'isolation, d'adhésion et de reproductibilité [76]. Cependant sa résistance à certains produits chimiques n'est pas assurée. Afin de ne pas être limité dans l'utilisation des produits et solvants organiques lors de la modification des surfaces d'électrodes, deux autres matériaux ont été également étudiés; le dioxyde de silicium connu pour ses bonnes propriétés d'isolant et le nitrure de silicium apprécié pour sa résistance.

Le nitrure de silicium est ajouté par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD ; Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) avec une montée en température du substrat à 280°C. Le dioxyde de silicium, quant à lui, est ajouté par pulvérisation cathodique sans

chauffage. Les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD et PECVD) sont les plus établis pour la fabrication de couches isolantes car ils permettent une vitesse de dépôt élevée tout en gardant de bonnes propriétés d'isolation. La pulvérisation cathodique, quant à elle, permet un dépôt très efficace de couches d'isolant avec un temps de dépôt beaucoup plus faible [94]. Afin de libérer les surfaces d'or au niveau des électrodes et des contacts, un masque négatif est positionné sur le wafer et les couches isolantes subissent une gravure sèche à l'aide d'un plasma de SF₆ (Figure 24 (B)).

A la fin du procédé une analyse de la cristallinité de l'or est effectuée par diffraction aux rayons X. Ceci permet de caractériser la nature de l'or polycristallin sur lequel les expériences seront menées et de vérifier si les différents procédés de dépôt ont un impact sur la qualité des électrodes d'or obtenues. Les analyses révèlent la présence de quatre pics correspondant aux orientations cristallines (111), (200), (311) et (222) de l'or évaporé sur les supports (Figure 28). On ne note pas de différences importantes entre les deux isolants utilisés. La Figure 28 témoigne de l'existence d'une orientation cristalline majoritaire pour les deux échantillons. En effet, le pic d'orientation (111) représente 93,9% pour le nitrure de silicium et 93,6% pour le dioxyde de silicium des orientations totales (Tableau 1). L'orientation (222) constitue la seconde orientation majoritaire, mais en proportion beaucoup plus faible que la (111) (de 5 à 6 %).

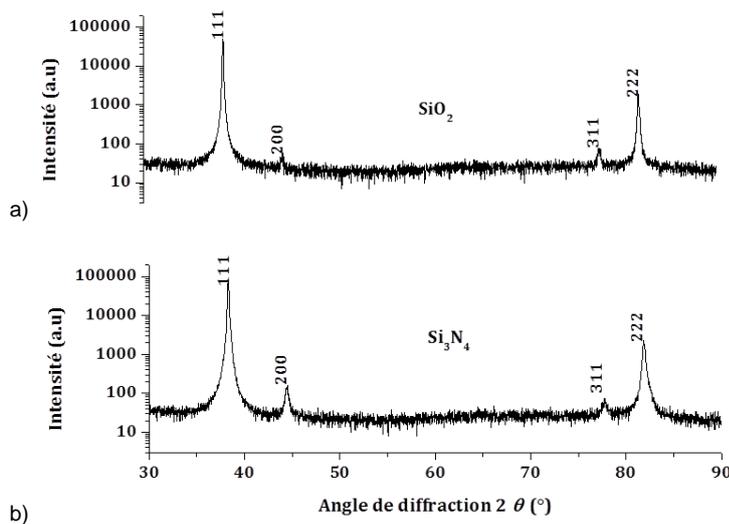


Tableau 1 Proportions en pourcentage des différentes orientations cristallines de l'or évaporé selon l'isolant utilisé.

| Orientation | Si ₃ N ₄ | SiO ₂ |
|-------------|--------------------------------|------------------|
| 111 | 93,9 % | 93,6 % |
| 200 | 0,4 % | 0,1 % |
| 311 | 0,1 % | 0,3 % |
| 222 | 5,6 % | 6,0 % |

Figure 28 Profils obtenus par diffraction RX des films polycristallins de l'or déposé par évaporation selon l'isolant utilisé, a) SiO₂ et b) Si₃N₄.

Cette étude montre que le dépôt des deux matériaux isolants conduit à une qualité similaire du substrat d'or. De plus, ces deux matériaux ont été utilisés comme isolants dans la littérature et il est possible d'obtenir de bons résultats si le procédé de dépôt est optimisé [75,78]. Des problèmes de délamination et de craquelures ont cependant été parfois observés en particulier

avec le dioxyde de silicium [76,78,95]. Au vue de ces informations, et pour des questions de facilité de mise en œuvre, le procédé de dépôt et de gravure du Si_3N_4 a été choisi, celui-ci étant beaucoup plus rapide que le procédé de dépôt du SiO_2 . La suite de l'étude consistera à optimiser les réseaux d'électrodes possédant un isolant en nitrure de silicium.

II.2.1.2. Optimisation de la couche isolante en nitrure de silicium

Optimisation de l'adhésion de la couche

Il est commun de déposer une couche d'accroche en titane ou en nickel entre les supports en silicium (wafers) et l'or car ce dernier adhère peu à ces surfaces. Au cours des différents tests de dépôt d'isolant, nous avons observé cette même problématique entre la couche d'or déposée et l'isolant si celui-ci est composé de silicium. Ainsi, sur les photos de la Figure 29 représentant un dépôt de Si_3N_4 sur or, de fines craquelures peuvent être observées (flèche blanche). Afin de contourner ce problème, une couche de titane est ajoutée sur l'or pour assurer l'adhérence de l'isolant. Cette couche sera ensuite gravée par plasma RIE selon les mêmes conditions que pour la gravure de l'isolant lui-même, ce qui permet de ne pas rajouter d'étape supplémentaire au procédé de fabrication des réseaux.

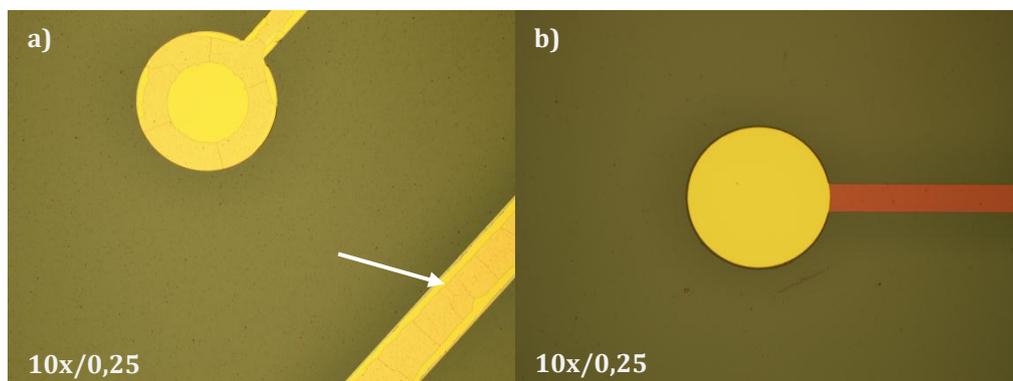


Figure 29 Image obtenue par microscopie optique, a) d'une électrode de 250 μm de diamètre et d'une ligne de contact sur un réseau n'ayant pas de couche de Ti entre l'or et l'isolant, b) d'une électrode de 500 μm de diamètre et le départ de la ligne de contact possédant une couche de Ti entre l'or et l'isolant.

Afin de vérifier la pureté du substrat d'or après l'étape de gravure au plasma RIE, les surfaces ont été analysées par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS, X-Ray photoelectron spectrometry). La Figure 30 ci-dessous représente le spectre XPS de la surface d'or d'une électrode de travail du réseau. Les pics correspondant aux niveaux d'énergie 4s, 4p_{1/2}, 4p_{3/2}, 4d_{3/2}, 4d_{5/2}, 4f_{5/2}, 4p de l'or sont bien visibles. Aucune présence de titane résiduel, ni de silicium n'a pu être décelée, ce qui permet de valider le protocole de gravure par plasma SF_6 . La présence d'oxydes et de carbone sur la surface est visible mais reste faible. L'oxygène provient

de la réoxydation du substrat avant analyse XPS et le carbone peut être dû à une pollution par les vapeurs d'huile des pompes lors du dépôt d'or sous vide ou d'une pollution atmosphérique.

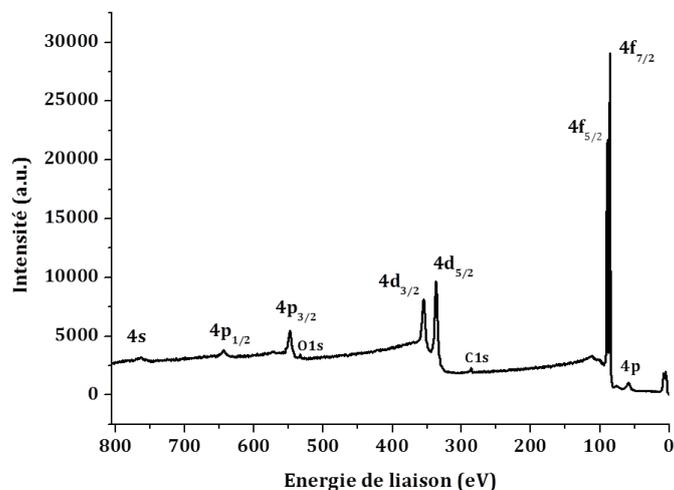


Figure 30 Spectre large XPS de la surface d'or d'une électrode de travail à la fin du procédé de fabrication.

Optimisation de l'isolation

Afin de vérifier la bonne isolation électrique du nitrure de silicium, une étude électrochimique réalisée pour différentes épaisseurs de couches de Si_3N_4 déposées a été effectuée. La Figure 31 montre le dispositif mis en place. Une plaque de verre borosilicate recouverte d'or sur laquelle nous avons réalisé des dépôts de nitrure de silicium de différentes épaisseurs est utilisée comme électrode de travail. Une goutte de tampon phosphate de pH 7,2 d'environ 0,5 cm de diamètre a été déposée au centre de cette plaque en prenant garde qu'elle ne déborde pas. Une contre-électrode de platine et une allonge dans laquelle trempe une électrode de référence au calomel saturé sont positionnées dans cette goutte.

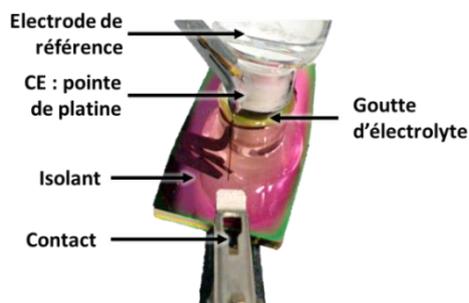


Figure 31 Schéma du dispositif mis en place pour tester le caractère isolant du Si_3N_4 déposé.

Le caractère isolant de la couche est estimé à partir du signal de l'or observé en voltammétrie cyclique. La Figure 32 témoigne des résultats obtenus sur le domaine d'utilisation de l'or de -1 V/ECS à 1,5 V/ECS. Une réponse électrochimique caractéristique de l'or (formation et réduction des oxydes) a pu être observée sur tous les substrats mais à des courants très faibles par rapport

à la surface exposée ($\approx 0,2 \text{ cm}^2$), de l'ordre du nanoampère, du fait du caractère isolant des couches de Si_3N_4 . Cependant, un effet d'épaisseur de la couche sur le signal électrochimique est visible. En effet, les signaux observés entre -1 et 0 V/ECS correspondant à la réduction de l'oxygène et entre 0 et 1,5 V/ECS, correspondant à la formation des oxydes sur l'or et à leur réduction diminuent lorsque l'épaisseur de la couche isolante augmente. L'intensité de courant du pic de réduction en fonction de l'épaisseur de la couche déposée a été reportée dans la Figure 33. Le courant de pic tend vers zéro pour des épaisseurs de couche d'environ 500 à 600 nm. Ainsi, afin d'obtenir un bon effet isolant, une épaisseur de nitrure de silicium de 600 nm sera utilisée dans la suite de cette étude.

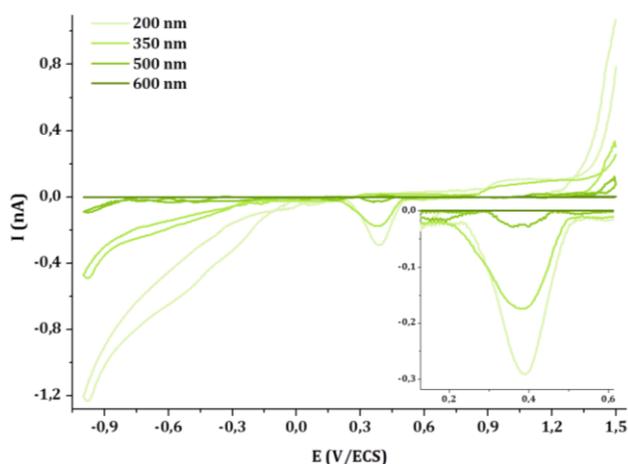


Figure 32 Voltammétrie cyclique à 100 mV/s, électrolyte support : $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ PBS (pH=7,2) obtenu avec le dispositif présenté dans la Figure 31.

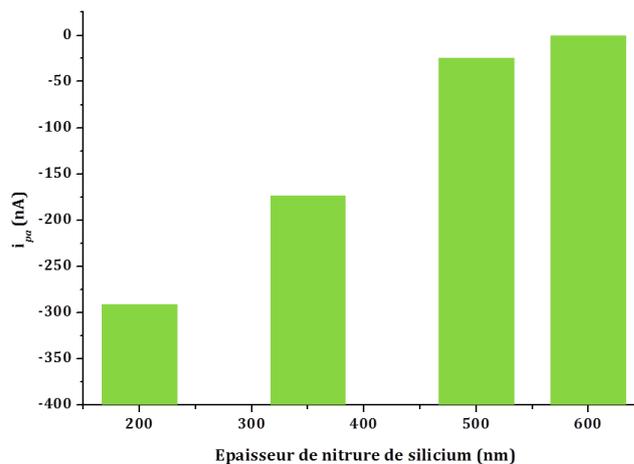


Figure 33 Graphique représentant la valeur du pic anodique de réduction des oxydes obtenu sur la Figure 32 en fonction des différentes épaisseurs de Si_3N_4 déposées.

II.2.2. Positionnement des électrodes du réseau sur le wafer

II.2.2.1. Premiers prototypes

Les premières réalisations du réseau d'électrodes ont été effectuées de manière à pouvoir tremper les électrodes dans un bain contenant l'électrolyte, les contacts étant positionnés sur les bords du wafer afin de pouvoir y installer une pince crocodile adaptée. Les Figures 34a) et b) montrent les deux premiers prototypes réalisés. Le premier prototype, le plus simple, ne contenait pas d'électrode de référence, ni de contre-électrode. Le deuxième permet d'obtenir toutes les électrodes nécessaires à l'analyse voltammétrique sur un même wafer, le but final étant d'obtenir un système unique comme cela est souvent le cas pour les divers capteurs développés en photolithographie et en sérigraphie [31,47,51]. Nous avons choisi de disposer les vingt électrodes de travail en cercle et la contre-électrode d'or en forme de deux arcs de cercle de part et d'autre du motif des électrodes de travail (Figure 34b)). La référence quant à elle est

constituée d'un disque d'or disposé au centre du cercle sur lequel sont positionnées les électrodes de travail. Elle sera ensuite recouverte d'argent pour obtenir une référence de type Ag/AgCl [31]. La contre-électrode a été conçue de façon à ce que sa surface soit supérieure à celle des électrodes de travail et à ce que la distance entre chaque électrode de travail et la contre-électrode soit à peu près la même. L'électrode de référence est positionnée à une distance égale de toutes les électrodes de travail.

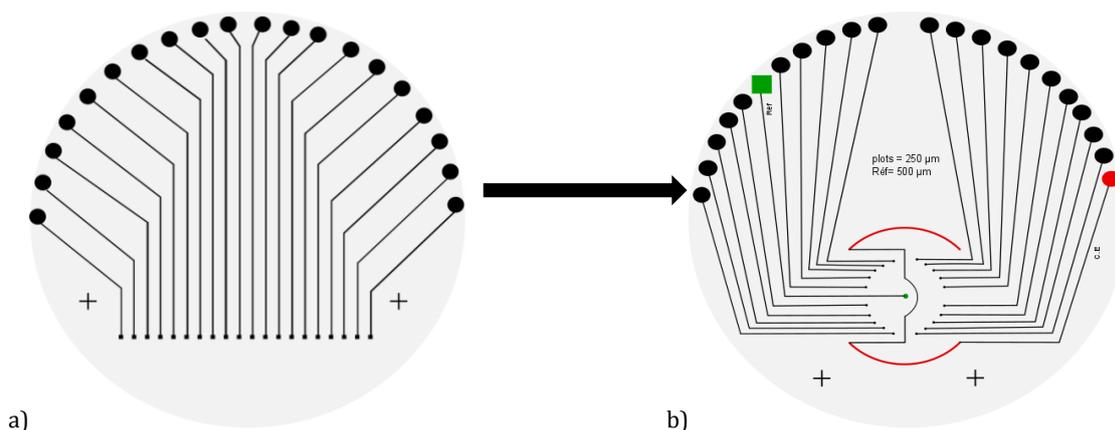


Figure 34 Dessin des masques utilisés pour effectuer les premiers réseaux a) réseaux simples avec 20 électrodes de travail de $0,0025 \text{ cm}^2$, b) réseaux avec 20 électrodes de travail de 5.10^{-4} cm^2 , une contre-électrode et une électrode de référence.

Malheureusement, ces premiers prototypes n'ont pas pu être utilisés. En effet, lors de l'étape d'évaporation, l'or est déposé sur la surface du wafer préalablement recouverte de titane mais déborde également sur les bords du support. Les contacts étant très proches des bords du wafer, certaines électrodes du réseau se retrouvent reliées électriquement entre elles. Le dispositif a donc été retravaillé afin d'assurer une bonne répétition de la fabrication de ces réseaux. Le choix fut de positionner les contacts loin des bords.

II.2.2.2. Prototype final

Le nouveau prototype permet d'éloigner les contacts du bord et ainsi d'éviter de relier les électrodes de travail entre elles. Il comprend un système complet, avec les vingt électrodes de travail, une électrode de référence et une contre-électrode (Figures 35a) et b)). La Figure 35c) présente la cellule électrochimique conçue pour utiliser le réseau d'électrodes. Celle-ci est composée d'une base en métal creusé à la dimension du wafer (5 cm de diamètre), sur lequel un joint circulaire (ici en orange) est disposé autour des contre-électrodes. Un support en verre vient appuyer sur le joint afin d'assurer l'étanchéité et garder les contacts au sec. Les contacts entre la plaque et le potentiostat sont assurés par des fiches bananes montées sur ressort dans

lesquelles une autre fiche banane peut être insérée. Ainsi, les rayures trop profondes causées par les pinces crocodiles sont évitées tout en assurant une parfaite connexion.

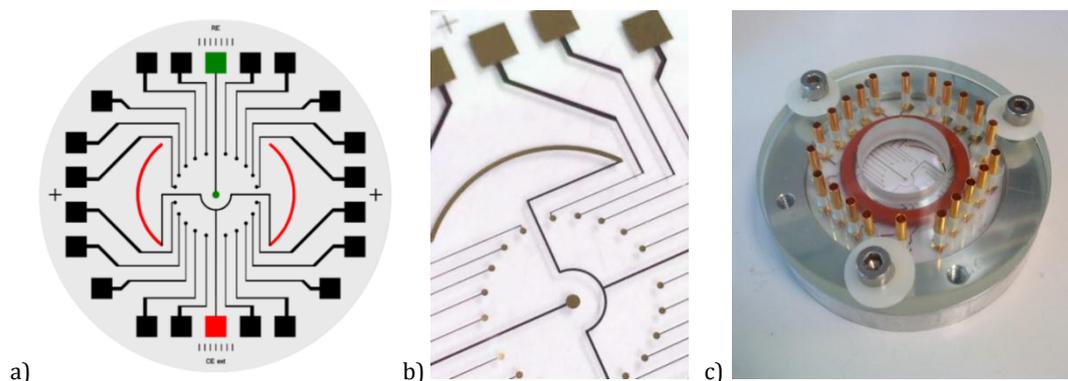


Figure 35 a) Masque utilisé pour créer le réseau d'électrodes, diamètre de la référence = $1000\ \mu\text{m}$, diamètres des électrodes de travail = $500\ \mu\text{m}$, arcs de cercle de la contre électrode de $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de 2 cm de long, b) Photographie représentant une partie du réseau obtenu au final, c) support en baignoire élaboré pour l'analyse, avec un réseau.

II.2.3. Validation du procédé de fabrication du réseau d'électrodes pour la voltammétrie par échantillonnage

II.2.3.1. Comparaison des signaux électrochimiques obtenus en chronoampérométrie

Comme expliqué dans le chapitre 1, pour obtenir une courbe courant-potential en voltammétrie par échantillonnage de courant, une chronoampérométrie est effectuée sur chaque électrode. Nous avons donc choisi d'évaluer la reproductibilité des signaux obtenus par chronoampérométrie. Un saut de potentiel est appliqué sur chaque électrode. Dans un premier temps, un potentiel de $0,4\ \text{V/ECS}$ est maintenu pendant $0,5\ \text{s}$ car à ce potentiel aucune réponse électrochimique n'est attendue et le courant est nul. Puis un potentiel de $0,13\ \text{V/ECS}$ pour lequel la réduction du ferricyanure de potassium a lieu, est imposé pendant $1\ \text{s}$ (Figure 36). En absence d'agitation du milieu, la quantité de molécules pouvant se réduire aux alentours de l'électrode diminue et le courant tend vers zéro.

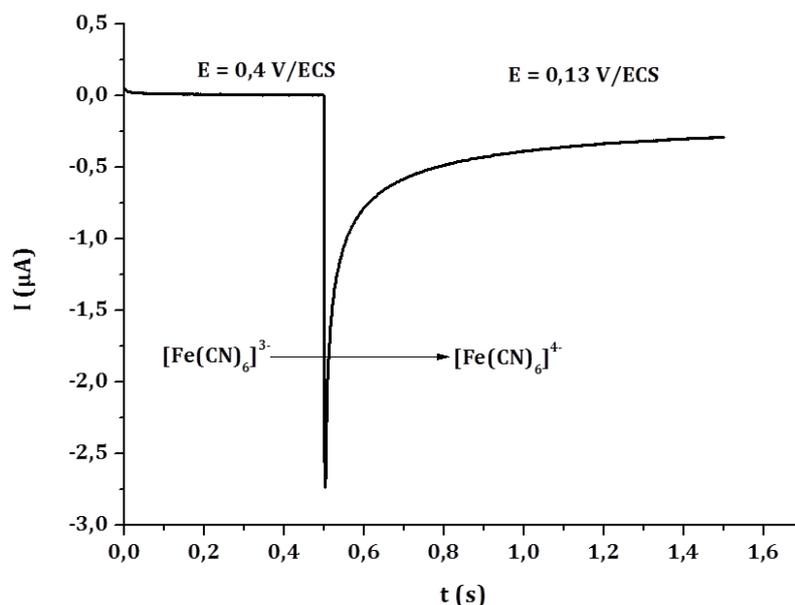


Figure 36 Exemple de signal électrochimique obtenu en chronoampérométrie (0,4 V/ECS) d'une solution de 10^{-3} mol.L⁻¹ de ferricyanure de potassium sur une électrode d'un réseau produit par photolithographie ($S = 0,002$ cm²), électrolyte support : 0,5 mol.L⁻¹ PBS (pH=7,2).

Les Figures 37a) à e) représentent les différentes courbes obtenues sur une série de cinq réseaux d'électrodes préparés selon le même procédé de fabrication. Une moyenne et un écart-type sont calculés à partir des réponses de chacune des vingt électrodes de travail. Pour chaque réseau d'électrodes, nous avons obtenu des écart-types sur les intensités de courant plus importants pour les temps très courts ($\leq 0,01$ s). En effet, alors que théoriquement le signal devrait tendre vers des valeurs de courants très élevées pour des temps très courts, le signal est limité par le temps de réponse du potentiostat, ce qui altère les premières valeurs obtenues. La précision de ce dernier joue donc un rôle sur la technique électrochimique appliquée et des temps supérieurs à 0,01 s doivent être considérés pour vérifier la bonne reproductibilité des réponses obtenues sur les électrodes. La Figure 37 f) représentant la superposition des cinq moyennes de chaque réseau montre une bonne reproductibilité des réponses électrochimiques obtenues d'un capteur à un autre pour des temps longs, alors qu'un écart plus important est obtenu pour des temps courts (autour de 0,01 s).

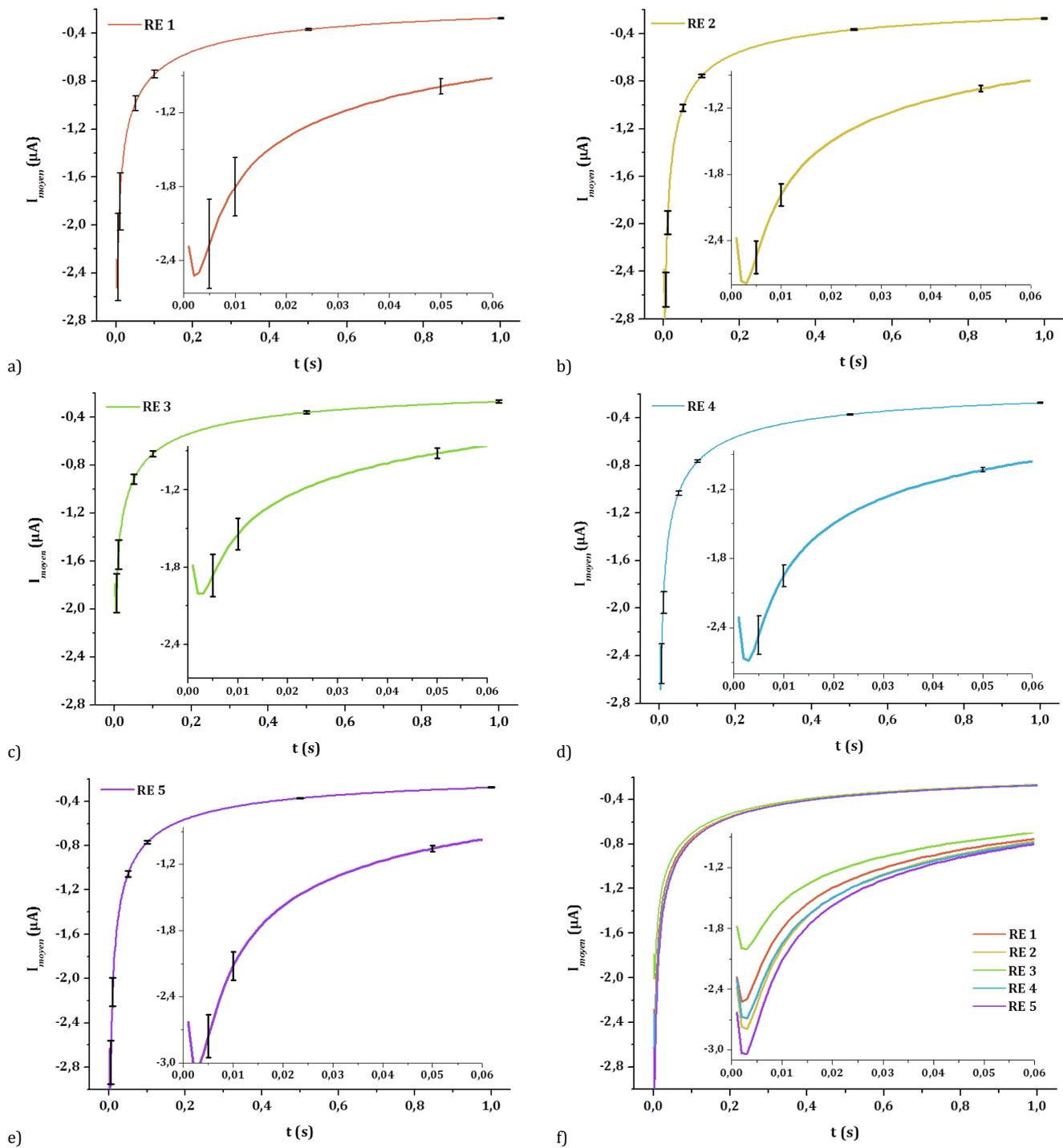


Figure 37 Chronoampérométrie ($0,4 \text{ V/ECS}$) réalisée sur chacune des 20 électrodes de 5 réseaux produits par photolithographie d'une solution à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de ferricyanure de potassium dans du PBS $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH}=7,2$), a) à e) moyenne et écart-type obtenus sur les 20 électrodes de travail de chaque réseau RE ($S = 0,002 \text{ cm}^2$), f) Comparaison de ces 5 moyennes. Les graphes à droite de chaque courbe correspondent aux agrandissements des zones pour des temps courts.

II.2.3.2. Comparaison des courbes par EASCV

L'objectif final étant de créer une courbe courant-potential par échantillonnage de courant (1.2.3 p. 29), cette courbe a été réalisée sur chaque réseau en utilisant le signal de réduction du ferricyanure de potassium. Pour chaque réseau, trois répétitions ont été effectuées pour chaque potentiel imposé. Ainsi une courbe finale est obtenue moyennée sur ces trois répétitions (Figure 38).

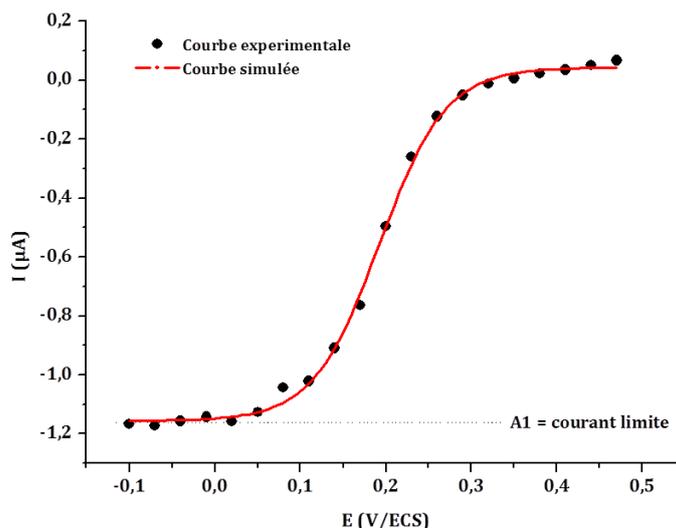


Figure 38 Courbe I-E obtenue par voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes (EASCV) produit par photolithographie. Deux chronoampérométries successives sont appliquées sur chaque électrode, la première à 0,4 V/ECS et pour la deuxième un potentiel différent est incrémenté sur chaque électrode de -0,1 à 0,5 V/ECS tous les 0,03 mV. Les courants sont échantillonnés à un temps $\theta = 0,05$ s à partir du deuxième potentiel appliqué. Solution à 10^{-3} mol.L⁻¹ de ferricyanure de potassium dans du PBS 0,5 mol.L⁻¹ (pH=7,2).

Etant donné l'importance du choix du temps d'échantillonnage de courant (θ) sur la reproductibilité du signal, quatre θ différents ont été testés. Une comparaison du courant correspondant à la limite de diffusion est effectuée pour chaque courbe obtenue.

Pour déterminer la valeur du courant limite de diffusion une simulation d'une courbe en sigmoïde d'équation 7 a été utilisée :

$$y = A1 + \frac{A2 - A1}{1 + 10^{(\log(x_0) - x)p}} \quad \text{éq. 7}$$

Avec A2 le plateau de la sigmoïde prenant la valeur maximum, A1 le plateau prenant la valeur minimum, p la pente de la tangente au point x_0 représenté sur la Figure 39 suivante :

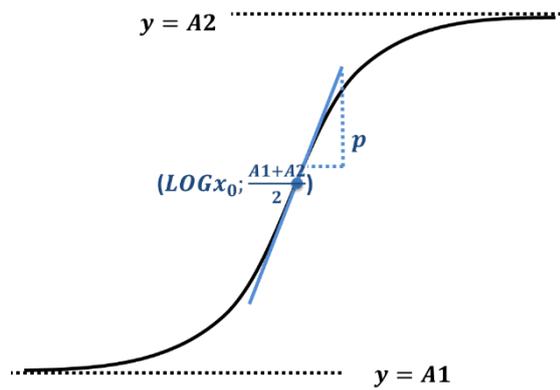


Figure 39 Schéma descriptif des différents variables de l'équation 7.

La valeur du courant limite de diffusion sera donc donnée directement par la valeur de la variable A1 (A2 étant négligeable par rapport à A1).

A partir de ces données, il a été possible de comparer les résultats obtenus pour chaque réseau d'électrodes. La Figure 40 représente les courbes courant-potentiel tracées à partir de la moyenne des cinq réseaux d'électrodes testés pour différents temps d'échantillonnage. Des écarts-types plus importants sont observés lorsque la pente est plus grande. Cependant le plateau, obtenu en réduction, présente des écarts-types faibles, même pour des temps courts.

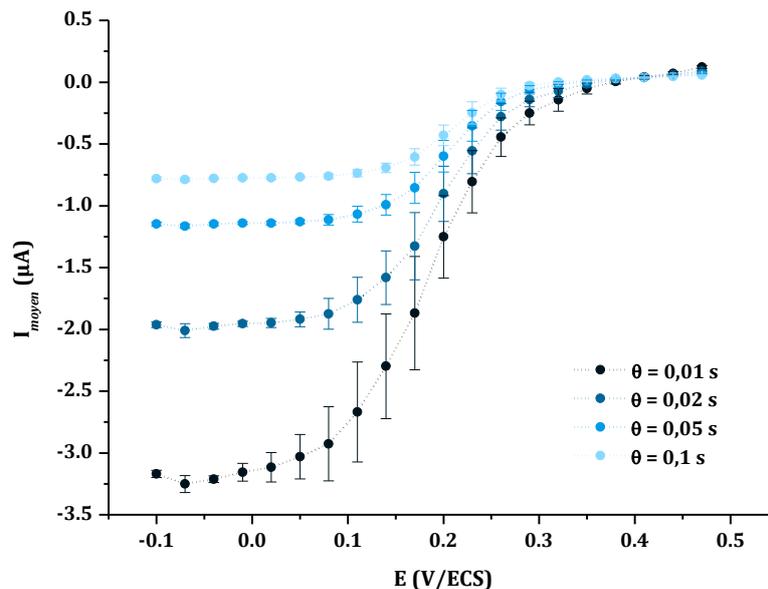


Figure 40 Courbe I-E obtenue par voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes (EASCV) produit par photolithographie. Deux chronoampérométries successives sont appliquées sur chaque électrode, la première à 0,4 V/ECS et pour la deuxième un potentiel différent est incrémenté sur chaque électrode de -0,1 à 0,5 V/ECS tous les 0,03 mV. Les courants sont prélevés à un temps θ variant de 0,01 s à 0,1 s à partir du deuxième potentiel appliqué. Solution de 10^{-3} mol.L⁻¹ de ferricyanure de potassium dans du PBS 0,5 mol.L⁻¹ (pH=7,2).

Le courant limite de diffusion étant celui qui sera mesuré lors des dosages, la variation des réponses obtenues a été évaluée au niveau de ce courant estimé par simulation selon le calcul suivant :

$$\text{Difference (\%)} = \frac{\sigma_{A1} \times 100}{m_{A1}} \quad \text{éq.8}$$

Avec m_{A1} la moyenne des courants limites A1 obtenue à partir des 5 wafers testées et σ_{A1} l'écart-type correspondant.

Ainsi une différence inférieure à 1 % est calculée pour les temps les plus longs ($t = 0,05$ s et $0,1$ s). Pour les temps de $0,01$ s et $0,02$ s, une différence inférieure à 1,8 % a pu être calculée. Ainsi, comme observé précédemment (Figure 37 p. 54), des écart-types plus importants sont obtenus pour des temps courts. Cependant, les calculs réalisés avec la simulation du plateau limite de diffusion semblent donner de meilleurs résultats en termes de reproductibilité que si l'on prélevait simplement la valeur du courant sur les courbes de chronoampérométrie à un temps d'échantillonnage donné (Figure 37 f) p. 54). En effet, le choix du potentiel pour les capteurs ampérométriques est essentiel et la répétabilité des mesures en dépendra. Ces résultats sont très satisfaisants et permettent de valider le procédé de fabrication des réseaux d'électrodes

CONCLUSION

Le protocole de fabrication par photolithographie a pu être optimisé et consiste à déposer trois couches de métal (Ti/Au/Ti) ce qui permet d'assurer une bonne adhésion de l'isolant et de limiter les effets de craquelures. L'or polycristallin obtenu à la fin du procédé de fabrication est composé d'une orientation cristalline majoritaire (111). La gravure de ces dépôts laisse apparaître un dessin de réseaux où toutes les électrodes sont au centre de la plaque, permettant ainsi d'améliorer la connectique. L'isolant choisi dans ce procédé est le nitrure de silicium, qui s'est montré le plus résistant des isolants testés, et qui offre une isolation satisfaisante.

Le choix d'utiliser des réseaux fabriqués par photolithographie semble le plus judicieux pour répondre aux objectifs souhaités en particulier en termes de reproductibilité du signal. En effet, une réponse électrochimique reproductible a été observée entre toutes les électrodes des cinq réseaux testés mais également entre les différents réseaux d'électrodes. Ce réseau ne pourra cependant pas être jetable comme cela aurait pu être le cas avec des réseaux préparés par la technique des circuits imprimés du fait de son coût. Une étape de régénération devra donc être envisagée.

Ainsi, le dispositif mis au point dans cette étude permet l'application d'une voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes comme démontrée dans la dernière partie de cette étude. Le chapitre suivant aura pour but de valider l'intérêt de la méthode développée pour limiter les effets de passivation qui peuvent atténuer la réponse électrochimique.

II. EXPERIMENTAL PART

Microfabrication

Standard microfabrication methods and equipment were used to satisfy the strict purity requirements for sensitive electrochemical detection. Every step were made in the laboratory of ENS Rennes except for the third step. The cleanroom microfabrication process can be described in four phases:

- The first phase involves patterning gold on the Electrode Array on 0.8 mm thick glass substrates. To begin the process and ensure high purity, the substrates are cleaned using 1% Hellmanex in demineralised water for one hour in an ultrasound bath at 40°C and then rinsed abundantly in demineralised water followed by 13 min of plasmacleaner. Titanium and gold were sequentially deposited; all metals used for the photolithography process were 99.99% quality, supplied by Neyco, SA. Thin film deposition machine (Plassys ME300) was used to deposit Ti and Au layers by thermal evaporation under high vacuum ($P < 5.10^{-5}$ mbar) on the cleaned substrates.
- The electrodes array were then defined photolithographically using Shipley S1818 positive tone photoresist deposited by spin coating (4000 tr.min^{-1} , 30s, 500 tr.s^{-1}) after 2 min of pre-bake at 115°C, then 1 min of post-bake (115°C) permitted to obtain a resin coating of 2 μm . After 50 s in a developers bath in order to wash out the resin which was exposed to UV light (CH₂ light, 350 W for 7.5 s) the excess of metal was chemically etched using a VSLI Titanium Etchant and Gold Etchant. Between each bath the wafer was rinsed in demineralised water. This first phase end with the removal of the polymerized resin and after rinsing abundantly in demineralised water the wafer is dry under argon vacuum and clean for 13 min on the plasmacleaner.
- These patterns were, in turn, electrically insulated using one of this three insulator coatings; Parylene-C (1 μm), silicon dioxide (1 μm) or silicon nitride (500 nm). The Parylene was deposited in the laboratory of ENS CACHAN by chemical vapour deposition using a SCS Labcoater. The silicon dioxide and the silicon nitride were deposited in the IETR laboratory respectively by cathode sputtering (MRC) Plasma Ar and O₂ (without heating, 200 W) on SiO₂ target and by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) with SiH₄ and N₂ mixture (280°C, 30 W).
- Finally, the insulator is patterned photolithographically (the same process than before was followed) and etched by a reactive ion etching (RIE) process to define the microelectrode array with a VAS (Vacuum Air Systems) RIE machine. Parylene etching process parameters were 60 standard cubic centimeters per minute (sccm) O₂ at 2.10^{-2} mbar and 100 W RF power for 25 minutes, silicon oxide and silicon nitride etching were obtained with 60 sccm SF₆ at 2.10^{-2} mbar and 150 W RF power for 25 minutes and 100 W RF power for 5 minutes respectively. The uniform coating was subsequently patterned to define the electrode array including twenty working electrodes ($\varnothing = 500 \mu\text{m}$), two counter (arc with a width of 500 μm and a length of 2 cm) and one reference electrodes ($\varnothing = 1000 \mu\text{m}$), as well as the pads for connection to the external potentiostats. Silicon nitride was retained for its chemical resistance and inertness, and the plasma etching process ensured clean electrode surfaces after removal of the last coat of titanium. At the end of this process the rest of the resin was removed and the electrodes array was clean following the same protocol than before

Cleaning step

CPB electrodes arrays were cleaned through three ultrasonic baths of 15 min each respectively in, ethanol (Eth), acetonitrile (ACN), and ultrapure water (18.2 M Ω , Millipore simplicity), then the electrodes are dried under vacuum of argon. Finally an electrochemical treatment was

applied by chronoamperometry with potential of 1.5 V/ECS for 2 min in a phosphate buffer at neutral pH.

The electrodes array prepared by photolithography were cleaned by one bath in soft stirring (50 rpm) for 5 min in acetone and rinsed with ultrapure water, after drying under argon vacuum the EA were exposed for 25 min under ozone/UV. Then two baths in acetone, followed by two baths of ACN, two baths of Eth for 5 min each were done, and the EA were rinsed abundantly in ultrapure water before dried under argon. Finally before electrochemical experiment all the working electrodes were in short circuit and voltammetry cyclic was applied between 1.5 and -1 V/ECS until a regular signal was obtained in phosphate buffer at neutral pH.

Electrochemical analysis

Concerning the EA homemade the electrochemical experiments were performed in a homemade cell. The first piece consists of an aluminum supporting the electrodes array platform and the second upper part made of glass contains 22 sprung gold plated pins, which assure electrical contacts and a 15 mm diameter reservoir for the reception of liquids above the electrodes. The well was sealed using an o-ring that was clamped between the top and bottom plates.

The electrochemical analyses were performed in a standard three-electrode configuration, with a platinum wire counter electrode, a saturated calomel reference electrode (SCE) and gold electrode arrays were used as working electrode (Photolithography = 0.2 mm² or SPCB = 1 mm²). All the electrochemical experiments were performed at room temperature (25°C) in aerated conditions. Cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments were carried out using a VersaSTAT3 AMETEK® Model potentiostat/galvanostat with a versaSTAT LC Low Current Interface (Princeton Applied Research) and the versaStudio Software.

The electrochemical analysis was carried out in pH = 7.2 phosphate buffer solution (NaOH 0.75 M; H₃PO₄ 0.5 M) with or without potassium ferricyanide (III) at 10⁻³ mol.L⁻¹ in the medium.

Surface characterization

X-Ray Diffraction (XRD) X-Ray (Cu K α) diffraction (Bruker D8 Advance) was used in the θ - 2θ configuration to evaluate the existence of preferred grain orientations in the gold substrate.

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been carried out with a Kratos Axis NOVA spectrometer using a monochromatic Al K α excitation (1486.6 eV, 15 kV, 15 mA). The in-built surface neutralization system was used to neutralize the surface charge. The hybrid lens magnification mode was used with the slot aperture resulting in an analyzed area of 700 per 300 μm^2 .

Survey scans were recorded with a step size of 0.5 eV and a pass energy of 80 eV. For the high resolution spectrum of main XPS peak (C 1s, O 1s, N 1s, I 3d and Au 4f), the pass energy was set at 20 eV with a scan rate of 0.1 eV/step and the number of scans was 10.

The sampling depth of approximately 15 nm in normal XPS analysis provides information on the nature of the chemical bonds of samples through the determination of core-level binding energies. The data were collected at room temperature, and the operating pressure in the analysis chamber was always below 2.10⁻⁹ mbar. Peak positions were referenced to the average reported data in the literature of aliphatic carbon (C-C/C-H 1s peak) at 284.6 eV. Data treatment and peak fitting procedures were performed using Casa XPS software (version 2.3.16) and Kratos data base of relative sensitivity factors. Deconvolution of spectra into Gaussian-Lorentzian peaks (G/L=30), was also done using Casa XPS software, with peak area and width as free fitting parameters. The full width at half-maximum (FWHM) was found constant after peak fitting for each XPS peak and all studied samples.

For further data analysis OriginPro 8 software was used.

Chapitre - III. Analyse d'une espèce passivante par EASCV

INTRODUCTION

Les performances des électrodes solides peuvent être fortement altérées par le dépôt de matériel à leur surface au cours de l'analyse. Le transfert d'électrons s'en trouve modifié, ainsi le signal électrochimique est affecté. Dans le cadre d'une application capteurs, ces phénomènes jouent un rôle primordial dans la fiabilité et la sensibilité de la détection. De plus, pour certaines grandes familles de composés, il existe des processus conduisant à la passivation de l'électrode lors de leurs analyses, ce qui les rend difficiles à détecter électrochimiquement. Parmi elles, les composés phénoliques (bisphénol A, des phénols chlorés, la sérotonine, les composés oestrogéniques phénoliques), la dopamine, le thiocarbamide, l'acide ascorbique, le NADH, etc représentent un défi pour la détection électrochimique.

Les causes de ces phénomènes de passivation peuvent être diverses. Une simple adsorption des espèces à la surface de l'électrode, se produisant en particulier avec des macromolécules biologiques [96], peut bloquer le signal électrochimique. Les performances peuvent être aussi diminuées à cause des réactions électrochimiques au cours de la détection. En effet, certaines provoquent la formation de radicaux qui vont se fixer de façon covalente à la surface créant le blocage de la réponse électrochimique [97], d'autres conduisent à une oligomérisation ou à la formation d'un polymère [98-100] comme pour le phénol. L'oxydation anodique du phénol et de ces dérivés sur divers matériaux a été largement étudiée et les mécanismes sont bien établis [101-105]. L'oxydation du phénol mène à la formation de radicaux phényles, suivie en milieu aqueux par la formation de benzoquinones qui diffusent dans la solution, et par la formation d'oligomères comprenant des groupements biphenyles ou éthers engendrant le blocage de l'électrode par réaction de polymérisation sur la surface (Figure 41).

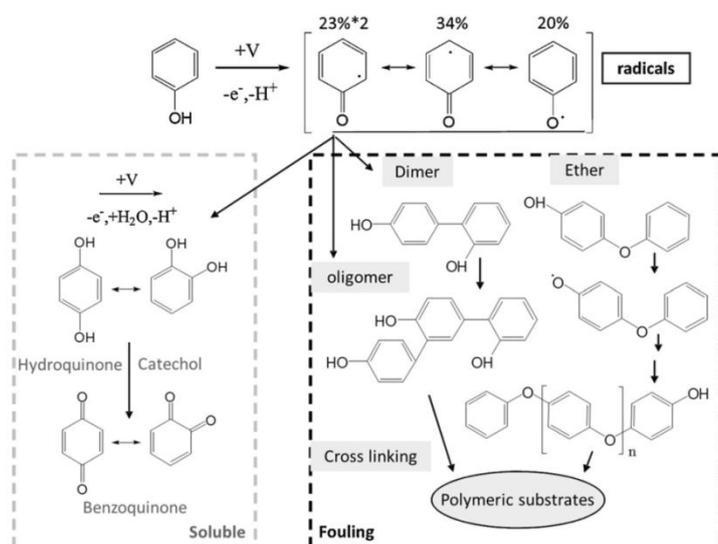


Figure 41 Réactions chimiques qui se déroulent pendant l'oxydation du phénol d'après [98]

Jusqu'à présent, de nombreuses stratégies ont été proposées pour éviter les phénomènes de passivation d'électrodes. Certaines d'entre elles reposent sur la nature des électrodes et leurs formes. Ainsi, les électrodes à base de nanotubes de carbone NTCs et de graphène, ou encore des électrodes de diamant dopé au bore ou des électrodes composites diamant / poudres de carbone ont été largement utilisées pour réduire au minimum la passivation [106-118]. Sur ces électrodes, les phénomènes de passivation sont atténués grâce à leur caractère hydrophobe [96] et à différents facteurs, comme les propriétés de surface (rugosité, forme, défauts,...).

Par exemple, Banks et Compton ont mis en évidence l'impact des bords des plans de graphite sur la détection de NADH [119]. Ce composé semble s'adsorber préférentiellement sur les bords, que ce soit avec des NTCs ou du graphite pyrolytique. Il peut être également intéressant de coupler ce paramètre à une modification de surface pour limiter la passivation de l'électrode due à l'accumulation de l'espèce cible à la surface [119]. De même, Patel et ses collaborateurs ont montré sur électrode d'or que la porosité impactait de façon importante les effets de passivation [120]. En effet, plus les pores sont petits et denses, plus l'effet de passivation disparaît [120]. T. et N. Spataru ont notamment proposé une méthode appliquée au phénol qui consiste à utiliser des nanoparticules de platine dans une couche de polytyramine (PTy) déposée sur du graphite [121]. Cette technique permet d'effectuer plusieurs analyses du phénol dans une gamme de concentration allant de 0,3 à 40 mmol.L⁻¹ sans effet passivant. Cependant l'application de la technique à des solutions réelles témoigne d'une diminution de la reproductibilité à partir d'une concentration de 15 mmol.L⁻¹ en phénol avec une désactivation de l'électrode.

L'adsorption peut également être réduite en modifiant le caractère hydrophobe/hydrophile de la surface de l'électrode, ce qui empêche l'approche des espèces responsables de la passivation de l'électrode. Ceci a été réalisé à l'aide de revêtements d'électrodes formés de polymères conducteurs [122-126] ou *via* le traitement de la surface des électrodes par un plasma [127,128].

Ces procédés permettent de minimiser le phénomène de passivation pendant l'analyse électrochimique, mais pour des concentrations élevées en substrat le phénomène bloquant est trop rapide et important pour permettre plusieurs utilisations successives du capteur.

Une autre approche a consisté à régénérer la surface des électrodes pendant ou après l'analyse afin de multiplier les mesures. Pour cela différents procédés ont été proposés, comme les nettoyages à l'acide [129], l'utilisation de sauts de potentiel cathodiques ou anodiques pour nettoyer et réactiver la surface [111,130], ou encore la modification de surface afin d'utiliser des procédés catalytiques pour la nettoyer [121,131,132]. A noter que la majorité de ces méthodes ont pour but d'optimiser la détection, mais ne permettent pas de régénérer la surface sans risque de l'endommager avec le temps.

Dans cette étude, nous chercherons à montrer l'intérêt d'utiliser un réseau d'électrodes pour l'analyse électrochimique de composés qui passivent les surfaces et bloquent le transfert électronique. En effet, puisque la surface et la solution aux alentours de l'électrode sont renouvelées pour chaque courant échantillonné, la réponse électrochimique des systèmes passivants devrait s'en trouver très peu affectée. Cette hypothèse sera testée dans ce travail. Pour cela, nous avons choisi le phénol comme espèce passivante à analyser car les composés phénoliques sont importants dans l'industrie ; ce sont des polluants chimiques présents en grande quantité dans l'atmosphère, dans l'eau, et dans beaucoup d'aliments. Leur introduction dans l'environnement est principalement due au rejet des eaux usées des stations d'épuration notamment des raffineries ($0,06-5,3 \text{ mmol.L}^{-1}$), de l'industrie du charbon ($0,1-72,3 \text{ mmol.L}^{-1}$), de l'industrie du papier ($0,001-17 \text{ mmol.L}^{-1}$), des raffineries de pétrole ($0,03-13 \text{ mmol.L}^{-1}$) et de la cokéfaction ($0,3-41,4 \text{ mmol.L}^{-1}$), mais aussi aux produits pharmaceutiques, pesticides, surfactants, résines et plastiques [133,134]. Ainsi, l'élaboration de nouveaux procédés de mesure permettant leurs détections rapides et faciles à des concentrations élevées, tout en évitant les effets bloquants de la molécule reste un défi.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la mise en évidence de l'impact de la passivation sur une électrode simple et sur un réseau d'électrodes. Les apports du réseau d'électrodes seront mis en évidence. Dans une seconde partie, une résolution des équations cinétiques a été proposée pour faciliter l'optimisation des paramètres analytiques, et pour comprendre les phénomènes expérimentaux observés.

III.1. Analyse du phénolate par électrochimie : intérêt du principe de l'EASCV

III.1.1. Principe de la méthode et conditions d'analyse

III.1.1.1. Voltammétrie cyclique du phénolate

Les expériences sont effectuées dans une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 13$). La Figure 42 représente la réponse de l'or en milieu basique dans les conditions d'analyses utilisées pour l'étude du phénol.

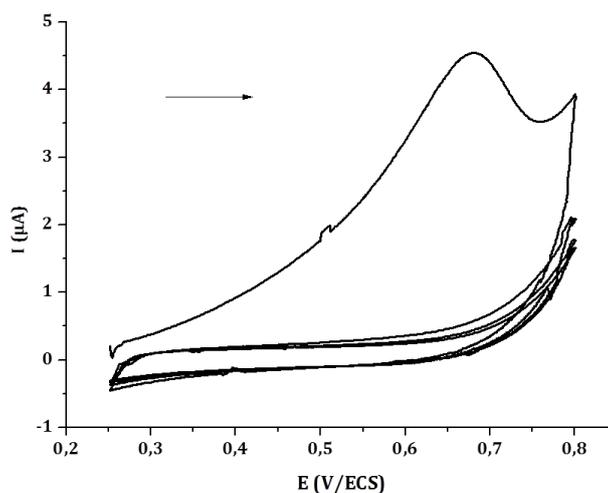


Figure 42 Voltammétrie cyclique de l'or de 0,25 V/ÉCS à 0,8 V/ÉCS à 100 mV/s, électrolyte support $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH ($\text{pH} = 13$), sur une électrode de travail de $500 \mu\text{m}$ de diamètre.

La basicité de la solution décale le domaine d'électroactivité de l'or vers des potentiels moins positifs par rapport au milieu neutre présenté dans le chapitre précédant. Le pic témoignant de la formation des oxydes sur la surface d'or est présent dès 0,67 V/ÉCS, alors qu'il se situait à 1 V/ÉCS dans un milieu neutre (cf chapitre-II- partie II.1.2 p.44). Dans les conditions choisies ici, le pic des oxydes disparaît dès le deuxième cycle. En effet, la réduction des oxydes formés à la surface de l'électrode qui dans un milieu neutre apparaît à 0,4 V/ÉCS doit avoir lieu dans les conditions basiques choisies ici vers 0 V/ÉCS. Ainsi, ils ne sont donc pas réduits dans la fenêtre de potentiel choisie et ne peuvent donc plus être oxydés.

La Figure 43a) représente les voltammogrammes réalisés dans une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence et en absence de phénol. Dans ce milieu, le composé se trouve sous la forme de phénolate avant d'être oxydé. Le pic correspondant à la formation des oxydes est visible sur le signal du blanc (voir carré rouge). La Figure 43b) illustre l'effet de passivation de l'espèce étudiée. Le pic d'oxydation du phénolate est présent au premier cycle, mais disparaît dès le

deuxième. Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxydation du phénolate induit une passivation rapide de la surface due à l'adsorption de structures oligomériques et polymériques formées pendant l'oxydation [98,104]. L'effet passivant est total dès la fin du premier cycle, ce qui témoigne de conditions expérimentales très contraignantes pour l'analyse du phénol (concentrations de 10^{-2} mol.L⁻¹ en phénol). La suite de l'étude consiste à observer la réponse d'une voltammétrie par échantillonnage de courants dans ces mêmes conditions expérimentales.

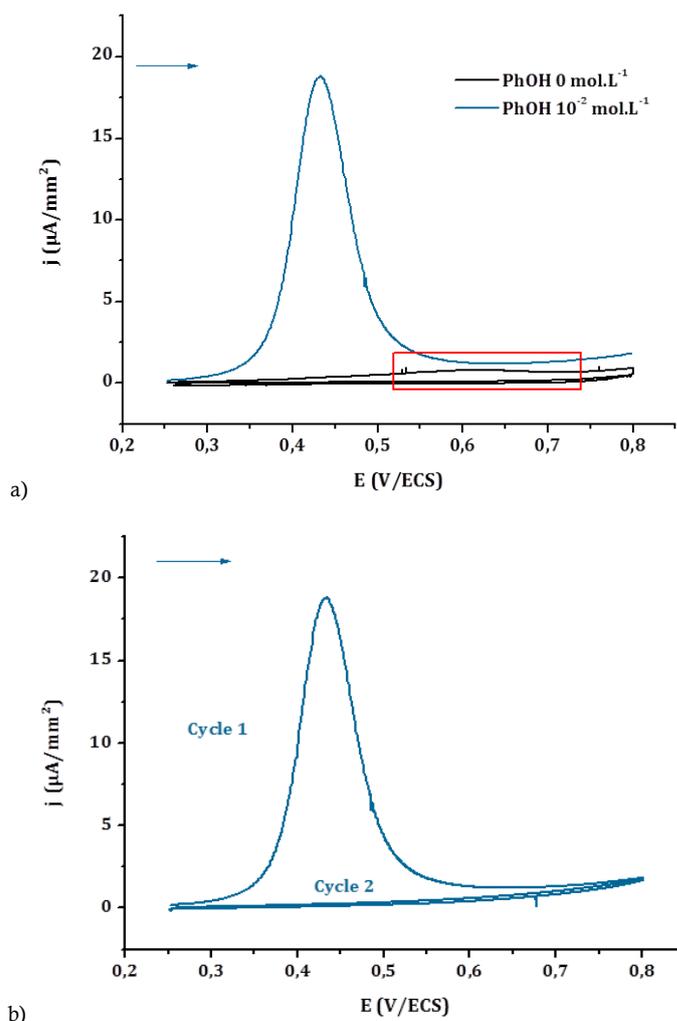


Figure 43 Voltammétrie cyclique de l'or de 0,25 V/ECS à 0,8 V/ECS à 100 mV/s, électrolyte support 0,1 mol.L⁻¹ NaOH (pH = 13), a) avec 10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol en bleu et sans phénol en noir, b) avec 10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol sur deux cycles.

III.1.1.2. Analyse du phénolate par EASCV

La Figure 44a) représente les courbes obtenues par chronoampérométrie pour différents potentiels imposés sur les électrodes du réseau dans une solution de phénol à 10^{-2} mol.L⁻¹. Afin d'avoir un environnement autour de chaque électrode le plus reproductible possible avant l'analyse, un saut de potentiel est effectué à partir d'un premier potentiel de 0,25 V/ECS. A ce

potentiel aucune réaction n'a lieu à l'électrode. Le deuxième potentiel imposé se situe dans la gamme de 0,25 à 0,65 V/ECS selon l'électrode comme reporté dans la Figure 44a). Lorsque le temps est court, la courbe présente un pic, correspondant à la difficulté du potentiostat à gérer les valeurs de courant pour des temps courts. Pour cette première étude, la valeur du courant a été prélevée à 0,01 s pour ne pas se retrouver dans cette zone et conserver malgré tout un courant assez élevé. Ainsi pour chaque potentiel appliqué, une valeur de courant est relevée permettant de construire une courbe courant-potential par échantillonnage telle que présentée dans la Figure 44b). Cette courbe courant-potential a une forme de sigmoïde avec un plateau correspondant au courant limite de diffusion (Figure 44b). Il est à noter que la gamme de courant au niveau de ce plateau est 20 fois plus élevée que le maximum du pic obtenu en voltammétrie cyclique (Figure 43). Ce résultat peut s'expliquer par le changement de surface qui permet d'obtenir une réponse électrochimique au nouveau potentiel appliqué dénuée de tout phénomène de passivation à l'inverse des techniques avec rampes de potentiel pour lesquelles la réponse électrochimique à un potentiel donné (à un temps t) dépend des phénomènes ayant eu lieu aux potentiels précédents (temps précédents).

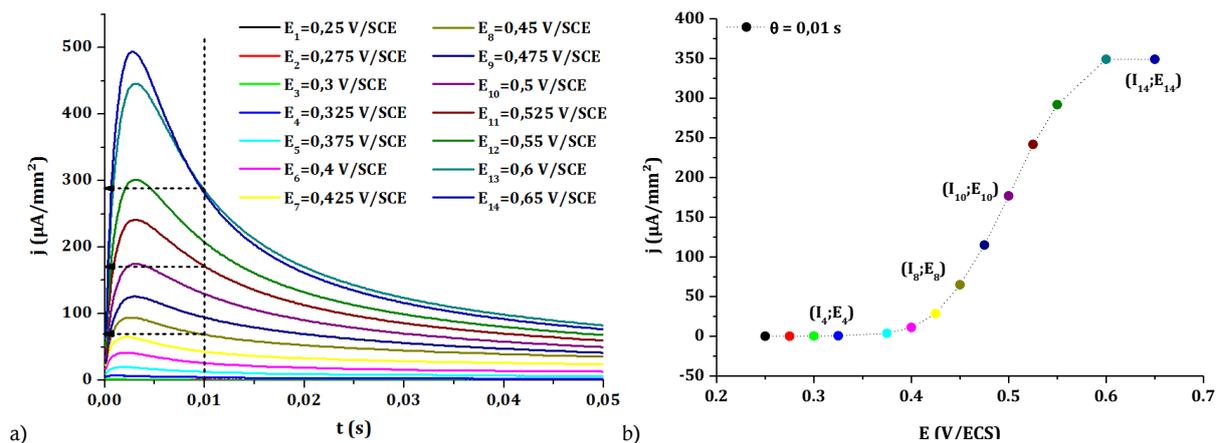


Figure 44 Courbe I-E obtenue par voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes (EASCV) pour une solution à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de phénol dans $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH ($\text{pH} = 13$); a) chronoampérométrie obtenue pour chaque potentiel appliqué, b) courbe I-E obtenue pour un temps d'échantillonnage de 0,01 s, à partir des chronoampérométries obtenues sur a). Ces données ont été effectuées sur 14 surfaces différentes du réseau d'électrodes.

Afin de mieux appréhender l'avantage du renouvellement de l'électrode au court de l'analyse en présence d'un phénomène de passivation, une comparaison doit être réalisée à partir de la même technique en voltammétrie par échantillonnage de courant sur une électrode simple et sur un réseau d'électrodes. C'est le sujet de la partie suivante.

III.1.2. Etude des phénomènes de passivation en voltammétrie par échantillonnage de courant.

III.1.2.1. Effet du renouvellement de la solution et de la surface de l'électrode

Afin de mettre en évidence de façon plus précise l'impact du changement d'électrode pendant l'analyse, les expériences suivantes ont été réalisées (Figure 45):

- a) Une électrode du réseau est utilisée pour effectuer une voltammétrie par échantillonnage de courant (SCV) sans renouvellement de la solution, ni de la surface de l'électrode au cours de l'analyse.
- b) La même étude sera réalisée sur une autre électrode du réseau, mais cette fois-ci avec agitation entre chaque mesure afin d'assurer le renouvellement de la solution pendant l'analyse.
- c) Finalement, 15 autres électrodes sont utilisées pour effectuer une voltammétrie par échantillonnage de courant avec un renouvellement de la surface et de la solution pour chaque potentiel imposé.

Ces expériences sont réalisées sur deux réseaux différents pour vérifier la reproductibilité des résultats. Le Tableau 2 ci-dessous récapitule ces différentes expériences.

Tableau 2 : récapitulatif des analyses en SCV effectuées sur chaque réseau d'électrodes

| Expérience | Nombre d'électrodes | Agitation | Nomination |
|--------------|---------------------|-----------|---|
| Figure 45 a) | 1 | non | SCV sans renouvellement de la solution |
| Figure 45 b) | 1 | oui | SCV avec renouvellement de solution |
| Figure 45 c) | 14 | non | SCV avec renouvellement de la surface et de la solution (EASCV) |

Les trois courbes ainsi obtenues permettent de mettre en évidence de façon plus précise l'avantage du système de détection proposé dans ce travail. La comparaison des Figures 45a) et b) tend à montrer que l'agitation de la solution impacte légèrement le signal électrochimique, bien que l'écart-type de la Figure 45b) soit élevé du fait d'une agitation hétérogène entre les mesures assurée par un simple bullage à l'argon. Cependant, l'augmentation du courant reste faible à des concentrations de 10^{-2} mol.L⁻¹ en phénol. En effet, l'effet passivant est prédominant à cette concentration. La Figure 45c) montre par contre une différence importante de la réponse électrochimique par rapport aux deux autres méthodes. L'intensité du courant est ainsi 6 à 7 fois plus élevée dans cette expérience par rapport à la Figure 45a). Le fait d'échantillonner le courant permet donc d'augmenter la réponse faradique du phénolate.

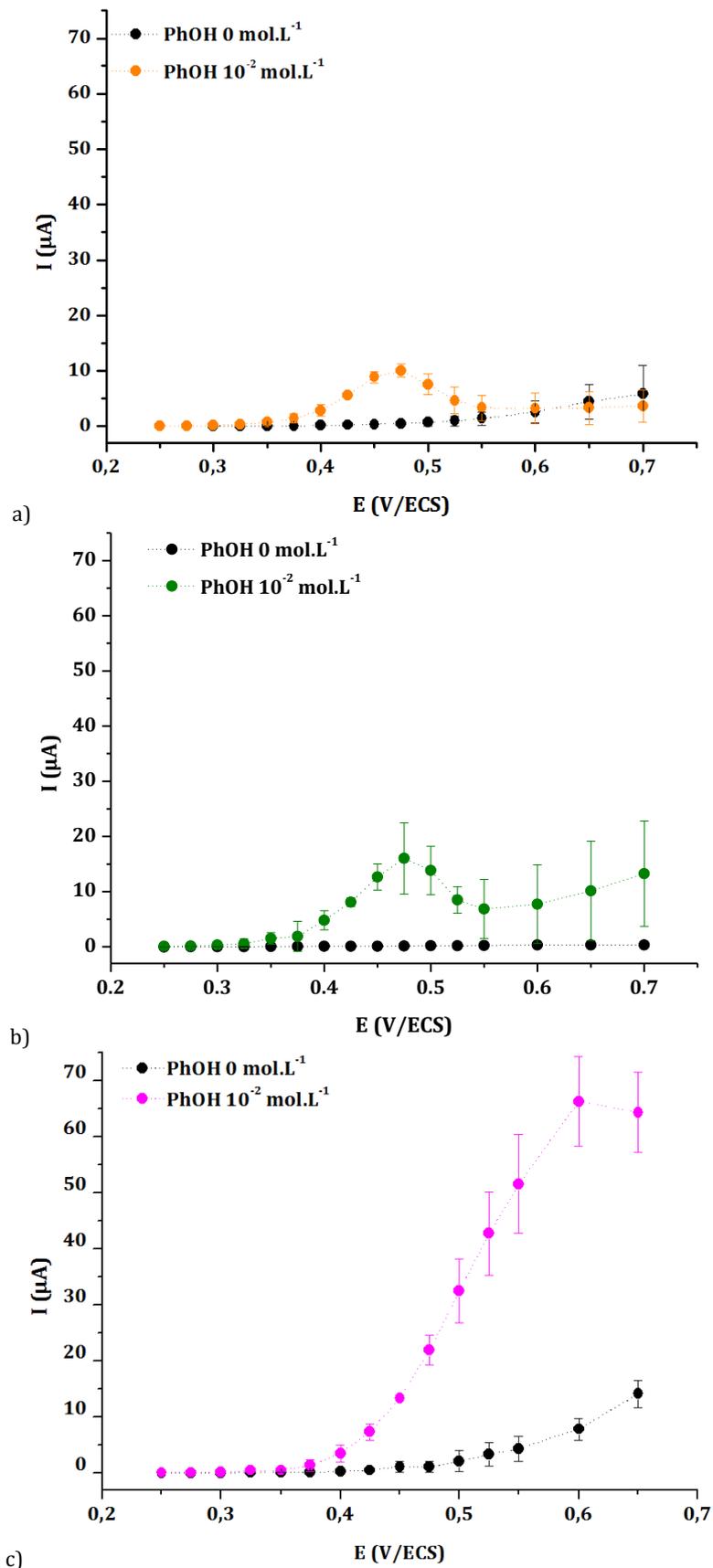


Figure 45 Courbe de voltammétrie par échantillonnage de courant pour $\theta = 0,01$ s, d'une solution à 10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol. Electrolyte support $0,1$ mol.L⁻¹ NaOH (pH = 13). Moyenne effectuée sur 2 répétitions, a) sans renouvellement, b) avec renouvellement de la solution, c) avec renouvellement de la solution et de l'électrode (EASCV).

III.1.2.2. Effet du temps d'échantillonnage

Afin de mieux appréhender l'effet du temps d'échantillonnage θ sur la passivation de l'électrode au cours de l'analyse, différentes courbes I-E ont été tracées en fonction de θ (Figure 46). Cinq temps ont été choisis allant de 0,01 à 0,05 s. Alors que pour un temps de 0,01 s le courant semble atteindre un plateau que l'on pourrait au premier abord considérer comme le plateau limite de diffusion, autour de 0,03 s la formation d'un pic est clairement visible. Le phénomène de passivation de l'électrode ne conduit donc pas à une simple diminution du plateau comme on aurait pu intuitivement s'y attendre, mais affecte l'allure de la courbe. Ces résultats semblent suggérer que lorsque le potentiel augmente, la passivation de la surface est plus rapide que la diffusion des espèces à l'électrode.

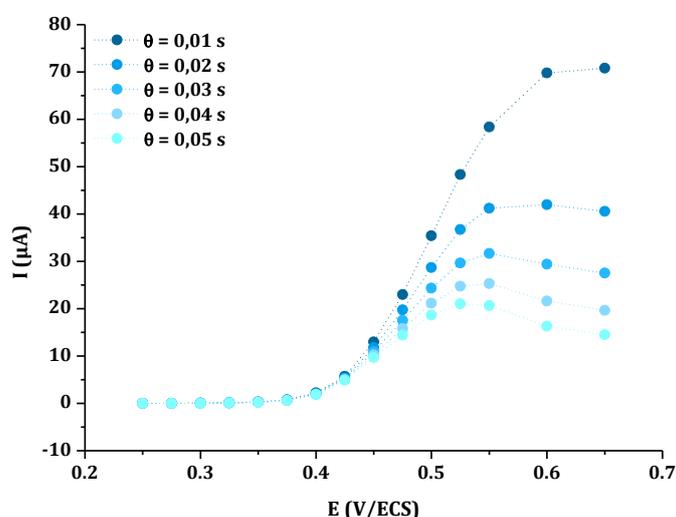


Figure 46 Courbes I-E obtenues par EASCV pour différent θ variant de 0,01 à 0,05 s. Solution à 10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol. Electrolyte support 0, mol.L⁻¹ NaOH (pH = 13).

Ces résultats montrent également que plus le temps choisi pour échantillonner le courant est court, moins le processus de passivation a lieu à la surface de l'électrode. Au vu de ces observations et afin de conserver un temps d'analyse compatible avec le temps de réponse du matériel utilisé (limite de la réponse du potentiostat pour des temps courts), un temps d'échantillonnage de 0,02 s a été utilisé dans la suite des expériences.

III.1.2.3. Impact de la technique utilisée sur les courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage ont été effectuées pour des concentrations élevées en phénol afin de mettre en évidence l'effet de la passivation sur la qualité de la détection. Deux répétitions ont été faites pour chaque concentration et une régénération du réseau d'électrodes est effectuée entre

chaque test. Les expériences sont réalisées avec une ou plusieurs électrodes d'un réseau dans une même solution de phénol selon les conditions précédemment décrites dans le Tableau 2 (page 68). Ainsi les conditions expérimentales sont identiques pour chacune d'elles.

Les Figures 47a) et b) représentent les courbes I-E obtenues par voltammétrie par échantillonnage de courant sur une électrode sans et avec renouvellement de la solution. Dans les deux cas une variation importante de l'allure de la courbe est observée en fonction des différentes concentrations testées. Pour une concentration en phénol de 10^{-3} mol.L⁻¹, aucun pic n'est visible, ce qui sous-entend une très faible passivation de l'électrode à cette concentration. Pour les autres concentrations, l'effet de la passivation est clairement visible et fait apparaître un pic de plus en plus fin lorsque les concentrations augmentent.

L'impact du renouvellement de la solution varie en fonction de la concentration en phénol. En effet, pour la concentration la plus faible, le maximum obtenu est plus élevé lorsqu'il y a un renouvellement de la solution (Figure 47). En revanche à partir du moment où le phénomène de passivation n'est plus négligeable, les différences s'atténuent.

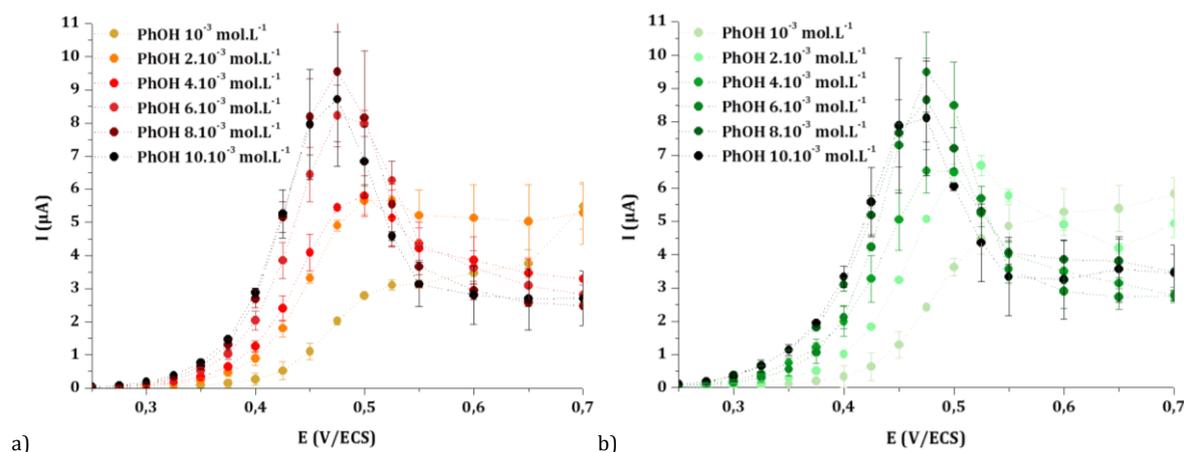


Figure 47 : Courbe I-E obtenue par voltammétrie par échantillonnage de courant prélevé à 0,02 s sur une électrode du réseau pour des solutions de 10^{-3} à 10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol. Electrolyte support $0,1$ mol.L⁻¹ NaOH (pH = 13). Moyennes effectuées sur 2 répétitions, a) sans renouvellement et b) avec renouvellement de la solution.

Ces observations sont aussi visibles sur la Figure 48 qui représente le courant en fonction des concentrations pour les deux cas présentés dans la figure ci-dessus. Une augmentation est observable pour les concentrations faibles avec une perte de la proportionnalité dès $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. A partir de $6 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ un maximum est atteint, avec une diminution du courant lorsque la concentration continue d'augmenter, certainement due à un effet passivant plus rapide lorsque les concentrations augmentent. Ces résultats montrent la difficulté d'obtenir une relation linéaire entre les intensités de courant correspondant au maximum des pics dans le cas de l'analyse d'une espèce passivante.

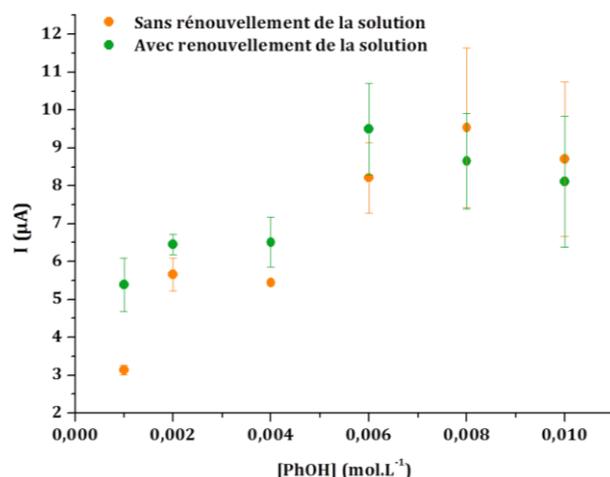


Figure 48 Courbes d'étalonnage tracées à partir des maxima en courant de la Figure 47a) en orange et de la Figure 47b) en vert. Les barres d'erreur correspondent à deux répétitions.

La Figure 49 représente les courbes I-E obtenues en voltammétrie par échantillonnage sur un réseau d'électrodes avec changement de surface à chaque potentiel appliqué pour différentes concentrations en phénol. Comme observé précédemment, en milieu basique la formation des oxydes sur l'or commence à apparaître vers 0,6 V/ECS. Cette oxydation est visible pour les faibles concentrations en phénol (10^{-3} mol.L⁻¹ et 2.10^{-3} mol.L⁻¹) pour lesquelles la courbe remonte après s'être stabilisée à 0,6 V/ECS. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, pour le temps d'échantillonnage de courant utilisé dans cette étude ($\theta = 0,02$ s), une stabilisation du courant est observée pour toutes les concentrations considérées. Une augmentation des intensités de courants correspondant au plateau avec la concentration en phénol est clairement observée (Figure 49), contrairement aux résultats obtenus lorsque la surface n'est pas renouvelée (Figure 48).

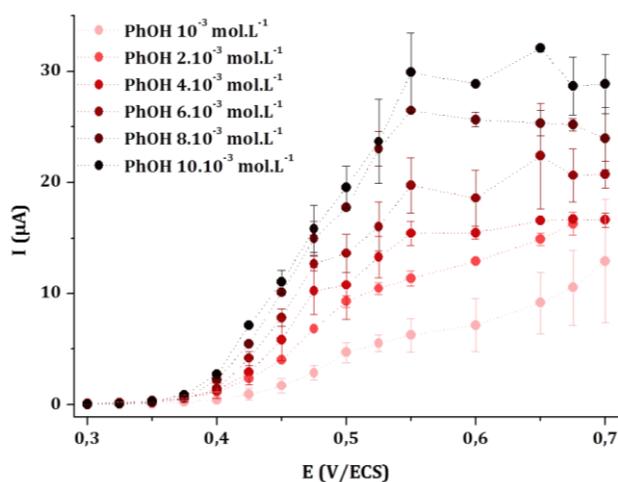


Figure 49 Courbes I-E obtenues par EASCV pour $\theta = 0,02$ s dans des solutions de 10^{-3} à 10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol. Electrolyte support 0,1 mol.L⁻¹ NaOH (pH = 13). Moyennes calculées sur 2 répétitions.

Pour établir une courbe d'étalonnage à partir de ces données, la valeur du courant maximum est utilisée pour chaque concentration. Celui-ci est estimé par un ajustement de la courbe *via* la fonction d'équation suivante (cf. Chapitre - II, partie II.2.3, p. 52 pour plus de précision):

$$y = A1 + \frac{A2 - A1}{1 + 10^{(\log(x_0) - x)p}} \quad \text{éq. 9}$$

avec A1 l'intensité de courant minimum, A2 l'intensité de courant maximum, x le potentiel et p la pente de la tangente prise au potentiel de demi-vague sur la sigmoïde. Les valeurs obtenues pour les différentes variables sont présentées dans le Tableau 3 suivant :

Tableau 3 Valeurs obtenues pour les différentes variables à partir de la simulation exprimée par l'éq. 9.

| C° (mol.L ⁻¹) | A1 (A) | | A2 (A) | | E _{1/2} (mV) | | p | | Statistiques |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------|--------|--------|------------------|
| | Valeur | Erreur | Valeur | Erreur | Valeur | Erreur | Valeur | Erreur | R ² * |
| 0,001 | 1,32.10 ⁻⁸ | 7,86.10 ⁻⁸ | 7,24.10 ⁻⁶ | 1,62.10 ⁻⁷ | 486 | 2,32 | 13,82 | 0,89 | 0,997 |
| 0,002 | 4,43.10 ⁻⁸ | 1,61.10 ⁻⁷ | 1,28.10 ⁻⁵ | 2,71.10 ⁻⁷ | 473 | 2,37 | 13,56 | 0,91 | 0,997 |
| 0,004 | -3,05.10 ⁻⁷ | 4,20.10 ⁻⁷ | 1,64.10 ⁻⁵ | 3,93.10 ⁻⁷ | 468 | 4,04 | 12,83 | 1,40 | 0,991 |
| 0,006 | -7,03.10 ⁻⁷ | 7,97.10 ⁻⁷ | 2,09.10 ⁻⁵ | 7,18.10 ⁻⁷ | 468 | 5,96 | 11,71 | 1,76 | 0,984 |
| 0,008 | -3,03.10 ⁻⁷ | 5,87.10 ⁻⁷ | 2,60.10 ⁻⁵ | 5,52.10 ⁻⁷ | 466 | 3,48 | 14,18 | 1,44 | 0,993 |
| 0,01 | -5,74.10 ⁻⁷ | 9,26.10 ⁻⁷ | 3,06.10 ⁻⁵ | 8,75.10 ⁻⁷ | 472 | 4,9 | 11,80 | 1,47 | 0,989 |

*coefficient de détermination ici, lorsque le R² est proche de 1 cela signifie que le modèle de simulation explique bien toutes les variations de y, et est donc bien adapté.

Les valeurs obtenues pour le coefficient de détermination proches de 1 démontrent un bon ajustement de la courbe par la fonction sigmoïdale choisie.

Puisque A1 est très négligeable par rapport à A2, la courbe d'étalonnage est construite directement avec les valeurs obtenues pour A2 (Figure 50). L'utilisation du courant limite pour construire une courbe d'étalonnage à partir de cette nouvelle technique électrochimique permet d'obtenir une bonne proportionnalité entre la réponse électrochimique et la concentration en espèces [25]. La courbe d'étalonnage grise obtenue par voltammétrie linéaire sur une électrode du réseau a été ajoutée pour comparaison. Comme précédemment observé dans le cas de la voltammétrie par échantillonnage sur une électrode (Figure 48), cette courbe présente un défaut de linéarité (voir le zoom de la Figure 50), ainsi que d'importants écart-types. De plus, la pente est beaucoup plus faible que celle obtenue avec la technique étudiée, ce qui nuit également à la sensibilité de la détection. L'ensemble de ces résultats montrent bien l'intérêt de l'EASCV dans le cas de la détection d'une espèce passivante comme le phénol.

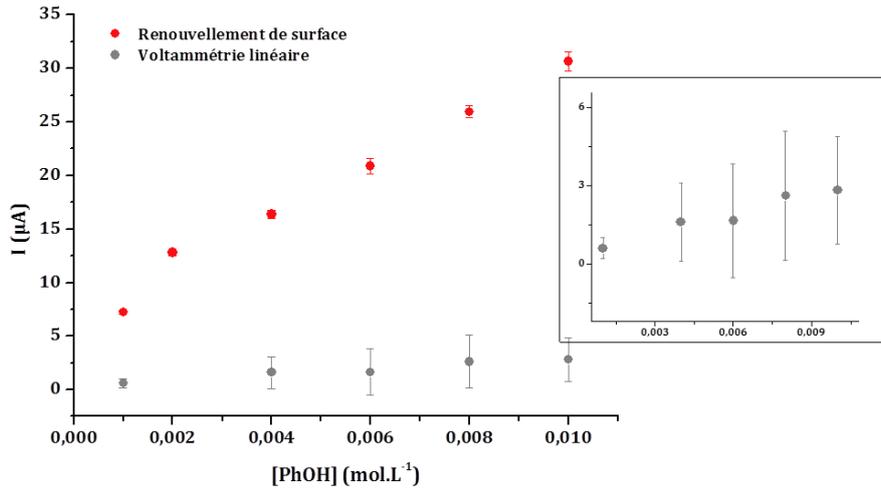


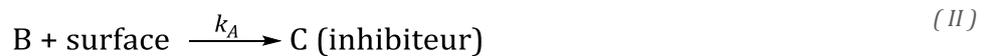
Figure 50 Courbes d'étalonnage obtenues, en rouge à partir des données du Tableau 3 pour les analyses en EASCV, en gris à partir de la hauteur du pic obtenu en voltammétrie linéaire (mV/s) (moyennée sur deux répétitions) dans les mêmes conditions présentées dans la Figure 49.

Ces expériences ont permis de confirmer l'intérêt de l'utilisation d'un réseau d'électrodes pour limiter les phénomènes de passivation causés par l'espèce à analyser. En effet, les analyses effectuées sur une seule surface subissent de façon importante les effets de la passivation et ne permettent pas de construire une courbe d'étalonnage correcte. En revanche la technique proposée EASCV a donné des résultats très intéressants et ceci dans des conditions relativement difficiles, c'est-à-dire avec des concentrations élevées de phénol en solution (>1 mmol.L⁻¹).

Nous avons pu observer dans la partie III.1.2.2 l'apparition d'un pic pour des temps d'échantillonnage courts sur la courbe i-E alors qu'un plateau était pressenti pour une méthode électrochimique proche du régime stationnaire. Afin de mieux comprendre ce phénomène, une étude théorique appuyée par une modélisation a été effectuée et est présentée dans la partie suivante.

III.2. Modélisation de la voltammétrie par échantillonnage de courant appliquée à un réseau d'électrodes (EASCV).

Comme précédemment proposé par I. Bhungun et J. M. Savéant [135], les réactions suivantes (II) et (III) peuvent être considérées pour représenter le phénomène de passivation :



La passivation est traitée comme une compétition entre l'adsorption d'espèces sur la surface de l'électrode (II) et leurs réactions lorsqu'elles diffusent dans la solution (III). La Figure 51 ci-dessous schématise les réactions à la surface de l'électrode.

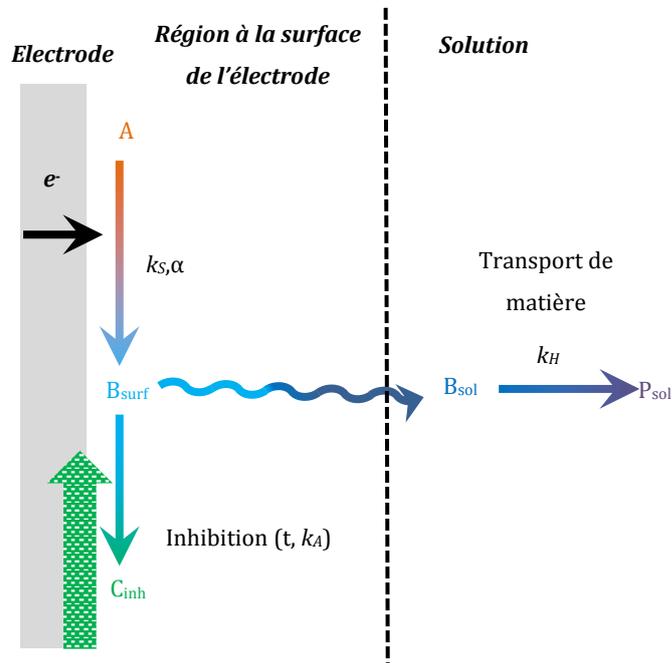


Figure 51 Schéma représentant les réactions à la surface de l'électrode lors d'un phénomène de passivation.

Comme autre hypothèse, on considèrera que le transfert d'électron est décrit par la loi de Buttlér-Volmer et que les conditions de la diffusion linéaire semi-infinie prévalent.

Les hypothèses du modèle sont :

- (1) La portion de surface recouverte par C inhibe totalement la réduction de A
- (2) La réaction (III) est rapide par rapport à la diffusion, ce qui implique des conditions dites de cinétique "pure" [135].
- (3) L'oxydation du phénol conduit à la formation d'oligomères qui forment des ilôts sur l'électrode bloquant le transfert électronique. La surface libre de l'électrode entre ces ilôts a une dimension qui est du même ordre de grandeur ou plus grande que la couche de diffusion. Seule la diffusion linéaire sera donc considérée.

III.2.1. Résolution des équations en variables adimensionnelles et programmation

III.2.1.1. Expression du courant d'un système irréversible : vers la modélisation de l'EASCV

Le cas d'un système irréversible avec transfert d'un électron est caractérisé par une constante de vitesse apparente du transfert de charge k_s .

L'apport de matière à l'électrode est défini par un processus de diffusion linéaire et semi-infinie à une dimension et décrit par les première et deuxième lois de Fick. Ainsi le coefficient d'activité est constant au sein de la couche de diffusion, et est intégré au coefficient de diffusion lui-même.

D'après la première loi de Fick, le flux de l'espèce A est lié au gradient de concentration $\frac{\partial C_A}{\partial x}$:

$$J(x, t) = -D \left(\frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x} \right) \quad \text{éq. 10}$$

Avec D le coefficient de diffusion de A, x la distance de A à la surface de l'électrode et t le temps.

Le courant s'exprime également en fonction du flux de A, $J(0, t)$ à la surface de l'électrode ($x = 0$) par l'équation 11 suivante :

$$-J(0, t) = \frac{i}{FS} = D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{éq. 11}$$

avec i le courant, F la constante de Faraday et S la surface initiale de l'électrode.

La seconde loi de Fick relie la variation de la concentration avec le temps :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \quad \text{éq. 12}$$

La combinaison des deux lois de Fick (éq. 10 et éq. 12) dans le cas particulier de la diffusion linéaire conduit à :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) \quad \text{éq. 13}$$

Donc, la concentration de A obéit aux deux dérivés partielles (éq. 10 et éq. 12), avec respect des conditions limites suivantes, $t = 0, x \geq 0$ et $x = \infty, t \geq 0$ pour $C = C^\circ$, avec C° la concentration initiale pour $t = 0$ correspondant au début de l'étape électrochimique.

La quantité de charges négatives qui passent de l'électrode à la solution à un temps t est définie par :

$$Q_e = \int_0^t i(\eta) d\eta \quad \text{éq. 14}$$

Selon la loi de Butler-Volmer, dans le cas d'un transfert de charge irréversible l'expression reliant le courant au potentiel est :

$$\frac{i}{FS} = k_s e^{-\frac{\alpha F}{RT}(E-E^\circ)} (C_A)_{x=0} \quad \text{éq. 15}$$

avec α le coefficient de transfert, T la température, R la constant des gaz parfaits, E le potentiel appliqué et E° le potentiel standard du couple redox étudié.

La résolution de ces systèmes d'équations permet de modéliser les réponses des courants par rapport au temps, et ainsi de retrouver le signal électrochimique correspondant à une courbe courant-potentiel obtenue par EASCV. Dans notre cas, comme le potentiel appliqué est constant, l'équation peut être simplifiée et une solution analytique existe et fait appel à la fonction erreur complémentaire (erfc) [25]. Dans cette étude nous avons fait le choix de suivre la démarche proposée par I. Bhungun et J. M. Savéant puisque l'objectif est d'ajouter ensuite les effets de passivation. Pour cela, une résolution adimensionnelle est d'abord effectuée. Ainsi les variables normalisées, les fonctions et les paramètres sont redéfinis selon les conventions proposées par J. M. Savéant dans le tableau suivant:

Tableau 4 Expression des variables normalisées adimensionnelles par rapport aux paramètres dimensionnés, adaptés à partir de la référence [136]

| | |
|---|---|
| Le temps τ | $\tau = \frac{t}{\theta}$ avec θ le temps caractéristique de l'expérience (= temps d'échantillonnage) |
| Le potentiel ξ | $\xi = \frac{-F}{RT} (E - E^\circ)$ avec E le potentiel, E° le potentiel standard du couple A/B |
| L'espace y | $y = \frac{x}{\sqrt{\theta D}}$ |
| Le courant ψ | $\psi = \frac{i}{FSC_A^\circ \sqrt{\frac{D}{\theta}}}$ |
| La concentration a | $a = \frac{C_A}{C_A^\circ}$ avec C_A° la concentration initiale de A |
| La constante apparente de transfert de charge Λ | $\Lambda = ks \sqrt{\frac{\theta}{D}} = \Lambda^\circ \sqrt{\theta}$ |
| La charge q_e | $q_e = \frac{Q_e \left(\frac{1}{\theta}\right)^{1/2}}{FSC_A^\circ \sqrt{D}}$ |

Ainsi les équations 16 et 13 deviennent :

$$\psi = \left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_{y=0} \quad \text{éq. 17}$$

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} \quad \text{éq. 18}$$

Dans ce cas les conditions initiales sont $\tau=0, y \geq 0$ and $y = \infty, \tau \geq 0: C_A=C_A^\circ$

La résolution de l'équation 18 s'effectue *via* les transformées de Laplace par l'intermédiaire de l'équation 17 [136]. Ainsi pour les conditions initiales définies :

$$s\bar{a} - 1 = \frac{\partial^2 \bar{a}}{\partial y^2} \quad \text{éq. 19}$$

L'intégration de cette équation différentielle du second ordre en prenant en compte la seconde condition limite $y = 0$, amène à :

$$\bar{a} = \frac{1}{s} + \left[a_{y=0} - \frac{1}{\sqrt{s}} \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial y} \right)_{y=0} - \frac{1}{s} \right] \frac{e^{-\sqrt{s}y}}{2} + \left[a_{y=0} + \frac{1}{\sqrt{s}} \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial y} \right)_{y=0} - \frac{1}{s} \right] \frac{e^{\sqrt{s}y}}{2} \quad \text{éq. 20}$$

Dans les exponentielles le terme $\sqrt{s}y$ tend vers l'infini, puisque pour $\tau \geq 0, y = \infty$. L'expression de \bar{a} devient finie et est égale à $1/s$. Ceci permet de déduire pour $a_{y=0}$:

$$a_{y=0} = \frac{1}{s} - \frac{\bar{\psi}}{\sqrt{s}} \quad \text{éq. 21}$$

Ainsi dans l'espace initial, à partir de l'expression de la charge Q_e (éq. 14) et des données du Tableau 4, l'expression adimensionnelle de l'intégrale reliant la concentration à la surface de l'électrode de l'espèce A au courant devient :

$$(a)_{y=0} = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi(\eta)}{\sqrt{\tau - \eta}} d\eta \quad \text{éq. 22}$$

D'après la loi de Butler Volmer et des expressions adimensionnelles du courant, du potentiel et de la constante de transfert (Tableau 4), le courant est donné par la fonction suivante :

$$\frac{\psi e^{-\alpha\xi}}{\Lambda} = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi(\eta)}{\sqrt{\tau - \eta}} d\eta \quad \text{éq. 23}$$

Dans le cas de la technique utilisée ici, le potentiel imposé est constant sur une même surface, ainsi ξ est constant. L'approximation de l'intégrale a été effectuée en utilisant les méthodes classiques [137]. Le temps τ est divisé en n sous-intervalles ($n \in \mathbb{Z}, n > 0$) Δt . Ainsi le courant ψ est calculé à partir des équations suivantes :

$$\frac{\psi_n e^{-\alpha \xi}}{\Lambda} = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi(\eta)}{\sqrt{\tau - \eta}} d\eta = 1 - \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Delta t} \left[\psi_n + \sum_{i=1}^{n-1} \psi_i R(n-i) \right] \quad \text{éq. 24}$$

Avec

$$R(n-i) = (n-i+1)^{3/2} - 2(n-i)^{3/2} + (n-i-1)^{3/2} \quad \text{éq. 25}$$

Amenant à :

$$\psi_n = \frac{1 - \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Delta t} \sum_{i=1}^{n-1} \psi_i R(n-i)}{e^{-\xi'} + \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Delta t}} \quad \text{Avec } \xi' = \alpha \xi + \ln(\Lambda) \quad \text{éq. 26}$$

La résolution de ce système d'équations a été réalisée grâce à un programme à partir de l'algorithme suivant (Figure 52):

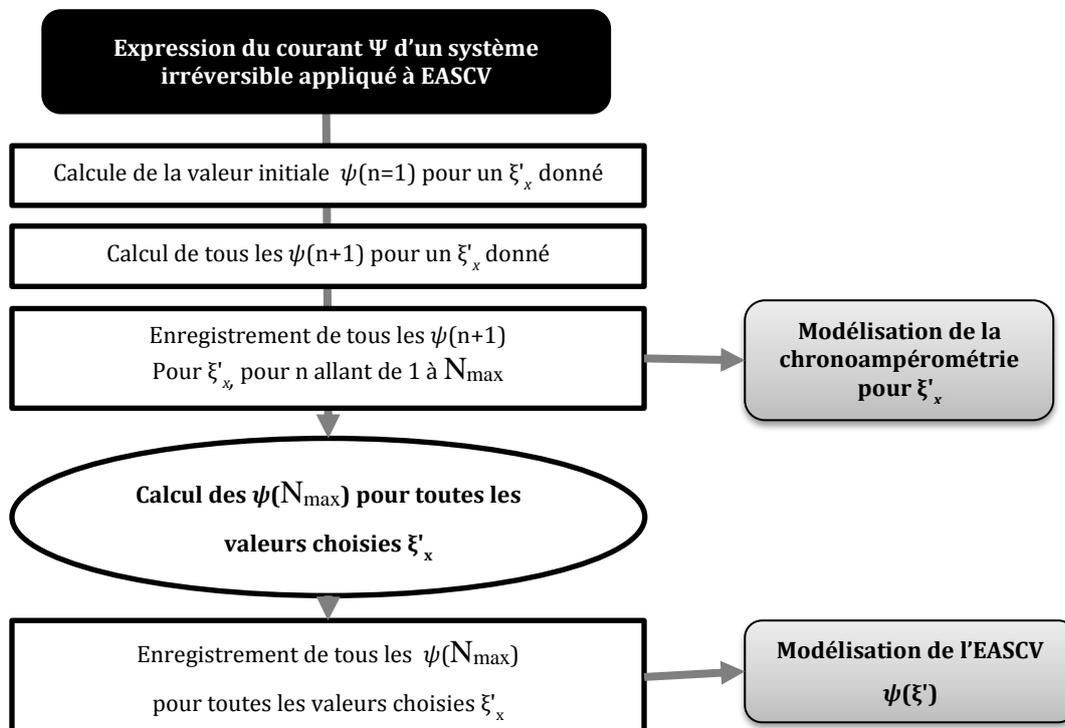


Figure 52 Algorithme correspondant au programme utilisé pour modéliser les chronoampérométries et les courbes de voltammétrie par échantillonnage de courant pour un système irréversible.

Comme le montre l'algorithme, la valeur de ψ est recalculée pour chaque valeur de ξ' choisie, ce qui correspond au changement d'électrode.

Afin de vérifier le bon fonctionnement du programme, une chronoampérométrie et une EASCV ont été modélisées et tracées (Figure 53). Pour rappel, la courbe I-E est réalisée à partir des valeurs de ψ obtenues en N_{\max} . pour chaque valeur de ξ' .

Ainsi, dans la Figure 53a) la modélisation de la chronoampérométrie obtenue pour différentes valeurs de ξ' est représentée. La valeur de Ψ pour $\tau = 1$ est celle reportée sur la courbe $\Psi-\xi'$ de la Figure 53b). Ces résultats rendent compte des courbes attendues et témoignent d'une bonne concordance entre les deux programmes. En effet sans passivation, une courbe en forme de sigmoïde avec un plateau correspondant au courant limite de diffusion dont la valeur est $\frac{1}{\sqrt{\pi}}$ (équation de Cottrell en adimensionnelle $\psi = \frac{n_e}{\sqrt{\pi\tau}}$ pour $n_e = 1$ et $\tau = 1$) est bien obtenue pour la courbe $\Psi-\xi'$.

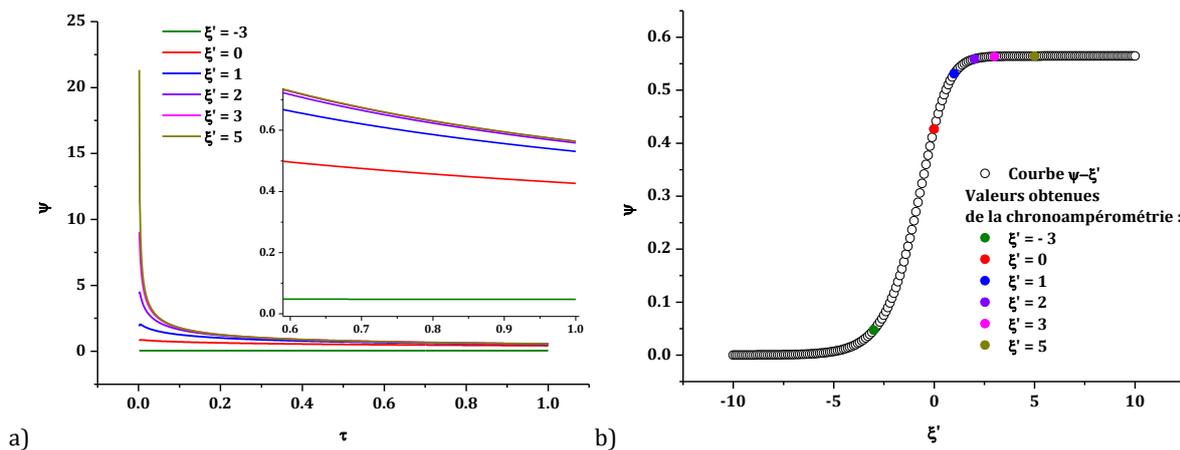


Figure 53 a) Modélisation de la chronoampérométrie adimensionnelle de Ψ en fonction de τ pour différent ξ' ; b) modélisation de la courbe $\Psi-\xi'$ avec renouvellement de la solution et de la surface, sur laquelle sont ajoutés en cercle plein les données obtenues à partir de la modélisation en chronoampérométrie.

III.2.1.2. Expression de la passivation d'un système irréversible : vers la modélisation de l'EASCV

En considérant la réaction (II), le composé B peut réagir avec la surface ou diffuser dans la solution ce qui s'exprime par:

$$\frac{i}{FS} = k_A C_B - D \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{éq. 27}$$

Si la réaction est considérée comme homogène et rapide comparée au phénomène de diffusion de B dans la solution, l'état quasi-stationnaire est atteint pour B, soit :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = 0 \quad \text{éq. 28}$$

En considérant la réaction (III) en cinétique du premier ordre :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \right) - k_H C_B \quad \text{éq. 29}$$

Ce qui donne :

$$-D \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{x=0} = \sqrt{Dk_H} C_B \quad \text{éq. 30}$$

A partir de l'équation 27, la concentration de B peut s'exprimer par:

$$C_B = \frac{i}{FS} \frac{1}{k_A + \sqrt{Dk_H}} \quad \text{éq. 31}$$

La fraction recouverte Ω de l'électrode est définie par :

$$\Omega = \frac{n_C}{n_C^\circ} = 1 - \frac{S}{S^\circ} \quad \text{éq. 32}$$

avec n_C le nombre de moles de C sur la surface et n_C° le nombre maximum de moles de C sur la surface totale S° .

Le taux de formation de l'espèce C sur la surface par rapport au temps est exprimé par :

$$\frac{dn_C}{dt} = S k_A (C_B)_{x=0} = \frac{i}{F} \frac{1}{k_A + \sqrt{Dk_H}} \quad \text{éq. 33}$$

Et

$$n_C = \frac{1}{F} \frac{1}{k_A + \sqrt{Dk_H}} \int_0^t i dt \quad \text{éq. 34}$$

La fraction recouverte Ω de l'électrode devient donc :

$$\Omega = \frac{1}{\Gamma^\circ} \frac{k_A}{k_A + \sqrt{Dk_H}} \int_0^t \frac{S}{S^\circ} D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad \text{éq. 35}$$

Soit avec l'équation 32:

$$\Omega = \frac{1}{\Gamma^\circ} \frac{k_A}{k_A + \sqrt{Dk_H}} \int_0^t (1 - \Omega) D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad \text{éq. 36}$$

avec Γ° la valeur maximum de la concentration surfacique.

En définissant p la variable adimensionnelle qui mesure la compétition des réactions à la surface de l'électrode par :

$$p = \frac{k_A}{k_A + \sqrt{Dk_H}} \frac{C^\circ \sqrt{D\theta}}{\Gamma^\circ} = p' \sqrt{\theta} \quad \text{éq. 37}$$

Elle comprend les réactions de B à la surface de l'électrode et le flux de diffusion de A par rapport à la surface occupée par C.

L'équation adimensionnelle de la fraction recouverte de l'électrode est donc :

$$\Omega = p \int_0^\tau (1 - \Omega) \psi d\tau \quad \text{éq.38}$$

La résolution de cette intégrale est calculée à l'aide de la méthode des trapèzes [136], avec pour un temps $t = 0$ un taux de recouvrement nul, ainsi l'équation suivante est obtenue :

$$\Omega_n = p \int_0^\tau (1 - \Omega) \psi d\eta = p\Delta t \left[\frac{1}{2} (1 - \Omega_n) \psi_n + \sum_{i=1}^{n-1} (1 - \Omega_i) \psi_i \right] \quad \text{éq. 39}$$

Menant à :

$$\Omega_n = \frac{2p\Delta t \left[\frac{\psi_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} (1 - \Omega_i) \psi_i \right]}{2 + p\Delta t \psi_n} \quad \text{éq. 40}$$

Tenant compte cette fois de la passivation de l'électrode, l'algorithme permettant de résoudre l'ensemble des équations est le suivant :

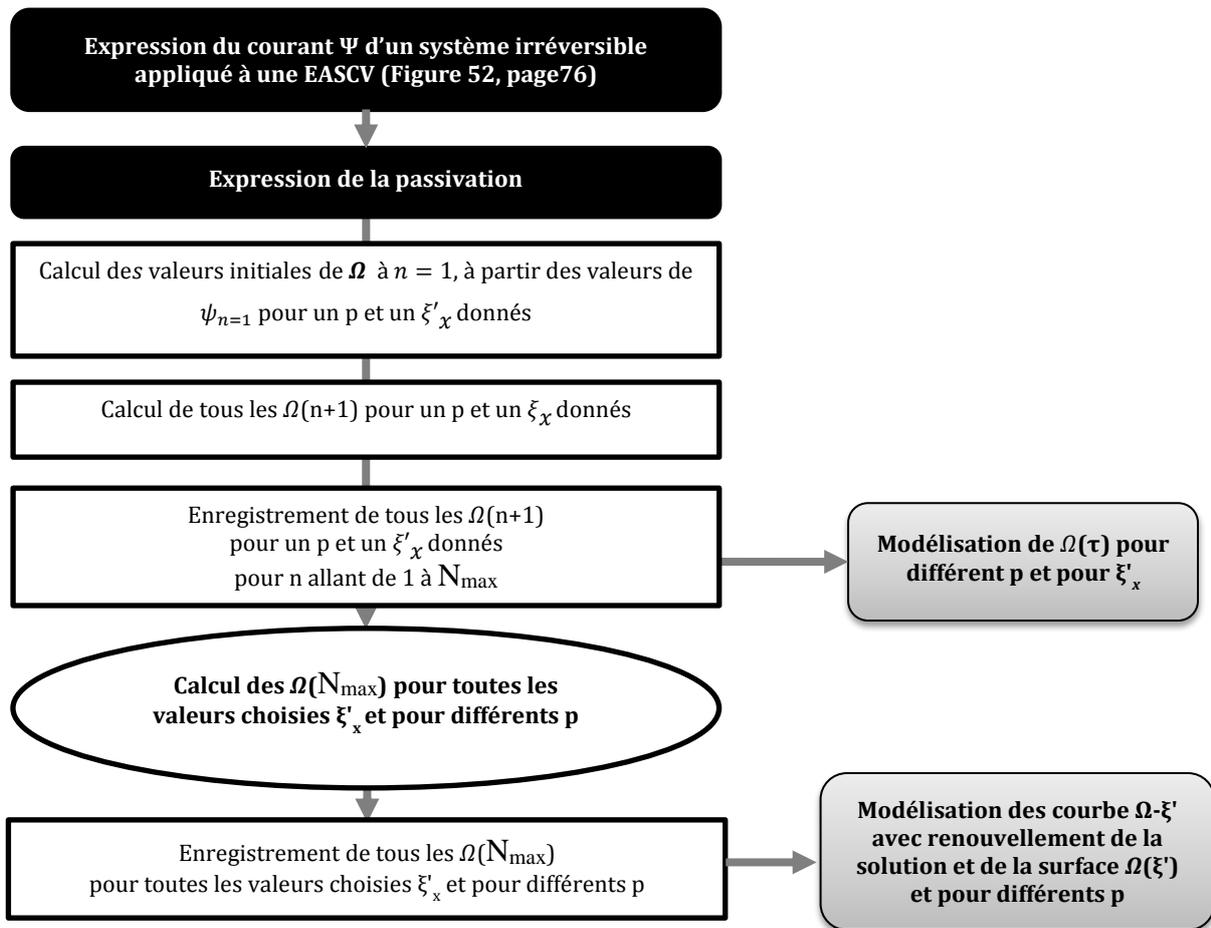


Figure 54 Algorithme correspondant au programme utilisé pour modéliser la fraction recouverte Ω en fonction de τ et pour modéliser Ω en fonction de ξ' avec renouvellement de la solution et de la surface pour différents p .

La représentation de l'évolution de la passivation en variables adimensionnelles de la surface est donnée dans les graphiques suivants (Figure 55) :

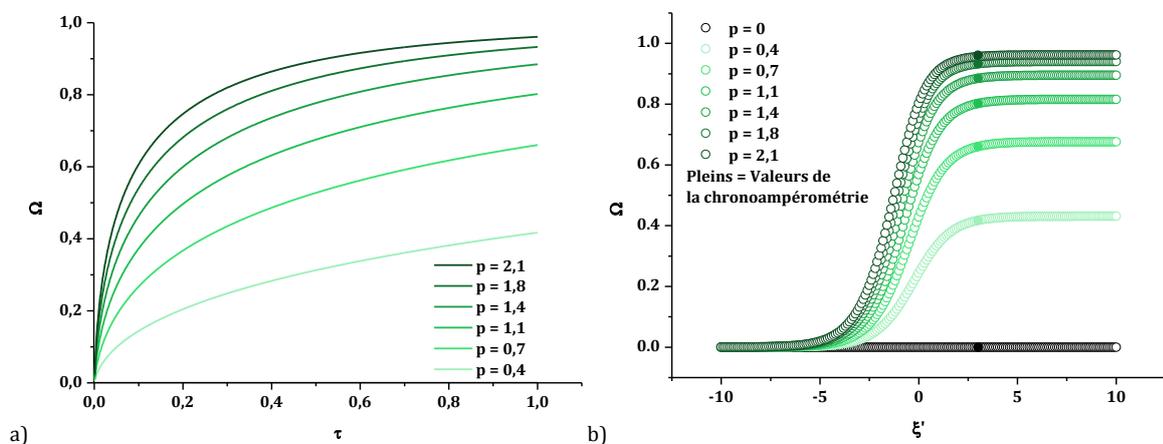


Figure 55 a) Modélisation de la fraction recouverte Ω en fonction de τ pour différents p et pour $\xi' = 3$, b) modélisation de la courbe Ω - ξ' avec renouvellement de la solution et de la surface. Sont ajoutées les données obtenues à partir de la modélisation des courbes a) en cercle plein pour $\tau = 1$.

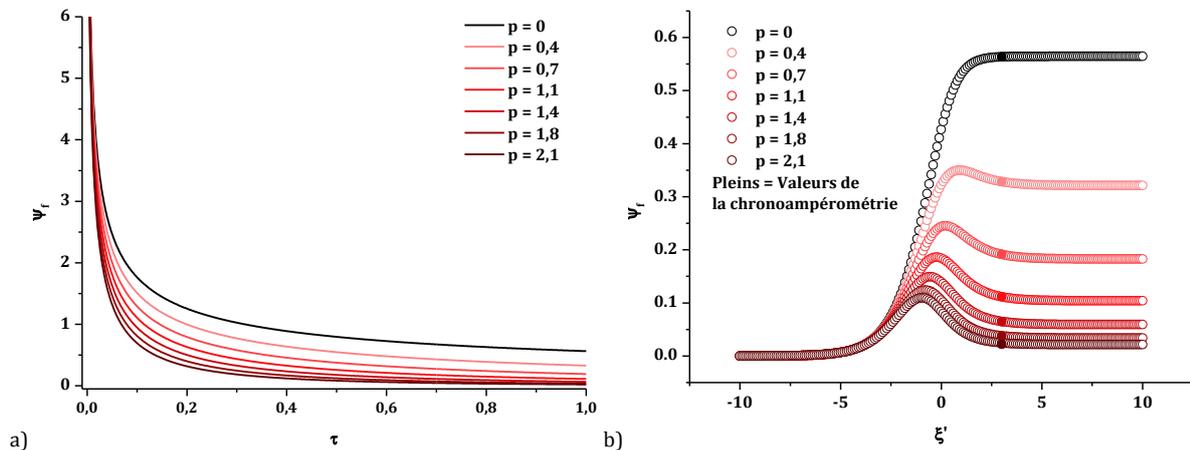
La Figure 55a) représente l'évolution de la fraction recouverte Ω en fonction de τ pour différentes valeurs de p . La valeur de Ω pour $\tau = 1$ est celle reportée sur la courbe $\Omega-\xi'$ de la Figure 55b). Comme dans la partie précédente, une courbe de voltammétrie par échantillonnage peut être directement obtenue à partir de cette même résolution mathématique selon l'algorithme présenté dans la Figure 54. Dans ce cas, la valeur de Ω correspond à la valeur pour $n = N_{\max}$ et une boucle est relancée pour chaque valeur de ξ' . Ainsi la fraction recouverte augmente avec le temps contrairement à Ψ . La courbe $\Omega-\xi'$ correspond également à une sigmoïde. En effet Ω augmente avec ξ' et atteint un plateau lorsque le recouvrement de l'électrode est limité par la diffusion des espèces (compétition avec la réaction III).

III.2.1.3. Expression et résolution du courant d'un système irréversible avec passivation : vers la modélisation de l'EASCV

Les parties précédentes ont permis de définir le courant pour un système irréversible (éq. 23) et le phénomène de passivation (éq.38). A partir de ces deux équations, l'expression adimensionnelle du courant ψ_f d'un système irréversible avec passivation appliqué à une voltammétrie par échantillonnage devient [135]:

$$\psi_f = (1 - \Omega_n)\psi_n \quad \text{éq. 41}$$

Ainsi, les courbes suivantes sont obtenues pour différentes valeurs de p :



Les Figures 56a) et b) représentent la modélisation de la chronoampérométrie obtenue pour $\xi' = 3$ et pour différentes valeurs de p . La valeur de Ψ_f pour $\tau = 1$ est reportée sur la courbe $\Psi_{f-\xi'}$ de la Figure 56b). La courbe de voltammétrie par échantillonnage obtenue laisse apparaître un pic de plus en plus important lorsque p augmente. Ceci coïncide avec les résultats expérimentaux obtenus dans la partie III.1.2.2 p. 70.

La relation entre les réactions (II) et (III) est exprimée par le paramètre p (éq. 37). Il faut que p tende vers 0 pour obtenir une sigmoïde, ceci signifie que la réaction (II) est fortement majoritaire par rapport à la réaction (III), soit $k_A \ll k_H$ et $\frac{k_A}{k_A + \sqrt{D}k_H}$ tend vers 0. A l'inverse lorsque la réaction (III) est majoritaire $k_A \gg k_H$ et $\frac{k_A}{k_A + \sqrt{D}k_H}$ tend vers 1, auquel cas le taux de recouvrement n'est contrôlé que par la diffusion des espèces et la concentration de A, exprimées par le terme $\frac{C^0 \sqrt{D\theta}}{\Gamma^0}$. Dans ce cas le pic sera d'autant plus petit que le terme $\frac{k_A}{k_A + \sqrt{D}k_H}$ sera proche de 1. L'apparition du pic est donc liée à l'adsorption des espèces sur la surface de l'électrode.

III.2.2. Expression des équations en variables dimensionnelles

III.2.2.1. Définition des nouveaux paramètres

Afin de comparer les résultats obtenus par modélisation et les résultats expérimentaux, il faut repasser en paramètres dimensionnels par l'intermédiaire de l'équation suivante :

$$i = \psi_f(\tau = 1) FSC^0 \sqrt{(D/\theta)} \quad \text{éq. 42}$$

Avec θ le temps d'échantillonnage.

Ceci permet d'obtenir des courbes $i = f(\theta)$ pour un potentiel fixe. De plus, pour chaque valeur de θ , une courbe I-E peut être réalisée. Pour adapter le modèle aux données expérimentales, certaines variables ont dû être redéfinies pour sortir le temps caractéristique de l'expérience θ des constantes et diminuer le nombre de paramètres. Ainsi, à partir de l'équation 26 (p. 79), on définit ψ_n par:

$$\psi_n = \frac{1 - \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Delta t} \sum_{i=1}^{n-1} \psi_i R(n-i)}{e^{-\xi'} + \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Delta t}} \quad \text{éq. 43}$$

En considérant le Tableau 4 page 77, de nouvelles expressions sont présentées dans le Tableau 5 suivant :

Tableau 5 Expression des nouvelles variables par rapport aux paramètres adimensionnels définis au Tableau 4.

| | |
|---|---|
| Le potentiel ξ' | $\xi' = \frac{-\alpha F}{RT} E + \xi^0 + \frac{1}{2} \ln \theta$ avec $\xi^0 = \frac{\alpha F}{RT} E^0 + \ln(\Lambda^0)$ |
| La constante apparente de transfert Λ | $\Lambda = ks \sqrt{\frac{\theta}{D}} = \Lambda^0 \sqrt{\theta}$ |
| La compétition des réactions p | $p = p' \sqrt{\theta}$ Avec $p' = \frac{k_A}{k_A + \sqrt{D} k_H} \frac{C^0 \sqrt{D}}{\Gamma^0}$ |

La dernière étape est de définir les différentes constantes qui dépendent des conditions expérimentales. Le tableau suivant définit les valeurs choisies :

Tableau 6 Paramètres fixés pour le modèle d'après les données expérimentales.

| | | |
|----------|-----------------------------|-------|
| α | 0,5 | |
| S^0 | 0,008 cm ² | |
| C^0 | 0,00001 mol/cm ³ | |
| D | 0,000014 cm ² /s | [104] |

Les seules paramètres pouvant varier seront donc ξ' et p' .

III.2.2.2. Impact de θ sur les courbes courant-potentiel de voltammétrie par échantillonnage.

Un des paramètres expérimentaux pour effectuer une analyse par voltammétrie par échantillonnage de courant est le temps d'échantillonnage. En effet, plus le temps est court, plus la valeur du courant est importante, comme le montre la Figure 56. Par ailleurs, comme cela est visible sur la Figure 55a), la fraction recouverte de l'électrode Ω exprimant la compétition des réactions (II) et (III) augmente en fonction du temps, ce qui signifie que pour des temps courts, la valeur du courant sera également plus importante. De façon à étudier plus finement l'influence du temps d'échantillonnage θ sur la réponse électrochimique, nous avons choisi de vérifier l'impact du paramètre p' sur le courant maximum d'oxydation normalisé, c'est-à-dire exprimé par la valeur du courant maximum divisé par la valeur du plateau lorsqu'il n'y a pas d'effet de passivation. La Figure 57a) représente la variation du courant d'oxydation normalisé correspondant au pic obtenu lors d'une passivation en fonction du paramètre p' . Ainsi plus le paramètre p' augmente, plus l'adsorption de C est importante par rapport à la diffusion de B dans la solution et $\frac{I_p}{I_p^0}$ diminue. Cette observation est similaire dans le cas présenté par I. Bhungun

et J. M. Savéant pour une voltammétrie cyclique (Figure 57b) [135]. Les courbes du rapport $\frac{I_p}{I_p^0}$ en fonction du temps θ pour une valeur de p donnée (Figure 57) soulignent également l'importance de la valeur du temps d'échantillonnage choisie sur la réponse en courant. En effet, $\frac{I_p}{I_p^0}$ décroît linéairement en fonction de θ pour les temps courts puis tend à se stabiliser pour les temps longs. De plus, quand p' croît, c'est-à-dire lorsque la réaction donnant lieu à la passivation de l'électrode (éq. II) devient prédominante par rapport à la diffusion des espèces formées (éq. III), le rapport $\frac{I_p}{I_p^0}$ décroît plus rapidement en fonction du temps d'échantillonnage θ . L'ensemble de ces résultats montrent bien que des temps d'échantillonnages faibles sont nécessaires si l'on veut limiter au mieux les phénomènes de passivation de la surface de l'électrode et ce d'autant plus si la réaction donnant lieu à cette passivation est rapide.

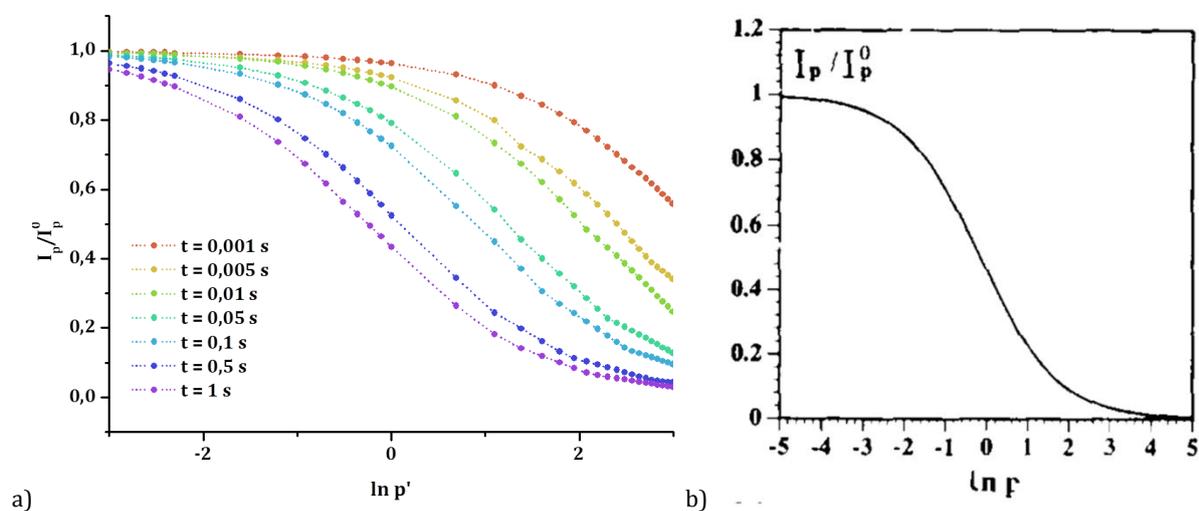


Figure 57 Effet du paramètre p' sur a) le courant lors d'une voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes et b) comparaison avec les données obtenues par I. Bhungun et J. M. Savéant pour une voltammétrie cyclique (premier cycle) [135].

En conclusion, d'après les résultats présentés, il est théoriquement possible d'obtenir une courbe de voltammétrie par échantillonnage qui s'affranchit quasiment de l'effet passivant. En effet, si on prend par exemple un temps d'échantillonnage de 0,001 s et une valeur de p' de 1 ($\ln(p')=0$), le rapport $\frac{I_p}{I_p^0}$ est très proche de 1. Ces conditions conduiraient alors à une réponse électrochimique très peu altérée par le phénomène de passivation, facilitant ainsi la mise en place du capteur.

III.2.3. Comparaison des données modélisées avec les données expérimentales

III.2.3.1. Optimisation des constantes

Afin de faire correspondre le modèle énoncé ci-dessus avec les données expérimentales, les constantes ξ' et p' doivent être estimées. Pour cela, les courbes expérimentales obtenues pour une concentration en phénolate de 10^{-2} mol.L $^{-1}$ et un temps d'échantillonnage de 0,1 s ont été ajustées au mieux avec la modélisation. La valeur du ξ' décale la courbe I-E sur l'axe des abscisses. Dans notre cas, la valeur de 9,5 semble la plus appropriée. Différentes valeurs de p' ont alors été testées pour ajuster au mieux la courbe expérimentale (Figure 58). La meilleure valeur pour la constante de compétition des réactions est 5,7. Ainsi, si on se réfère aux abaques de la Figure 57a), si $\ln(p') = 1,7$, il faudrait un temps d'échantillonnage inférieur à 0,001 s pour s'affranchir de la passivation.

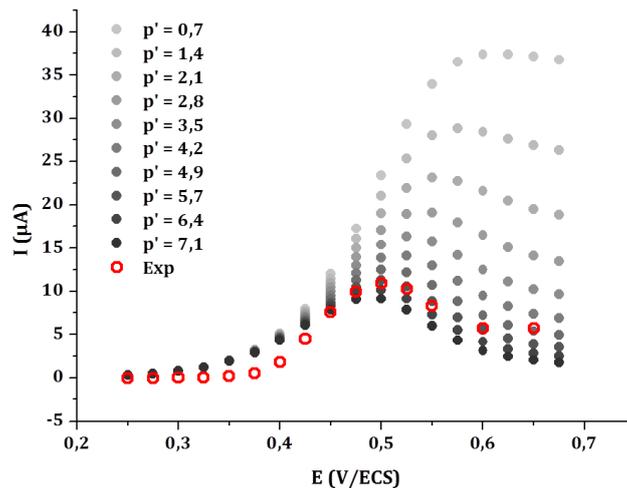


Figure 58 Courbe I-E avec renouvellement de la solution et de la surface pour un système passivant. En gris données modélisées pour différentes valeurs de p' , en rouge données expérimentales obtenues pour $\theta = 0,1$ s et une solution à 10^{-2} mol.L $^{-1}$ en phénol dans $0,1$ mol.L $^{-1}$ de NaOH.

III.2.3.2. Signal obtenu en fonction des trois paramètres courant, temps, potentiel

Afin de vérifier que les valeurs des paramètres ξ' et p' déterminées pour un temps d'échantillonnage de 0,1 s permettent également de modéliser fidèlement les courbes expérimentales pour différents temps d'échantillonnage, une courbe en trois dimensions permettant de mettre en avant la réponse électrochimique selon le temps et le potentiel est présentée dans la Figure 59 ci-dessous (en rouge les données expérimentales et en noir la

modélisation obtenue dans les conditions définies plus haut). Les variations expérimentales sont bien représentées par le modèle théorique. En effet, pour des temps courts, le pic relatif à un effet passivant important est absent, puis il commence à apparaître avec le temps. De la même façon, pour les potentiels élevés, les courbes du courant chutent beaucoup plus rapidement avec le temps, ce qui montre l'impact important de la passivation. Ainsi, cette représentation permet de bien comprendre la formation du pic selon les conditions choisies pour construire la courbe de voltammétrie par échantillonnage de courant.

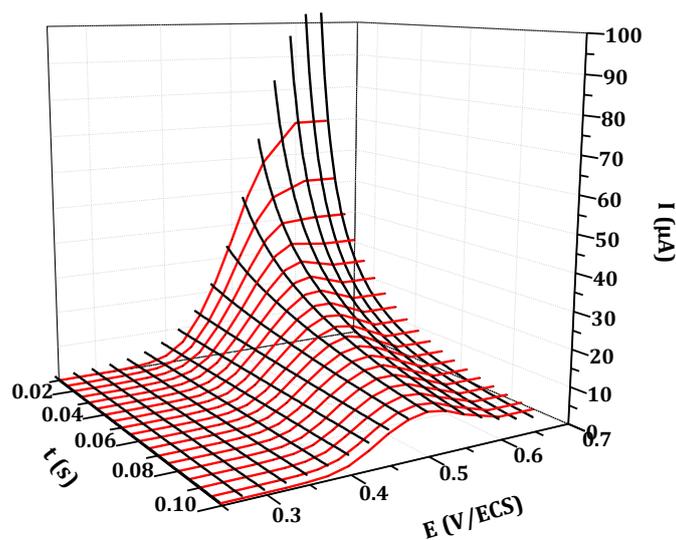


Figure 59 Superposition des courbes de courant en fonction du temps et du potentiel pour les données expérimentales et théoriques; En rouge les données expérimentales (10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol dans 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH) pour différents θ , en noir les données modélisées représentant les chronoampérométries obtenues pour différents potentiels.

Afin d'analyser plus facilement la Figure 59, trois coupes à trois potentiels différents ont été réalisées donnant lieu à des courbes de courant en fonction du temps pour trois potentiels choisis après le pic de courant (Figure 60). Les courbes de modélisation suivent bien les données expérimentales pour des temps supérieurs à 0,01 s, bien qu'une légère différence soit observée pour les potentiels plus anodiques, certainement due à la compétition avec la réaction de formation des oxydes sur l'or non incluse dans le modèle. Pour des temps courts, on note cependant une grande différence entre le modèle théorique et les données expérimentales. Plusieurs facteurs expliquent cette différence : l'impact du courant capacitif qui n'a pas été pris en compte dans le modèle, la chute ohmique et les limites du potentiostat en particulier du temps de réponse [25].

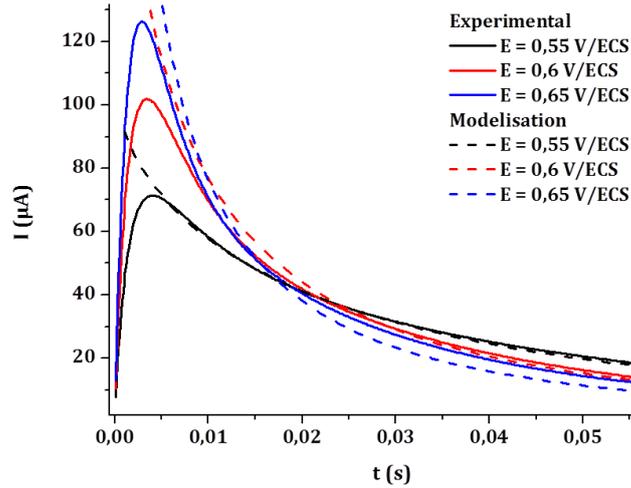


Figure 60 Chronoampérométries obtenues pour 3 potentiels cathodiques différents, pour une solution à 10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol dans 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH

De la même façon, trois coupes à trois temps différents ont été réalisées donnant lieu à des courbes de courant en fonction du potentiel des valeurs de temps extrêmes et un temps moyen (Figure 61). La superposition de ces courbes intensité-potentiel est optimale au niveau du sommet du pic, excepté pour le temps court $\theta = 0,02$ s. Ceci rejoint les observations faites ci-dessus (Figure 60) montrant que la modélisation se détache des données expérimentales pour des temps courts. Pour des potentiels supérieurs à $E = 0,6$ V/ECS, les courbes expérimentales présentent des courants un peu plus élevés, certainement dus à la formation des oxydes sur l'or.

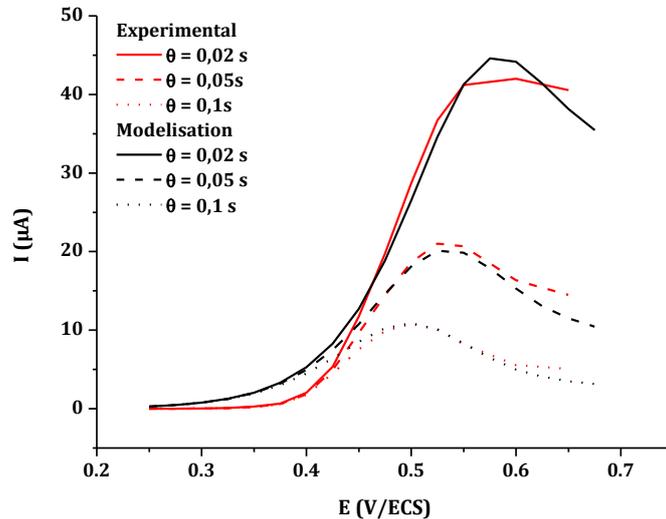


Figure 61 Courbe I-E avec renouvellement de la solution et de la surface pour un système passivant. En noir données modélisées pour différentes valeurs de p' , en rouge données expérimentales obtenues pour différent θ . Solution à 10^{-2} mol.L⁻¹ de phénol dans 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH

Il est intéressant de noter que pour un temps d'échantillonnage de courant de 0,02 s, choisi précédemment pour réaliser les tests expérimentaux et la courbe d'étalonnage (Figure 50, p. 74),

la courbe de modélisation montre la présence d'un pic caractéristique du phénomène de passivation. Cela signifie que même si la courbe d'étalonnage est linéaire, un léger phénomène de passivation a lieu pour des solutions les plus concentrées en phénol ($>10^{-2}$ mol.L⁻¹), pouvant altérer la surface des électrodes après plusieurs utilisations successives. Ce résultat montre la nécessité de régénérer les surfaces des électrodes du réseau entre chaque analyse.

CONCLUSION

Cette étude a permis de montrer l'intérêt de la voltammétrie par échantillonnage sur réseau d'électrodes pour l'analyse et le dosage d'espèces conduisant à la passivation de la surface des électrodes pendant l'analyse, et diminuant ainsi la réponse électrochimique.

En effet, les méthodes proposées dans la littérature pour s'affranchir des phénomènes de passivation dus à l'oxydation du phénol, ne permettent pas l'utilisation de cette molécule à forte concentration : la plupart des analyses ne dépasse pas des concentrations supérieures à 10^{-3} mol.L⁻¹ [112,114,121,125,138].

Ainsi, la technique proposée permet d'obtenir des réponses électrochimiques linéaires dans une gamme de concentration allant jusqu'à 10^{-2} mol.L⁻¹, grâce à l'utilisation de temps d'échantillonnage courts.

L'étude théorique a permis de mieux comprendre l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues et de mieux cerner l'impact du temps d'échantillonnage et du potentiel appliqué sur la passivation de l'électrode. Ainsi, plus le temps est long et plus la surface est bloquée. Des temps courts mais compatibles avec le temps de réponse du potentiostat devront être choisis pour minimiser au mieux les phénomènes de passivation. De même, plus le potentiel est anodique plus le phénomène de passivation sera rapide. Cela se traduit par la présence d'un pic dans les courbes intensité-potentiel qui n'était pas pressenti initialement pour un système proche du régime stationnaire. Ceci suggère que pour effectuer des électrolyses de molécules bloquantes à potentiel contrôlé, le choix du potentiel est important. Celui-ci ne doit pas être trop anodique, alors que généralement les électrolyses sont réalisées à des potentiels élevés afin d'augmenter la vitesse de transfert des électrons.

Ces résultats soulignent donc l'intérêt de la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes pour l'analyse d'espèces passivantes. Les résultats de la modélisation ont montré qu'il est possible d'obtenir, grâce à cette méthode, une réponse électrochimique pratiquement sans artefact lié à la passivation de la surface. Le cas du phénol traité comme exemple a donné des résultats très encourageants qui pourraient sans doute être encore améliorés en utilisant un temps d'échantillonnage plus court, inférieur à 0,001 s d'après la théorie pour une concentration en phénol de l'ordre de 10^{-2} mol.L⁻¹.

III. EXPERIMENTAL PART

Electrochemical analysis

The electrochemical analyses were performed in a standard three-electrode configuration, with a platinum wire counter electrode, a saturated calomel reference electrode (SCE) and an electrode array ($\varnothing = 0.5$ mm) made by photolithography process in the same conditions than the electrode array in Chapitre - II.

The electrochemical experiments were performed in a homemade electrochemical cell. The first piece in metal supports the electrode array platform and a second one made of glass contains 22 sprung gold plated pins, which assure electrical contacts and a 15 mm diameter tank for the reception of liquids and electrodes. The well was sealed using an o-ring that was clamped between the top and bottom plates. 3 mL of solution were used.

Cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments were carried out using a VersaSTAT3 AMETEK® Model potentiostat/galvanostat with a versaSTAT LC Low Current Interface (Princeton Applied Research) and the versaStudio Software.

The electrochemical analysis was performed in ultrapure water, containing sodium hydroxide (0.1 M).

Phenol were purchased from Acros. All solutions were prepared with ultrapure water (18.2MX, Millipore Simplicity).

Cleaning step

All glassware and the electrochemical cell were rinsed with a 10% HNO_3 solution followed by ultrapure water before use to avoid metal contamination.

The electrodes prepared by photolithography were cleaned by one bath under slow stirring (50 rpm) for 5 min in acetone and rinsed with ultrapure water. After drying under vacuum, the Electrode Array (EA) were exposed for 25 min under ozone/UV. Then two baths in acetone, followed by two baths in acetonitrile and two baths in ethanol for 5 min each were done, and the EA were rinsed abundantly in ultrapure water before being dried under argon. Finally before doing electrochemical experiments, all the working electrodes were electrically connected and cyclic voltammetry was performed between 1.5 and -1 V/ECS until a stable signal was obtained in phosphate buffer at neutral pH.

The electrodes were regenerated in HNO_3 69 % for 20 min and after rinsing abundantly in ultrapure water, several baths in water were performed under slow stirring (50 rpm).

**Chapitre - IV. Couplage de l'EASCV
avec la redissolution
anodique : application pour
la détection du plomb**

INTRODUCTION

Certains métaux lourds comme par exemple le plomb, le mercure, le cadmium sont considérés comme des composés hautement toxiques [139]. Ils représentent un groupe d'éléments ayant une masse atomique comprise entre 63,5 et 200,6 g.mol⁻¹ et une masse volumique plus grande que 5 g.cm⁻³. Ils ne sont pas biodégradables et de par leur large répartition dans notre écosystème, ils représentent un grand risque pour la santé humaine et l'environnement [140-144]. La création de dispositifs d'analyse portables pour la détection de métaux lourds à l'état de trace permettant une analyse rapide sur le terrain, représente toujours un défi. L'électrochimie est l'une des méthodes les plus prometteuses pouvant répondre à ces besoins [144-153]. L'explosion de ces recherches dans le domaine de la détection de métaux lourds à l'aide d'un système portable provient principalement de l'utilisation de la redissolution anodique, une technique électrochimique permettant, grâce à une étape de préconcentration des espèces à la surface des électrodes, la détection des analytes à très faible concentration [154].

Pour de telles applications, les électrodes à goutte de mercure fournissent les meilleures reproductibilités et sensibilités [155,156]. Ceci est dû à une très forte affinité entre le mercure et les espèces réduites des cations métalliques qui favorise la formation d'un amalgame Hg(Métal). Ce phénomène facilite la préconcentration du métal sur l'électrode [157]. Cependant, l'intérêt de créer un dispositif portable en tenant compte des problématiques environnementales amène au développement de nouveaux systèmes sensibles sans mercure. Les électrodes d'or sont une alternative proposée et utilisée pour la détection de métaux lourds comme le cuivre, le mercure et le plomb [147-151,158]. La création de capteurs sérigraphiés ou fabriqués par photolithographie avec une électrode d'or simple ou modifiée a notamment été proposée pour la détection du plomb [151,159,160].

Les études électrochimiques dans ce domaine ont pour objectif de rendre les systèmes plus sensibles, plus reproductibles et plus sélectifs. Améliorer la performance de la détection des métaux à l'état de trace nécessite d'optimiser la technique de redissolution anodique. Pour améliorer la performance de la redissolution anodique, Kirowa-Eisner et ses collaborateurs utilisent une méthode soustractive ("Subtractive Anodic stripping voltammetry" SASV) [161,162]. Cette technique consiste à effectuer une redissolution anodique par voltammétrie linéaire et juste après une nouvelle voltammétrie linéaire sans dépôt. Les données sont ensuite traitées par soustraction des deux courbes [147,148,161-164]. Cette technique bien qu'efficace demande une gestion informatique des données relativement complexe pour une application portable.

La redissolution anodique a aussi été optimisée grâce à l'UPD (Under Potential Deposition). Cette technique consiste à observer les pics de redissolution dus à une étape d'électrodépôt réalisée à des potentiels moins négatifs que le potentiel d'équilibre de l'espèce étudiée [163], permettant ainsi d'éviter la formation de multicouches. Cela simplifie le signal électrochimique en évitant la présence de plusieurs pics lors de la redissolution.

L'objectif de cette étude est de proposer un système d'analyse appliqué au réseau d'électrodes couplant les techniques électrochimiques de redissolution anodique et de voltammétrie par échantillonnage du courant (Electrodes array for Sampled-current Voltammetry EASCV). Cette association de méthodes devrait permettre d'obtenir une meilleure sensibilité de par le renouvellement de la surface et de la solution aux alentours de l'électrode pendant l'analyse. Ainsi, des intensités de courant plus élevées pourront être obtenues avec une gestion des données très simplifiée pour une adaptation plus facile dans le domaine du portable. L'application de cette technique de redissolution anodique couplée à l'EASCV n'avait jamais été effectuée auparavant. Le fait d'utiliser un réseau d'électrodes solides et identiques permet de tester le couplage de ces deux techniques, alors que ce n'était pas possible avec la technique de polarographie sur goutte de mercure tombante.

La détection du plomb a été choisie comme exemple d'utilisation. La première partie de ce chapitre rappelle le principe de la redissolution anodique et l'optimisation des différents paramètres permettant le couplage de cette technique avec l'EASCV. La deuxième partie expose les résultats obtenus pour la redissolution anodique du plomb couplée à la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes. Enfin la dernière partie rend compte des premiers résultats obtenus avec les méthodes par saut de potentiel (voltammétrie impulsionnelle différentielle DPV et voltammétrie à signaux carrés de potentiel SWV) sur réseau d'électrodes pour la redissolution anodique du plomb.

IV.1. La redissolution anodique : principe et paramètres

IV.1.1. Les enjeux de l'application de la redissolution anodique aux réseaux d'électrodes

IV.1.1.1. Principe général de la redissolution anodique

La redissolution anodique est une procédure en deux étapes qui consiste à préconcentrer l'espèce cible sur l'électrode permettant la mesure directe de l'élément. La première étape s'effectue généralement à un potentiel de dépôt E_d constant inférieur au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ du système (Figure 62). Celui-ci est déterminé de façon à ce que la réaction à l'électrode se produise à une vitesse raisonnable. La solution peut être agitée pendant cette étape permettant un apport constant de l'espèce en solution au niveau de la surface de l'électrode (convection forcée). Cependant pour l'utilisation de cette technique dans le domaine du portable, il est préférable de ne pas agiter la solution afin d'optimiser la reproductibilité des résultats [165], le transport de matière ne sera donc régi que par les phénomènes de diffusion des espèces.

Ensuite une courbe d'oxydation résulte de cette polarisation, et si le protocole d'électrodépôt est constant, une proportionnalité de la hauteur I_p ou de la charge totale (Q) existe avec la concentration de la substance à détecter (Figure 62).

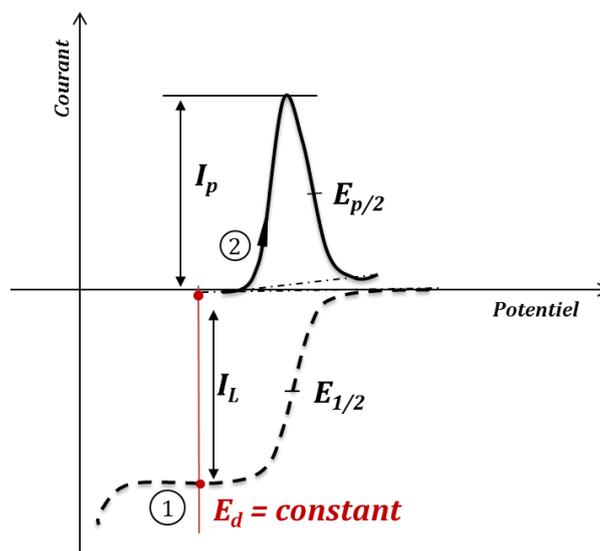


Figure 62 Principe de la redissolution anodique classique ; 1- étape de pré-électrolyse par chronoampérométrie, 2- étapes de redissolution de l'espèce accumulée à l'électrode par voltammétrie linéaire, I_p est la valeur maximum prise par le courant lors de l'oxydation, I_L est la valeur du courant au niveau du plateau limite de diffusion, E_d le potentiel d'électrodépôt, $E_{p/2}$ est la valeur du potentiel lorsque $i = i_{p/2}$ en redissolution anodique par voltammétrie linéaire [3].

IV.1.1.2. Couplage de la redissolution anodique à l'EASCV

Tout d'abord, il est important de bien définir les conditions d'analyse. En effet, comme présenté dans la partie précédente, un grand nombre de paramètres pourront influencer la réponse finale obtenue. De plus, la reproductibilité des analyses effectuées sur chaque électrode de travail est primordiale pour ce type d'étude afin d'avoir un même transport de matière vers chaque électrode pendant l'électrodépôt. La Figure 63 schématise le protocole suivi ; sur chaque électrode un électrodépôt est effectué, suivi d'une chronoampérométrie à un potentiel fixe donnant lieu à la redissolution de l'espèce accumulée à la surface de l'électrode. Lors de cette étape de redissolution, un potentiel différent est incrémenté sur chacune des électrodes afin d'obtenir une réponse totale qui recouvre le domaine d'oxydation de l'espèce. Ainsi, après le traitement des données qui consiste à relever la valeur du courant pour un temps θ choisi, la courbe I-E est construite et présente une vague laissant apparaître un plateau de courant limite I_L (Figure 63). Ce courant limite est proportionnel à la concentration de l'espèce dans la solution.

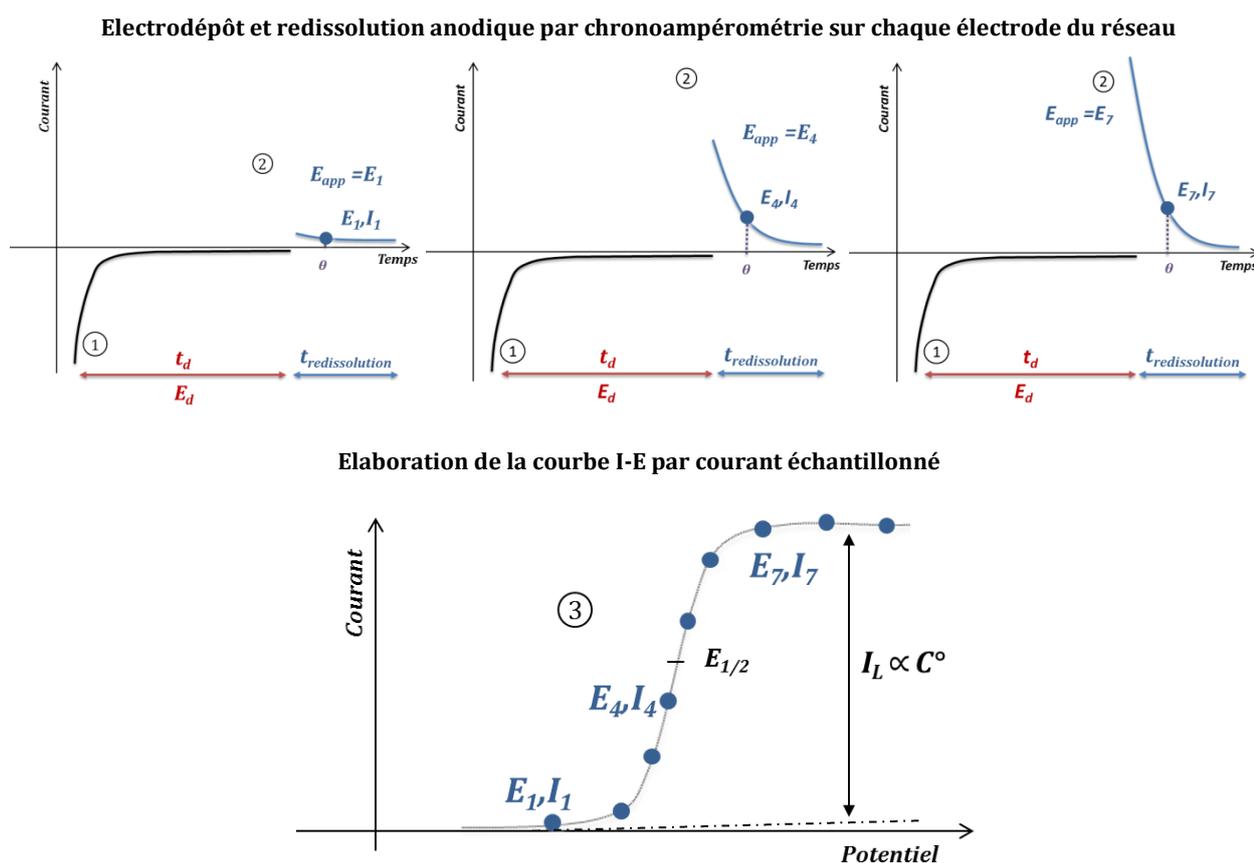


Figure 63 principe de la redissolution anodique sur un réseau d'électrodes ; 1- étape d'électrodépôt par chronoampérométrie identique sur chaque électrode de travail, 2-étape de redissolution de l'espèce accumulée à l'électrode par chronoampérométrie avec un potentiel différent pour chaque électrode de travail et prélèvement du courant pour un temps défini, 3- élaboration de la réponse totale.

A la fin de chaque analyse, une oxydation électrochimique est appliquée pour être sûr que la totalité du métal pouvant être oxydé (ici le plomb) soit extraite de la surface quelques soient les conditions de redissolution appliquées sur l'électrode. De plus, une régénération de l'électrode ou du réseau d'électrodes est effectuée régulièrement *via* des bains acides dans du HNO₃ concentré, suivi d'un rinçage abondant à l'eau ultrapure.

IV.1.2. Le phénomène UPD, impact sur le potentiel d'électrodépôt

Les réactions de réduction (I) et l'oxydation (II) du plomb sont :



Le potentiel d'équilibre du couple d'oxydoréduction $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ en solution est donné par l'équation de Nernst suivante :

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^0}} \quad \text{éq. 44}$$

où $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^{\circ}$ est le potentiel standard du couple d'oxydoréduction $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ d'une valeur de -0,371 V/ECS [169] et a l'activité.

Il est connu que le plomb répond différemment selon la nature de l'électrode. Notamment, sur l'or, il y a apparition d'un pic correspondant à l'UPD (Under Potential Deposition). Ce phénomène a été largement étudié afin de comprendre les paramètres fondamentaux régissant les réactions à l'interface solution-métal et la nature des couches adsorbées [166][167][168].

La Figure 64 représente l'analyse du plomb en voltammétrie cyclique pour différents potentiels correspondant à la borne négative du cycle. Dans le cas de cette étude une électrode d'or de 0.07 cm² est utilisée.

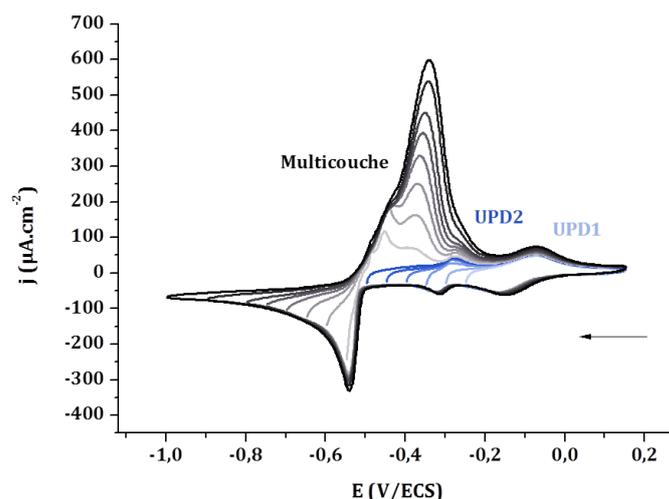


Figure 64 Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} mol.L $^{-1}$ de chlorure de plomb dans 0,1 mol.L $^{-1}$ de NaCl pour $v = 100$ mV/s avec différents potentiels cathodiques afin d'observer, les signaux dus aux UPD1, UPD2 et le dépôt de plomb en multicouche sur une électrode d'or poli d'une surface de 0,07 cm 2 , la solution est dégazée à l'argon pendant 5 min entre chaque mesure.

Sur une électrode solide, le dépôt de métal s'effectue en plusieurs étapes (Figure 64). En effet, deux pics cathodiques sont présents à des potentiels plus positifs que le potentiel d'équilibre du plomb (-0,46 V/ECS) démarrant à -0,025 V/ECS pour UPD1 et -0,275 V/ECS pour UPD2 (Figure 64). En conséquence le dépôt du métal en multicouche commence à -0.5 V/ECS après le potentiel d'équilibre. Il est défini parfois d'« Overpotential deposition » avec une forme typique (chute abrupte du courant) d'un changement d'état de l'élément, comme ici avec le plomb qui se dépose sous sa forme solide (Figure 64). Pour le balayage vers les potentiels positifs, le premier signal observé correspond à la redissolution du plomb déposé en multicouche. Un double pic est visible qui est probablement une conséquence des interactions latérales entre les atomes [170]. Puis deux pics anodiques correspondant aux UPD1 et UPD2 apparaissent.

Le phénomène d'UPD est présent lorsqu'un métal est déposé sur une électrode de nature différente. Le fait que le métal se dépose à un potentiel plus élevé que son potentiel d'équilibre est dû à une différence d'affinité entre le métal et la surface de l'électrode par rapport à l'interaction métal-métal. Cela peut s'expliquer par des interactions entre les atomes et l'électrode, plus fortes que celles des atomes entre eux. L'énergie requise pour réduire la première couche de métal est donc moins importante que celle nécessaire lors de la formation de multicouche [163]. L'apparition de deux systèmes UPDs peut s'expliquer par des différences de structure de l'électrode (ex : or poly ou monocristallin) [166,167,171-173].

L'observation de la réponse UPD en redissolution anodique pour des applications analytiques est possible et offre plusieurs avantages [163]. Lors de l'analyse de traces, la concentration des éléments en solution est très faible et leurs dépôts recouvrent donc une faible partie de

l'électrode de travail. Ainsi la présence du pic correspondant à l'UPD est assurée contrairement au pic principal de redissolution anodique. De plus, le fait de se concentrer sur un pic bien défini permet d'obtenir une meilleure reproductibilité des données. Enfin, puisqu'une seule couche est déposée, l'étape de préconcentration requiert un temps plus court diminuant ainsi le temps d'analyse et se fait à un potentiel de dépôt moins cathodique. Ce dernier point permet de réduire la fenêtre de potentiel pour l'analyse donnant accès à l'utilisation d'électrodes à faible surtension d'hydrogène comme l'argent. De nombreuses études ont été effectuées sur des électrodes d'argent en utilisant le pic d'UPD pour la détection du plomb (Tableau 7).

Tableau 7 Exemples de paramètres analytiques pour la détection par redissolution anodique basée sur l'UPD du plomb.

| l'électrode de travail | Electrolytes supports | Temps de dépôt (s) | Potentiel de dépôt (V) | Fenêtre de détection (nmol.L ⁻¹) | Limite de détection (nmol.L ⁻¹) | Références |
|------------------------|--|--------------------|--|--|---|------------|
| Ag | HNO ₃ (10 mmol.L ⁻¹) + KCl (10 mmol.L ⁻¹) | 120 | -0,7 Vvs AgQRE ^a | 2-10 | 0,5 | [174] |
| Ag | HNO ₃ (10 mmol.L ⁻¹) + NaCl (10 mmol.L ⁻¹) | 60 | -0,7 V vs Ag/AgCl/KCl, 1 mol.L ⁻¹) | 0-6 | 0,05 | [175] |
| Ag | HNO ₃ (10 mmol.L ⁻¹) + NaCl (10 mmol.L ⁻¹) | 120 | -0,4 V vs Ag/AgCl/KCl, 1 mol.L ⁻¹ | 15-170 | 0,04 | [171] |
| Ag | HNO ₃ (10 mmol.L ⁻¹) + NaCl (10 mmol.L ⁻¹) | 90 | -0,8 V vs AgQRE ^a | 0,4-3 | 0,5 | [164] |
| AgSPE ^b | KNO ₃ (0.1 mol.L ⁻¹) + HNO ₃ , (1 mmol.L ⁻¹) | 60 | -0,5 (vs Ag/AgCl/NaCl, 3 mol.L ⁻¹) | 20-390 | 2,2 | [176] |
| CARPE ^c | HNO ₃ (0.1 mol.L ⁻¹) + NaCl (50 mmol.L ⁻¹) | 120 | -0,8 (vs. Ag/AgCl/KCl, 3 mol.L ⁻¹) | Données non disponibles | 4,8 | [177] |

^aElectrode de pseudo-référence.

^bElectrode de carbone imprimée par rotogravure.

^cElectrode de sérigraphie en argent.

Comme souligné précédemment, il est important d'obtenir une bonne reproductibilité entre les différentes électrodes permettant l'échantillonnage de courant dans la technologie présentée ici. Au vue de ces données, il est probable que la réponse électrochimique de la redissolution soit fortement influencée par le phénomène d'UPD. Pour cette étude, nous avons donc choisi d'effectuer l'analyse sur le réseau d'électrodes à partir des pics correspondant à l'UPD.

La partie suivante permet de comprendre l'impact de ce phénomène en redissolution anodique et de déterminer les meilleures conditions d'analyses à appliquer pour la suite.

IV.1.3. Paramètres influençant la redissolution anodique

L'objectif pour la création d'un capteur est d'utiliser le même protocole de dépôt afin d'obtenir une fraction reproductible de l'espèce accumulée à l'électrode par rapport à la concentration initiale dans la solution totale. Ceci implique de maintenir un transport de matière vers l'électrode constant. La qualité de la détection de l'espèce en solution *via* cette technique dépend de divers facteurs présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 Méthodes utilisées dans ce chapitre pour les différentes étapes de la redissolution anodique et les facteurs impliqués dans la redissolution anodique sans agitation en voltammétrie linéaire et en voltammétrie par échantillonnage de courant, avec les paramètres influençant la détection pour chaque étape [3].

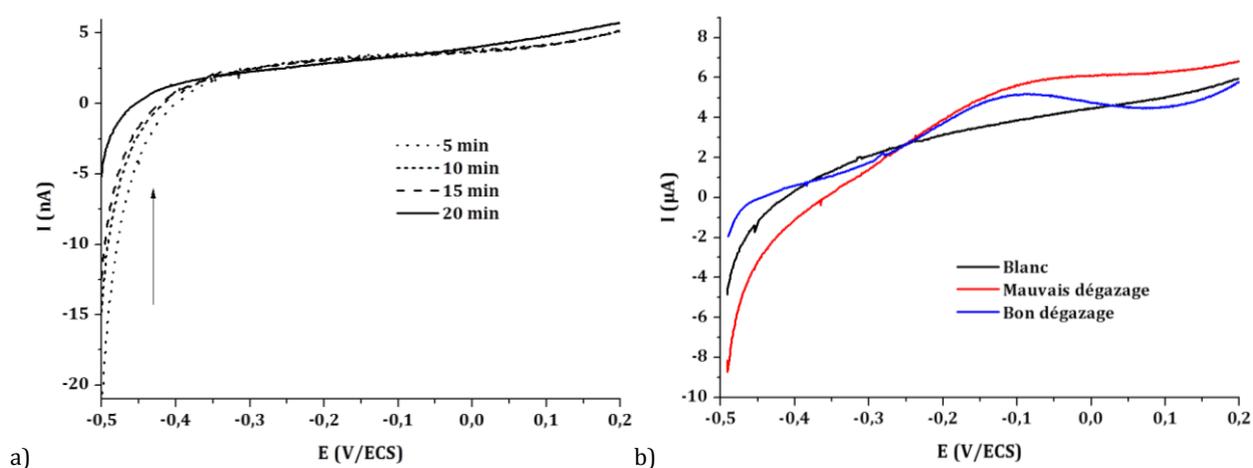
| | Electrodépôt | Redissolution |
|--|---|--|
| Méthode ampérométrique | Chronoampérométrie, application du potentiel de dépôt E_d pour un temps de dépôt t_d | Voltammétrie $I = f(E)$ (classique) ou $\Delta I = f(E)$ (avec saut de potentiel) Chronoampérométrie $I = f(t)$ (EASCV) |
| Paramètres influençant la détection | <ul style="list-style-type: none"> - La concentration en solution - Le potentiel d'électrodépôt - Vitesse du transport de matière de l'espèce électrodéposée - Les électrolytes supports - La surface active de l'électrode - Le volume de la solution - La température, ... | <ul style="list-style-type: none"> - La quantité de l'espèce électrodéposée - Vitesse de balayage - La surface active de l'électrode - La vitesse de transport de matière - Les électrolytes supports |

Ces études ont été réalisées sur une surface d'électrode, de $0,002 \text{ cm}^2$, fabriquée par photolithographie afin de se retrouver dans les mêmes conditions de cristallinité (Chapitre II.) que pour le réseau d'électrodes.

Des travaux de redissolution anodique en flux réalisés au laboratoire ont montré un signal bien défini pour le zinc quand NaBF_4 est utilisé comme électrolyte support [178]. Ce fut donc le premier électrolyte support testé. Malheureusement, une instabilité de ce composé dans le temps a été observée. En effet, l'anion BF_4^- est connu pour son instabilité donnant lieu à la formation d'acide fluorhydrique (HF) et acidifiant ainsi la solution [179,180]. Les sels KNO_3 et NaCl ont alors été utilisés.

IV.1.3.1. Influence du dioxygène sur le signal de redissolution

Différents tests ont été effectués avec pour potentiel de dépôt $E_d = -0.5$ V/ECS dans une solution de 50 mmol.L^{-1} de KNO_3 en présence de nitrate de plomb à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Lors des tests de reproductibilité réalisés dans ce milieu, il a été observé que le dégazage de la solution avant analyse impactait fortement le résultat. En effet, la Figure 65 ci-dessous témoigne de l'impact du temps de dégazage à l'argon sur la réponse électrochimique. La valeur du courant est plus ou moins négative lors du début de l'analyse par redissolution anodique à $-0,5$ V/ECS. La Figure 65b) rend compte de l'impact sur la réponse faradique du plomb après électrodépôt. Si le dégazage n'est pas correctement effectué, le début du pic est moins bien défini, ce qui rend difficile le traitement des données.



Il est possible que la cellule d'analyse comportant pourtant un bouchon en téflon ajusté à la cellule et aux électrodes ait des fuites d'air rendant la réoxygénation de la solution très rapide. Ce phénomène complique le bon déroulement de l'expérience. En effet, même avec un long temps de dégazage et avec le maintien d'un flux d'argon en surface, l'impact est difficile à maîtriser. Dans la suite de ce travail la nécessité de désoxygéner rigoureusement la solution sera un point clef pour obtenir une ligne de base correcte. Ce point est important car il permet d'optimiser la limite de détection.

IV.1.3.2. Détermination du potentiel d'électrodépôt

Différents potentiels d'électrodépôt (E_d) ont été testés allant de $-0,3$ V/ECS jusqu'à $-0,7$ V/ECS pour un même temps de dépôt ($t_d = 60 \text{ s}$). La Figure 66 représente les résultats obtenus. Ils montrent que plus le potentiel d'électrodépôt est négatif, plus la réponse en courant est élevée.

Un premier pic est observé à $-0,075$ V/ECS. La présence d'un épaulement vers $-0,25$ V/ECS pour $E_d = -0,35$ V/ECS témoigne de l'apparition d'un deuxième pic, qui est clairement visible pour $E_d = -0,5$ V/ECS. Enfin un troisième pic apparaît pour $E_d = -0,7$ V/ECS. Ce pic correspond probablement au dépôt du plomb en multicouche puisque le potentiel d'équilibre du plomb dans ces conditions est $-0,53$ V/ECS. Vicente et Bruckenstein ont montré que chaque nouveau pic n'apparaît qu'à partir du moment où le premier pic a atteint sa charge maximale, même si le potentiel est assez négatif pour la formation plusieurs pics [173]. Dans la suite de ce travail, afin d'être sûrs de ne pas déposer le plomb en multicouche, nous avons choisi d'utiliser un potentiel de dépôt de $-0,5$ V/ECS.

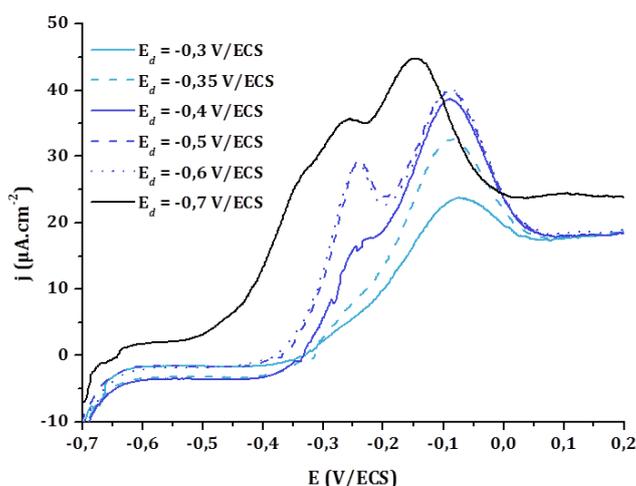


Figure 66 variation du potentiel d'électrodépôt et analyse en voltammétrie linéaire sur une électrode d'or pour un temps de dépôt de 60 s et une solution de $Pb(NO_3)_2$ de 5.10^{-6} mol.L⁻¹ et de KNO_3 0,01 mol.L⁻¹; $S = 0,002$ cm². (—) UPD1, (---) apparition de l'UPD2, (—) apparition des multicouches.

IV.1.3.3. Evolution du pic de redissolution en fonction du temps de dépôt

Pour cette étude, un potentiel d'électrodépôt de $-0,5$ V/ECS est conservé, et la durée du dépôt est modifiée ; elle est effectuée avec une concentration en chlorure de plomb de 5.10^{-7} mol.L⁻¹, sur une électrode d'or du réseau fabriqué par photolithographie.

La Figure 67a) représente les variations du pic de redissolution anodique obtenu en voltammétrie linéaire par rapport au temps de dépôt t_d appliqué pour 2 répétitions. Entre chacune d'elles, une oxydation sous agitation grâce à un bullage à l'argon est effectuée par chronoampérométrie en appliquant un potentiel anodique de $0,2$ V/ECS pendant une minute, afin d'enlever tout le plomb électrodéposé. L'intégration des pics obtenus a permis de tracer l'histogramme de la Figure 67b) représentant la charge totale Q en fonction du temps

d'électrodépôt. Une proportionnalité du courant en fonction du temps de dépôt est visible jusqu'à 90 s, puis, une diminution du courant est observée et ceci pour les deux répétitions effectuées. Ceci peut être dû à un phénomène de passivation de la surface non éliminé *via* l'oxydation anodique appliquée [181,182].

La surface occupée par le plomb sur une surface plane d'or a été estimée à $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ [183]. Dans nos conditions d'analyses, à savoir une surface d'or de $0,002 \text{ cm}^2$, le nombre de moles de plomb pour une monocouche est :

$$n = 1,6 \cdot 10^{-9} \times 0,002 = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

Ceci correspond à une quantité d'électricité de :

$$Q = 2nF = 620 \text{ nC}$$

Il y a donc un facteur 33 entre la valeur théorique et la valeur expérimentale. Ceci signifie qu'il n'y a pas un recouvrement de toute la surface par le plomb. En effet dans les conditions d'électrodépôt utilisées, le recouvrement total ne peut être atteint à $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

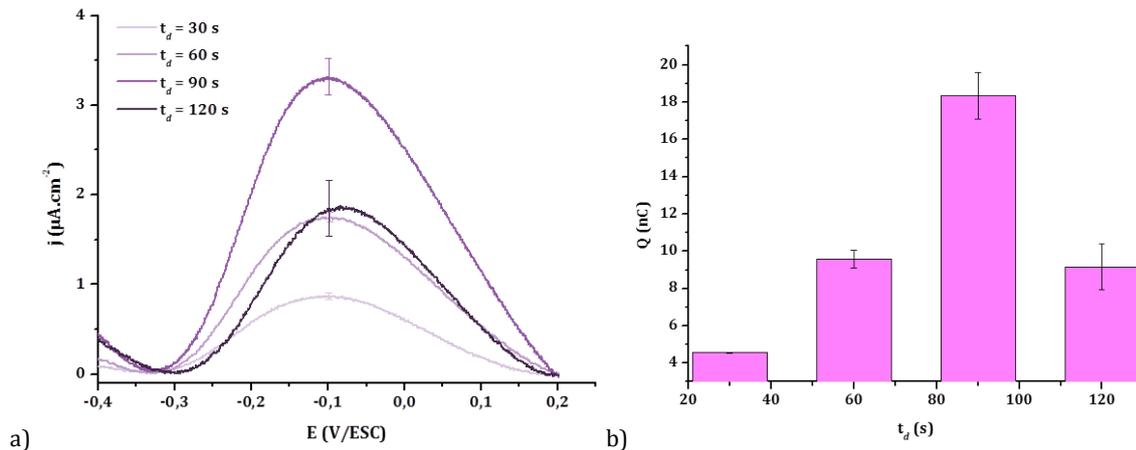


Figure 67 a) Redissolution anodique en voltammétrie linéaire pour une solution de $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de plomb dans $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, $v = 100 \text{ mV/s}$, $E_d = -0,5 \text{ V/ECS}$, t_d varie de 30 à 120 s, pour 2 répétitions, $S = 0,002 \text{ cm}^2$. b) Quantité d'électricité en fonction du temps d'électrodépôt, d'après les données de a). Les barres d'erreur ont été calculées à partir de deux répétitions.

Au vue de ces données, il a été choisi d'utiliser un temps d'électrodépôt de 90 s pour un potentiel de dépôt de $-0,5 \text{ V/ECS}$.

IV.2. Application de la redissolution anodique à l'EASCV

Les problématiques soulevées dans la partie précédente ont permis d'optimiser le protocole à utiliser pour les analyses en voltammétrie par échantillonnage sur les réseaux d'électrodes avec

préconcentration par électrodépôt. Dans cette partie, le couplage de la redissolution anodique à l'EASCV va être étudié.

Le milieu d'électrolyte contiendra du chlorure de plomb (II) dans $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de sodium. Le protocole de régénération du réseau d'électrodes réalisé après chaque analyse consiste à effectuer un rinçage abondant à l'eau ultrapure suivi d'un bain de 10 min dans une solution d'acide nitrique concentré. De façon à ne pas polluer la solution de lavage et le réseau une agitation est assurée à l'aide d'un agitateur à mouvement orbital (50 tr.min^{-1}). Un rinçage abondant, puis trois bains à ultrasons dans de l'eau ultrapure sont effectués et les surfaces des électrodes sont ensuite séchées à l'argon. L'analyse entière correspond à vingt expériences, chacune réalisée sur une électrode du réseau. Un dégazage de 20 min est effectué avant le début de chaque analyse, et, si besoin, un dégazage intermédiaire est ajouté au milieu de l'expérience (selon l'évolution de la ligne de base). Un flux d'argon est maintenu en surface pendant l'analyse.

IV.2.1. Elaboration d'une réponse électrochimique par EASCV

Un premier test a été effectué pour une concentration de $15 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ de chlorure de plomb dans le milieu d'analyse. La Figure 68 représente les variations du courant en fonction du temps avec ou sans plomb dans le milieu. Les potentiels sont incrémentés de $0,03 \text{ V/ECS}$ entre $-0,25 \text{ V/ECS}$ et $0,15 \text{ V/ECS}$. Les chronoampérométries résultantes pour les différents potentiels imposés varient beaucoup avec le potentiel lorsqu'il y a du plomb en solution. Ceci témoigne de la réponse faradique de ce dernier obtenue par rapport au blanc ; la gamme de courant est d'environ sept fois plus élevée qu'en absence de plomb (Figures 68a) et b)). Comme dans le cas du phénol, un pic dû aux limites du potentiostat (cf chapitre III) est visible. Cependant, il est plus étroit que celui observé dans l'étude du phénol (temps $< 0,005 \text{ s}$ au lieu de $0,01 \text{ s}$ pour le phénol). Cette différence de comportement montre qu'il faut tenir compte de plusieurs paramètres pour construire une courbe de courant par échantillonnage. Les réponses obtenues seront liées aux appareillages (potentiostat, électrodes) mais aussi à l'espèce et au milieu étudiés (vitesse du transfert de charge, diffusion, chute ohmique etc.).

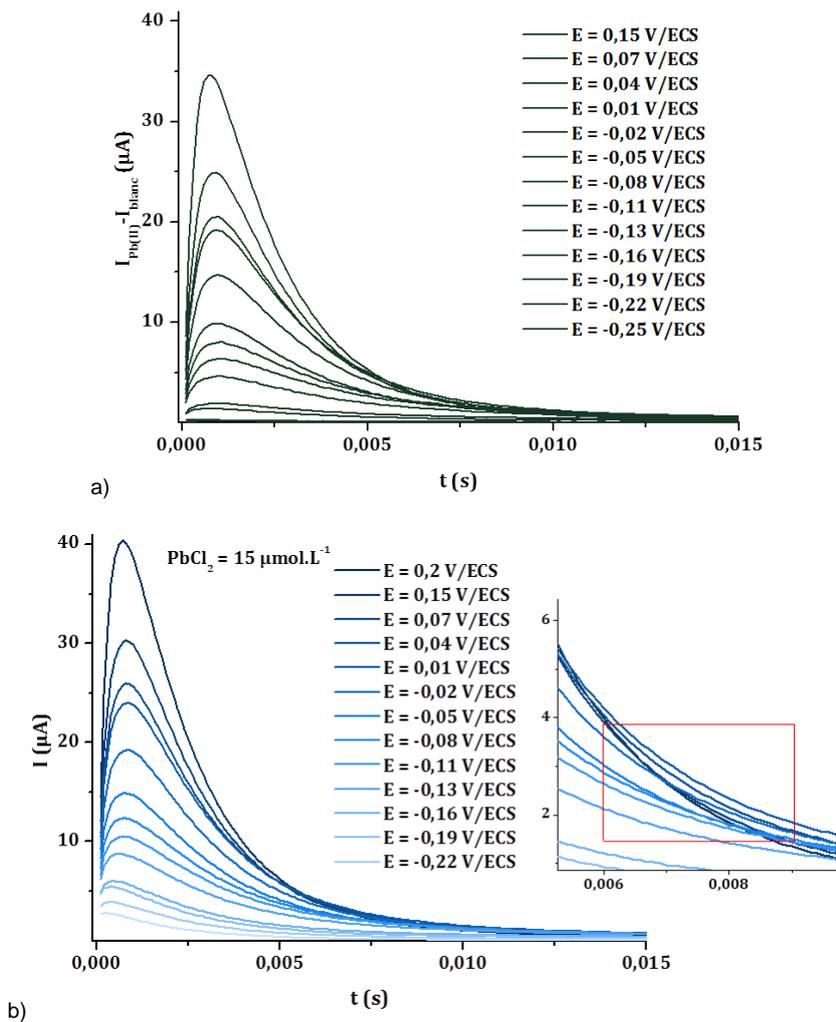


Figure 68 Chronoampérométries obtenues pour a) le blanc et b) en présence de $15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de chlorure de plomb en solution pour différentes échelles. Ces données sont obtenues après un électrodépôt à $-0,5 \text{ V/ECS}$ pendant 90 s , dans du NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La surface de l'électrode utilisée pour l'expérience est de $0,002 \text{ cm}^2$.

Les Figures 69a), b) et c) représentent les courbes intensité-potential obtenues à partir des chronoampérométries présentées dans les Figures 68a) et b) pour des temps d'échantillonnage de courant $\theta = 0,005 \text{ s}$, $0,007 \text{ s}$ et $0,01 \text{ s}$. Ces courbes I-E montrent que plus θ est long, plus l'intensité du courant est faible. De plus, on constate l'apparition de deux plateaux débutant à $-0,11 \text{ V/ECS}$ et à $0,01 \text{ V/ECS}$ pour le temps le plus court. En revanche, pour les deux autres temps, le deuxième plateau s'affaisse semblant laisser place à un pic. Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque les potentiels deviennent très anodiques, la cinétique de la réaction d'oxydation est plus rapide et le courant diminue plus rapidement en fonction du temps. Sur les Figures 68a) et b), cela se traduit pas un croisement des courbes de chronoampérométrie pour des temps d'échantillonnage longs. Aussi pour la construction de la courbe d'étalonnage, le temps d'échantillonnage de courant de $0,005 \text{ s}$ semble le plus approprié.

Le potentiel du début de redissolution anodique du plomb se situe vers -0,2 V/ECS, ce qui semble correspondre à l'UPD1. Cependant, la présence de deux plateaux est observée. Comme expliqué précédemment, le signal en voltammétrie linéaire de la redissolution anodique en UPD peut être complexe. Plusieurs pics sont parfois observés rendant compte d'une différence de cristallographie du matériau d'électrode ou d'interactions latérales entre les atomes [163,171]. Ces phénomènes pourraient être à l'origine d'un signal comportant un double plateau dans le cas de la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes.

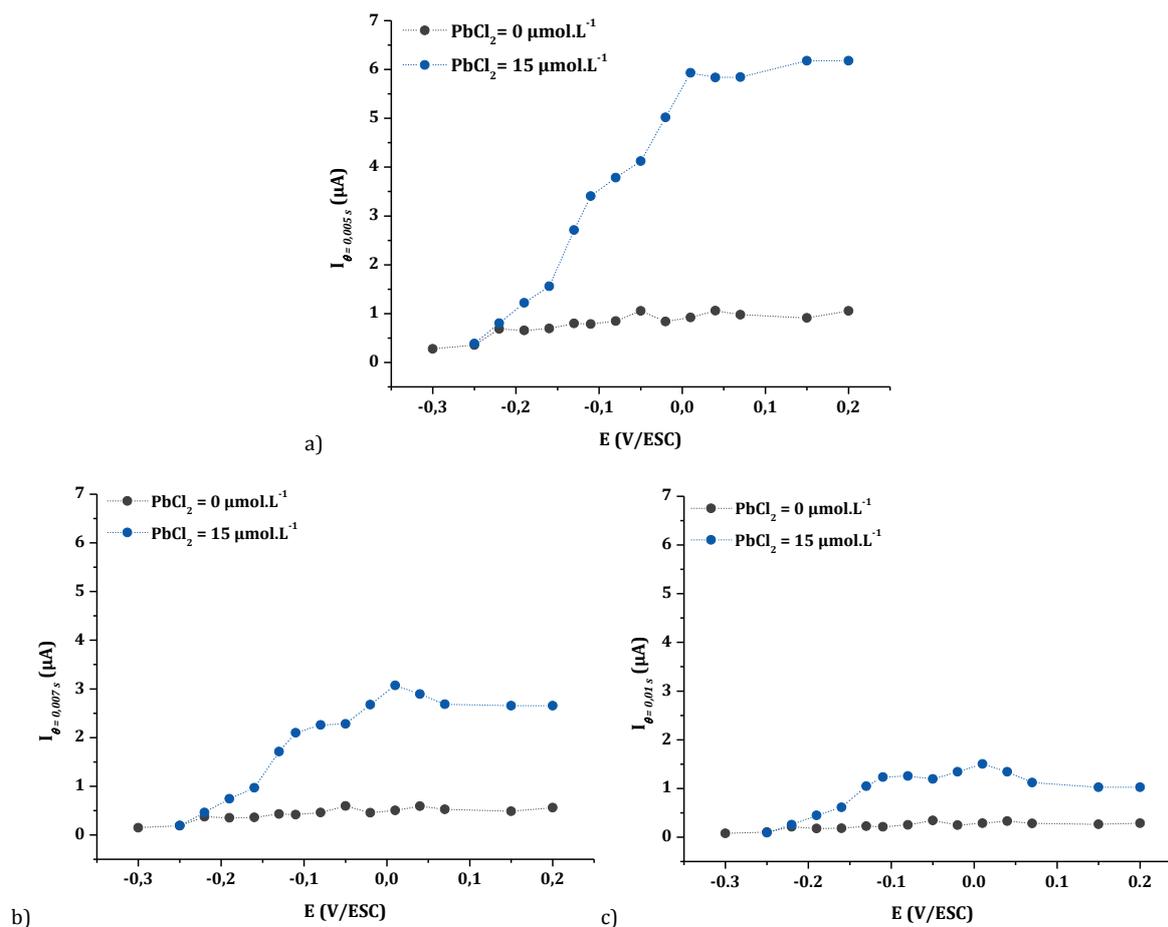


Figure 69 Courbes I-E obtenues à partir des chronoampérométries de la Figure 68, pour 3 θ ; a) 0,005 s, b) 0,007 s et c) 0,01 s.

Afin de montrer l'intérêt de la méthode par rapport à la redissolution anodique impliquant une voltammétrie linéaire classique, une analyse d'une solution de plomb a été réalisée dans les mêmes conditions de dépôt présenté ci-dessous, avec une même surface d'électrode, et avec une redissolution par voltammétrie linéaire (Figure 70).

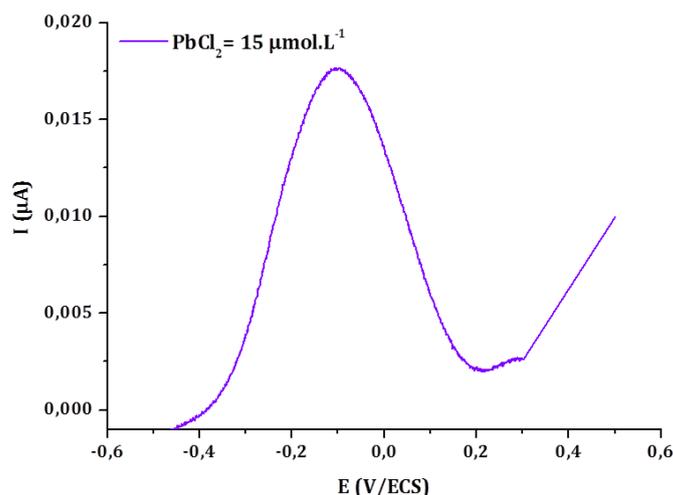


Figure 70 Voltammétrie linéaire obtenue après un électrodépôt à $-0,5$ V/ECS pendant 90 s, pour une solution de chlorure de plomb à $15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans du NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $v= 100 \text{ mV/s}$. La surface de l'électrode utilisée pour l'expérience est de 2.10^{-3} cm^2 .

Comme attendu, l'intensité du courant de pic en voltammétrie linéaire est au moins 300 fois plus faible que celle du plateau de la voltammétrie par échantillonnage sur réseau d'électrodes. Ce phénomène sera d'autant plus marqué que le courant d'échantillonnage choisi sera court. En effet, au potentiel du pic en voltammétrie linéaire, une partie du plomb déposé a déjà été réoxydé alors qu'en EASCV, chaque électrode est indépendante et ne subit pas l'historique de la précédente. Ces résultats soulignent bien l'intérêt de la méthode d'analyse pour des systèmes comprenant une première étape de préconcentration des espèces.

IV.2.2. Courbe d'étalonnage du plomb établie en couplant la redissolution anodique à l'EASCV

Pour éviter une nouvelle régénération du réseau d'électrodes pour chaque concentration de la solution de plomb, nous avons décidé d'étudier la variation du courant en fonction de la concentration pour trois potentiels se situant au niveau du plateau observé dans la Figure 70 ($0,07$, $0,085$ et $0,1$ V/ECS). Ainsi, une analyse de cinq concentrations en PbCl_2 ont pu être réalisées sur le même réseau d'électrodes.

Cette expérience a été répétée trois fois et la moyenne obtenue est présentée dans la Figure 71, pour deux θ différents : $0,005$ et $0,007$ s. Sur les graphiques a) et b) de la Figure 71, les courants obtenus pour les trois potentiels choisis ont été superposés aux courbes I-E présentées précédemment. Les points correspondant à la même concentration en plomb que celle utilisée pour tracer les courbes I-E se superposent à la courbe, ce qui permet de valider les résultats.

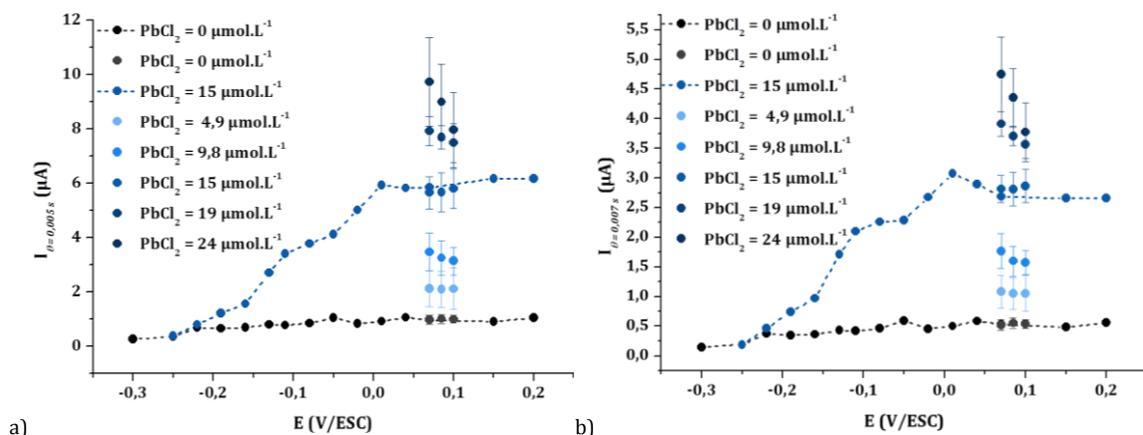


Figure 71 Courbes I-E obtenues pour le blanc et pour une concentration de chlorure de plomb de $15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ sur lesquelles sont ajoutées les valeurs en courant obtenues aux potentiels de $0,07 \text{ V/ESC}$, $0,085 \text{ V/ESC}$ et $0,1 \text{ V/ESC}$ pour cinq concentrations en PbCl_2 allant de $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ à $240 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (moyenne sur 3 répétitions) et pour le blanc (moyenne sur 5 répétitions). a) $\theta = 0,005 \text{ s}$ et b) $\theta = 0,007 \text{ s}$,

L'observation des résultats obtenus à ces trois potentiels pour différentes concentrations en plomb montre que les points sont alignés pour les concentrations faibles (plateau de courant) alors qu'ils ne le sont plus lorsque les concentrations en plomb augmentent (pic de courant). Ce phénomène peut être dû à la cinétique de réaction d'oxydation, plus rapide pour des potentiels plus anodiques, qui influence le signal pour des concentrations élevées en plomb. Nous avons donc tracé les courbes d'étalonnage à partir des valeurs de courant obtenus à $0,07 \text{ V/ESC}$ et non à partir de la moyenne des trois valeurs de courants. Ces courbes d'étalonnage pour les deux temps choisis pour échantillonner le courant sont représentées dans la Figure 72 avec la limite de quantification et le blanc moyenné sur cinq répétitions pour un potentiel de $0,07 \text{ V/ESC}$. La limite de quantification est déterminée à partir de l'équation suivante [184] :

$$St - Sb \geq 5\sigma$$

Avec St le signal de l'analyte à $0,07 \text{ V/ESC}$, Sb la moyenne et σ l'écart-type du blanc calculés à partir de cinq analyses à $0,07 \text{ V/ESC}$.

Ainsi, les limites de quantification sont de $0,94 \text{ mg.L}^{-1}$ pour $\theta = 0,005 \text{ s}$ et de $1,04 \text{ mg.L}^{-1}$ pour $0,007 \text{ s}$. Ces données mettent clairement en évidence l'influence du temps d'échantillonnage sur les résultats :

- plus celui-ci est court, plus l'intensité de la réponse électrochimique est importante.
- un temps court engendre également une pente plus importante de la droite d'étalonnage et donc une meilleure précision sur la mesure de la concentration pour une gamme de courants donnée.

- une limite de quantification plus faible dans le cas d'un temps court indique une meilleure sensibilité.

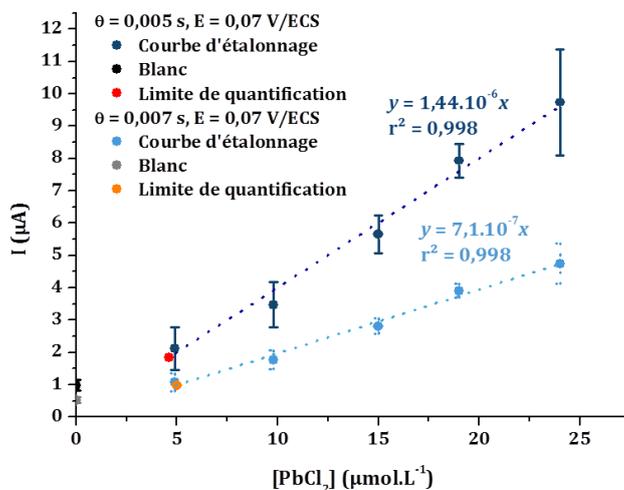


Figure 72 Courbes d'étalonnages obtenues pour es deux temps, pour $E = 0,07$ V/ECS. Le milieu d'étude est une solution de $0,1$ mol.L⁻¹ de NaCl et les conditions de dépôt sont $E_d = -0,5$ V/ECS, $t_d = 90$ s.

Pour chaque concentration testée, après l'étape d'électrodépôt, une voltammétrie linéaire a été effectuée afin de pouvoir comparer les résultats aux données obtenues en EASCV. La réponse obtenue (moyennée sur trois répétitions) et la courbe d'étalonnage correspondante sont représentées dans la Figure 73. Le maximum du pic anodique a été utilisé pour construire la courbe d'étalonnage afin de pouvoir comparer les données dans la même unité.

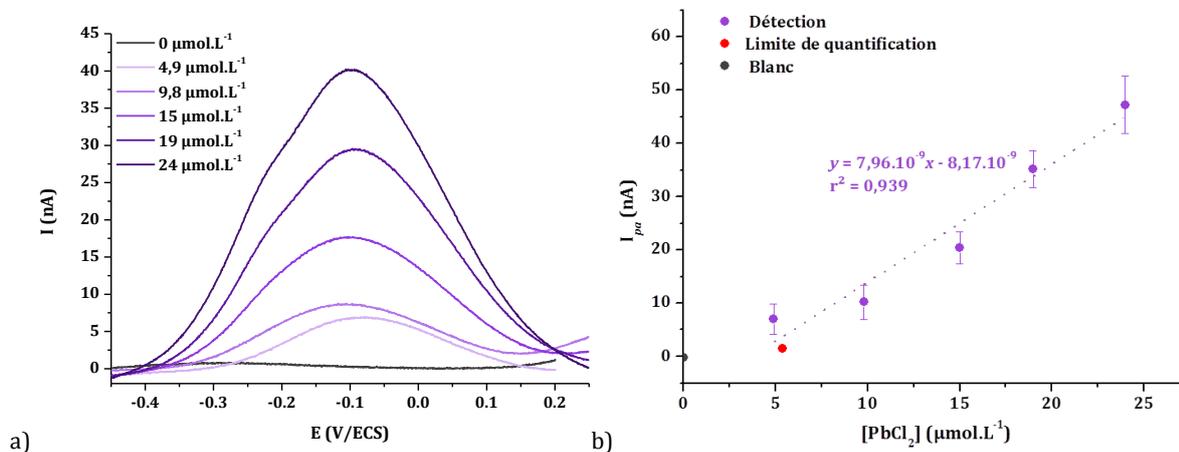


Figure 73 a) voltammétrie linéaire ($v = 100$ mV/s) moyenne obtenue après soustraction de la ligne de base pour les mêmes concentrations et les mêmes conditions que la Figure 71, b) la courbe d'étalonnage correspondante effectuée à partir du maximum du pic anodique (5 répétitions pour le blanc et 3 répétitions en présence de plomb). Le milieu d'étude est le NaCl 0.1 mol.L⁻¹, les conditions de dépôt sont $E_d = -0,5$ V/ECS, $t_d = 90$ s, l'oxydation a été effectuée pour $v = 100$ mV/s.

La linéarité est plus difficile à obtenir par la méthode classique. La limite de quantification ($1,1$ mg.L⁻¹) est légèrement plus élevée qu'avec la voltammétrie par échantillonnage.

Il est également intéressant de noter que les courbes d'étalonnage en EASCV (Figure 72) ont pu être facilement élaborées à partir des valeurs du courant du dernier plateau, ceci malgré la présence d'un premier plateau. Il serait nécessaire pour obtenir une courbe d'étalonnage correcte à partir de la voltammétrie linéaire d'utiliser la surface des pics et non le maximum du pic, ce qui nécessite un traitement de données plus important.

IV.3. Application du réseau d'électrodes aux méthodes impliquant un saut de potentiel

Nous chercherons dans cette partie à appliquer au réseau d'électrodes deux types de techniques par saut de potentiel : la voltammétrie à signaux carrés de potentiel (SWV) et la voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV) (Chapitre - I, partie I.1.3.3, p. 21). Cette étude est réalisée dans une solution de nitrate de potassium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant ou non du nitrate de plomb(II). Dans ces nouvelles conditions le temps d'électrodépôt a été optimisé pour $t_d = 150 \text{ s}$.

IV.3.1. Voltammétrie à signaux carrés de potentiel SWV

L'application au réseau d'électrodes de la SWV a consisté à appliquer à chaque électrode du réseau un potentiel initial pendant un temps très court, suivi de deux sauts de potentiel, le premier de 25 mV et le second de -50 mV (Figure 74a)). Chaque potentiel est maintenu pendant 0,0125 s. La réponse en courant obtenue est présentée dans la Figure 74b). Les valeurs des courants I_1 et I_2 sont prélevées à la fin de chaque chronoampérométrie correspondant aux sauts de potentiels de respectivement 25 mV et -50 mV. La valeur $\Delta I = I_1 - I_2$ est utilisée pour tracer la courbe courant-potential.

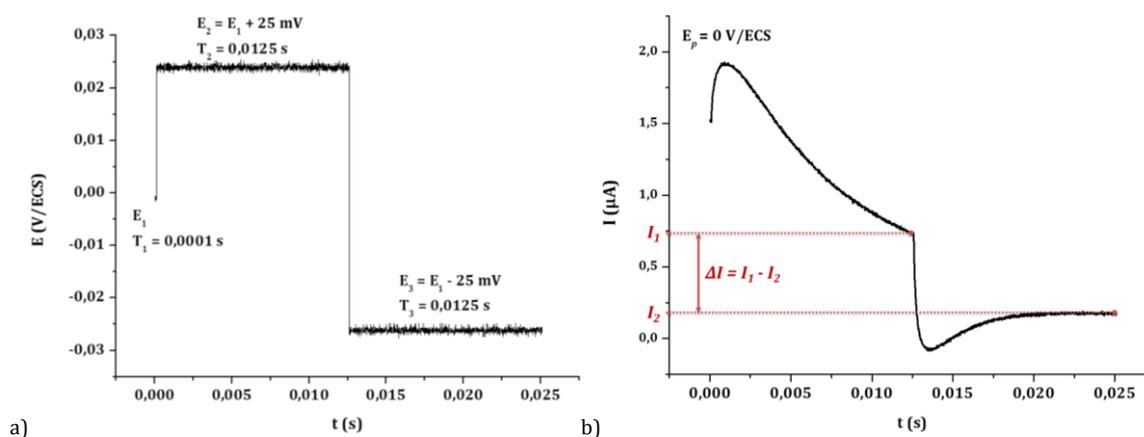


Figure 74 Représentation du protocole utilisé pour appliquer la SWV au réseau d'électrodes. Exemple pour $E_1 = 0 \text{ V/ECS}$ pour une solution à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5 \text{ V/ECS}$), a) Potentiel en fonction du temps, b) Réponse en courant obtenue et détermination de la valeur de ΔI , $S = 0,002 \text{ cm}^2$.

La Figure 75 suivante représente la courbe intensité-potentiel obtenue sur le réseau d'électrodes par SWV. Un maximum est rapidement atteint autour de 0 V/ECS, puis une légère diminution apparaît. La réponse du blanc augmente légèrement à partir de 0 V/ECS. Cette augmentation peut être expliquée soit par la formation d'oxydes sur l'or, soit par une moins bonne compensation du courant capacitif puisque celui-ci augmente avec le potentiel appliqué.

La réponse faradique est bien définie par rapport au blanc pour une concentration en plomb inférieure à la limite de quantification déterminée dans la partie IV.2.2 p. 110 en EASCV. Ce résultat est intéressant car il montre qu'il est possible d'améliorer la sensibilité du capteur *via* ce type de technique.

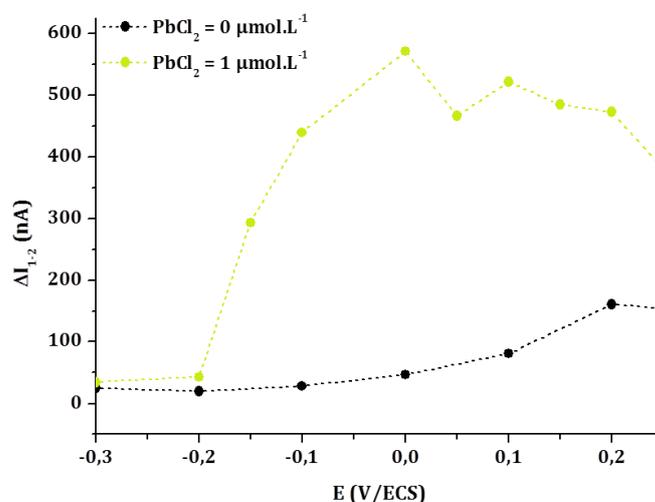


Figure 75 Courbe de SWV échantillonnée sur le réseau d'électrodes obtenue dans les conditions présentées dans la Figure 74, pour une solution à 1 μmol.L⁻¹ de nitrate de plomb dans 10 mmol.L⁻¹ de KNO₃ après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), $S = 0,002$ cm².

IV.3.2. Voltammétrie impulsionnelle différentielle

Le principe de la DPV est d'appliquer un saut de potentiel positif. Un premier potentiel est imposé pendant 0,0125 s puis un saut positif de 50 mV est effectué pendant 0,0125 s (Figure 76). La réponse en courant obtenue est présentée dans la Figure 76b). Les valeurs des courants I_1 et I_2 sont relevées à la fin de chaque chronoampérométrie et cette fois-ci, le premier courant est soustrait au deuxième et la valeur $\Delta I = I_2 - I_1$ est utilisée pour tracer la courbe courant-potentiel.

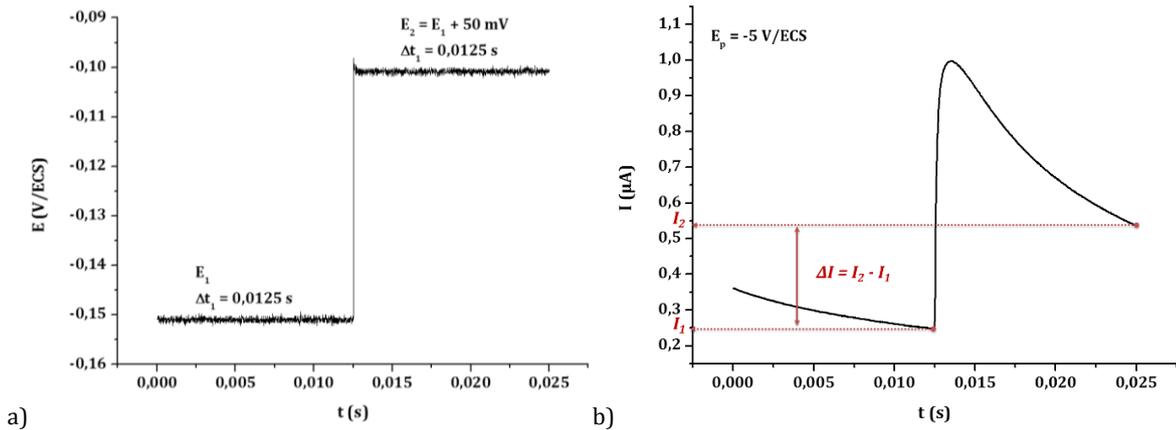


Figure 76 Représentation du protocole utilisé pour appliquer la DPV au réseau d'électrodes. Exemple pour $E = -0,15 \text{ V/ECS}$ pour une solution à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5 \text{ V/ECS}$), a) Potentiel en fonction du temps, b) Réponse en courant obtenue et détermination de ΔI , $S = 0,002 \text{ cm}^2$.

La Figure 77 suivante représente la courbe intensité-potentiel obtenue en DPV sur le réseau d'électrodes. Un maximum est atteint à $-0,15 \text{ V/ECS}$. Cependant, la chute rapide du pic atteignant même des courants négatifs révèle que les paramètres d'analyses (saut de potentiel et temps) ne sont pas bien adaptés. Le blanc présente une courbe plane ce qui est intéressant puisque la limite de détection dépendra de ces données.

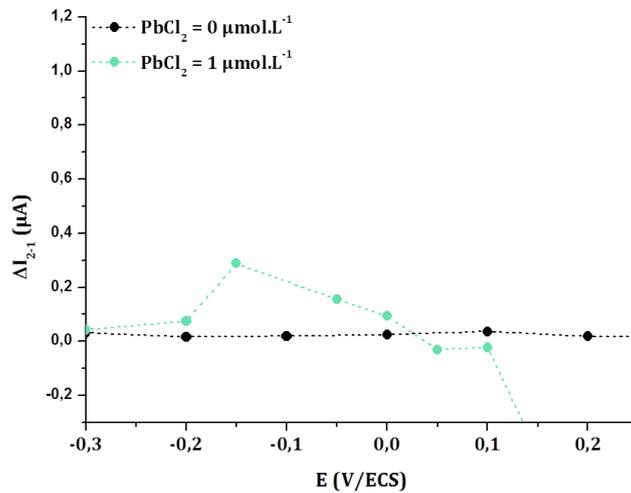


Figure 77 Courbe de DPV échantillonnée sur le réseau d'électrodes obtenue dans les conditions présentées dans la Figure 76, pour une solution à $21 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5 \text{ V/ECS}$), $S = 0,002 \text{ cm}^2$.

Pour cette technique, il semble ainsi opportun d'optimiser les conditions afin d'obtenir un meilleur signal. Une étude expérimentale pour cela est présentée dans la partie suivante.

IV.3.3. Optimisation de la méthode DPV

IV.3.3.1. Variation du temps pendant lequel on applique un saut de potentiel sur une électrode simple

Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser le temps pendant lequel le saut de potentiel est imposé. Le courant a été mesuré pour trois potentiels différents ; -0,2 V/ECS ce qui correspond au début du pic, 0 V/ECS ce qui correspond à un potentiel où le plomb est détecté mais où le pic a chuté et 0,2 V/ECS où normalement aucune réponse faradique n'est attendue. Ces analyses sont réalisées sur des solutions ne contenant pas de plomb (blancs) et sur les solutions de plomb à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Le temps varie de 0,005 secondes à 0,04 secondes (Figure 78).

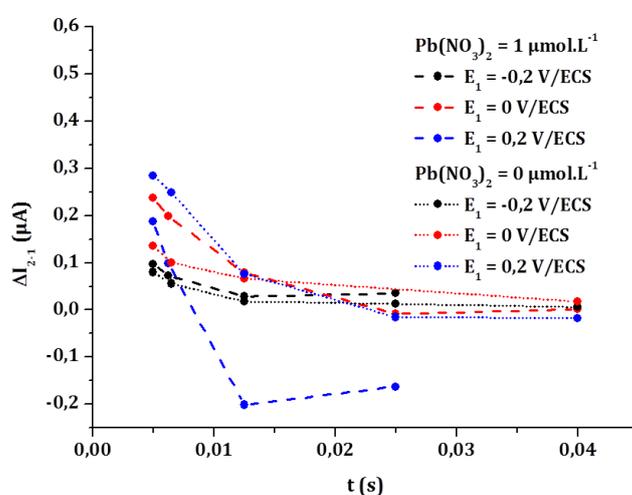


Figure 78 Variation de ΔI_{z-1} en fonction du temps, pendant lequel on impose les potentiels E_1 et E_2 pour $E_2 - E_1 = 50$ mV, avec une solution à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), $S = 0,002 \text{ cm}^2$.

De façon générale, le graphique montre que lorsque le temps est court, la réponse électrochimique est très élevée, alors que quand il augmente, le courant diminue jusqu'à s'annuler, excepté pour le potentiel de 0,2 V/ECS en présence de plomb où le courant devient négatif. Le but étant d'obtenir une intensité de courant proche de zéro pour le blanc et une réponse électrochimique du plomb supérieure au blanc, un temps inférieur ou égal à 0,0125 s semble être le plus approprié, avec une différence entre le blanc et la réponse du courant faradique plus intéressante pour les temps très courts (0,005 s et 0,00625 s). Dans ce cas, la détection à 0 V/ECS est supérieure à celle de -0,2 V/ECS. Il est important de noter que l'utilisation de temps courts est favorable pour augmenter l'intensité du signal du courant mais les courants résiduels et capacitifs sont aussi plus importants pour ces temps courts. Par contre, le courant capacitif décroît plus rapidement que le courant faradique. Il est donc judicieux de

choisir un temps plus long au profil d'une réponse faradique mieux définie. C'est pour cela et pour éviter des problèmes liés aux limites d'utilisation du potentiostat pour une acquisition à des temps très courts que le temps d'échantillonnage de courant choisi est de 0,0125 s pour la suite de cette étude.

IV.3.3.2. Variation du saut de potentiel sur une électrode

Nous avons choisi de faire varier la valeur du saut de potentiel entre 0,005 V/ECS et 0,1 V/ECS pour les trois potentiels initiaux étudiés précédemment ; -0,2 V/ECS, 0 V/ECS et 0,2 V/ECS. Les analyses sont réalisées sur la solution sans plomb (blanc) et sur une solution de plomb à 1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

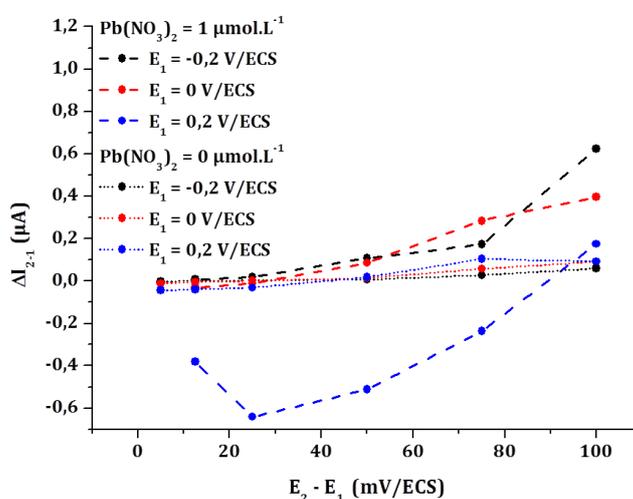


Figure 79 Variation de ΔI_{2-1} en fonction du saut de potentiels $\Delta E = E_2 - E_1$, pour $t_1 = t_2 = 0,0125$ s, pour une solution à 1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), $S = 0,002$ cm^2 .

La Figure 79 présente l'évolution de l'intensité de courant en fonction du saut de potentiel imposé. En ce qui concerne la solution de plomb, plus le saut de potentiel est important et plus l'intensité de courant augmente. Le blanc reste proche de zéro. Au vu de ces résultats, nous avons choisi de conserver le potentiel le plus élevé, c'est-à-dire 100 mV/ECS pour la DPV échantillonnée sur réseau d'électrodes.

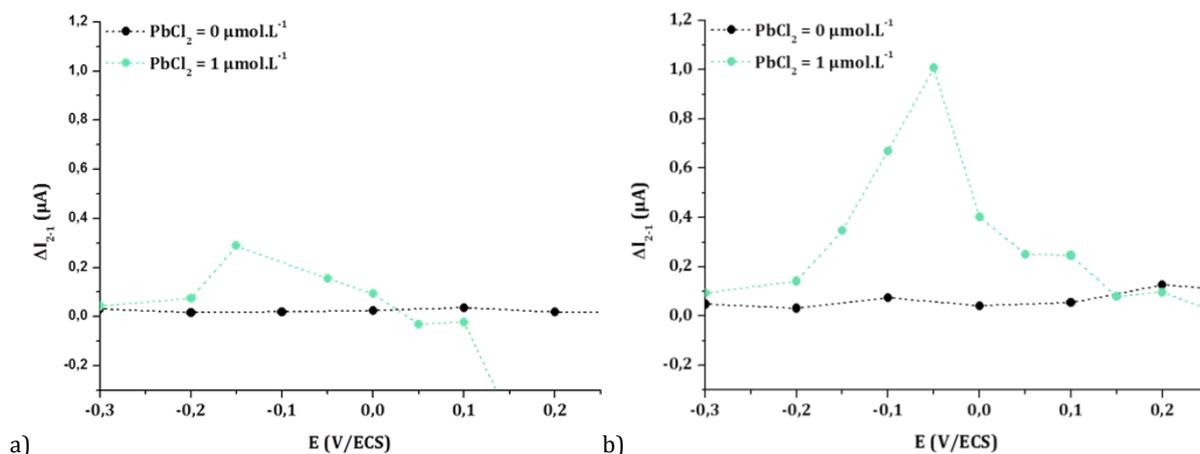


Figure 80 Courbes de DPV échantillonnées sur réseau d'électrodes obtenues a) sans optimisation avec $\Delta E = 50$ mV et $t_1 = t_2 = 0,0125$ s, b) après optimisation avec $\Delta E = 100$ mV et $t_1 = t_2 = 0,0125$ s, pour une solution à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt pour $E_d = -0,5$ V/ECS, $S = 0,002 \text{ cm}^2$.

Les courbes de DPV échantillonnée sur le réseau d'électrodes obtenues avant et après optimisation sont présentées dans la Figure 80. L'optimisation de la méthode a permis d'obtenir un pic avec une intensité maximale plus importante et d'éviter les réponses négatives. En effet, le maximum du pic est 3 fois plus important avec les nouvelles conditions alors que le blanc reste à zéro, ce qui facilite la détection.

Ces résultats préliminaires montrent qu'il est possible d'adapter les méthodes pulsées au réseau d'électrodes. Ainsi, nous avons pu noter que :

- des intensités de courant mesurables par rapport au blanc ont été obtenues pour des concentrations en plomb 4,5 fois inférieures à la limite de quantification déterminée en redissolution anodique couplée à l'EASCV.
- une optimisation du signal électrochimique est possible en jouant sur les paramètres (valeur du saut de potentiel et temps).

CONCLUSION

Cette étude propose une nouvelle technique pour la détection de métaux à l'état de trace en couplant l'EASCV avec la redissolution anodique. Le choix a été d'utiliser « l'Under Potential Deposition » afin d'obtenir une réponse électrochimique simple. La comparaison de cette technique avec la voltammétrie linéaire a montré une intensité de courant maximale 300 fois plus élevée.

Les résultats offrent une limite de quantification de $0,94 \text{ mg.L}^{-1}$, qui est élevée pour l'eau potable ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) [185], mais qui se rapproche de la limite fixée à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour les eaux de rejets industriels par l'Arrêté du 2 février 1998 [186]. De plus l'utilisation des méthodes par saut de potentiel semble prometteuse pour diminuer la limite de quantification. En effet, la dernière partie de ce chapitre a permis de tester et valider l'application de la DPV et de la SWV échantillonnées sur le réseau d'électrodes. Les différents essais réalisés dans ce travail ont permis d'obtenir un signal électrochimique bien défini pour une concentration inférieure au seuil de quantification déterminé en EASCV. De plus, une étude relativement simple a permis d'optimiser la DPV échantillonnée sur réseau d'électrodes et de montrer que le signal pouvait être exacerbé avec une intensité de courant multipliée par trois tout en maintenant une ligne de base proche de zéro pour le blanc. Des résultats plus intéressants ont été obtenus en DPV par rapport à la SWV du fait d'un blanc proche de zéro. Cependant, aucune optimisation n'a été réalisée en SWV. Cette étude reste ainsi à approfondir, en optimisant les différents paramètres, en particulier les temps t_1 et t_2 pendant lesquels on applique les potentiels E_1 et E_2 choisis.

Ces résultats permettent de valider l'intérêt de l'analyse en voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes pour une méthode impliquant une étape de préconcentration, ici par électrodépôt. Cette première étude a été réalisée dans le but de mieux cerner le système analytique, afin de pouvoir ensuite extrapoler les résultats à un réseau d'électrodes modifiées.

Afin d'appuyer cette hypothèse en optimisant la sélectivité de la détection. Le chapitre suivant présente les travaux préliminaires consistant à modifier les surfaces de chaque électrode du réseau pour préconcentrer chimiquement l'espèce cible à la surface de l'électrode.

IV. EXPERIMENTAL PART

Electrochemical analysis

The electrochemical analyses were performed in a standard three-electrode configuration, with a platinum wire counter electrode, a saturated calomel reference electrode (SCE) and gold electrode depending of the experiment:

- A gold bar ($\varnothing = 3$ mm) used for deposition of gold on wafer inserted in a tube of glass (polished before each experimentation)
- An electrode array ($\varnothing = 0.5$ mm) made with photolithography process in the same conditions than the electrode array in Chapter II.

All the electrochemical experiments were performed at room temperature (25°C) in desaturated conditions in an electrochemical cell adapted to the electrode (for a classical single electrode the cell contains 20 mL of liquid)

Concerning the homemade electrode array the electrochemical experiments were performed in a homemade electrochemical cell. The first piece in metal supports the electrode array platform and a second one made of glass contains 22 sprung gold plated pins, which assure electrical contacts and a 15 mm diameter tank for the reception of liquids and electrodes. The well was sealed using an o-ring that was clamped between the top and bottom plates. 3 mL of solution were used.

Cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments were carried out using a VersaSTAT3 AMETEK® Model potentiostat/galvanostat with a versaSTAT LC Low Current Interface (Princeton Applied Research) and the versaStudio Software.

The electrochemical analysis was performed in ultrapure water, containing either sodium chloride or potassium nitrate.

Lead(II) nitrate or Lead(II) chloride 99% were purchased from Acros and Aldrich, respectively. All solutions were prepared with ultrapure water (18.2MX, Millipore Simplicity).

Cleaning step

All glassware and the electrochemical cell were rinsed with a 10% HNO₃ solution followed by ultrapure water before use to avoid metal contamination.

The electrodes prepared by photolithography were cleaned by one bath under slow stirring (50 rpm) for 5 min in acetone and rinsed with ultrapure water. After drying under vacuum, the EA were exposed for 25 min under ozone/UV. Then two baths in acetone, followed by two baths in acetonitrile and two baths in ethanol for 5 min each were done, and the EA were rinsed abundantly in ultrapure water before being dried under argon. Finally before doing electrochemical experiments, all the working electrodes were electrically connected and cyclic voltammetry was performed between 1.5 and -1 V/ECS until a stable signal was obtained in phosphate buffer at neutral pH.

The electrodes were regenerated in HNO₃ 69 % and after rinsing abundantly in ultrapure water, several baths in water were performed under slow stirring (50 rpm).

**Chapitre - V. Application de la
fonctionnalisation de
surface au réseau
d'électrodes**

INTRODUCTION

La fonctionnalisation de surface de capteurs électrochimiques permet de créer des dispositifs de détection en combinant un transducteur électrochimique et une couche sensible où la reconnaissance chimique a lieu. La création de cette couche sensible est sujette à plusieurs étapes de modification de la surface.

L'utilisation de la réduction de sels de diazonium pour modifier une électrode est largement répandue [187-195]. L'intérêt d'utiliser des sels d'aryle diazonium est qu'ils sont faciles à préparer, rapides à réduire, qu'ils proposent un large choix de groupes fonctionnels réactifs, et forment des liaisons covalentes stables entre les aryles et la surface [196,197]. Le greffage de sels de diazonium constitue la première étape de la fonctionnalisation. Le greffage peut se faire de façon spontanée [198,199] ou par électrogreffage [191,193,200].

Une fois, la surface modifiée par réduction des sels de diazonium, elle peut être utilisée directement pour une détection électrochimique. En effet, selon le groupement fonctionnel greffé, il est possible d'effectuer une préconcentration d'espèces comme cela a été reporté dans le cas de la détection du plomb et du cuivre [190,192,201]. Le substrat introduit sur la surface peut également être utilisé soit comme amorceur de polymérisation pour la formation de polymères à empreintes moléculaires (MIPs) [188,193,202], soit comme espaceur pour fixer des macrocycles pour la détection d'ions [189,200] ou des chaînes ADN par exemple pour le domaine des biocapteurs [191,203].

L'utilisation de polymères à empreintes moléculaires est en expansion. Ils peuvent être créés par photopolymérisation ou par électropolymérisation [188,193,204-207]. Le principe est de faire croître un polymère autour d'une molécule cible afin de créer son empreinte une fois extraite de la matrice polymérique. Cette méthode permet d'optimiser la sélectivité et la sensibilité grâce à une étape de préconcentration en circuit ouvert à la surface de l'électrode. L'élaboration d'un système de détection pour la mélamine a été créé *via* l'utilisation de polymères à empreintes moléculaires [193].

Par ailleurs, l'utilisation de ligands permet la préconcentration d'ions par complexation. Cette préconcentration peut se faire dans le milieu d'analyse où l'ion se complexe au ligand libre donnant lieu à la formation d'un complexe qui s'adsorbe alors à la surface de l'électrode [208]. Le ligand peut aussi être fixé à la surface de l'électrode [209,210].

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de surfaces d'or. L'objectif est de déterminer l'intérêt de coupler les méthodes de préconcentration d'espèces sur électrode modifiée à une voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes. Pour cela,

des sels de diazonium ont été utilisés pour l'étape de fonctionnalisation de surface. Nous verrons successivement : (i) l'optimisation de la synthèse in situ de trois sels de diazonium et leur greffage sur une surface d'or, (ii) l'application de la photopolymérisation sur or, (iii) la fixation d'un macrocycle, le 2,2',2''-(1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-1,4,8-triyl)triacétamide (TETRAM), pour la détection du plomb et l'application au réseau d'électrodes. La difficulté de ce travail va être d'obtenir une modification de surface reproductible entre les différentes électrodes composant le réseau afin de pouvoir effectuer une EASCV.

V.1. Greffage *in Situ* de sels de diazonium

V.1.1. Synthèse *in situ* des sels de diazonium

V.1.1.1. Rappels sur la synthèse

La purification et le stockage des sels de diazonium peuvent être problématiques de par la faible stabilité de ce type de composés. C'est pourquoi, il est intéressant d'effectuer la synthèse *in situ* de ces sels dans le milieu qui servira pour l'étape d'électrogreffage. La fonction diazonium peut être obtenue à partir de l'amine correspondante en ajoutant une source de nitrite [211,212]. Les conditions de synthèse *in situ* sont liées à l'étape de greffage ce qui demande de considérer plusieurs paramètres comme la nature de l'électrode [191,199,213], la température [198], le nombre d'équivalents en nitrite et le milieu de synthèse [200,212]. La synthèse *in situ* peut être effectuée dans un milieu aprotique [211,214] ou aqueux [190,192].

Dans cette étude, nous avons choisi d'effectuer la synthèse en milieu acide (H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à partir de l'amine correspondante en utilisant le nitrite de sodium comme réactif. En milieu acide, celui-ci forme l'ion nitrosonium, qui réagit ensuite avec la fonction amine pour former la fonction diazonium (réaction de diazotation ; Figure 81). Les sels de diazonium sont stables en milieux acides, mais cette stabilité décroît au-dessus d'un pH 2-3 [215].

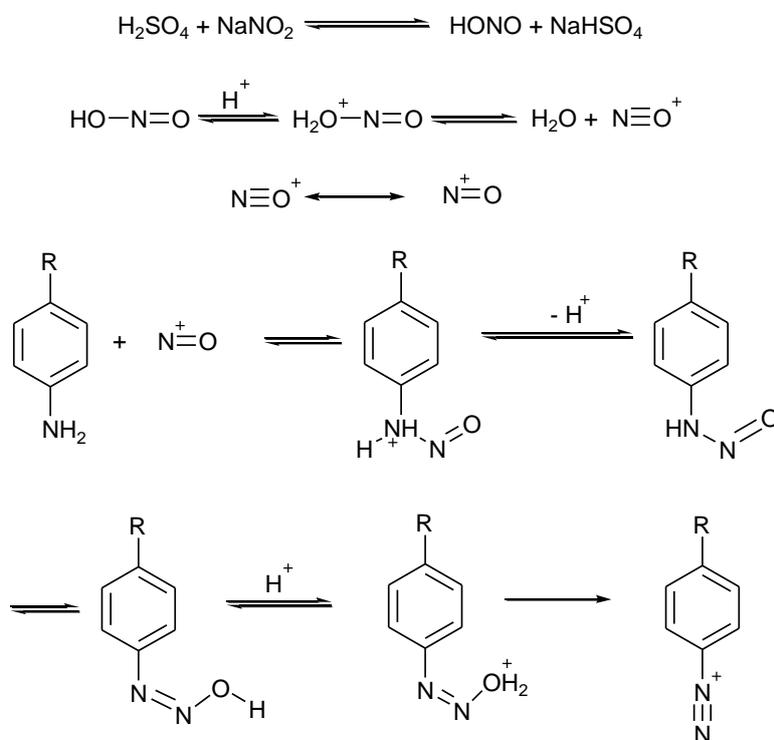


Figure 81 Réaction de diazotation en milieu aqueux.

Trois sels de diazonium ont fait l'objet de cette étude. Ils sont identifiés selon les abréviations suivantes 4-carboxyphényldiazonium (COOH-**PD**), le 4-diazophénylacétique (HOCCH₂-**PD**) et le 4-diazo-*N,N*-diméthylaniline (DMA-**PD**). Les amines correspondantes sont nommées respectivement par COOH-P, HOCCH₂-P et DMA-P (Figure 82).

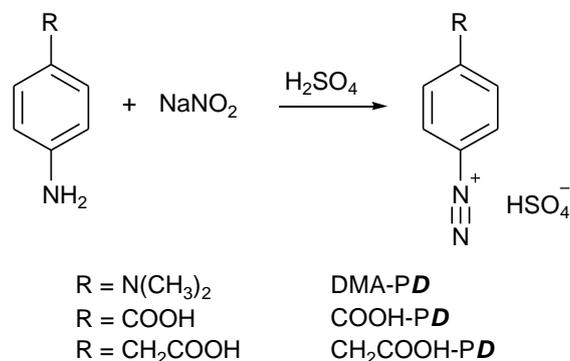


Figure 82 Présentation des différents sels de diazonium préparés dans cette étude par synthèse *in situ*.

V.1.1.2. Optimisation de la synthèse *in situ*

Afin d'optimiser la synthèse *in situ* des différents sels de diazonium, la réaction de diazotation est étudiée par RMN du proton. Le but est de trouver les conditions qui permettent d'obtenir le produit pur sans sous-produit pour être sûr de la concentration en sels de diazonium et pouvoir réaliser la réaction d'électrogreffage dans des conditions reproductibles. L'acide utilisé pour la synthèse est l'acide sulfurique et afin d'obtenir un signal détectable en RMN, la concentration initiale des amines utilisées est de 75 mmol.L⁻¹. Parmi les trois sels étudiés, le DMA-**PD** a fait l'objet d'une étude plus précise permettant de mettre en évidence les paramètres clés de la synthèse. La Figure 83 représente le passage de l'amine à la fonction diazonium caractérisé par la présence de deux doublets à 7,92 et 6,85 ppm attribuables aux protons aromatiques du sel de diazonium généré *in situ*.

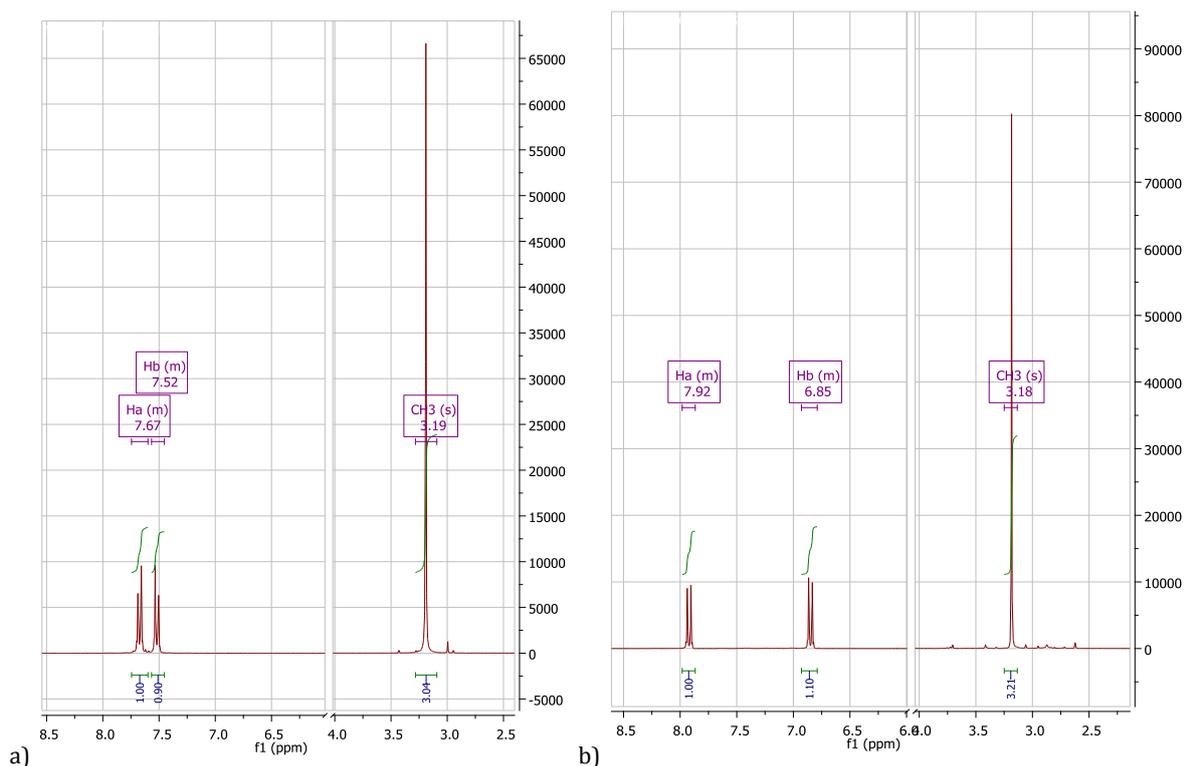


Figure 83 RMN-1H (300 MHz) effectuées dans 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ dans une solution deutériée de D₂O avec 75 mmol.L⁻¹ de DMA-P, a) sans ajout de NaNO₂, δ (ppm) : 7,67 (d, 2H, J=3Hz); 7,52 (d, 2H, J=3 Hz) ; 3,19 (s, 6H) et b) avec 6 éq. de NaNO₂, δ (ppm) : 7,92 (d, 2H, J=3Hz); 6,85 (d, 2H, J=3 Hz) ; 3,18 (s, 6H).

Pour arriver à ces résultats, trois paramètres ont été pris en compte : le pH, la température et le nombre d'équivalents du nitrite de sodium.

Lorsque le pH est proche de 2, d'autres composés sont formés. Il est donc intéressant de travailler dans des solutions plus acides [216]. De même, la température joue un rôle important dans la synthèse *in situ* du composé en milieu aqueux. La solution évolue rapidement à température ambiante. En effet, des observations non présentées ici en RMN du proton ont témoigné d'une évolution de la solution entre un échantillon passé juste après l'ajout de NaNO₂ et le même échantillon passé après plusieurs heures et laissé à température ambiante. La Figure 84 témoigne des résultats obtenus selon la quantité du réactif et la température. Sur cette figure, on peut voir que l'impact du nombre d'équivalents de nitrite de sodium par rapport à l'amine est important; ainsi lorsque la quantité de NaNO₂ augmente, le sel de diazonium est obtenu avec une plus grande pureté. En effet, le produit de départ n'est déjà plus visible avec 1 éq. de NaNO₂ mais plusieurs doublets montrent la formation de produits secondaires que nous n'avons pas identifiés. La formation de sous-produits pendant la réaction de diazotation est connue ; il a été reporté par exemple la formation de triazène [216,217]. Nous avons donc cherché à favoriser la formation du sel de diazonium en mettant un excès de NaNO₂ pour éviter un éventuel couplage entre un sel de diazonium formé et l'amine restante [218]. Ainsi une diazotation totale de la

DMA-P en sel de diazonium est obtenue pour une solution acide de H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ avec l'ajout de 6 équivalents de NaNO_2 à 0°C . La même réaction réalisée à température ambiante conduit à la formation de sous-produits comme cela est visible sur le spectre RMN proton de la Figure 84b).

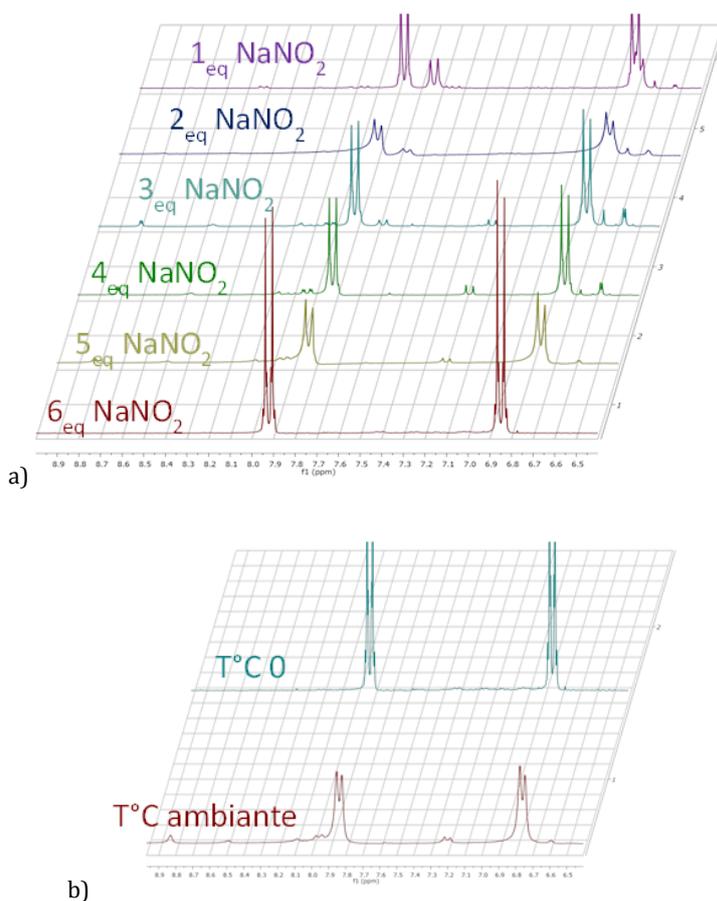


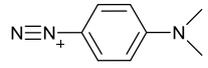
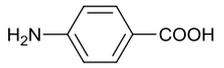
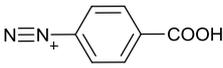
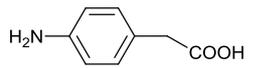
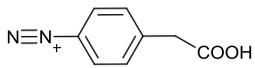
Figure 84 Spectres RMN ^1H (300 MHz) obtenus dans la zone des protons aromatiques du DMA-PD pour une concentration de 75 mmol.L^{-1} dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ et une solution de D_2O , a) pour différents équivalents de NaNO_2 à 0°C b) à 6 éq. de NaNO_2 pour différentes températures. δ (ppm) : 7,92 (d,2H,J=3 Hz); 6,85 (d,2H, J=3 Hz).

Une étude similaire a été réalisée pour la synthèse des deux autres sels de diazonium COOH-PD , $\text{HOOCCH}_2\text{-PD}$. Les Figures 85 et 86 témoignent des résultats obtenus pour chaque sel synthétisé avec optimisation du protocole. La présence de nouveaux doublets attribuables aux protons aromatiques des sels de diazonium correspondant, ainsi que le déplacement chimique des fonctions méthyles pour le DMA-PD et éthyles pour le $\text{HOOCCH}_2\text{-PD}$ montre le succès des deux synthèses. Les intégrations des pics confirment également ces résultats avec un rapport de 1 pour 3 pour chaque doublet des protons aromatiques par rapport à ceux des groupements méthyles du DMA-PD et de 1 pour 1 pour chaque doublet des protons aromatiques par rapport à ceux du groupement CH_2 du $\text{HOOCCH}_2\text{-PD}$. Les protocoles élaborés pour les deux premiers sels permettent une synthèse du composé avec un rendement de 100 %. Cependant $\text{HOOCCH}_2\text{-PD}$ est

beaucoup plus sensible à la température et est trop instable dans les conditions proposées pour l'obtenir pur (Tableau 9).

Les protocoles finaux sont récapitulés dans le Tableau 9. Le pH et la température ont été fixés à respectivement 0,3 et 0°C. Selon le groupement R la quantité de réactif est variable pour optimiser la réaction de diazotation.

Tableau 9 Récapitulatif des protocoles utilisés pour la suite de l'étude pour la synthèse in situ des trois sels de diazonium.

| Concentration initiale | Composé initial | Composé final | Eq NaNO ₂ | Abréviation |
|-------------------------|--|---|----------------------|-------------------------|
| 50 mmol.L ⁻¹ |  |  | 6 | DMA-PD |
| 50 mmol.L ⁻¹ |  |  | 3 | COOH-PD |
| 50 mmol.L ⁻¹ |  |  | 6 | HOOCCH ₂ -PD |

S'il est nécessaire d'ajouter six équivalents de nitrite de sodium pour obtenir le sel de diazonium pur dans le cas de la DMA-P, un important dégagement gazeux entraîne la formation de mousse lors de la réaction. Ce phénomène peut être gênant expérimentalement et provoquer une inhomogénéité sur la surface greffée. Pour s'assurer d'une bonne reproductibilité, il est donc préférable de réaliser la réaction de diazotation et donc de greffage avec une concentration en amine de 50 mmol.L⁻¹, ce qui permet d'obtenir une épaisseur convenable de film organique greffé en évitant la formation de mousse dans la solution.

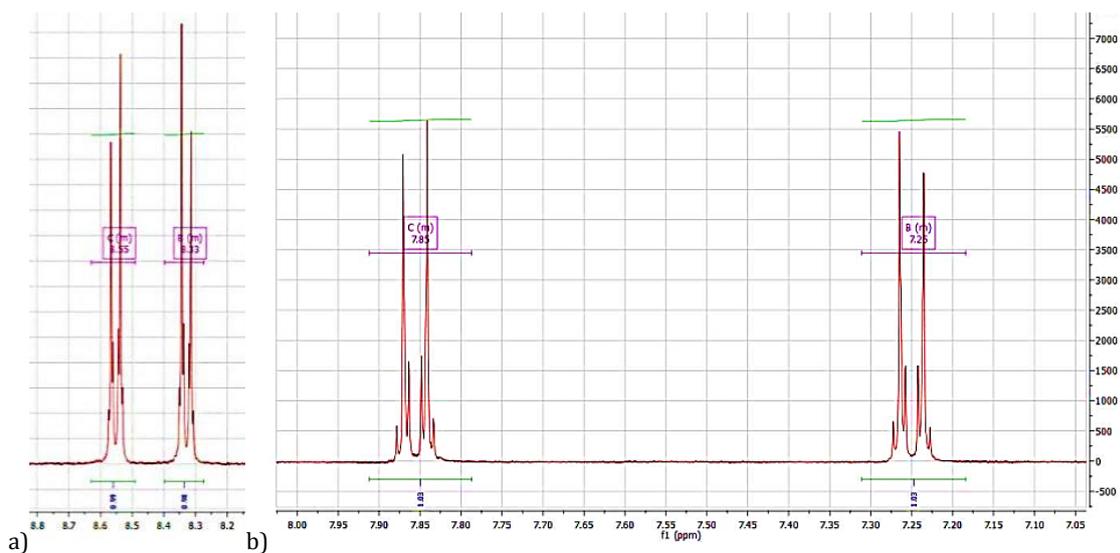


Figure 85 RMN du proton (300 MHz) effectué dans 0,5 mol.L⁻¹H₂SO₄ dans une solution de D₂O avec 75 mM de COOH-P, a) sans ajout de NaNO₂, δ (ppm) : 8,55 (d, 2H, J = 9 Hz); 8,33 (d, 2H, J = 9 Hz) et b) avec 3 éq. de NaNO₂, δ (ppm) : 7,85 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,25 (d, 2H, J = 9 Hz).

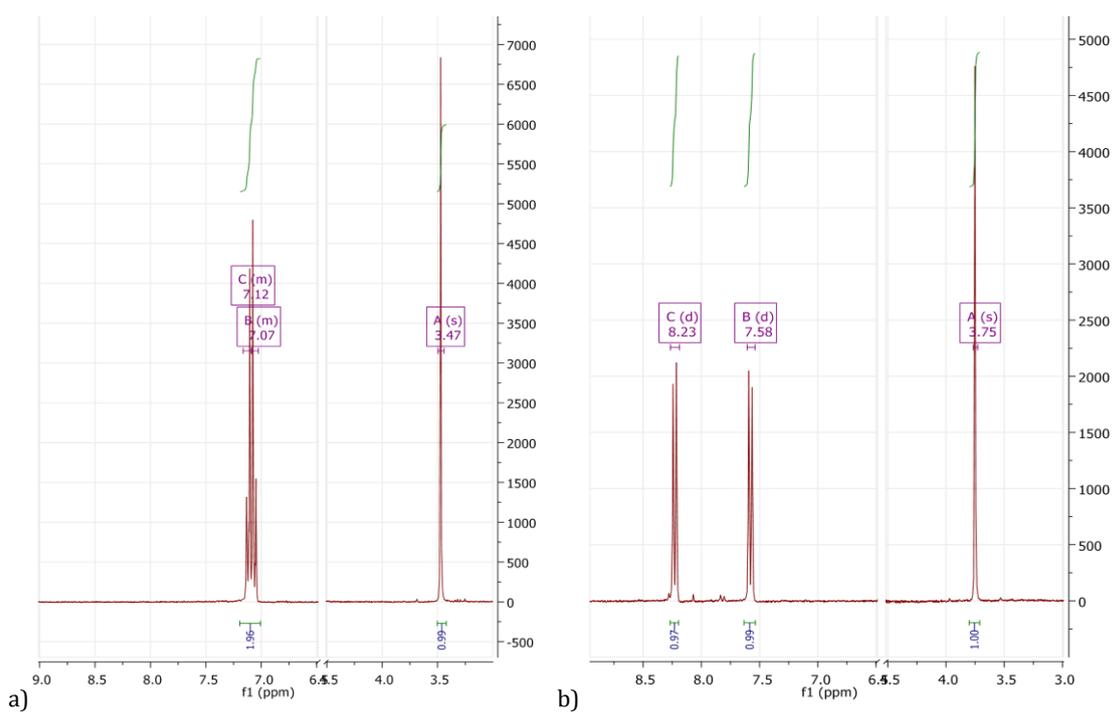


Figure 86 RMN du proton (300 MHz) effectuée dans 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ dans une solution de D₂O avec 75 mmol.L⁻¹ de CH₂COOH-P, a) sans ajout de NaNO₂, δ (ppm) : 7,12 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,07 (d, 2H, J = 9 Hz); 3,47 (s, 2H) et b) avec 6 éq. de NaNO₂, δ (ppm) : 8,23 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,58 (d, 2H, J = 9 Hz); 3,75 (s, 2H).

V.1.2. Optimisation de l'étape de greffage électrochimique

Le mécanisme d'électrogreffage du sel de diazonium a été reporté dans la littérature [190,192,199,214,216,219,220]. Il implique un transfert d'électron du sel concerté avec la libération du diazote [10,199] générant ainsi un radical aryle suivi par la formation d'une liaison covalente carbone-or entre le radical et la surface. Dans le cas présenté, la réduction se fait électrochimiquement dans le même milieu que la synthèse *in situ* par voltammétrie cyclique en appliquant un balayage en potentiel entre 0 et un potentiel plus cathodique que le potentiel de réduction du sel de diazonium.

La Figure 87 illustre schématiquement le mécanisme de modification de la surface d'une électrode par réduction de sels de diazonium. Cela se traduit par la formation d'une structure oligomérisée avec d'éventuelles liaisons azoïques à l'intérieur de la couche organique ou à l'interface surface-substrat aryle. Trois caractéristiques de la chimie de surface des sels de diazonium sont à noter : la formation d'une liaison covalente avec la surface, la formation d'une structure multicouche, et l'existence de groupes azoïques dans la couche organique

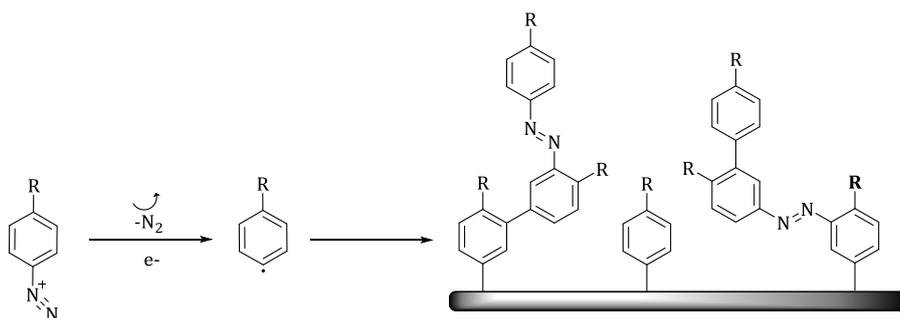


Figure 87 Procédés de greffage de sels de diazonium par réduction électrochimique

Vu la difficulté à obtenir le sel de diazonium $\text{HOOCCH}_2\text{-PD}$ pur pendant la synthèse *in situ*, dans la suite de l'étude, nous nous sommes limités à l'électrogreffage du DMA-PD et du COOH-PD .

Avant de rentrer dans les détails des paramètres influençant la technique d'électrogreffage, une description de l'analyse en voltammétrie cyclique sera tout d'abord réalisée. La Figure 88 présente les premiers cycles de la réduction du COOH-PD , préparé *in situ*. Une vague irréversible à $-0,08 \text{ V/ECS}$ suivie d'un deuxième pic vers $-3,8 \text{ V/ECS}$ est visible sur le premier cycle et disparaît dès le second cycle. Le fait d'obtenir deux pics de réduction lors de l'électrogreffage de sels de diazonium sur surface d'or a été attribué à la variation de la structure cristalline de la surface [197]. La disparition des pics de réduction dès le deuxième cycle correspond à la formation d'une couche organique à la surface de l'électrode d'or qui gêne la réduction des autres sels à l'électrode. Après plusieurs cycles, la formation de multicouches se fait au niveau de

la surface de l'électrode. Ensuite un nettoyage de l'électrode *via* des bains à ultrasons dans différents solvants est nécessaire pour enlever les composants chimiques qui auraient pu être adsorbés.

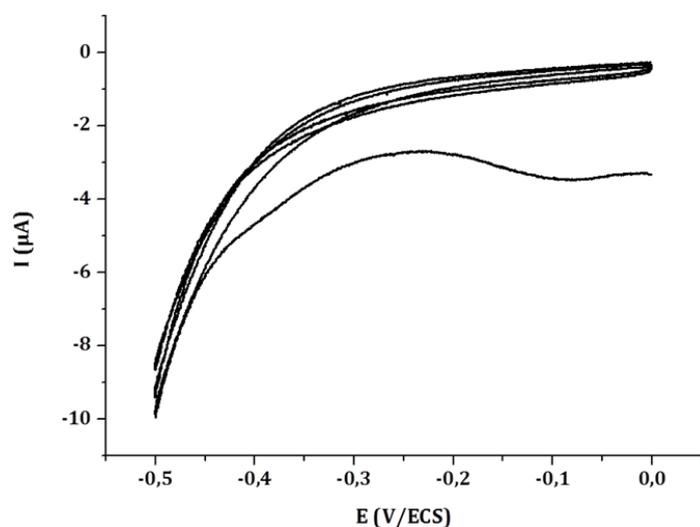


Figure 88 Voltammogramme cyclique présentant les 3 premiers cycles (sur 30) sur or correspondant à la réduction du COOH-PD (0,05 M) préparé in situ à partir de 3 éq. de NaNO₂ dans H₂SO₄ à 0,5 mol.L⁻¹ v=100 mV/s, surface 0,05 cm².

Une étude a été effectuée afin de déterminer les paramètres pouvant influencer le greffage par réduction électrochimique. Trois paramètres ont été étudiés : le nombre de cycles en voltammétrie cyclique (entre 0 et -0,5 V/ECS), la température lors du greffage, et la nature du sel en solution.

V.1.2.1. Effet de la température

Pour cette partie, le DMA-PD est le composé utilisé pour optimiser le protocole d'électroréduction du sel. La température est contrôlée grâce à des bains glacés. Un thermomètre est placé dans la cellule électrochimique et une fois la température souhaitée atteinte, le greffage est lancé. Cette étude a été effectuée sur des surfaces d'or produites suivant le procédé de fabrication présenté dans le chapitre II. La surface totalement recouverte d'or est délimitée avec du ruban téflon afin de conserver la même surface avant et après greffage (environ 1 cm²). L'impact de la température sur le greffage a été mis en évidence selon deux procédés. Dans un premier temps, une sonde au ferricyanure de potassium a été utilisée avant et après le greffage permettant ainsi de comparer l'effet bloquant de la couche organique déposée sur la surface. La Figure 89 suivante rend compte des résultats obtenus. Pour les deux températures positives testées (10 et 20 °C) le greffage est peu ou non bloquant, certainement dû à la dégradation du sel de diazonium. Les meilleures passivations sont obtenues pour les températures basses (0 et -3 °C).

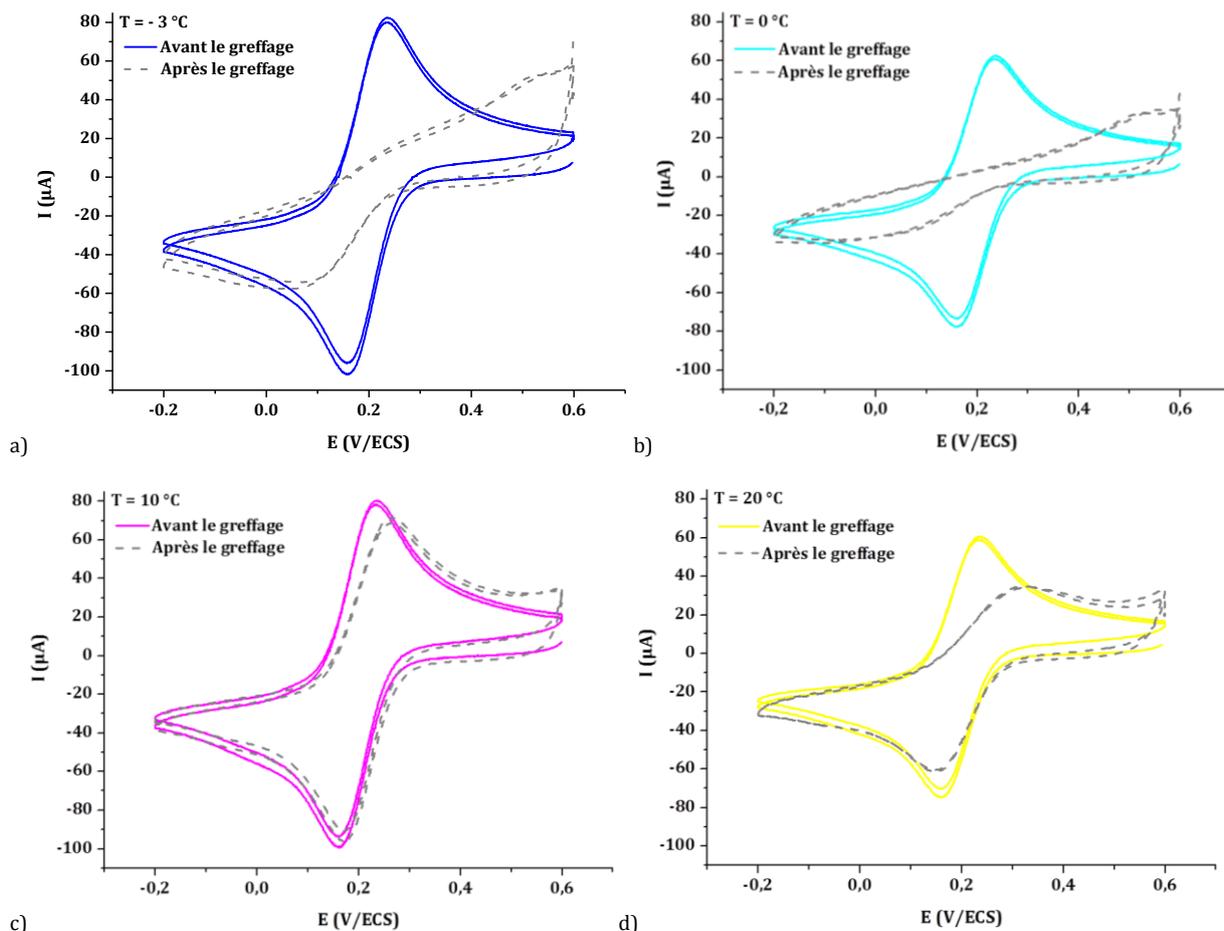


Figure 89 Signal du ferricyanure de potassium à 10^{-3} mol.L⁻¹ dans 0,5 mol.L⁻¹ de PBS pH 7,2 avant et après l'électrogreffage de la DMA-PD (30 cycles de 0 à -0,5 V/ECS) sur une surface d'or d'environ 1 cm² à différentes températures, a) -3 °C, b) 0 °C, c) 10 °C et d) 20 °C.

L'impact de la température a également été observé par ellipsométrie (Figure 90). Sur chaque surface modifiée, cinq mesures ont été effectuées et la moyenne obtenue (pour une erreur quadratique moyenne MSE < 3) a été calculée. Les données coïncident avec les tests précédents puisque les épaisseurs les plus faibles sont obtenues pour les températures les plus élevées (10 et 20°C) et confirment donc l'intérêt des basses températures pour la réaction de greffage.

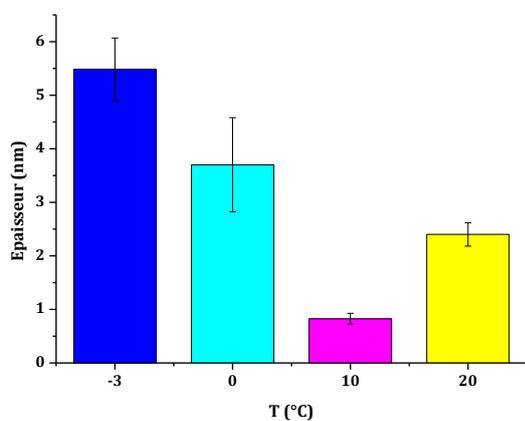


Figure 90 Epaisseurs (nm) mesurées par ellipsométrie moyennées sur 5 mesures par surface d'or greffée par réduction de la DMA-PD (30 cycles de 0 à -0,5 V/ECS) à différentes températures, pour une MSE < 3.

V.1.2.2. Influence du nombre de cycles en voltammétrie cyclique

Nous avons choisi de réaliser le greffage en voltammétrie cyclique en faisant varier le nombre de cycles. Pour cette étude, un réseau fabriqué par la technique des circuits imprimés a tout d'abord été utilisé. Trois électrodes du réseau sont connectées entre elles et le greffage est lancé. Pendant le greffage, toutes les autres électrodes sont recouvertes de téflon pour éviter tout contact des surfaces avec la solution. Ensuite les trois électrodes suivantes sont utilisées et subissent la réaction de greffage avec un nombre de cycles différent et ainsi de suite. Les deux dernières électrodes sont les blancs ; l'une est recouverte tout le long de l'analyse par du ruban téflon et l'autre est laissée nue dans la solution. Une analyse en voltammétrie cyclique du ferricyanure de potassium est réalisée sur chaque électrode afin d'observer la diminution du signal due à l'effet bloquant engendré par la couche organique déposée sur la surface. La charge totale estimée à partir de l'aire du pic cathodique obtenu sur le signal du ferricyanure de potassium est moyennée sur les trois répétitions et reportée dans la Figure 91. Les électrodes utilisées comme témoins donne une réponse importante ce qui montre qu'elles ne sont pas ou peu modifiées. Le témoin découvert est plus faible que le témoin recouvert de téflon, ce qui peut se justifier par un greffage spontané des sels de diazonium à la surface de l'électrode d'or, l'or ayant alors le rôle de réducteur [221]. Le signal électrochimique qui dépend du recouvrement de l'électrode par une couche organique, diminue quand le nombre de cycles augmente. Ainsi, plus le nombre de cycles augmente, plus l'effet bloquant est important, ce qui peut être relié à l'épaisseur de la couche greffée qui croît avec le nombre de cycles.

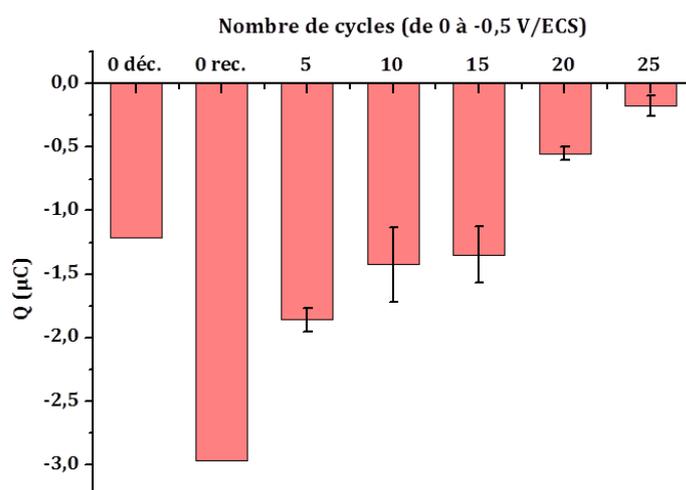


Figure 91 Moyenne sur trois répétitions de la hauteur du pic anodique obtenu avec une sonde de ferricyanure de potassium à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de PBS pH 7,2 sur un circuit imprimé comprenant 20 électrodes greffées par réduction de la DMA-PD (30 cycles de 0 à -0,5 V/ECS). Deux électrodes ont servi de témoins et pour chaque expérience trois électrodes ont été connectées entre elles. La surface est de $0,01 \text{ cm}^2$.

Afin de confirmer ces résultats, une étude en ellipsométrie a été réalisée. Trois électrodes d'or préparées par évaporation sous vide selon le protocole présenté dans le chapitre II ont été greffées dans les mêmes conditions que le réseau d'électrodes avec 10, 15 et 20 cycles. Les données obtenues sont présentées dans la Figure 92. Les résultats confirment les données de la voltammétrie cyclique obtenus précédemment. En effet, l'épaisseur de la couche greffée augmente avec le nombre de cycles. Une épaisseur moyenne de 6 nm est obtenue lorsque le greffage est réalisé avec 20 cycles.

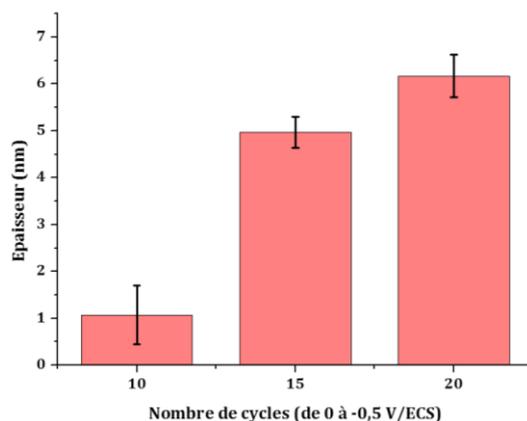


Figure 92 Épaisseurs (nm) mesurées par ellipsométrie moyennées sur 5 mesures par surface greffée par réduction de la DMA-PD (30 cycles de 0 à -0,5 V/ECS) en fonction du nombre de cycles, pour une MSE<3.

V.1.2.3. Effet du groupement R

Pour cette étude, les résultats du greffage du DMA-PD et du COOH-PD seront comparés. Le même protocole de greffage est utilisé pour les deux sels : 60 cycles sont appliqués de 0 à -0,5 V/ECS. Une première analyse en voltammétrie cyclique avec une sonde de ferricyanure de potassium est réalisée. Les voltammétries cycliques avant et après greffage sont présentées dans la figure suivante (Figure 93).

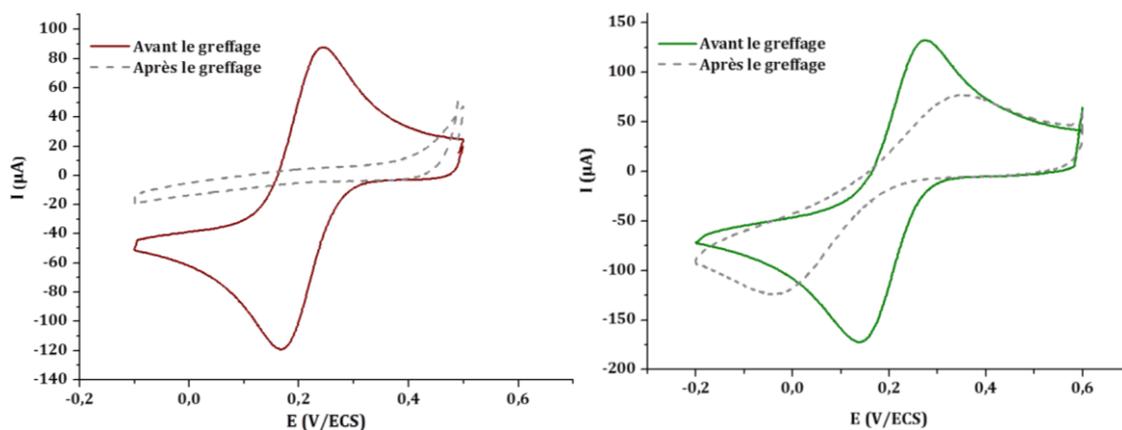


Figure 93 Signal du ferricyanure de potassium à 10^{-3} mol.L⁻¹ dans 0,5 mol.L⁻¹ de PBS pH 7,2 avant et après l'électrogreffage (60 cycles de 0 à -0,5 V/ECS) a) du DMA-PD et b) du COOH-PD sur une surface d'or d'environ 1 cm².

Nous avons pu remarquer que selon le sel utilisé l'effet passivant était plus ou moins important. Les effets électrostatiques entre les molécules greffées et une sonde ferricyanure chargée positivement sont connus pour influencer la réponse en voltammétrie cyclique [192]. Ainsi, si la surface est chargée positivement, la sonde sera repoussée et le phénomène de passivation sera plus important, donnant lieu à une diminution du signal du ferricyanure en voltammétrie cyclique. A pH 7,2 le groupement Ph-N(Me)₂ est neutre et le groupement carboxyle est sous sa forme carboxylate (COO⁻). Il ne peut donc pas y avoir d'effet électrostatique dans notre cas et l'effet bloquant observé n'est donc pas lié à ce phénomène. Seck et ses collaborateurs ont montré l'effet des groupements donneurs/attracteurs sur l'efficacité du greffage [192]. Dans des milieux acides, le groupement COOH est moins électroattracteur que le groupement NH⁺(Me)₂. De ce fait, la réduction du sel de diazonium COOH-PD se fait à un potentiel plus cathodique. De plus, les auteurs soulignent que le fait d'appliquer un potentiel très cathodique par rapport au potentiel de réduction du sel de diazonium augmente la cinétique de greffage et permet d'augmenter la quantité d'espèces greffées [192]. Dans notre cas, les conditions de greffage étant les mêmes, le greffage de la DMA-PD qui se réduit à un potentiel moins cathodique que le COOH-PD serait donc favorisé par rapport au greffage du COOH-PD. Ceci est confirmé par les épaisseurs de couches mesurées en ellipsométrie qui témoignent d'un greffage plus efficace pour la DMA-PD (5,2 nm) par rapport au COOH-PD (1,4 nm) (Figure 94).

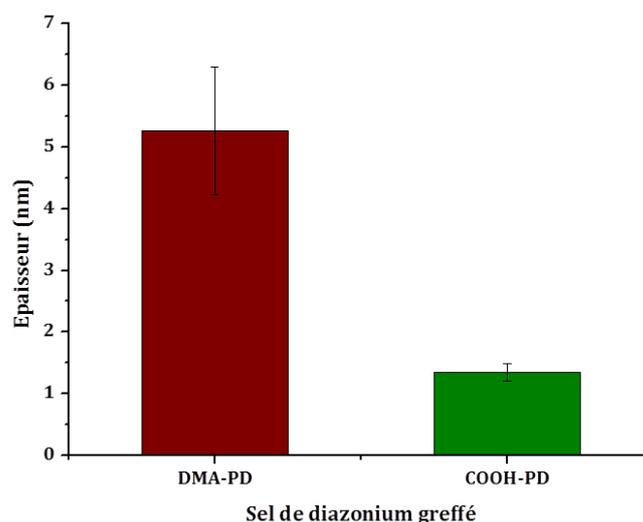


Figure 94 Epaisseurs (nm) mesurées par ellipsométrie moyennées sur 5 mesures par surface greffée en fonction du groupement R, pour une MSE < 3.

V.1.2.4. Impact du nettoyage sur le greffage

Finalement une étude sur l'efficacité du nettoyage des surfaces après greffage a été réalisée avec le COOH-PD par ellipsométrie. Cette étude permet de comparer le nettoyage sur deux plaques d'or, l'une ayant subi des bains à ultrasons et l'autre en absence de bains à ultrasons. Après modification des surfaces par électrogreffage (60 cycles de 0 à -0,5 V/ECS), celles-ci sont analysées par ellipsométrie entre chaque étape de nettoyage. Sur la Figure 95, les épaisseurs obtenues par ellipsométrie sont présentées pour 1 à 5 bains de nettoyage. Les deux premières mesures de chaque série sont effectuées après des bains de 5 min dans de l'eau ultrapure. Que ce soit avec ou sans bain à ultrasons, les bains d'eau ne semblent pas avoir beaucoup d'impacts pour enlever les sels adsorbés. Finalement ce sont les bains dans les solvants organiques, acétonitrile et éthanol, qui provoquent une chute de l'épaisseur du film organique. De façon étonnante, les résultats obtenus sans bain à ultrasons révèlent des épaisseurs plus faibles qu'avec un nettoyage aux bains à ultrasons. Ce résultat pourrait venir d'un problème de reproductibilité du greffage sur les plaques d'or. Néanmoins, une tendance est clairement visible pour les deux plaques d'or. L'utilisation de divers solvants joue un rôle important pour enlever tous les sels adsorbés ou bloqués dans la matrice, plus que le fait d'utiliser des bains à ultrasons. Afin de minimiser le nombre de bains à ultrasons pour le nettoyage des réseaux d'électrodes qui risque de les abîmer au fur et à mesure des expériences, le nettoyage des électrodes après greffage sera effectué dans divers solvants sans bain à ultrasons.

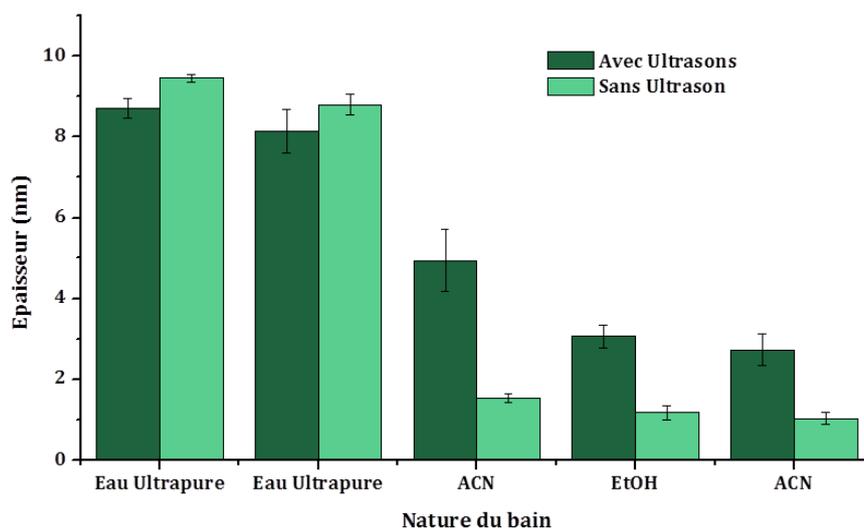


Figure 95 Epaisseurs (nm) mesurées par ellipsométrie moyennées sur 5 mesures pour deux plaques d'or électrogreffées (60 cycles de 0 à -0,5 V/ECS) avec le sel COOH-PD, les mesures par ellipsométrie sont effectuées après chaque étape de nettoyage, pour une MSE<3.

V.2. Détection de la mélamine, application des Polymères à Empreinte Moléculaire (MIP)

La mélamine est une molécule riche en azotes (Figure 96) qui a été intentionnellement ajoutée dans des produits alimentaires comme le lait, les aliments pour bébé, des yaourts, des boissons caféinées dans le but de falsifier le taux de protéines de par le test analytique de Kjeldahl ou Dumas qui mesure la quantité totale d'azote comme indication du taux de protéines.

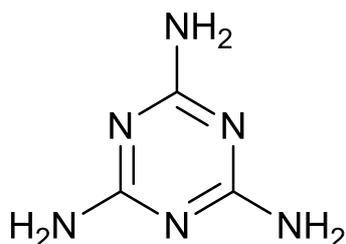


Figure 96 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine appelée sous le nom commun de mélamine.

Dans ce contexte, la création de dispositifs permettant l'analyse de la mélamine à de très faibles concentrations a fait le sujet de diverses recherches. Celles-ci intègrent l'utilisation de MIPs pour préconcentrer la mélamine puis une analyse *via* des techniques de chromatographie (HPLC, -GC-MS) [222-224], ou par potentiométrie offrant une limite de détection de $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [225].

Cette partie de mes travaux a été effectuée en collaboration avec l'Itodys à Paris et l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE) de Thiais afin de proposer un dispositif portable pour la détection de la mélamine à l'état de traces. La partie suivante présente l'avancement de ces travaux allant vers cet objectif.

V.2.1. Création d'un capteur électrochimique pour la mélamine

V.2.1.1. Principe des MIPs

La technique de polymères à empreintes moléculaires consiste à créer un complexe de pré-polymérisation (PPC) entre la fonction monomère et la molécule cible avec des liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. Un réticulant (ou cross-linker) est utilisé dès le début de la polymérisation afin de former un réseau réticulé en trois dimensions dans lequel la molécule cible est piégée *via* les interactions interfaciales établies lors de l'étape de la PPC (Figure 97). Après le procédé de polymérisation, la molécule cible est extraite de la matrice laissant une cavité tridimensionnelle bien définie avec des fonctionnalités orientées dans l'espace dans le réseau polymérique réticulé. A cette étape, il est important de souligner l'importance de la conformation des liaisons au niveau de la cavité formée [226].

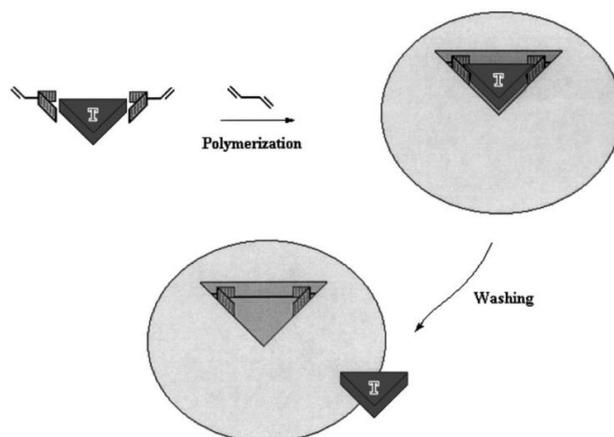


Figure 97 Schéma de la polymérisation 3D autour d'une molécule cible (T) complexée avec des monomères appropriés. La copolymérisation de ce complexe avec un réticulant et l'extraction de la molécule cible mène à un polymère à empreintes moléculaires (MIP) contenant des microcavités avec des fonctions capables de créer des liaisons complémentaires avec les fonctions présentes sur la molécule cible [226].

Ainsi, le complexe moléculaire formé entre la molécule cible et les monomères fonctionnalisés est fixé à l'intérieur du réseau polymérique tridimensionnel grâce à l'utilisation d'un réticulant approprié.

L'utilisation de cette technique a été appliquée aux capteurs électrochimiques [205,227,228]. En effet les MIPs peuvent être préparés en fines couches sur des électrodes [229] pour fonctionnaliser le capteur, afin d'obtenir une analyse très sélective et sensible des molécules dans des milieux complexes [227,228]. Mahouche-Chergui et ses collaborateurs ont greffé des sels de diazonium à la surface d'électrodes avec des fonctions pouvant former facilement un radical et jouer ainsi le rôle d'initiateur pour la polymérisation [196,230]. En effet, des travaux plus récents de ce même groupe, ont permis de décrire la préparation de MIPs greffés en effectuant une électroréduction d'un sel de diazonium capable d'initier photochimiquement ensuite la polymérisation [204,231].

V.2.1.2. Application à la mélamine

La méthode de préparation des MIPs utilisée dans ce travail est basée sur des travaux ultérieurs effectués dans l'équipe de l'Ytodus et de l'ICMPE [202]. Le principe est de préparer un MIP par photopolymérisation en utilisant un photoinitiateur préalablement greffé sur une électrode d'or. Ceci permet de bloquer le MIP formé à la surface de l'électrode pour une meilleure stabilité du système et un meilleur contrôle de l'épaisseur du film de polymère. Le procédé est présenté dans la Figure 98. Deux étapes sont importantes pour obtenir une électrode d'or fonctionnalisée :

1-L'électrogreffage de la *N,N*-diméthylaniline qui joue le rôle de photo-initiateur en présence de benzophénone, à partir de la réduction de son sel de diazonium.

2-La co-photopolymérisation des monomères fonctionnels, l'acide méthacrylique (MAA) et le réticulant EGDMA (diméthacrylate d'éthylène glycol) en présence de la molécule cible, la mélamine et de la benzophénone, molécule formant des radicaux par radiation lumineuse. Le ratio entre ces composés est important et a été optimisé au cours d'une étude antérieure selon les proportions 1/3,2/5 correspondant à respectivement la mélamine, l'acide méthacrylique et le réticulant (EGDMA) [202].

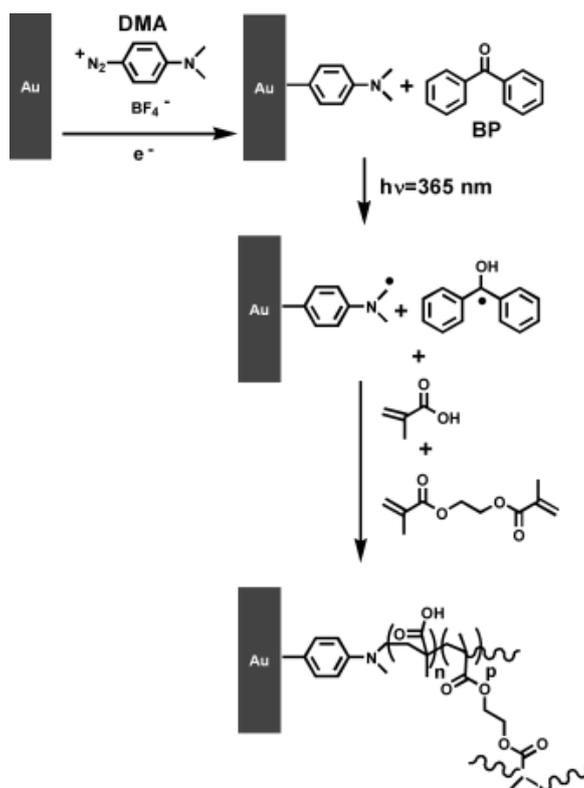


Figure 98 Mécanisme de photopolymérisation de MAA et EDGMA utilisant un photoinitiateur de type Au-DMA/benzophénone [193]

Cette polymérisation est effectuée dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) et une irradiation à 365 nm est utilisée dans un milieu exempt d'oxygène avant l'ajout des réactifs. Lors de la seconde étape, la benzophénone sous son état excitée va arracher un atome d'hydrogène des groupes méthyles de la DMA. Ceci mène à la formation d'un radical à la surface ($-C_6H_4-NC_2H_5 \cdot$), connu pour avoir des capacités initiatrices de polymérisation importantes [232].

Une fois le MIP formé, la mélamine est extraite en utilisant un soxlhet avec un mélange 9/1 de méthanol/acide acétique pendant 24h. L'électrode fonctionnalisée ainsi obtenue est nettoyée avec de l'eau distillée et de l'acétone à trois reprises et est séchée à l'argon à température ambiante.

La détection s'effectue en deux étapes :

1- Dans un premier temps, une incubation de l'électrode fonctionnalisée par le MIP est effectuée dans un bain de méthanol contenant de la mélamine (à différentes concentrations selon l'expérience), ceci pendant 20 min. Afin d'obtenir une bonne proportionnalité entre les différentes concentrations testées le temps d'incubation doit rester constant.

2- Dans un deuxième temps, l'électrode est placée dans une cellule électrochimique contenant une solution de tampon phosphate (PBS) à pH 7,2 préalablement dégazée à l'argon pendant 15 min. L'analyse électrochimique consiste à oxyder la mélamine par voltammétrie à signaux carrés de potentiel (SWV).

Les résultats obtenus par nos collaborateurs pour différentes concentrations sont présentés dans la Figure 99 ci-dessous :

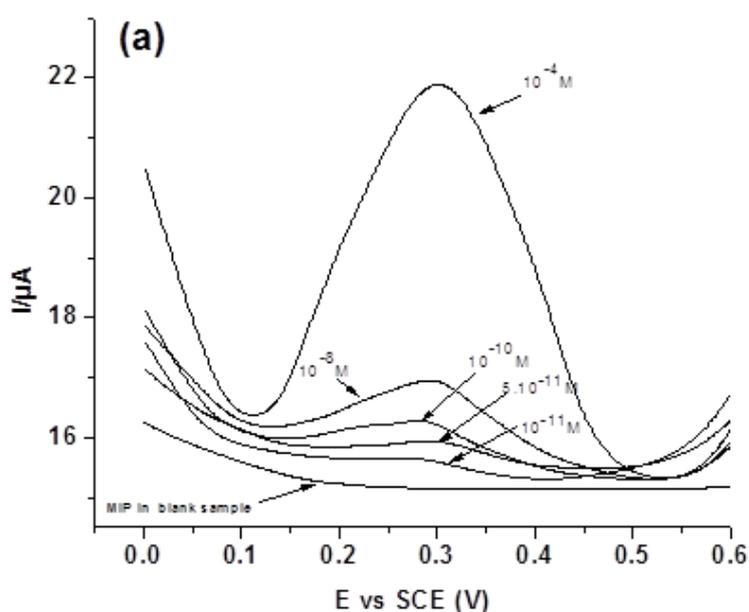


Figure 99 SWV effectuée sur une électrode d'or modifiée avec le MIP pour la détection de la mélamine. La SWV est effectuée après une incubation de 20 min dans une solution de méthanol contenant des concentrations de mélamine de 10^{-4} à 10^{-11} mol.L⁻¹ pour une surface de 1 cm². Les paramètres de la SWV sont : pas de potentiel de 2 mV, amplitude du saut 25 mV et fréquence 80 Hz [193].

L'objectif de ce travail a été de répéter ces expériences sur le réseau d'électrodes et d'appliquer la voltammétrie par échantillonnage de courant. Bien que le protocole de greffage initial ait été réalisé en milieu aprotique avec le sel de DMA-PD, afin de ne pas être limité par la nature du réseau d'électrodes (résine ou borosilicate) nous avons décidé d'appliquer le protocole *in situ* élaboré en milieu aqueux présenté dans la partie précédente.

V.2.1.3. Modification du réseau d'électrodes par des MIPs

Dans un premier temps, nous avons essayé de reproduire le protocole de formation des MIPs sur des plaques d'or d'une surface de $0,2 \text{ cm}^2$ produites selon le même protocole que le réseau d'électrodes. La synthèse de la DMA-PD a été effectuée *in situ* selon le protocole élaboré au sein de notre laboratoire. La lampe UV utilisée dans notre laboratoire a une puissance surfacique de 7 W.cm^{-2} ce qui est moins important que dans les conditions de la publication (20 W.cm^{-2}). Ainsi, dans ces nouvelles conditions le temps d'exposition a dû être optimisé. Les résultats précédemment obtenus n'ont malheureusement pas pu être reproduits sur nos substrats, que ce soit avec la lampe de notre laboratoire ou celle de nos collaborateurs. Nous avons donc dû reprendre le protocole expérimental pour l'adapter à notre substrat et aux nouvelles conditions de photopolymérisation. Une réponse électrochimique a pu être finalement obtenue pour un ratio de 1/3,2/7 en mélamine, acide méthacrylique et réticulant, et avec une augmentation du temps de photopolymérisation pour compenser la faible puissance de la lampe.

Une analyse XPS de la surface modifiée par le MIP a été effectuée une fois la mélamine extraite au soxhlet (Figure 100).

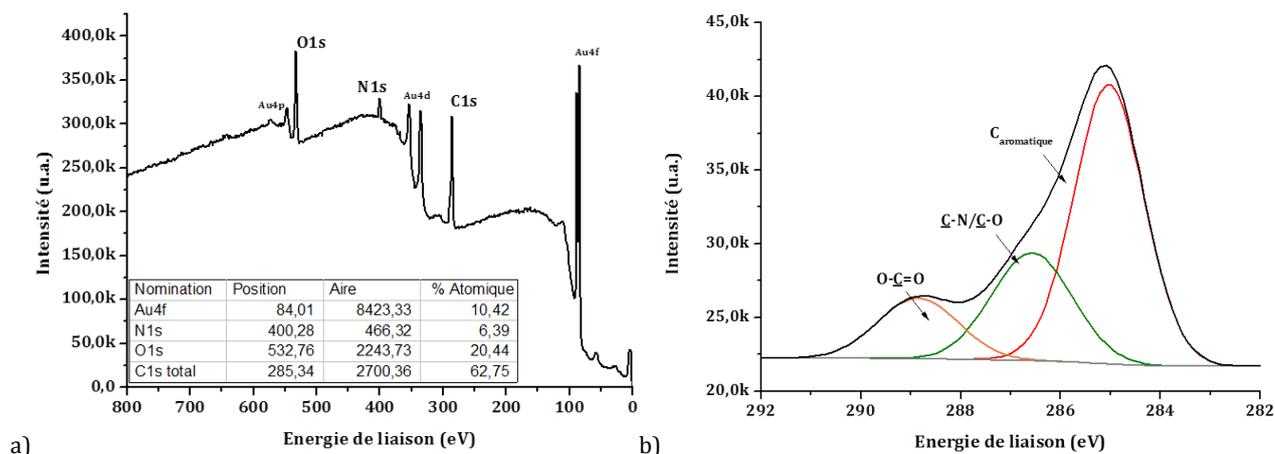


Figure 100 Spectre large de a) Au-MIP avec b) le spectre haute résolution du carbone.

Le spectre large présenté ici témoigne de la modification de surface avec une proportion de carbone et d'oxygène de respectivement 78,3 % et 19,2%, légèrement différente par rapport aux résultats obtenus par Bakas et ses collaborateurs (Tableau 10) [193]. Cependant nous avons pu observer une présence d'azote plus importante avec notre protocole de photopolymérisation, certainement due à un dépôt plus fin de polymère laissant donc apparaître les azotes présents sur l'initiateur greffé (DMA).

Ces résultats confirment la présence d'une couche de polymère sur l'électrode préparée au laboratoire, bien que celle-ci soit plus fine que celle obtenue précédemment par Bakas et ses collaborateurs [193].

Tableau 10 Récapitulatif des informations concernant les déconvolutions réalisées sur le C1s de l'électrode modifiée Au-MIP selon les conditions du laboratoire de Rennes (courbes représentées dans la Figure 100)

| Fonctionnalisation | fonctions | Energie de liaison (eV) | FWHM/eV | % ratio du l'aire du pic | Reference |
|--------------------|-----------|-------------------------|---------|--------------------------|-----------|
| Au-MIP | O-C=O | 288,9 | 1,9 | 6,5% | [193] |
| | C-N/C-O | 286,6 | 1,9 | 7,1% | |
| | C(Ph) | 285 | 1,65 | 77,2% | |

Une fois le MIP créé sur la surface de l'électrode, l'objectif fut d'observer la réponse électrochimique de la mélamine après incubation du dispositif dans une solution de mélamine. La Figure 101 montre les premiers résultats obtenus après 30 min d'incubation dans une solution de mélamine à 10^{-4} mol.L⁻¹ dans du méthanol. Sur cette figure, quatre courbes sont présentées, correspondant à deux incubations (incubations 1 et 2) et à deux oxydations successives de la mélamine (passage 1 et 2). Au premier passage, l'oxydation de la molécule présente dans le MIP donne lieu à un signal électrochimique à 0,4 V/ECS, potentiel légèrement décalé par rapport aux résultats obtenus précédemment (Figure 99). Une fois oxydée la structure de la molécule change, ce qui peut conduire à une migration de l'espèce oxydée du MIP vers la solution. Le signal électrochimique disparaît comme attendu soit à cause de la disparition de la mélamine du MIP, soit parce qu'elle se trouve dans son état oxydé (oxydation irréversible). L'électrode est ensuite rincée à l'eau ultra pure et à l'acétone puis séchée selon le protocole de la publication [193]. Une deuxième incubation a été effectuée dans les mêmes conditions, et des résultats similaires ont été obtenus validant ainsi l'analyse.

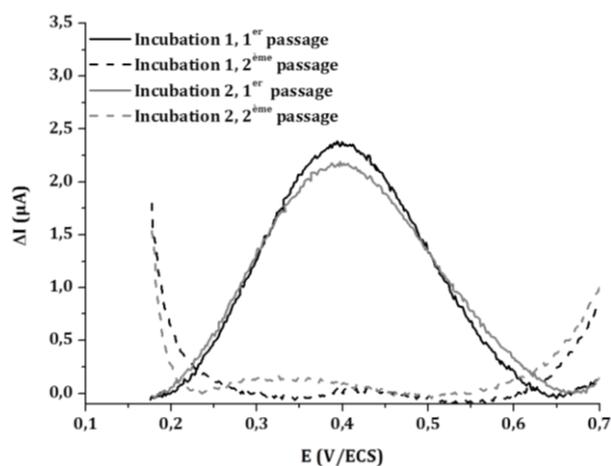


Figure 101 SWV effectuée sur une électrode d'or modifiée avec le MIP pour la détection de la mélamine préparée au laboratoire. La SWV est effectuée après une incubation de 30 min dans une solution de méthanol contenant de la mélamine à 10^{-4} mol.L⁻¹. Les paramètres de la SWV sont : pas de potentiel de 2 mV, amplitude du saut 25 mV et fréquence 80 Hz, $S = 0,2$ cm².

Des tests ont été ensuite effectués sur des réseaux d'électrodes fabriquées par photolithographie, selon le même protocole, avec une verrerie en quartz adaptée à la taille du wafer. Cependant la reproductibilité du MIP sur le réseau ne fut pas concluante et seulement trois électrodes sur deux réseaux de vingt électrodes ont donné une réponse électrochimique semblable à celle obtenue sur une surface d'or. Une analyse en voltammétrie par échantillonnage de courant n'a donc malheureusement pas pu être testée sur ce système.

V.2.2. Conclusion portant sur les électrodes modifiées par des MIPs

Au vue des difficultés rencontrées pour reproduire les résultats précédemment obtenus sur une électrode simple, confirmés lors du passage au réseau d'électrodes, plusieurs hypothèses ont été soulevées.

De nombreuses études visant à détecter électrochimiquement la mélamine font appel à des méthodes indirectes. Ainsi, par exemple, Li et ses collaborateurs en 2015 [233], soulignent le fait que la mélamine est très peu électroactive même dans des conditions alcalines fortes, montrant un très faible pic électrochimique d'oxydation des groupements amines. Ils proposent donc l'utilisation de sondes pour la détection indirecte de la mélamine [233]. De la même façon, Xue et ses collaborateurs, [234] propose une méthode électrochimique indirecte en modifiant la surface de carbone afin de permettre la formation d'un complexe avec la mélamine et l'*o*-quinone, dont le signal de réduction est modifié en fonction de la présence de la mélamine [234].

Au vu de la littérature, il semble qu'un signal électrochimique dû à l'oxydation directe de la mélamine ne soit pas facile à obtenir. Il est donc possible que l'interaction de la mélamine avec la matrice de polymère soit à l'origine du signal parfois observé lors de nos expériences. Il serait intéressant de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la détection de la mélamine *via* le MIP proposé (interactions particulières, pH local, isolement de la molécule, etc.) afin de mieux comprendre l'origine du signal électrochimique et ainsi mieux le contrôler.

Cependant, un système plus simple (molécule cible électroactive sans présence de MIP) montrant une bonne reproductibilité sur une électrode devrait être envisagée pour vérifier la possibilité d'utiliser une préconcentration par MIP avec la voltammétrie à échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes.

V.3. La préconcentration d'ions ; exemple du plomb complexé à un ligand

V.3.1. Principe de la méthode

Pour cette étude un macrocycle est utilisé pour complexer le plomb et le préconcentrer à la surface de l'électrode.

La structure moléculaire des polyazamacrocycles présente différents intérêts. En effet, le centre polyazamacrocycle améliore la stabilité du complexe par rapport au ligand en chaîne ouverte, offrant une bonne discrimination entre les ions métalliques, basée sur la taille de l'ion métallique. De plus ils sont solubles en milieu aqueux et possèdent une grande affinité avec les métaux toxiques tout en offrant une bonne sélectivité par rapport aux cations qui peuvent se retrouver dans l'eau de consommation. Parmi ces macrocycles, le 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (cyclame) est bien approprié pour les métaux de transition de par la cavité large qu'il possède permettant une coordination planaire avec tous les atomes d'azote [235]. Enfin les substitutions nucléophiles avec les amines secondaires du cycle permettent d'introduire facilement des bras fonctionnalisés sur le macrocycle. Ainsi le nombre de sites de coordination peut être amélioré et optimisé pour augmenter l'affinité entre l'ion cible et le macrocycle, favorisant ainsi la sélectivité du capteur [236]. Il a été notamment reporté que l'introduction des bras pendants d'amides primaire ou tertiaire au niveau des atomes d'azote du cyclame permet la création de liaisons de coordination avec le Pb^{2+} ou le Cd^{2+} dans un dodécaèdre N_4O_4 [237,238]. La formation d'une cage moléculaire autour de l'ion de plomb encapsulé favorise la reconnaissance spécifique de cet ion. Aussi le nombre de bras pendants aura un impact sur la détection de l'élément [236].

En partant de ces principes, notre équipe a étudié un dérivé du cyclame, possédant trois bras acétamide, le 2,2',2''-(1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane-1,4,8-triyl)triacétamide (TETRAM) afin d'optimiser la sélectivité pour la détection du plomb, tout en laissant un azote sur le cycle disponible pour fixer de façon covalente le macrocycle à la surface d'une électrode [209]. Ce travail a permis de détecter le plomb avec une limite de détection de $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ sur du feutre de graphite dans une cellule électrochimique en flux.

Les macrocycles comme le TETRAM sont connus pour être fortement dépendants du pH, la chélation étant plus efficace dans un milieu neutre ou basique de part des effets de répulsions électrostatiques causés par la protonation du macrocycle dans les milieux acides [238]. Goubert-Renaudin et ses collaborateurs ont notamment étudiés l'impact du pH sur le TETAM immobilisé sur silice, analogue du TETRAM avec 4 bras pendants portant les fonctions amides [236].

La Figure 102 témoigne de leurs résultats et montrent que pour un pH supérieur à 4 le plomb se retrouve complexé au macrocycle, en dessous de ce pH le TETAM se protone et le plomb se retrouve sous sa forme libre. Cette figure témoigne aussi de l'impact de l'électrolyte sur la détection du plomb initialement complexé dans le TETAM. Ceci justifie le choix effectué dans le chapitre IV de travailler dans un milieu neutre afin de pouvoir utiliser les mêmes conditions avec les électrodes fonctionnalisées.

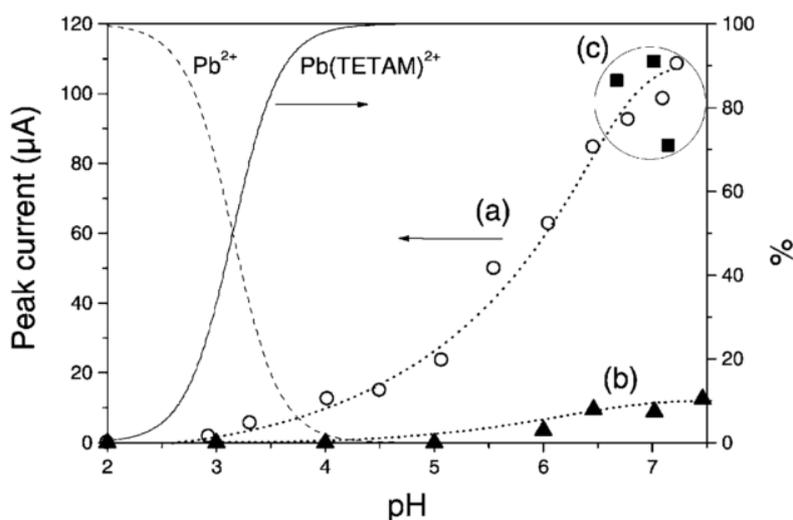


Figure 102 Influence du pH et du type de tampon sur la réponse électrochimique de l'électrode modifiée par le TETAM après une préconcentration de 1.10^{-6} mol.L⁻¹ de Pb^{2+} pendant 2 min, dans a) 0,1 mol.L⁻¹ d'acétate de sodium, b) 0,1 mol.L⁻¹ de citrate de sodium, et c) 0,1 mol.L⁻¹ d'acétate d'ammonium. La détection a été effectuée par redissolution anodique associée à la SWV dans une solution de 3 mol.L⁻¹ de HNO_3 , avec un électrodépôt de 60 s à -0,8 V/Ag/AgCl. Les conditions de la SWV sont ; pas de potentiel de 5 mV pour une amplitude de 50 mV et une fréquence de 90 Hz. Les courbes de distribution (axe de droite) pour le Pb^{2+} et le $Pb(TETAM)^{2+}$ sont calculées pour 1.10^{-6} mol.L⁻¹ de Pb (II) et 0,1 mol.L⁻¹ de TETAM [236]

L'objectif de ce travail fut d'appliquer cette fonctionnalisation avec le TETRAM au réseau d'électrodes. La première étape consiste à réduire électrochimiquement le sel de 4-carboxyphényldiazonium synthétisé *in situ* selon le protocole décrit précédemment afin d'introduire des fonctions acides carboxyliques à la surface de l'électrode d'or. La fonction acide carboxylique est alors activée en chlorure d'acyle (Pour cela, l'électrode est placée dans une solution de dichlorométhane anhydre contenant du chlorure d'oxalyle, sous argon). L'électrode est ensuite placée dans une solution de 1-méthyl-2-pyrrolidinone, contenant de la triéthylamine et du TETRAM (Figure 103).

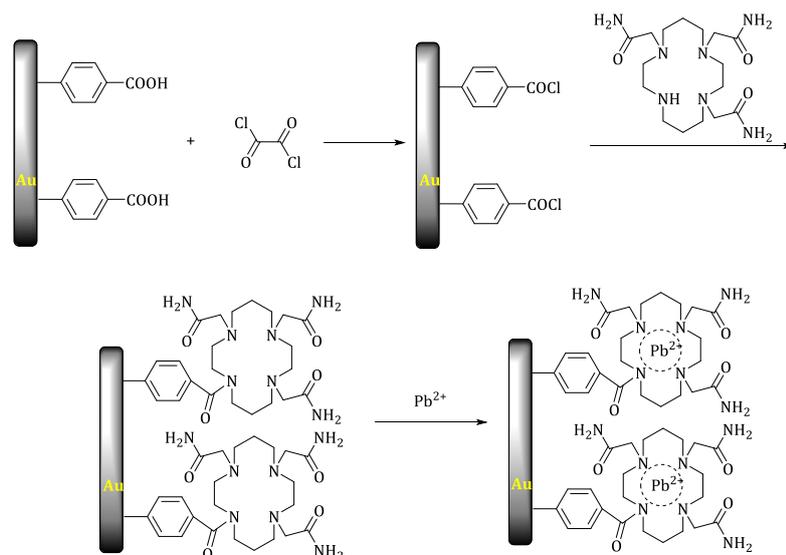


Figure 103 Immobilisation du TETRAM sur une électrode d'or préalablement fonctionnalisée.

La détection s'effectue en deux étapes :

1- Dans un premier temps, une incubation dans une solution d'eau ultrapure contenant du plomb à 10^{-7} mol.L⁻¹ est effectuée pendant 20 min à circuit ouvert.

2- Dans un deuxième temps, l'électrode est placée dans une cellule électrochimique comprenant une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ préalablement dégazée à l'argon pendant 15 min. L'analyse électrochimique consiste tout d'abord à réduire le plomb complexé avec le ligand à la surface de l'électrode puis à l'oxyder, soit par voltammétrie linéaire lors des analyses sur une simple électrode, ou par chronoampérométrie pour effectuer une voltammétrie par échantillonnage de courant sur le réseau d'électrodes (EASCV).

Dans ce travail, un potentiel de -0,5 V/ECS est maintenu pendant 30 s pour l'étape de réduction.

Les travaux précédents effectués au laboratoire ont montré qu'il était difficile de régénérer plus de deux ou trois fois les capteurs [209,210]. Ainsi, une première partie de cette étude fut consacrée à l'élaboration d'un protocole de régénération afin de pouvoir réutiliser les capteurs fonctionnalisés et en particulier les réseaux d'électrodes préparés par photolithographie.

V.3.2. Etude préliminaire sur une électrode d'or simple : Optimisation de la régénération du capteur

Afin d'optimiser le capteur, des tests de régénération ont été effectués sur des électrodes simples fabriquées selon le même procédé que les réseaux d'électrodes et possédant une surface active de 0,2 cm². Les tests sont effectués sur trois électrodes différentes ayant subi le même

protocole de fonctionnalisation. La modification chimique des électrodes 2 et 3 a été effectuée en même temps alors que l'électrode 1 a été effectuée séparément, ce qui entraîne une légère différence de signal pour le plomb, mais sans conséquence pour l'étude de la régénération des électrodes (Figure 104). Pour cette étude, l'étape de préconcentration des ions à circuit ouvert consiste en une incubation dans une solution à 10^{-7} mol.L⁻¹ de chlorure de plomb pendant 20 min. L'électrode est ensuite trempée 5 s dans un bécher d'eau ultrapure pour enlever les ions adsorbés puis elle est placée dans la cellule électrochimique. La détection du plomb se fait par voltammétrie linéaire et les aires des pics obtenus sont comparées. Après chaque régénération un test électrochimique suivant le même protocole que pour la détection est effectué afin de vérifier l'absence de pic d'oxydation du plomb.

Le premier test de régénération fut réalisé sur l'électrode 1 (Figures 104a) et b)). Le protocole de régénération après chaque analyse consiste à rincer la plaque à la pissette d'eau ultrapure puis à la tremper une minute dans un bécher d'eau ultrapure pour enlever les ions chlorure. Ensuite un bain d'HNO₃ à 10% est effectué pendant 1 min suivi de 4 bains d'eau ultrapure de 1 min chacun afin d'enlever toute trace d'acidité. Les données obtenues après chaque étape de régénération sont présentées dans les Figures 104a) et b). Le pic correspondant à l'oxydation du plomb diminue au fil des régénérations. Ceci pourrait être dû soit à une dégradation du ligand au cours des analyses ou du traitement, soit à un état structural ou une conformation initiale du ligand non retrouvée. Il est également possible que l'extraction du plomb de la couche organique par réoxydation ne soit pas complète, bloquant les sites de complexation. L'acide citrique étant connu pour être un très bon complexant du plomb, nous avons essayé des lavages avec cet acide à un pH de 4,4, proche du pH de la première protonation du TETRAM pour enlever les Pb²⁺ résiduels (électrode 2). Les mêmes protocoles pour les bains ont été utilisés excepté que l'HNO₃ à 10% est remplacé par une solution d'acide citrique à 0.1 mol.L⁻¹. Comme le montre les Figures 104c) et d) une diminution du pic d'oxydation du plomb est toujours observée accompagnée également de l'apparition d'un autre pic plus faible vers 0,08 V/ECS.

Une régénération électrochimique a alors été testée en ajoutant à la fin de l'analyse une solution à 0,1 mol.L⁻¹ d'HCl et en appliquant un potentiel d'oxydation pendant 90 s avec un bullage à l'argon pour agiter la solution. Un problème au niveau du bain d'incubation a été noté lors de la répétition 6 pour les électrodes 2 et 3, expliquant la diminution du signal. Deux potentiels d'oxydation ont été testés : 0,5 et 0,6 V/ECS (électrode 3, Figures 104e) et f)). L'impact du potentiel semble important puisqu'une diminution du signal est observée lorsqu'on applique un potentiel de 0,5 V/ECS alors que le signal initial est retrouvé pour un potentiel de 0,6 V/ECS. Grâce à ce nouveau protocole de nettoyage, le signal initial a pu être récupéré après 4 régénérations sur les électrodes 2 et 3.

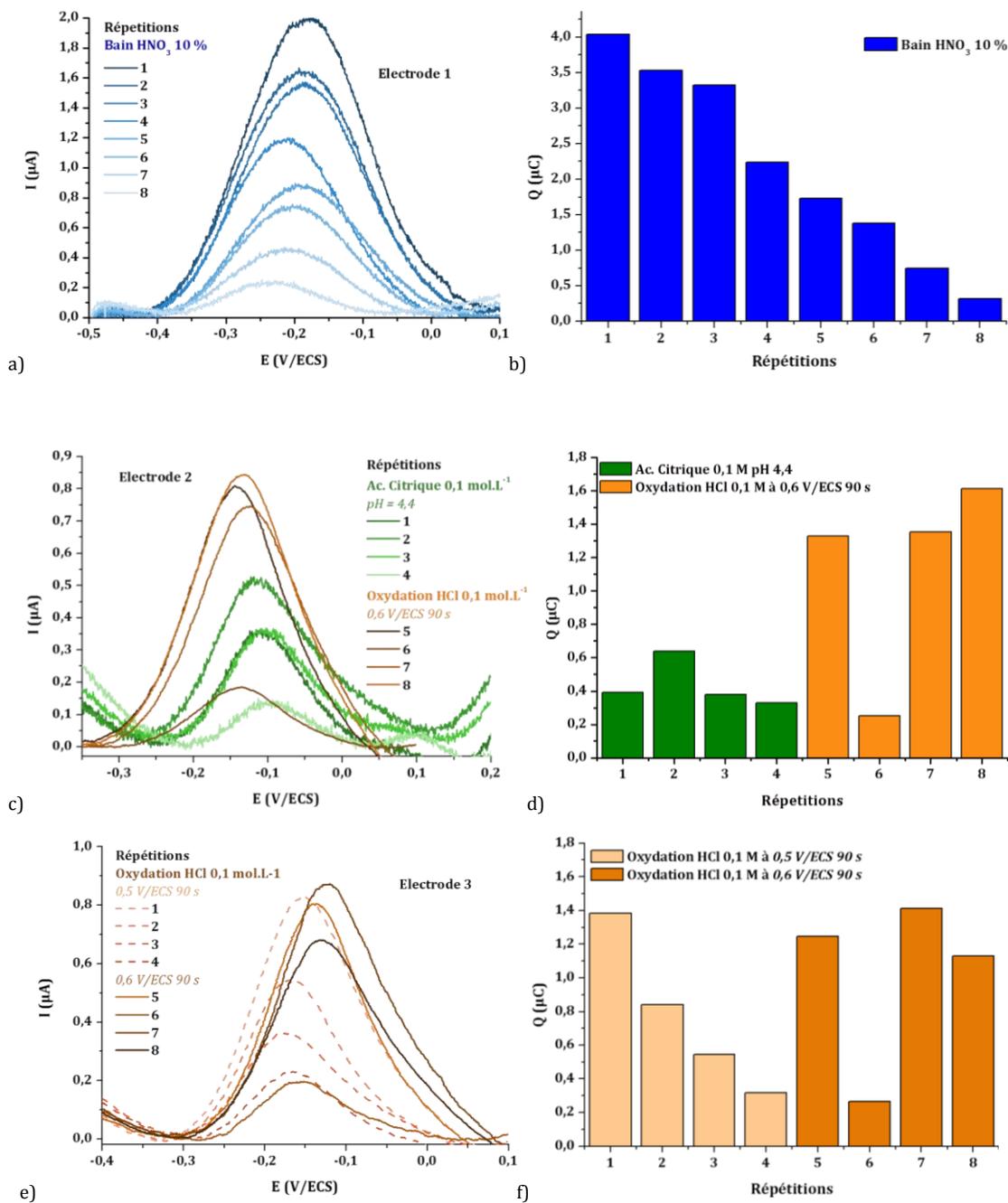


Figure 104 Redissolution anodique du plomb obtenue après chaque régénération sur 3 plaques d'or différentes de $0,2 \text{ cm}^2$ de surface fonctionnalisée avec du TETRAM, pour un électrodépôt de 30 s à $-0,5 \text{ V/ECS}$ dans du NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ après une préconcentration de 20 min dans une solution de chlorure de plomb à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ dans de l'eau ultra pure. Les figures a), c) et e) représentent les voltammogrammes obtenus en voltammétrie linéaire pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V/s}$. Les histogrammes b), d) et f) correspondant aux voltammogrammes a) c) et e) représentent la charge totale obtenue après intégration du pic de redissolution anodique pour chaque régénération sur les 3 électrodes.

Enfin, ces résultats sont aussi intéressants concernant les répétitions de la modification de surface. En effet les moyennes obtenues en excluant la régénération 6 pour les trois répétitions du dernier protocole de régénération sur les électrodes 2 et 3 sont respectivement de 143 μC et 126 μC avec une différence entre les régénérations de 10,9 % et 11,2 %. La reproductibilité du protocole de régénération est donc convenable. Pour la suite, ce protocole sera utilisé pour régénérer le réseau d'électrodes.

V.3.3. Application de l'EASCV au réseau d'électrodes modifiées

V.3.3.1. Protocole de modification d'électrodes et analyse

La fonctionnalisation des réseaux a été effectuée selon le même protocole que pour les électrodes d'or qui ont permis de valider le protocole de régénération et de modification de surface.

Chaque réseau d'électrodes est préalablement nettoyé par l'intermédiaire de plusieurs solvants avec une agitation orbitale de 50 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Ils sont ensuite exposés à un traitement ozone/UV pendant 30 min puis une autre série de bains permet d'enlever toutes les particules qui sont restées adsorbées à la surface.

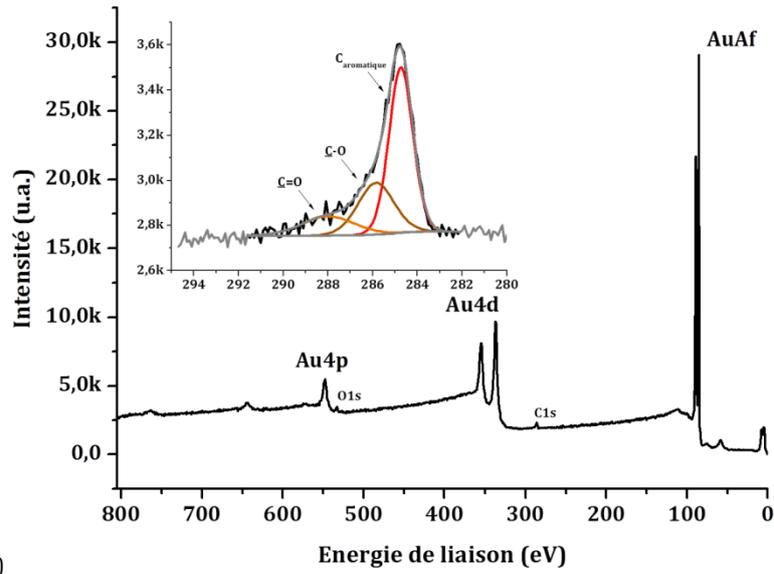
Les électrodes du réseau sont reliées électriquement entre elles et le signal de l'or est observé en voltammétrie cyclique dans du PBS à pH 7,2 jusqu'à obtention d'un signal stable.

Le greffage par réduction électrochimique du sel de diazonium est alors réalisé sur le réseau d'électrodes connectées électriquement entre elles afin que toutes les électrodes du réseau subissent l'étape de greffage selon les mêmes conditions. Nous avons vu précédemment que le signal de ferricyanure diminuait avec le nombre de cycles appliqués pendant le greffage par voltammétrie cyclique de 0 à -0,5 V/ECS. Dans le cas du réseau d'électrodes, nous avons choisi d'utiliser 60 cycles avec un balayage allant de 0 à -0,5 V/ECS pour assurer un greffage optimum des électrodes.

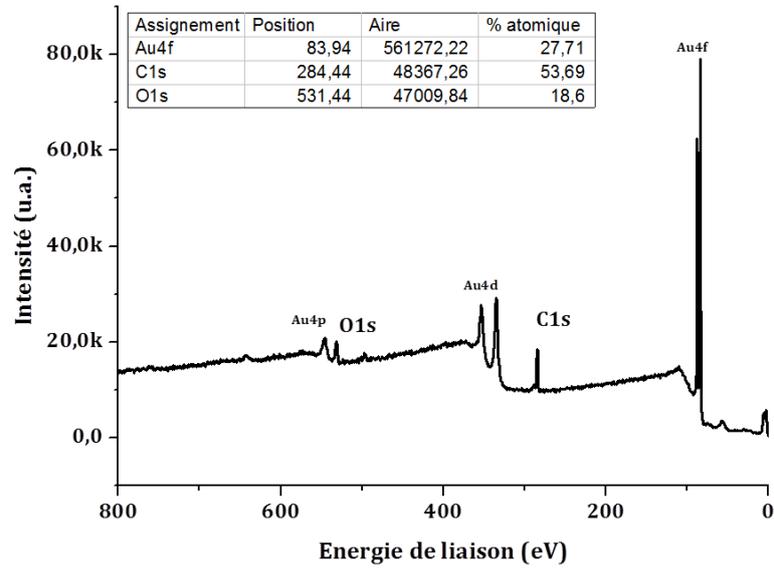
Deux réseaux ont été greffés, puis rincés abondamment à l'eau ultrapure avant d'appliquer le protocole de nettoyage élaboré dans la partie I. Enfin toutes les électrodes sont soigneusement séchées sous un flux d'argon et conservées dans des boîtes individuelles. Un réseau est testé en XPS pour pouvoir caractériser cette étape de greffage, l'autre réseau est fonctionnalisé avec le TETRAM puis nettoyé et séché de nouveau à l'argon pour être ensuite analysé en XPS avant d'effectuer tout test de détection. Une fois la caractérisation terminée, le réseau fonctionnalisé avec le TETRAM sera testé pour la détection électrochimique du plomb.

V.3.3.2. Reproductibilité de la modification de surface sur les électrodes du réseau, étude XPS

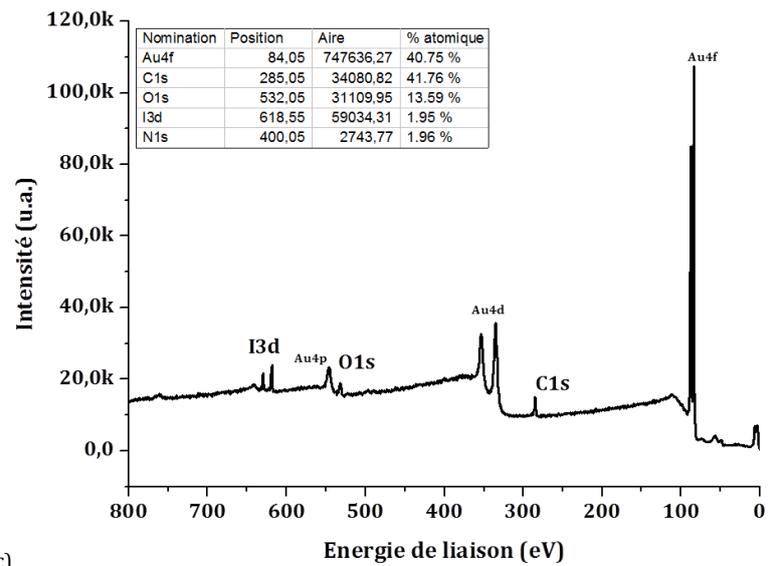
Dans un premier temps, trois spectres larges sont réalisés, sur un réseau sans fonctionnalisation (Au), sur le réseau greffé électrochimiquement (Au-COOH-P), et sur le réseau fonctionnalisé avec le TETRAM (Au-TETRAM). La Figure 105 révèle un spectre de l'or dénué d'azote et avec la présence d'oxygène et de carbone en très faible quantité. La présence de carbone sur l'or peut être due à une contamination atmosphérique ou par des vapeurs d'huile lors de l'étape d'évaporation de l'or. Les plaques ayant été modifiées et analysées de façon indépendante, une comparaison quantifiée n'est pas appropriée ici. Cependant, la présence de carbone et d'oxygène est clairement visible sur les deux réseaux fonctionnalisés dans des proportions supérieures au réseau initial. Une faible quantité d'azote a pu être détectée sur les réseaux modifiés avec le TETRAM non visible sur le spectre large. Nous avons pu observer également la présence d'iode sur ces réseaux. Cet élément a pu se fixer sur l'or lors du procédé de fabrication ; l'iode est utilisé pour graver l'or et il est possible que des bains utilisés lors du processus de fabrication des réseaux d'électrodes aient été pollués, exposant l'or à de très faibles doses. Une autre explication viendrait du produit commercial TETRAM qui est une poudre cristalline contenant de l'iodure d'hydrogène. Celui-ci a pu agir sur l'or pendant la fonctionnalisation chimique du réseau d'électrodes.



a)



b)



c)

Figure 105 Spectre large de a) Au avec le spectre haute résolution du carbone, b) Au-COOH-P et c) Au-TETRAM

Afin d'analyser plus en détails les modifications des électrodes, une étude des déconvolutions du carbone C1s a été réalisée (Figure 106).

Après l'étape d'électrogreffage, l'étude en déconvolution semble montrer la présence de cinq composantes situées à 284,6 eV (carbones aromatiques), à 285,1 eV (liaison C-(COOH) du cycle aromatique), à 286,1 eV pouvant correspondre à la présence de liaisons C-N et certainement une contribution aussi des liaisons C-O présentes initialement sur l'or, à 288,1 eV (C=O déjà observées sur l'or seul), et finalement à 288,9 eV (acides carboxyliques) (Figure 106 et Tableau 11). Ces observations permettent de confirmer le greffage de l'acide benzoïque (COOH-P) sur la surface d'or (Tableau 11). La présence d'azote a déjà été observée dans la littérature lors de l'électrogreffage de sels de diazonium et est due à l'apparition de liaisons azo [221].

Le carbone C1s du réseau fonctionnalisé avec le TETRAM présente six composantes. Parmi elles, trois pics confirment la présence du TETRAM sur la surface, avec les liaisons aliphatiques présentes sur le macrocycle à 285,1 eV, les liaisons C-N à 286,2 eV, et enfin les fonctions amides des trois bras pendants du macrocycle (N-C=O) à 288,1 eV. Le pic à 288,9 eV correspondant aux groupements -COOH est toujours visible, montrant que certains groupements carboxyliques n'ont pas réagi avec le TETRAM. En effet, il est possible que certains chlorures d'acyle soient trop encombrés pour permettre au macrocycle de se fixer.

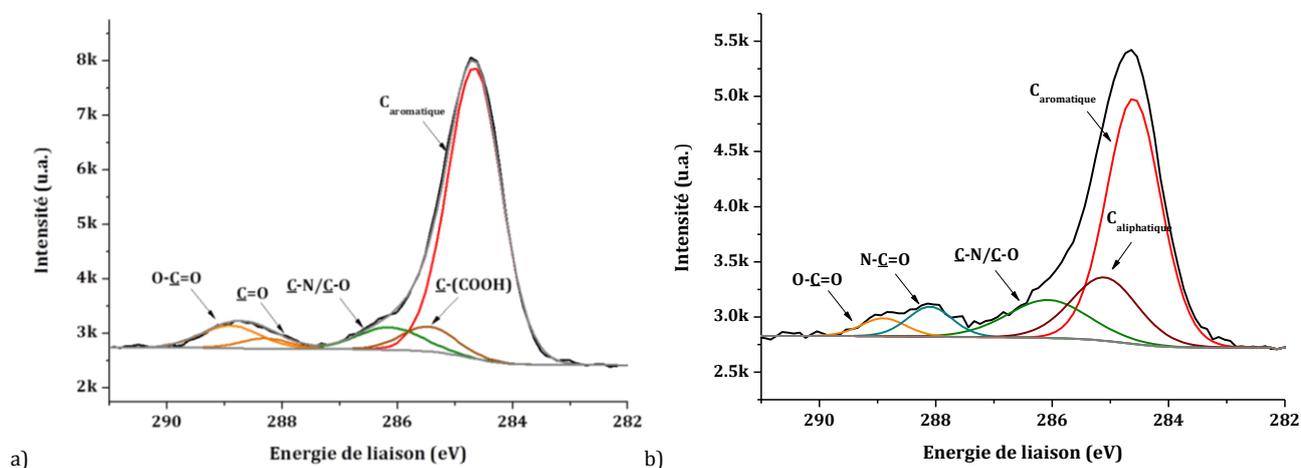


Figure 106 XPS, représentant les pics de déconvolution obtenus en haute résolution de la région C1s de a) Au-COOH-P et b) Au-TETRAM.

Tableau 11 Récapitulatif des informations concernant les déconvolutions réalisées sur le C1s des électrodes modifiées (courbes représentées dans la Figure 106)

| Fonctionnalisation | Fonctions | Energie de liaison (eV) | FWHM/eV | % Aire du pic | Références |
|--------------------|---------------|-------------------------|---------|---------------|--------------------------|
| COOH-P | O-C=O | 288,9 | 1,2 | 6,5 | [194][221] [239][240] |
| | C-N/C-O | 286,1 | 1,3 | 7,1 | |
| | C-(COOH) | 285,1 | 1,1 | 6,7 | |
| | C(Ph) | 284,7 | 1,1 | 77,2 | |
| TETRAM-P | O-C=O | 288,9 | 0,9 | 3,5 | [195][241] |
| | N-C=O | 288,1 | 0,9 | 5,8 | [242][243] |
| | C-N/C-O | 286,2 | 1,6 | 13,3 | |
| | C-C/ C-(COOH) | 285,1 | 1,3 | 18,2 | |
| | C(Ph) | 284,6 | 1,1 | 57,7 | |

Grâce à ces analyses XPS réalisées individuellement sur chaque électrode du réseau, la reproductibilité de la fonctionnalisation finale de la surface d'une électrode à une autre a pu être estimée. Pour cela, les pourcentages des rapports N1s/Au4f et C1s/Au4f ont été comparés. La Figure 107 représente les valeurs obtenues sur chaque électrode du réseau.

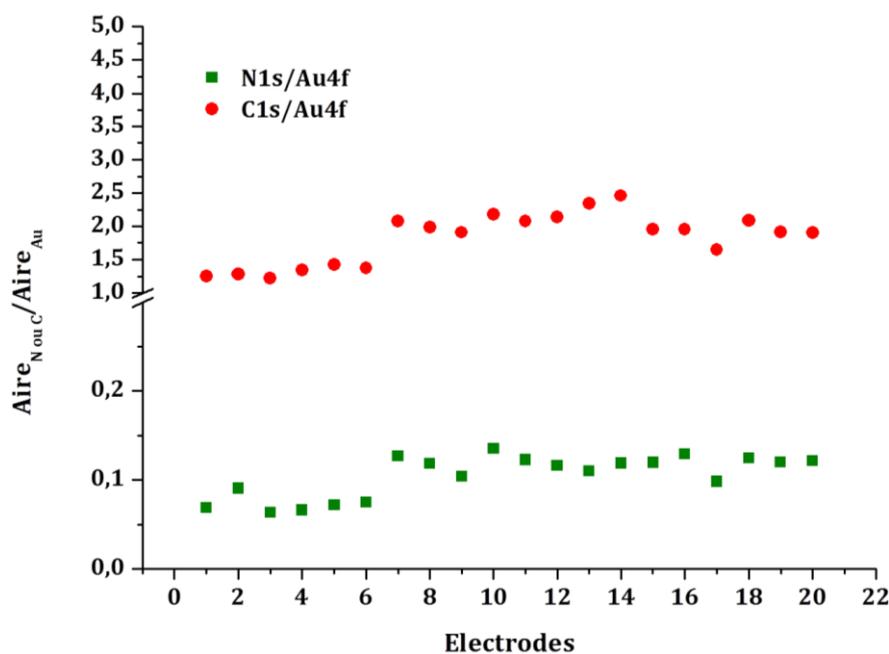


Figure 107 Rapports des aires C1s/Au4f et N1s/Au4f sur les 20 électrodes d'or du réseau fonctionnalisées avec du TETRAM.

A partir de l'écart-type obtenu et de la moyenne, un pourcentage d'erreur a été déterminé. Il est de 21 % pour le rapport C1s/Au4f et de 23 % pour le rapport N1s/Au4f. Ces taux rendent compte de l'état global de la surface modifiée. Afin de vérifier si ce manque de reproductibilité était dû à l'étape d'électrogreffage qui s'effectue en multicouche ou à l'étape chimique utilisée pour immobiliser le TETRAM, le rapport N1s/C1s a été calculé, la majorité des atomes d'azote de la couche organique provenant du macrocycle. Une erreur de 11 % a été trouvée, ce qui est plus en accord avec les valeurs nécessaires pour appliquer la méthode EASCV. Les expériences électrochimiques suivantes permettront de déterminer si, ce type d'erreurs est problématique pour appliquer une détection EASCV.

V.3.3.3. EASCV sur réseau d'électrodes modifiées : premiers résultats

La reproductibilité du signal électrochimique ainsi que la régénération du réseau d'électrodes ont été testées en redissolution anodique avec une étape de réoxydation par voltammétrie linéaire pour chaque électrode du réseau. La Figure 108 présente les voltammétries linéaires obtenues après la première incubation dans la solution de chlorure de plomb, après l'étape de nettoyage pour enlever le plomb de la surface (étape de régénération) et après la deuxième incubation. Les réponses électrochimiques des électrodes du réseau sont très proches, ce qui est très encourageant pour l'étude en voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes. Le signal électrochimique disparaît comme attendu après l'étape de régénération. Cependant, le signal diminue après la deuxième incubation.

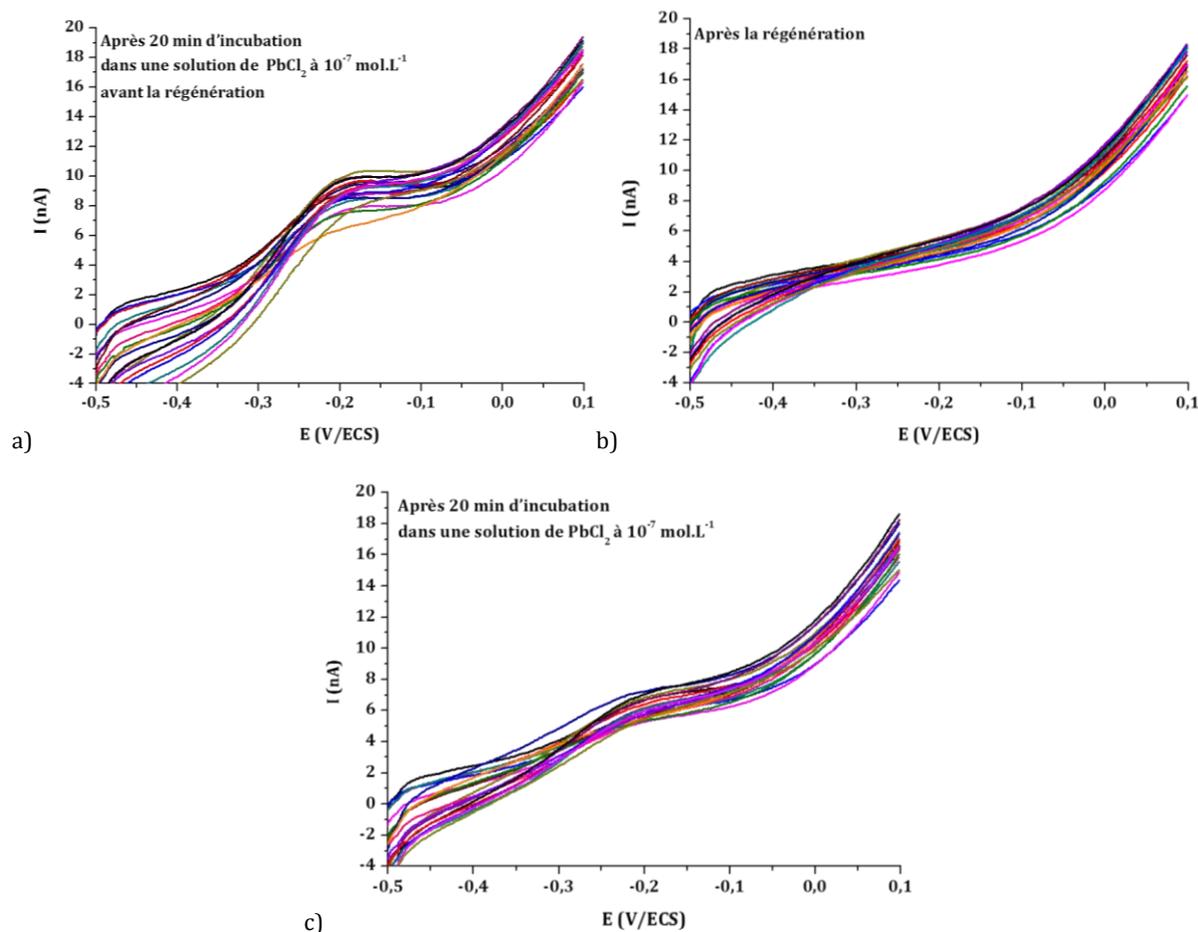


Figure 108 Redissolution anodique obtenue sur le réseau d'électrodes fonctionnalisées avec du TETRAM, pour un électrodépôt de 30 s à -0,5 V/ECS dans du NaCl à 0,1 mol.L⁻¹ après une préconcentration de 20 min dans une solution de plomb à 10⁻⁷ mol.L⁻¹ dans de l'eau ultra pure, les 20 réponses des 20 électrodes sont présentées a) après la première incubation, b) après la première régénération et enfin c) après la deuxième incubation.

Nous avons tenté de réaliser plusieurs régénérations toujours dans les mêmes conditions pour vérifier la reproductibilité des résultats. La charge totale a été estimée pour chaque électrode et moyennée sur l'ensemble des électrodes du réseau. Les données sont présentées dans la Figure 109. Nous avons pu noter qu'après la 5^{ème} régénération, la valeur initiale du signal est pratiquement récupérée. Il est possible que les problèmes de régénération soient dus à l'inhomogénéité de l'agitation dans la cellule électrochimique, agitation assurée par un bullage continu d'argon lent en surface alors que les électrodes sont au fond de la cellule. En effet, une bonne agitation permet d'évacuer rapidement les ions Pb²⁺ libres de la surface. Aussi, le temps d'oxydation électrochimique pendant la régénération a été augmenté afin d'optimiser au maximum cette étape (270 s au lieu de 30 s).

Les écart-types de la Figure 109 semblent indiquer une mauvaise reproductibilité du signal électrochimique entre les différentes électrodes du réseau. Cependant, au vu des résultats de la

Figure 108a), il est possible que le traitement des données manuel pour l'intégration soit en partie à l'origine du manque de reproductibilité observé.

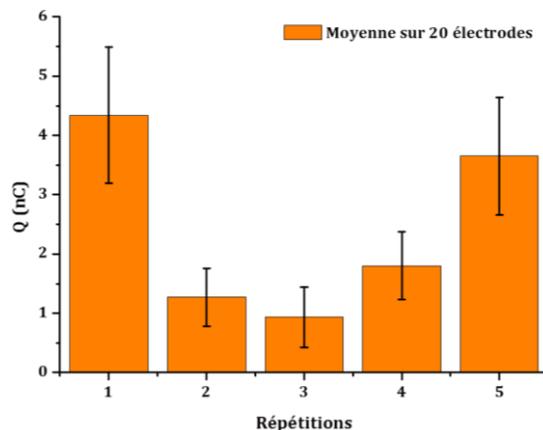


Figure 109 : Représentation de la charge totale obtenue en intégrant les pics de redissolution anodique de chaque électrode du réseau après chaque incubation (même protocole que la Figure 108).

Afin de se rendre compte de la possibilité d'effectuer une EASCV sur le réseau d'électrodes modifiées, une courbe I-E a tout de même été réalisée (Figure 110) pour une concentration en plomb de $0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Un blanc a également été tracé pour comparaison.

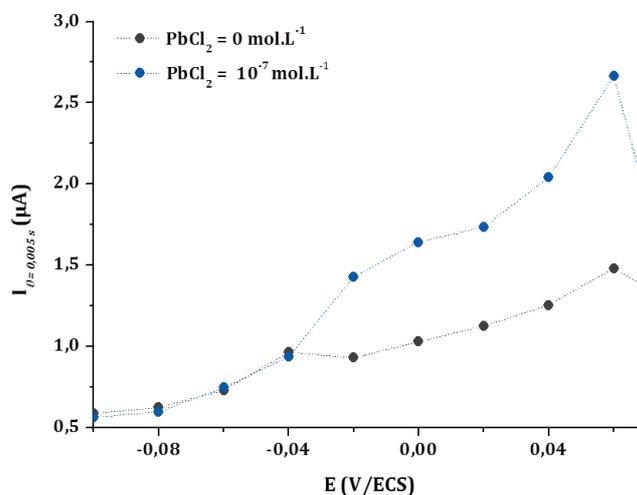


Figure 110 Courbe de redissolution anodique obtenue par EASCV sur le réseau d'électrodes fonctionnalisées avec le TETRAM, pour un électrodépôt de 30 s à $-0,5 \text{ V/ECS}$ appliqué sur chaque électrode individuellement dans du NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ puis une oxydation par chronoampérométrie est effectuée en appliquant un potentiel différent sur chaque électrode du réseau (incrémenté de $0,03 \text{ V/ECS}$ de $-0,5$ à $0,12 \text{ V/ECS}$) après une préconcentration de 20 min dans une solution de plomb à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ dans de l'eau ultra pure.

Ainsi un plateau est observable vers 0 V/ECS proche du deuxième plateau obtenu lors de l'étape de préconcentration du plomb par électrodépôt (Chapitre - IV, partie IV.2.1, p. 110). Le signal est d'environ 500 nA alors que le maximum du pic obtenu en voltammétrie linéaire (Figure 108a)) n'était que de 2 nA , ce qui souligne l'intérêt du renouvellement de l'électrode pendant l'analyse

permettant d'obtenir un signal électrochimique pour chaque potentiel indépendant de celui des autres électrodes. Ces résultats sont encourageants puisqu'un signal électrochimique est obtenu pour une concentration en plomb de $0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($20,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ en plomb) alors que la limite de quantification dans le cas d'une préconcentration du plomb par électrodépôt puis analyse EASCV était de $4,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($950 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Chapitre - IV, partie IV.2.2, p. 110).

CONCLUSION

Ce chapitre a permis d'introduire l'application de la fonctionnalisation de surface sur un réseau d'électrodes pour une EASCV. Dans un premier temps, une optimisation de la synthèse *in situ* de différents sels de diazonium a pu être effectuée et validée, montrant, l'importance de la température, du nombre d'équivalents de NaNO_2 et de la nature du groupement R situé en *para* de l'aniline sur le cycle aromatique. De même la température joue un rôle primordial dans le greffage et ce dernier sera plus ou moins performant selon la nature du groupement R. Une fois l'étape d'électrogreffage réalisée, deux types de modification de surface ont été testées, l'une appliquée à la détection de la mélamine par l'utilisation d'un polymère à empreintes moléculaires et l'autre pour la détection du plomb par l'utilisation d'un récepteur de type ligand.

Bien que les MIPs soient de plus en plus utilisés dans le domaine des capteurs, leur préparation reste délicate et la reproductibilité d'une électrode à une autre n'est pas toujours facile à obtenir. L'adaptation à un réseau d'électrodes est du coup une opération difficile qui n'a malheureusement pas abouti dans ce travail.

Les résultats concernant la préconcentration du plomb par complexation se sont montrés plus encourageants avec une reproductibilité satisfaisante de la modification de surface pour la détection du plomb à $20,7 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui nous a permis de construire une première courbe de voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes fonctionnalisées. Bien que très prometteurs, ces résultats devront être reproduits, ce qui n'a pas pu être réalisé dans ce travail par manque de temps.

V. EXPERIMENTAL PART

Electrochemical analysis

The electrochemical analyses were performed in a standard three-electrode configuration, with a platinum wire counter electrode, a saturated calomel reference electrode (SCE) and a gold electrode depending on the experiment:

- A gold-coated glass slides (8x15 mm, gold thickness: 55 nm) purchased from SSens (Enschede, The Netherlands).
- An electrode array ($\varnothing = 0.5$ mm) made by photolithography process in the same conditions than the electrode array in Chapter II.

All the electrochemical experiments were performed at room temperature (25°C) in deaerated conditions in an electrochemical cell adapted to the electrode (for a classical single electrode, the cell contained 20 mL of liquid).

Concerning the EA homemade the electrochemical experiments were performed in a homemade electrochemical cell. The first piece in metal supports the electrode array platform and a second one made of glass contains 22 sprung gold plated pins, which assure electrical contacts and a 15 mm diameter tank for the reception of liquids and electrodes. The well was sealed using an o-ring that was clamped between the top and bottom plates. 3 mL of solution were used.

Cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments were carried out using a VersaSTAT3 AMETEK® Model potentiostat/galvanostat with a versaSTAT LC Low Current Interface (Princeton Applied Research) and the versaStudio Software.

The electrochemical analysis was performed in ultrapure water, containing either

- a pH =7.2 phosphate buffer solution (NaOH 0.75 M; H₃PO₄ 0.5 M) with or without potassium ferricyanide (III) at 10⁻³ mol.L⁻¹ in the medium.
- a pH = 0.3 acidic solution (H₂SO₄ 0.5 M)
- a sodium chloride solution (0.1 M)

Electrochemical grafting

Reagents

4-amino-benzeneacetic acid, 4-amino-benzoic acid and *N,N*-dimethyl-1,4-benzenediamine were purchased from Acros. All solutions were prepared with ultra-pure water.

In situ synthesis and electrografting

A solution of 4-amino-benzeneacetic acid, 4-amino-benzoic acid or *N,N*-dimethyl-1,4-benzenediamine 50 mM in H₂SO₄ (0.5 M) was prepared at room temperature. Then the solution was cooled down at 0°C thanks to a glass bath saturated with KCl. NaNO₂ was added to the solution deaerated and stirred with argon. After 5 min the grafting process was carried out using cyclic voltammetry with cycling from 0 to -6 V/ECS (60 cycles). The electrodes were then rinsed with ultrapure water and dipped in two bathes of ultrapure water, followed by two bathes of ACN and one bath of dichloromethane, for 5 min at 50 rpm.

Preparation of the modified electrodes with MIP

Reagents

The monomers including methacrylic acid (MAA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) were purchased from Aldrich and purified by filtering through basic alumina (Al_2O_3) column, and then stored in the fridge before use. Melamine was from Sigma, *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine from Fluka, benzophenone (BP) from Aldrich.

Preparation of Molecularly Imprinted Polymer Grafts

Melamine (0.12 g, 1 mmol), the template molecule, was dissolved in 5 mL of porogenic solvent DMSO and the solution was poured in a 15mL glassy vessel fitted with a cap. The functional monomer MAA (0.27 g, 3.2 mmol) was then added. The solution was stirred for 3 min in order to facilitate template-monomer complex formation. Thereafter, the cross-linking monomer EGDMA (0.99 g, 5 mmol) and the photosensitizer benzophenone (0.04 g, 0.2 mmol) were added to the mixture; the final template/ functional monomer/crosslinker molar ratio (T/F/C) was 1/3.2/7. The Au-DMA substrate was immersed in this mixture which was purged with argon during 5 min before photo- polymerization was conducted for 45 min in the Spectrolinker reactor. After polymerization, the gold plates (noted Au-MIP) were rinsed three times with methanol and acetone to remove the unreacted monomers and stored under argon. The melamine was extracted from the imprinted films using a Soxhlet apparatus with a mixture of methanol/10% acetic acid for 24 h. The Au-MIP plates were washed with distilled water and acetone for three times and dried under argon at room temperature.

UV-Induced Polymerization

The photopolymerization was performed using a homemade ultraviolet processor with one tube ($7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$; distrilampe PL-L 24W/10/4P) shining a UV light at 365 nm.

XPS Analysis

A Thermo VG Scientific ESCALAB 250 system fitted with a micro-focused, monochromatic Al Ka X-ray beam (1486.6 eV, 500 mm spot size) was used to record the spectra. The samples were stuck on sample holders using conductive double-sided adhesive tapes and outgassed in the fast entry airlock for at least 1 h at $\sim 1 \times 10^{-7}$ mbar. The Avantage software, version 4.67, was used for digital acquisition and data processing. The spectra were calibrated against the C1s main peak component C-C/C-H set at 285 eV.

Preparation of the modified electrodes with Ligand

Reagents

Lead(II) chloride 98% were purchased from Aldrich. All solutions were prepared with ultrapure water (18.2MX, Millipore Simplicity). 1,4,8-tri(carbldrichamoylmethyl) hydroiodide (TETRAM) was from CheMatech.

Preparation of the ligand

The electrode was placed in a stirred solution of anhydrous dichloromethane with 1 mL of oxalyle chloride for 45 min, and then the reactor was dried under vacuum for 30 min.

Following this step, a solution containing 60 mg of TETRAM dissolved in anhydrous 1-methyl-2-pyrrolidinone in the presence of 1 mL of triethylamine was prepared and added in the previously dried reactor and the electrode was stirred for 24 h in this solution at room temperature. The modified electrode was rinsed three times in 1-methyl-2-pyrrolidinone and twice in

dichloromethane solution and finally with ultra-pure water for 5 min each time with a soft stirring at 50 rpm and dried under argon.

XPS Analysis

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been carried out with a Kratos Axis NOVA spectrometer using a monochromatic Al K α excitation (1486.6 eV, 15 kV, 15 mA). The in-built surface neutralization system was used to neutralize the surface charge. The hybrid lens magnification mode was used with the slot aperture resulting in an analyzed area of 700 per 300 μm^2 .

Survey scans were recorded with a step size of 0.5 eV and a pass energy of 80 eV. For the high resolution spectrum of main XPS peak (C 1s, O 1s, N 1s, I 3d and Au 4f), the pass energy was set at 20 eV with a scan rate of 0.1 eV/step and the number of scans was 10.

The sampling depth of approximately 15 nm in normal XPS analysis provides information on the nature of the chemical bonds of samples through the determination of core-level binding energies. The data were collected at room temperature, and the operating pressure in the analysis chamber was always below 2.10^{-9} mbar. Peak positions were referenced to the average reported data in the literature of aliphatic carbon (C-C/C-H 1s peak) at 284.6 eV. Data treatment and peak fitting procedures were performed using Casa XPS software (version 2.3.16) and Kratos data base of relative sensitivity factors. Deconvolution of spectra into Gaussian-Lorentzian peaks (G/L=30), was also done using Casa XPS software, with peak area and width as free fitting parameters. The full width at half-maximum (FWHM) was found constant after peak fitting for each XPS peak and all studied samples.

For further data analysis OriginPro 8 software was used.

Cleaning step

All glassware and flow reactor were rinsed with a 10% HNO₃ solution followed by ultrapure water before using it to avoid metal contamination.

The electrodes were cleaned following the protocols described in chapter - II.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse fut d'étendre la technique d'analyse par le procédé EASCV mise au point au laboratoire pour la détection de métaux lourds, aux systèmes générant une passivation des électrodes pendant l'analyse et aux méthodes impliquant une étape de préconcentration de l'analyte, afin de mieux appréhender les avantages qu'elle peut apporter.

Le chapitre II a montré que la fabrication du réseau d'électrodes par des procédés de photolithographie permet de répondre aux objectifs fixés, à savoir :

- l'obtention d'une bonne reproductibilité de la réponse électrochimique entre les électrodes composant le réseau et entre les réseaux d'électrodes avec une erreur $< 1,8 \%$ de la réponse finale obtenue par EASCV effectué sur chaque réseau pour des temps d'échantillonnage courts.
- et une bonne résistance des matériaux utilisés dans le temps et vis-à-vis des procédés chimiques nécessaires à la modification des électrodes.

Ce réseau d'électrodes n'est pas jetable, mais peut être dans certains cas régénéré par des nettoyages chimiques et/ou électrochimiques.

Les hypothèses que nous avons émises (chapitre I) concernant l'intérêt de la méthode à savoir une augmentation du signal électrochimique, une diminution des phénomènes de passivation et d'appauvrissement de la solution au voisinage de l'électrode ont été vérifiées dans cette étude.

Au cours des chapitres III, IV et V, nous avons pu montrer que l'EASCV permet d'exacerber le signal électrochimique par rapport à la voltammétrie linéaire. En effet, pour une même surface d'électrode, nous avons vu que la technique d'analyse conduisait à des intensités de courant 20 fois plus importantes dans le cas de la détection directe du phénol (chapitre III) et 200 à 300 fois plus élevées dans le cas de la détection du plomb impliquant une préconcentration électrochimique ou par complexation (chapitre IV et Chapitre V). Cette différence est d'autant plus marquée que le temps d'échantillonnage choisi pour prélever le courant est court.

Cependant, nous avons pu noter des limites dans le choix des temps d'échantillonnage imposées par l'instrumentation (temps de réponse du potentiostat) et par les courants capacitifs et résiduels plus importants pour des temps courts. Afin de s'affranchir des courants résiduels et capacitifs, l'utilisation de techniques impliquant un saut de potentiel ont été appliquées au réseau d'électrodes dans le cas d'une préconcentration du plomb par électrodépôt.(chapitre IV). Nous avons pu également noter l'importance de l'optimisation des paramètres mis en jeu, à savoir la valeur du saut de potentiel et sa durée.

L'étude présentée dans le chapitre III concernant l'analyse du phénol a également permis de souligner l'intérêt de la technique pour limiter les phénomènes de passivation. En effet, le changement de surface couplé à un temps d'échantillonnage très court expose très peu la surface d'analyse au dépôt des molécules bloquantes, et ceci pour des concentrations élevées (10^{-2} mol.L⁻¹ en phénol). Une étude théorique de modélisation a permis de mieux comprendre l'allure des courbes intensité-potential obtenues et de mettre en évidence l'impact du temps d'échantillonnage et du potentiel appliqué sur la passivation de l'électrode. Ainsi, les abaques mises en place permettent d'estimer la valeur du temps d'échantillonnage permettant de s'affranchir du phénomène de passivation pour un potentiel et un composé donné. Nous avons pu également noter que plus le potentiel appliqué est anodique, plus le phénomène de passivation est rapide, ce qui se traduit par la présence d'un pic sur les courbes intensité-potential qui n'était pas pressenti initialement.

Enfin le renouvellement de la solution au court de l'analyse permet d'éviter les phénomènes d'appauvrissement. En effet le réseau d'électrodes a été fabriqué de tel sorte que les électrodes soient suffisamment éloignées les unes des autres pour que leur signal électrochimique ne soit pas perturbé par les analyses des électrodes voisines. Nous avons ainsi pu montrer dans le cas de l'analyse du phénol (chapitre III) que lorsque le phénomène de passivation était évité, la courbe intensité-potential se présentait sous la forme d'une sigmoïde, avec un plateau directement proportionnel à la concentration de l'espèce cible en solution. Ce type de courbe a également été obtenu dans le cas de la détection du plomb à l'aide d'une étape de préconcentration par électrodépôt (chapitre IV). Des droites d'étalonnage ont ainsi pu être tracées montrant une proportionnalité entre la valeur du courant limite de diffusion et la concentration des espèces en solution.

Afin d'aller plus loin quant à l'utilisation de l'EASCV dans le domaine des capteurs, nous avons cherché à vérifier s'il était possible d'adapter des techniques de modification de surface sur le réseau d'électrodes. Deux molécules cibles ont été étudiées, la mélamine et le plomb. La détection de la mélamine est effectuée à l'aide d'une électrode modifiée par un polymère à empreintes moléculaires (MIP). Malgré nos efforts pour tenter de reproduire le protocole de modification d'électrodes sur le réseau, nous n'avons pas pu obtenir un signal reproductible sur toutes les électrodes du réseau et l'EASCV n'a donc pas pu être testé. En revanche, la fonctionnalisation de surface par un ligand, utilisé comme récepteur spécifique pour la détection du plomb a pu être testée et les premiers résultats sont encourageants puisqu'une courbe intensité-potential en forme de sigmoïde a pu être obtenue pour une solution de plomb de concentration $0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($20,7 \mu\text{g.L}^{-1}$), soit un facteur 2 au-dessus de la valeur limite tolérée dans l'eau potable ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour compléter cette étude.

- Les ultramicroélectrodes possèdent plusieurs avantages : un transport de masse par diffusion très efficace, un régime stationnaire ou quasi-stationnaire atteint très rapidement, une faible chute ohmique et une faible constante de temps pour la cellule électrochimique. De plus, le courant capacitif diminue très vite avec le temps et le rapport courant faradique/capacitif est élevé. Ainsi, il serait intéressant de diminuer la taille des électrodes pour voir l'impact sur la réponse électrochimique du réseau d'électrodes pour des temps d'échantillonnage courts.
- L'étude XPS que nous avons réalisée pour vérifier la reproductibilité de l'étape d'électrogreffage sur les électrodes du réseau, a révélé une erreur autour de 20 %. Le manque de reproductibilité de cette étape peut être dû à la grande réactivité des radicaux aryles formés lors de la réduction des sels de diazonium qui conduit à la formation de multicouches. Il serait ainsi intéressant d'utiliser des méthodes de greffage permettant d'obtenir une monocouche contrôlée pour essayer d'améliorer la reproductibilité de l'étape de modification d'électrodes. Différentes techniques ont ainsi été développées au sein de notre équipe avec par exemple l'utilisation de Calix[4]arene-tetradiazonium [244,245].
- Par ailleurs, nous avons pu remarquer grâce aux analyses XPS la présence de groupements carboxyliques résiduels n'ayant pas réagi avec le TETRAM, lors de l'étape chimique d'immobilisation de ce dernier. Il serait intéressant d'introduire des chaînes carbonées plus longues sur les sels de diazonium afin de créer un environnement moins encombré chimiquement pour favoriser la fixation du TETRAM sur ces surfaces [178]. Ceci permettrait d'augmenter la quantité de macrocycles à la surface du capteur et d'obtenir ainsi une densité de courant plus importante lors de la détection du plomb.

Ainsi les résultats obtenus dans ce projet utilisant l'EASCV sur un réseau d'électrodes sont encourageants. Pour finir ce mémoire, un bilan des aspects importants mis en évidence pendant cette thèse pour la conception de capteurs portables avec l'EASCV, est présentée dans la Figure 111.

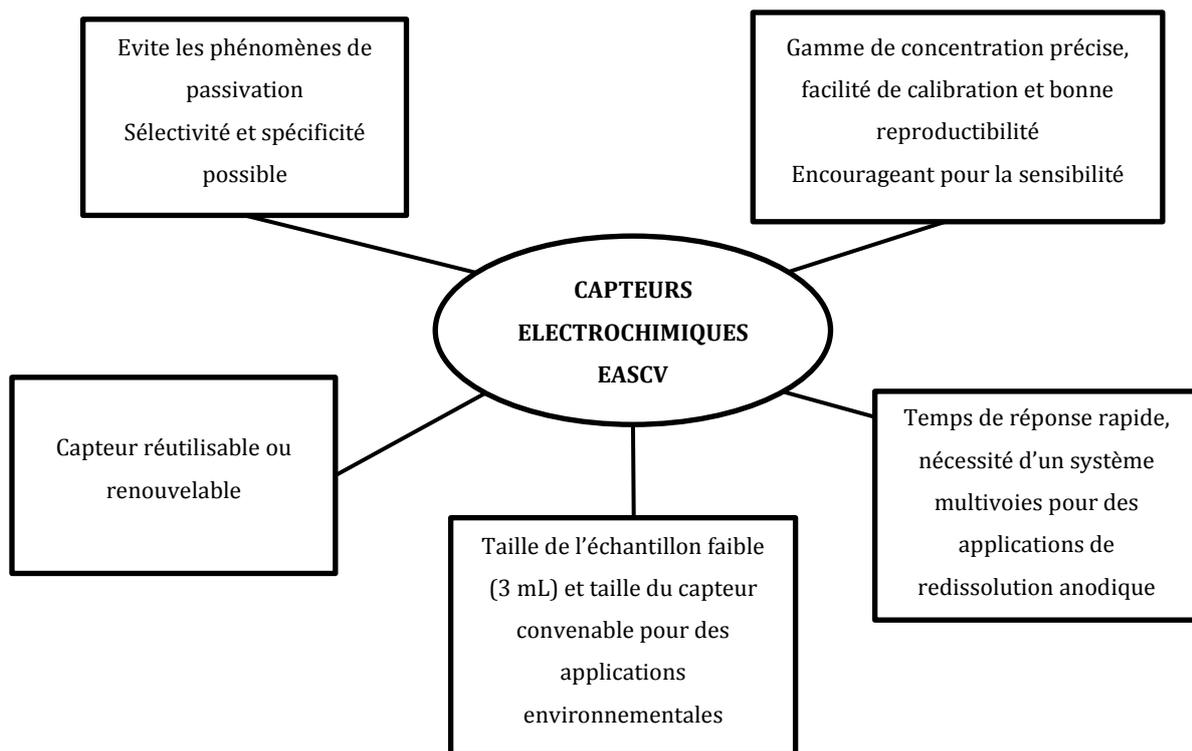


Figure 111 Aspects importants acquis pour la conception de dispositifs de détection électrochimique via un système EASCV.

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1 Aspects importants pour la conception de dispositifs de détection électrochimique. | 8 |
| Figure 2 Schéma représentant les variables affectant le taux de réaction chimique à la surface de l'électrode [12]. | 13 |
| Figure 3 Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [25]. | 14 |
| Figure 4 Réactions ayant lieu à la surface de l'électrode [12]. | 16 |
| Figure 5 Profil de concentration pour différents temps d'expérience, avec la représentation de l'état transitoire. | 18 |
| Figure 6 Représentation des différentes réponses obtenues par chronoampérométrie selon le potentiel imposé par rapport au potentiel standard dans le cas où l'espèce en solution est exclusivement sous sa forme réduite a) $E_{app} \gg E_{eq}$ b) $E_{app} > E_{eq}$ c) $E_{app} \leq E_{eq}$ | 19 |
| Figure 7 a) rampe de potentiel par rapport au temps commençant à E_i , b) courbe i-E résultant de cette rampe, c) Profil de concentration des formes oxydée et réduite de A aux alentours de l'électrode pour un potentiel proche du pic [27]. | 20 |
| Figure 8 Description des techniques par saut de potentiel a) DPV et b) SWV, montrant la courbe du potentiel en fonction du temps, les schémas d'échantillonnages de courant, la réponse typique du courant en fonction du potentiel et les valeurs usuelles des différents paramètres. T = la période (le temps de répétition du cycle de saut, t_p = le temps d'un saut, ΔE_p = le saut de potentiel, ΔE_s = le pas de potentiel qui est relié au temps, E_{sw} = Le potentiel de référence dans la représentation I-E, E_p = le potentiel du pic, I_p = le courant maximum du pic, à partir de Osteryoung J.G. et Osteryoung R.A., 1985 [29]. | 22 |
| Figure 9 a) photographie d'un groupe de 7 UMEs de 50 μm de diamètre espacées de 500 μm b) Voltammétrie cyclique ($v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) obtenue selon le nombre d'UMEs utilisées dans une solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 5 mM dans du PBS à 0,1 mol.L ⁻¹ [31]. | 23 |
| Figure 10 Classification des capteurs ampérométriques des 30 dernières années utilisant un réseau de microélectrodes [10]. | 24 |
| Figure 11 Représentation d'un réseau à huit électrodes isolées permettant de tester plusieurs échantillons en même temps [48]. | 25 |
| Figure 12 A) Un réseau d'électrodes (UMEs) représentant une plateforme pour la détection multiple d'analytes via la fonctionnalisation des surfaces par des anticorps, des ligands peptidiques et des brins d'ADNs permettant d'accéder simultanément aux signatures génomiques et protéomiques, et de la cellule entière d'un échantillon, B) un réseau d'électrodes (UMEs) multifonction sur lequel sont immobilisés des cellules et des anticorps afin de détecter les protéines et les molécules chimiques libérées par ces cellules [23]. | 26 |
| Figure 13 Présentation schématique des sens humains et de l'approche parallèle possible en utilisant des capteurs chimiques [54]. | 26 |
| Figure 14 Approche voltammétrique du BioET ; le signal électrochimique obtenu sur chaque électrode est traité par transformée de Fourier FFT (Fast Fourier Transform) et les coefficients obtenus sont utilisés pour le réseau de neurones artificiels ANN (Artificial Neural Network) [56]. | 27 |
| Figure 15 Diagramme représentant le type de multicapteurs utilisés selon les contraintes de taille, de quantité et d'informations présentes. | 28 |
| Figure 16 Présentation de la voltammétrie par échantillonnage de courant, a) les potentiels successifs appliqués, b) les chronoampérométries correspondant au potentiel appliqué, c) la courbe courant-potential obtenue pour un temps d'échantillonnage θ [25]. | 29 |
| Figure 17 Représentation d'une courbe de voltammétrie par échantillonnage de courant avec les paramètres clés mis en jeu. | 30 |

| | |
|--|----|
| Figure 18 Voltammogramme obtenu sur un réseau de 20 électrodes de cuivre de 1 mm ² d'une solution de cuivre à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ dans une solution à 10 ⁻² mol.L ⁻¹ de (NH ₄) ₂ SO ₄ et 5.10 ⁻² mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ . Un temps d'électrolyse de 4 s a été utilisé sur toutes les électrodes. Le potentiel a été incrémenté de 0,02 V à partir de -0,46 V, a) voltammétrie par échantillonnage de courant, b) DPV avec un saut de potentiel de -0,05 V pendant 4 s, le courant fut prélevé à 3,8 s avant le saut et 7,8 s après le saut afin de déterminer le ΔI [11]..... | 31 |
| Figure 19 Courbe d'étalonnage des valeurs absolues du courant minimum ΔI déterminé à partir des résultats de DPV sur le réseau d'électrodes pour la détection du cuivre [11]..... | 32 |
| Figure 20 Courbe permettant de choisir le potentiel à appliquer en utilisant une solution de 1-naphtol à 1 mmol.L ⁻¹ , 0,01 mmol.L ⁻¹ et 1-naphtylphosphate à 7 mmol.L ⁻¹ dans du tampon diéthanolamine pH 9,6, le potentiel varie de 0 à 600 mV/Ag/AgCl [49]. | 32 |
| Figure 21 Schéma descriptif du principe d'élaboration de réseau d'électrodes à partir d'un circuit imprimé..... | 39 |
| Figure 22 Présentation du système utilisé avec le circuit imprimé, photo du dispositif réel avec le boîtier de connexion | 39 |
| Figure 23 Différences observées sur un réseau sans nettoyage et un réseau nettoyé, a) et d) représentent les images obtenues au microscope optique, b) et e) la voltammétrie cyclique à 100 mV/s pour 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de ferricyanure de potassium, électrolyte support : 0,5 mol.L ⁻¹ PBS (pH=7,2), c) et f) les profils d'une électrode de travail obtenue par profilométrie pour chaque cas..... | 41 |
| Figure 24 (A) Procédés d'évaporation et de photolithographie pour la création du dessin souhaité pour le réseau. (B) Procédés de dépôt de l'isolant et photolithographie pour ne laisser que les contacts et les électrodes de travail apparentes..... | 43 |
| Figure 25 Images obtenues par microscopie optique des électrodes de 500 μm de diamètre fabriquées par photolithographie. | 44 |
| Figure 26 Signal de l'or obtenu par voltammétrie cyclique à 100 mV/s, électrolyte support : 0,5 mol.L ⁻¹ PBS (pH=7,2) sur un réseau d'électrodes isolé avec du parylène C, surface de l'électrode : 0,0025 cm ² | 44 |
| Figure 27 Différences observées entre un réseau PCB (circuit imprimé) et un réseau photolithographié, a) et c) représentent le signal de l'or par voltammétrie cyclique à 100 mV/s, électrolyte support : 0,5 mol.L ⁻¹ PBS (pH=7,2), b) et d) la voltammétrie cyclique de 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de ferricyanure de potassium dans le même tampon que a) et c)..... | 45 |
| Figure 28 Profils obtenus par diffraction RX des films polycristallins de l'or déposé par évaporation selon l'isolant utilisé, a) SiO ₂ et b) Si ₃ N ₄ | 47 |
| Figure 29 Image obtenue par microscopie optique, a) d'une électrode de 250 μm de diamètre et d'une ligne de contact sur un réseau n'ayant pas de couche de Ti entre l'or et l'isolant, b) d'une électrode de 500 μm de diamètre et le départ de la ligne de contact possédant une couche de Ti entre l'or et l'isolant..... | 48 |
| Figure 30 Spectre large XPS de la surface d'or d'une électrode de travail à la fin du procédé de fabrication. | 49 |
| Figure 31 Schéma du dispositif mis en place pour tester le caractère isolant du Si ₃ N ₄ déposé..... | 49 |
| Figure 32 Voltammétrie cyclique à 100 mV/s, électrolyte support : 0,5 mol.L ⁻¹ PBS (pH=7,2) obtenu avec le dispositif présenté dans la Figure 31..... | 50 |
| Figure 33 Graphique représentant la valeur du pic anodique de réduction des oxydes obtenu sur la Figure 32 en fonction des différentes épaisseurs de Si ₃ N ₄ déposées..... | 50 |
| Figure 34 Dessin des masques utilisés pour effectuer les premiers réseaux a) réseaux simples avec 20 électrodes de travail de 0,0025 cm ² , b) réseaux avec 20 électrodes de travail de 5.10 ⁻⁴ cm ² , une contre-électrode et une électrode de référence..... | 51 |
| Figure 35 a) masque utilisé pour créer le réseau d'électrodes, diamètre de la référence = 1000 μm, diamètres des électrodes de travail = 500 μm, arcs de cercle de la contre électrode de 500 μm d'épaisseur et de 2 cm de long, b) | |

| | |
|---|----|
| Photographie représentant une partie du réseau obtenu au final, c) support en baignoire élaboré pour l'analyse, avec un réseau..... | 52 |
| Figure 36 Exemple de signal électrochimique obtenu en chronoampérométrie (0,4 V/ECS) d'une solution de 10^{-3} mol.L ⁻¹ de ferricyanure de potassium sur une électrode d'un réseau produit par photolithographie ($S = 0,002 \text{ cm}^2$), électrolyte support : 0,5 mol.L ⁻¹ PBS (pH=7,2)..... | 53 |
| Figure 37 Chronoampérométrie (0,4 V/ECS) réalisée sur chacune des 20 électrodes de 5 réseaux produits par photolithographie d'une solution à 10^{-3} mol.L ⁻¹ de ferricyanure de potassium dans du PBS 0,5 mol.L ⁻¹ (pH=7,2), a) à e) moyenne et écart-type obtenus sur les 20 électrodes de travail de chaque réseau RE ($S = 0,002 \text{ cm}^2$), f) Comparaison de ces 5 moyennes. Les graphes à droite de chaque courbe correspondent aux agrandissements des zones pour des temps courts..... | 54 |
| Figure 38 Courbe I-E obtenue par voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes (EASCV) produit par photolithographie. Deux chronoampérométries successives sont appliquées sur chaque électrode, la première à 0,4 V/ECS et pour la deuxième un potentiel différent est incrémenté sur chaque électrode de -0,1 à 0,5 V/ECS tous les 0,03 mV. Les courants sont prélevés à un temps $\theta = 0,05 \text{ s}$ à partir du deuxième potentiel appliqué. Solution à 10^{-3} mol.L ⁻¹ de ferricyanure de potassium dans du PBS 0,5 mol.L ⁻¹ (pH=7,2)..... | 55 |
| Figure 39 Schéma descriptif des différents variables de l'éq. 7..... | 56 |
| Figure 40 Courbe I-E obtenue par voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes (EASCV) produit par photolithographie. Deux chronoampérométries successives sont appliquées sur chaque électrode, la première à 0,4 V/ECS et pour la deuxième un potentiel différent est incrémenté sur chaque électrode de -0,1 à 0,5 V/ECS tous les 0,03 mV. Les courants sont prélevés à un temps θ variant de 0,01 s à 0,1 s à partir du deuxième potentiel appliqué. Solution de 10^{-3} mol.L ⁻¹ de ferricyanure de potassium dans du PBS 0,5 mol.L ⁻¹ (pH=7,2)..... | 56 |
| Figure 41 Réactions chimiques qui se déroulent pendant l'oxydation du phénol d'après [98]..... | 62 |
| Figure 42 Voltammétrie cyclique de l'or de 0,25 V/ECS à 0,8 V/ECS à 100 mV/s, électrolyte support 0,1 mol.L ⁻¹ NaOH (pH = 13), sur une électrode de travail de 500 μm de diamètre..... | 65 |
| Figure 43 Voltammétrie cyclique de l'or de 0,25 V/ECS à 0,8 V/ECS à 100 mV/s, électrolyte support 0,1 mol.L ⁻¹ NaOH (pH = 13), a) avec 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol en bleu et sans phénol en noir, b) avec 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol sur deux cycles..... | 66 |
| Figure 44 Courbe I-E obtenue par voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes (EASCV) pour une solution à 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol dans 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH (pH = 13); a) chronoampérométrie obtenue pour chaque potentiel appliqué, b) courbe I-E obtenue pour un temps d'échantillonnage de 0,01 s, à partir des chronoampérométries obtenues sur a). Ces données ont été effectuées sur 14 surfaces différentes du réseau d'électrodes..... | 67 |
| Figure 45 Courbe de voltammétrie par échantillonnage de courant pour un temps de 0,01 s d'une solution à 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol. Electrolyte support 0,1 mol.L ⁻¹ NaOH (pH = 13). Moyenne effectuée sur 2 répétitions, a) sans renouvellement, b) avec renouvellement de la solution, c) avec renouvellement de la solution et de l'électrode (EASCV)..... | 69 |
| Figure 46 Courbes I-E obtenues par EASCV pour différent θ variant de 0,01 à 0,05 s. Solution à 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol. Electrolyte support 0, mol.L ⁻¹ NaOH (pH = 13)..... | 70 |
| Figure 47 : Courbe I-E obtenue par voltammétrie par échantillonnage de courant prélevé à 0,02 s sur une électrode du réseau pour des solutions de 10^{-3} à 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol. Electrolyte support 0,1 mol.L ⁻¹ NaOH (pH = 13). Moyennes effectuées sur 2 répétitions, a) sans renouvellement et b) avec renouvellement de la solution..... | 71 |
| Figure 48 Courbes d'étalonnage tracées à partir des maxima en courant de la Figure 47a) en orange et de la Figure 47b) en vert. Les barres d'erreur correspondent à deux répétitions..... | 72 |

| | |
|---|----|
| Figure 49 Courbes I-E obtenues par EASCV pour $\theta = 0,02$ s dans des solutions de 10^{-3} à 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol. Electrolyte support 0,1 mol.L ⁻¹ NaOH (pH = 13). Moyennes calculées sur 2 répétitions..... | 72 |
| Figure 50 Courbes d'étalonnage obtenues, en rouge à partir des données du Tableau 3 pour les analyses en EASCV, en gris à partir de la hauteur du pic obtenu en voltammétrie linéaire (mV/s) (moyennée sur deux répétitions) dans les mêmes conditions présentées dans la Figure 49..... | 74 |
| Figure 51 Schéma représentant les réactions à la surface de l'électrode lors d'un phénomène de passivation..... | 75 |
| Figure 52 Algorithme correspondant au programme utilisé pour modéliser les chronoampérométries et les courbes de voltammétrie par échantillonnage de courant pour un système irréversible..... | 79 |
| Figure 53 a) Modélisation de la chronoampérométrie adimensionnelle de Ψ en fonction de τ pour différents ξ' , b) modélisation de la courbe Ψ - ξ' avec renouvellement de la solution et de la surface, sur laquelle sont ajoutés en cercle plein les données obtenues à partir de la modélisation en chronoampérométrie..... | 80 |
| Figure 54 Algorithme correspondant au programme utilisé pour modéliser la fraction recouverte Ω en fonction de τ et pour modéliser Ω en fonction de ξ' avec renouvellement de la solution et de la surface pour différents p | 83 |
| Figure 55 a) Modélisation de la fraction recouverte Ω en fonction de τ pour différents p et pour $\xi' = 3$, b) modélisation de la courbe Ω - ξ' avec renouvellement de la solution et de la surface. Sont ajoutées les données obtenues à partir de la modélisation des courbes a) en cercle plein pour $\tau = 1$ | 83 |
| Figure 56 a) Modélisation de la chronoamperométrie adimensionnelle de Ψf en fonction de τ pour différents p et pour $\xi' = 3$, b) modélisation de la courbe Ψf - ξ' avec renouvellement de la solution et de la surface pour un système passivant pour différentes valeurs de p . Sont ajoutées les données obtenues à partir de la modélisation des chronoampérométries a) en cercle plein pour $\tau = 1$ | 84 |
| Figure 57 Effet du paramètre p' sur a) le courant lors d'une voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes et b) comparaison avec les données obtenues par I. Bhungun et J. M. Savéant pour une voltammétrie cyclique (premier cycle) [135]..... | 87 |
| Figure 58 Courbe I-E avec renouvellement de la solution et de la surface pour un système passivant. En gris données modélisées pour différentes valeurs de p' , en rouge données expérimentales obtenues pour $\theta = 0,1$ s et une solution à 10^{-2} mol.L ⁻¹ en phénol dans 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH..... | 88 |
| Figure 59 Superposition des courbes de courant en fonction du temps et du potentiel pour les données expérimentales et théoriques; En rouge les données expérimentales (10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol dans 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH) pour différents θ , en noir les données modélisées représentant les chronoampérométries obtenues pour différents potentiels..... | 89 |
| Figure 60 Chronoampérométries obtenues pour 3 potentiels cathodiques différents, pour une solution à 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol dans 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH..... | 90 |
| Figure 61 Courbe I-E avec renouvellement de la solution et de la surface pour un système passivant. En noir données modélisées pour différentes valeurs de p' , en rouge données expérimentales obtenues pour différent θ . Solution à 10^{-2} mol.L ⁻¹ de phénol dans 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH..... | 90 |
| Figure 62 Principe de la redissolution anodique classique ; 1- étape de pré-électrolyse par chronoampérométrie, 2- étapes de redissolution de l'espèce accumulée à l'électrode par voltammétrie linéaire, I_p est la valeur maximum prise par le courant lors de l'oxydation, I_L est la valeur du courant au niveau du plateau limite de diffusion, E_d le potentiel d'électrodépôt, $E_{p/2}$ est la valeur du potentiel lorsque $i = i_{p/2}$ en redissolution anodique par voltammétrie linéaire [3]. | 98 |
| Figure 63 principe de la redissolution anodique sur un réseau d'électrodes ; 1- étape d'électrodépôt par chronoampérométrie identique sur chaque électrode de travail, 2-étape de redissolution de l'espèce accumulée à | |

| | |
|---|-----|
| l'électrode par chronoampérométrie avec un potentiel différent pour chaque électrode de travail et prélèvement du courant pour un temps défini, 3- élaboration de la réponse totale | 99 |
| Figure 64 Voltammogrammes d'une solution à 10^{-3} mol.L ⁻¹ de chlorure de plomb dans 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl pour $v = 100$ mV/s avec différents potentiels cathodiques afin d'observer, les signaux dus aux UPD1, UPD2 et le dépôt de plomb en multicouche sur une électrode d'or poli d'une surface de $0,07$ cm ² , la solution est dégazée à l'argon pendant 5 min entre chaque mesure..... | 101 |
| Figure 65 a) Voltammétrie linéaire simple dans une solution de KNO ₃ 0,05 mol.L ⁻¹ en fonction du temps de dégazage dans les conditions d'analyse du réseau d'électrodes, b) résultats obtenus en redissolution anodique pour $t_d = 150$ s, $E_d = -0,5$ V/ECS dans une solution de KNO ₃ 0,05 mol.L ⁻¹ et de nitrate de plomb à 10^{-7} mol.L ⁻¹ selon le dégazage. $v = 100$ mV/s, $S = 0,002$ cm ² | 104 |
| Figure 66 variation du potentiel d'électrodépôt et analyse en voltammétrie linéaire sur une électrode d'or pour un temps de dépôt de 60 s et une solution de Pb(NO ₃) ₂ de $5 \cdot 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ et de KNO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹ ; $S = 0,002$ cm ² . (–) UPD1, (–) apparition de l'UPD2, (–) apparition des multicouches..... | 105 |
| Figure 67 a) Redissolution anodique en voltammétrie linéaire pour une solution de $5 \cdot 10^{-7}$ mol.L ⁻¹ de chlorure de plomb dans 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl, $v = 100$ mV/s, $E_d = -0,5$ V/ECS, t_d varie de 30 à 120 s, pour 2 répétitions, $S = 0,002$ cm ² . b) Quantité d'électricité en fonction du temps d'électrodépôt, d'après les données de a). Les barres d'erreur ont été calculées à partir de deux répétitions..... | 106 |
| Figure 68 Chronoampérométries obtenues pour a) le blanc et b) en présence de 15 μmol.L ⁻¹ de chlorure de plomb en solution pour différentes échelles. Ces données sont obtenues après un électrodépôt à $-0,5$ V/ECS pendant 90 s, dans du NaCl à $0,1$ mol.L ⁻¹ . La surface de l'électrode utilisée pour l'expérience est de $0,002$ cm ² | 108 |
| Figure 69 Courbes I-E obtenues à partir des chronoampérométries de la Figure 68, pour 3 θ ; a) $0,005$ s, b) $0,007$ s et c) $0,01$ s..... | 109 |
| Figure 70 Voltammétrie linéaire obtenue après un électrodépôt à $-0,5$ V/ECS pendant 90 s, pour une solution de chlorure de plomb à 15 μmol.L ⁻¹ dans du NaCl à $0,1$ mol.L ⁻¹ . $v = 100$ mV/s. La surface de l'électrode utilisée pour l'expérience est de $2 \cdot 10^{-3}$ cm ² | 110 |
| Figure 71 Courbes I-E obtenues pour le blanc et pour une concentration de chlorure de plomb de 15 μmol.L ⁻¹ sur lesquelles sont ajoutées les valeurs en courant obtenues aux potentiels de $0,07$ V/ECS, $0,085$ V/ECS et $0,1$ V/ECS pour cinq concentrations en PbCl ₂ allant de 5 μmol.L ⁻¹ à 240 μmol.L ⁻¹ (moyenne sur 3 répétitions) et pour le blanc (moyenne sur 5 répétitions). a) $\theta = 0,005$ s et b) $\theta = 0,007$ s..... | 111 |
| Figure 72 Courbes d'étalonnages obtenues pour es deux temps, pour $E = 0,07$ V/ECS. Le milieu d'étude est une solution de $0,1$ mol.L ⁻¹ de NaCl et les conditions de dépôt sont $E_d = -0,5$ V/ECS, $t_d = 90$ s..... | 112 |
| Figure 73 a) voltammétrie linéaire ($v = 100$ mV/s) moyenne obtenue après soustraction de la ligne de base pour les mêmes concentrations et les mêmes conditions que la Figure 71, b) la courbe d'étalonnage correspondante effectuée à partir du maximum du pic anodique (5 répétitions pour le blanc et 3 répétitions en présence de plomb). Le milieu d'étude est le NaCl $0,1$ mol.L ⁻¹ , les conditions de dépôt sont $E_d = -0,5$ V/ECS, $t_d = 90$ s, l'oxydation a été effectuée pour $v = 100$ mV/s..... | 112 |
| Figure 74 Représentation du protocole utilisé pour appliquer la SWV au réseau d'électrodes. Exemple pour $E_1 = 0$ V/ECS pour une solution à 1 μmol.L ⁻¹ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L ⁻¹ de KNO ₃ après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), a) Potentiel en fonction du temps, b) Réponse en courant obtenue et détermination de la valeur de ΔI , $S = 0,002$ cm ² | 113 |
| Figure 75 Courbe de SWV échantillonnée sur le réseau d'électrodes obtenue dans les conditions présentées dans la Figure 74, pour une solution à 1 μmol.L ⁻¹ de nitrate de plomb dans 10 mmol.L ⁻¹ de KNO ₃ après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), $S = 0,002$ cm ² | 114 |

| | |
|--|-----|
| Figure 76 Représentation du protocole utilisé pour appliquer la DPV au réseau d'électrodes. Exemple pour $E = -0,15$ V/ECS pour une solution à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), a) Potentiel en fonction du temps, b) Réponse en courant obtenue et détermination de ΔI , $S = 0,002 \text{ cm}^2$. | 115 |
| Figure 77 Courbe de DPV échantillonnée sur le réseau d'électrodes obtenue dans les conditions présentées dans la Figure 76, pour une solution à $0,21 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), $S = 0,002 \text{ cm}^2$. | 115 |
| Figure 78 Variation de ΔI_{2-1} en fonction du temps, pendant lequel on impose les potentiels E_1 et E_2 pour $E_2 - E_1 = 50 \text{ mV}$, avec une solution à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), $S = 0,002 \text{ cm}^2$. | 116 |
| Figure 79 Variation de ΔI_{2-1} en fonction du saut de potentiels $\Delta E = E_2 - E_1$, pour $t_1 = t_2 = 0,0125 \text{ s}$, pour une solution à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt ($E_d = -0,5$ V/ECS), $S = 0,002 \text{ cm}^2$. | 117 |
| Figure 80 Courbes de DPV échantillonnées sur réseau d'électrodes obtenues a) sans optimisation avec $\Delta E = 50 \text{ mV}$ et $t_1 = t_2 = 0,0125 \text{ s}$, b) après optimisation avec $\Delta E = 100 \text{ mV}$ et $t_1 = t_2 = 0,0125 \text{ s}$, pour une solution à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en nitrate de plomb dans 10 mmol.L^{-1} de KNO_3 après 150 s d'électrodépôt pour $E_d = -0,5$ V/ECS, $S = 0,002 \text{ cm}^2$. | 118 |
| Figure 81 Réaction de diazotation en milieu aqueux. | 124 |
| Figure 82 Présentation des différents sels de diazonium préparés dans cette étude par synthèse in situ. | 125 |
| Figure 83 RMN-1H (300 MHz) effectuées dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ dans une solution deutériée de D_2O avec 75 mmol.L^{-1} de DMA-P, a) sans ajout de NaNO_2 , δ (ppm) : 7,67 (d, 2H, J=3Hz); 7,52 (d, 2H, J=3 Hz) ; 3,19 (s, 6H) et b) avec 6 éq. de NaNO_2 , δ (ppm) : 7,92 (d, 2H, J=3Hz); 6,85 (d, 2H, J=3 Hz) ; 3,18 (s, 6H). | 126 |
| Figure 84 Spectres RMN ^1H (300 MHz) obtenus dans la zone des protons aromatiques du DMA-PD pour une concentration de 75 mmol.L^{-1} dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ et une solution de D_2O , a) pour différents équivalents de NaNO_2 à 0°C b) à 6 éq. de NaNO_2 pour différentes températures. δ (ppm) : 7,92 (d,2H,J=3 Hz); 6,85 (d,2H, J=3 Hz). | 127 |
| Figure 85 RMN du proton (300 MHz) effectué dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ dans une solution de D_2O avec 75 mM de COOH-P, a) sans ajout de NaNO_2 , δ (ppm) : 8,55 (d, 2H, J = 9 Hz); 8,33 (d, 2H, J = 9 Hz) et b) avec 3 éq. de NaNO_2 , δ (ppm) : 7,85 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,25 (d, 2H, J = 9 Hz). | 129 |
| Figure 86 RMN du proton (300 MHz) effectuée dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ dans une solution de D_2O avec 75 mmol.L^{-1} de $\text{CH}_2\text{COOH-P}$, a) sans ajout de NaNO_2 , δ (ppm) : 7,12 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,07 (d, 2H, J = 9 Hz) ; 3,47 (s, 2H) et b) avec 6 éq. de NaNO_2 , δ (ppm) : 8,23 (d, 2H, J = 9 Hz); 7,58 (d, 2H, J = 9 Hz) ; 3,75 (s, 2H). | 129 |
| Figure 87 Procédés de greffage de sels de diazonium par réduction électrochimique. | 130 |
| Figure 88 Voltammogramme cyclique présentant les 3 premiers cycles (sur 30) sur or correspondant à la réduction du COOH-PD (0,05 M) préparé in situ à partir de 3 éq. de NaNO_2 dans H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $v=100 \text{ mV/s}$, surface $0,05 \text{ cm}^2$. | 131 |
| Figure 89 Signal du ferricyanure de potassium à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de PBS pH 7,2 avant et après l'électrogreffage de la DMA-PD (30 cycles de 0 à $-0,5$ V/ECS) sur une surface d'or d'environ 1 cm^2 à différentes températures, a) -3°C , b) 0°C , c) 10°C et d) 20°C . | 132 |
| Figure 90 Epaisseurs (nm) mesurées par ellispométrie moyennées sur 5 mesures par surface d'or greffée par réduction de la DMA-PD (30 cycles de 0 à $-0,5$ V/ECS) à différentes températures, pour une $\text{MSE} < 3$. | 132 |
| Figure 91 Moyenne sur trois répétitions de la hauteur du pic anodique obtenu avec une sonde de ferricyanure de potassium à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de PBS pH 7,2 sur un circuit imprimé comprenant 20 électrodes greffées par réduction de la DMA-PD (30 cycles de 0 à $-0,5$ V/ECS). Deux électrodes ont servi de témoins et pour chaque expérience trois électrodes ont été connectées entre elles. La surface est de $0,01 \text{ cm}^2$. | 133 |

| | |
|--|-----|
| Figure 92 Epaisseurs (nm) mesurées par ellispométrie moyennées sur 5 mesures par surface greffée par réduction de la DMA-PD (30 cycles de 0 à -0,5 V/ECS) en fonction du nombre de cycles, pour une MSE<3..... | 134 |
| Figure 93 Signal du ferricyanure de potassium à 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ dans 0,5 mol.L ⁻¹ de PBS pH 7,2 avant et après l'électrogreffage (60 cycles de 0 à -0,5 V/ECS) a) du DMA-PD et b) du COOH-PD sur une surface d'or d'environ 1 cm ² | 134 |
| Figure 94 Epaisseurs (nm) mesurées par ellispométrie moyennées sur 5 mesures par surface greffée en fonction du groupement R, pour une MSE<3..... | 135 |
| Figure 95 Epaisseurs (nm) mesurées par ellispométrie moyennées sur 5 mesures pour deux plaques d'or électrogreffées (60 cycles de 0 à -0,5 V/ECS) avec le sel COOH-PD, les mesures par ellipsométrie sont effectuées après chaque étape de nettoyage, pour une MSE<3..... | 136 |
| Figure 96 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine appelée sous le nom commun de mélamine. | 137 |
| Figure 97 Schéma de la polymérisation 3D autour d'une molécule cible (T) complexée avec des monomères appropriés. La copolymérisation de ce complexe avec un réticulant et l'extraction de la molécule cible mène à un polymère à empreintes moléculaires (MIP) contenant des microcavités avec des fonctions capables de créer des liaisons complémentaires avec les fonctions présentes sur la molécule cible [226]. | 138 |
| Figure 98 Mécanisme de photopolymérisation de MAA et EDGMA utilisant un photoinitiateur de type Au-DMA/benzophénone [193]..... | 139 |
| Figure 99 SWV effectuée sur une électrode d'or modifiée avec le MIP pour la détection de la mélamine. La SWV est effectuée après une incubation de 20 min dans une solution de méthanol contenant des concentrations de mélamine de 10 ⁻⁴ à 10 ⁻¹¹ mol.L ⁻¹ pour une surface de 1 cm ² . Les paramètres de la SWV sont : pas de potentiel de 2 mV, amplitude du saut 25 mV et fréquence 80 Hz [193]. | 140 |
| Figure 100 Spectre large de a) Au-MIP avec b) le spectre haute résolution du carbone. | 141 |
| Figure 101 SWV effectuée sur une électrode d'or modifiée avec le MIP pour la détection de la mélamine préparée au laboratoire. La SWV est effectuée après une incubation de 30 min dans une solution de méthanol contenant de la mélamine à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ . Les paramètres de la SWV sont : pas de potentiel de 2 mV, amplitude du saut 25 mV et fréquence 80 Hz, S = 0,2 cm ² | 142 |
| Figure 102 Influence du pH et du type de tampon sur la réponse électrochimique de l'électrode modifiée par le TETAM après une préconcentration de 1.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ de Pb ²⁺ pendant 2 min, dans a) 0,1 mol.L ⁻¹ d'acétate de sodium, b) 0,1 mol.L ⁻¹ de citrate de sodium, et c) 0,1 mol.L ⁻¹ d'acétate d'ammonium. La détection a été effectuée par redissolution anodique associée à la SWV dans une solution de 3 mol.L ⁻¹ de HNO ₃ , avec un électrodépôt de 60 s à -0,8 V/Ag/AgCl. Les conditions de la SWV sont ; pas de potentiel de 5 mV pour une amplitude de 50 mV et une fréquence de 90 Hz. Les courbes de distribution (axe de droite) pour le Pb ²⁺ et le Pb(TETAM) ²⁺ sont calculées pour 1.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ de Pb (II) et 0,1 mol.L ⁻¹ de TETAM [236] | 145 |
| Figure 103 Immobilisation du TETRAM sur une électrode d'or préalablement fonctionnalisée. | 146 |
| Figure 104 Redissolution anodique du plomb obtenue après chaque régénération sur 3 plaques d'or différentes de 0,2 cm ² de surface fonctionnalisée avec du TETRAM, pour un électrodépôt de 30 s à -0,5 V/ECS dans du NaCl à 0,1 mol.L ⁻¹ après une préconcentration de 20 min dans une solution de chlorure de plomb à 10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹ dans de l'eau ultra pure. Les figures a), c) et e) représentent les voltammogrammes obtenus en voltammétrie linéaire pour une vitesse de balayage de 0,1 V/s. Les histogrammes b), d) et f) correspondant aux voltammogrammes a) c) et e) représentent la charge totale obtenue après intégration du pic de redissolution anodique pour chaque régénération sur les 3 électrodes..... | 148 |
| Figure 105 Spectre large de a) Au avec le spectre haute résolution du carbone, b) Au-COOH-P et c) Au-TETRAM | 151 |

| | |
|--|-----|
| Figure 106 XPS, représentant les pics de déconvolution obtenus en haute résolution de la région C1s de a) Au-COOH-P et b) Au-TETRAM..... | 152 |
| Figure 107 Rapports des aires C1s/Au4f et N1s/Au4f sur les 20 électrodes d'or du réseau fonctionnalisées avec du TETRAM..... | 153 |
| Figure 108 Redissolution anodique obtenue sur le réseau d'électrodes fonctionnalisées avec du TETRAM, pour un électrodépôt de 30 s à -0,5 V/ECS dans du NaCl à 0,1 mol.L ⁻¹ après une préconcentration de 20 min dans une solution de plomb à 10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹ dans de l'eau ultra pure, les 20 réponses des 20 électrodes sont présentées a) après la première incubation, b) après la première régénération et enfin c) après la deuxième incubation..... | 155 |
| Figure 109 : Représentation de la charge totale obtenue en intégrant les pics de redissolution anodique de chaque électrode du réseau après chaque incubation (même protocole que la Figure 108)..... | 156 |
| Figure 110 Courbe de redissolution anodique obtenue par EASCV sur le réseau d'électrodes fonctionnalisées avec le TETRAM, pour un électrodépôt de 30 s à -0,5 V/ECS appliqué sur chaque électrode individuellement dans du NaCl à 0,1 mol.L ⁻¹ puis une oxydation par chronoampérométrie est effectuée en appliquant un potentiel différent sur chaque électrode du réseau (incrémenté de 0,03 V/ECS de -0,5 à 0,12 V/ESC) après une préconcentration de 20 min dans une solution de plomb à 10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹ dans de l'eau ultra pure. | 156 |
| Figure 111 Aspects importants acquis pour la conception de dispositifs de détection électrochimique via un système EASCV..... | 166 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 Proportions en pourcentage des différentes orientations cristallines de l'or évaporé selon l'isolant utilisé. | 47 |
| Tableau 2 : récapitulatif des analyses en SCV effectuées sur chaque réseau d'électrodes | 68 |
| Tableau 3 Valeurs obtenues pour les différentes variables à partir de la simulation exprimée par l'éq. 9. | 73 |
| Tableau 4 Expression des variables normalisées adimensionnelles par rapport aux paramètres dimensionnés, adaptés à partir de la référence .[136]..... | 77 |
| Tableau 5 Expression des nouvelles variables par rapport aux paramètres adimensionnels définis au Tableau 4. | 86 |
| Tableau 6 Paramètres fixés pour le modèle d'après les données expérimentales. | 86 |
| Tableau 7 Exemples de paramètres analytiques pour la détection par redissolution anodique basée sur l'UPD du plomb. | 102 |
| Tableau 8 Méthodes utilisées dans ce chapitre pour les différentes étapes de la redissolution anodique et les facteurs impliqués dans la redissolution anodique sans agitation en voltammétrie linéaire et en voltammétrie par échantillonnage de courant, avec les paramètres influençant la détection pour chaque étape [3]. | 103 |
| Tableau 9 Récapitulatif des protocoles utilisés pour la suite de l'étude pour la synthèse in situ des trois sels de diazonium..... | 128 |
| Tableau 10 Récapitulatif des informations concernant les déconvolutions réalisées sur le C1s de l'électrode modifiée Au-MIP selon les conditions du laboratoire de Rennes (courbes représentées dans la Figure 100)..... | 142 |
| Tableau 11 Récapitulatif des informations concernant les déconvolutions réalisées sur le C1s des électrodes modifiées (courbes représentées dans la Figure 106)..... | 153 |

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. M. A. Brett, "Electrochemical sensors for environmental monitoring . Strategy and examples," *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, no. 12, pp. 1969–1977, 2001.
- [2] G. Hanrahan, D. G. Patil, and J. Wang, "Electrochemical sensors for environmental monitoring : design , development and applications," *J. Environ. Monit.*, no. 6, pp. 657–664, 2004.
- [3] V. František, K. Štulík, and E. Juláková, *Electrochemical Stripping Analysis*. 1977.
- [4] G. L. Turdean, "Design and Development of Biosensors for the Detection of Heavy Metal Toxicity," *Int. J. Electrochem.*, vol. 2011, pp. 1–15, 2011.
- [5] K. Z. Brainina, N. A. Malakhova, and N. Y. Stojko, "Stripping voltammetry in environmental and food analysis," *Fresenius'journal Anal. Chem.*, vol. 368, no. 4, pp. 307–325, 2000.
- [6] M. C. Blanco-López, M. J. Lobo-Castañón, A. J. Miranda-Ordieres, and P. Tuñón-Blanco, "Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers," *Trends Anal. Chem.*, vol. 23, no. 1, pp. 36–48, 2004.
- [7] O. D. Renedo, M. A. Alonso-Lomoillo, and M. J. A. Martinez, "Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications," *Talanta*, no. 73, pp. 202–219, 2007.
- [8] A. Bratov, N. Abramova, and A. Ipatov, "Recent trends in potentiometric sensor arrays — A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 678, no. 2, pp. 149–159, 2010.
- [9] B. J. Seddon, Y. Shao, and H. H. Girault, "Printed Microelectrode Array and Amperometric Sensor for Environmental Monitoring," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 16, pp. 2377–2386, 1994.
- [10] O. Ordeig, X. Mun, C. E. Banks, and G. Compton, "Electroanalysis Utilizing Amperometric Microdisk Electrode Arrays," 2007.
- [11] L. Mignard, M. Denoual, O. Lavastre, D. Floner, and F. Geneste, "Sampled voltammetry on an electrode array for the renewal of the electrode surface and the analytical solution during the analysis," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 689, pp. 83–87, 2013.
- [12] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Introduction and overview of electrode processes," in *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944, pp. 1–43.
- [13] C. Zuliani and D. Diamond, "Opportunities and challenges of using ion-selective electrodes in environmental monitoring and wearable sensors," *Electrochim. Acta*, vol. 84, pp. 29–34, 2012.
- [14] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Voros, and E. Reimhult, "Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures," *Sensors*, no. 8, pp. 1400–1458, 2008.
- [15] M. I. Prodromidis, "Impedimetric immunosensors — A review," *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 4227–4233, 2010.
- [16] J. Guan, Y. Miao, and Q. Zhang, "Impedimetric Biosensors," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 97, no. 4, pp. 219–226, 2004.
- [17] X.-J. Huang, A. M. O'Mahony, and R. G. Compton, "Microelectrode Arrays for Electrochemistry: Approaches to Fabrication," *Small*, vol. 5, no. 7, pp. 776–788, 2009.
- [18] M. Pagels, C. E. Hall, N. S. Lawrence, A. Meredith, T. G. J. Jones, H. P. Godfried, C. S. J. Pickles, J. Wilman, C. E. Banks, R. G. Compton, and L. Jiang, "All-Diamond Microelectrode Array Device," *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 11, pp. 3705–3708, 2005.
- [19] M. G. Sullivan, H. Utomo, P. J. Fagan, and M. D. Ward, "Automated electrochemical analysis with combinatorial electrode arrays," *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 19, pp. 4369–4375, 1999.
- [20] K. D. Moeller, "Electrochemically Generated Organometallic Reagents and Site- Selective Synthesis on a Microelectrode Array," *Organometallics*, vol. 33, pp. 4607–4616, 2014.
- [21] M. D. Graaf and K. D. Moeller, "Introduction to Microelectrode Arrays, the Site-Selective Functionalization of Electrode Surfaces, and the Real-Time Detection of Binding Events," *Langmuir*, vol. 31, pp. 7697–7706, 2015.
- [22] P. Strasser, Q. Fan, M. Devenney, W. H. Weinberg, P. Liu, and J. K. Nørskov, "High Throughput Experimental and Theoretical Predictive Screening of Materials - A Comparative Study of Search Strategies for New Fuel Cell Anode Catalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 11013–11021, 2003.
- [23] R. Polsky, J. C. Harper, D. R. Wheeler, and S. M. Brozik, "Multifunctional electrode arrays: Towards a universal detection platform," *Electroanalysis*, vol. 20, no. 6, pp. 671–679, 2008.
- [24] J. Penalvo and T. Nurmi, "Application of coulometric electrode array detection to the analysis of isoflavonoids and lignans," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 41, pp. 1497–1507, 2006.
- [25] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Basic potential step methods," in *Electrochemicals methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944, pp. 156–225.
- [26] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Mass transfert by migration and diffusion," in *Electrochemicals methods*

- Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944, pp. 137–155.
- [27] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Potential sweep methods," in *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944, pp. 226–260.
- [28] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Polarography and pulse voltammetry," in *Electrochemicals methods Fundamentals and Applications*, Second., W. I. Jhon & Sons, Ed. 1944, pp. 261–304.
- [29] J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, "Square Wave Voltammetry," *Instrumentation*, vol. 57, no. 1, pp. 101–110, 1985.
- [30] A. M. Bond, K. B. Oldham, and C. G. Zoski, "Steady-state voltammetry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 216, pp. 177–230, 1989.
- [31] D. Quinton, A. Girard, L. T. Thi Kim, V. Raimbault, L. Griscom, F. Razan, S. Griveau, and F. Bedioui, "On-chip multi-electrochemical sensor array platform for simultaneous screening of nitric oxide and peroxynitrite," *Lab Chip*, vol. 11, pp. 1342–1350, 2011.
- [32] D. Daniel and I. G. R. Gutz, "Microfluidic cells with interdigitated array gold electrodes: Fabrication and electrochemical characterization," *Talanta*, vol. 68, no. 2, pp. 429–36, 2005.
- [33] O. Niwa, M. Morita, and H. Tabei, "Electrochemical Behavior of Reversible Redox Species at Interdigitated Array Electrodes with Different Geometries: Consideration of Redox Cycling and Collection Efficiency," *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 5, pp. 447–452, 1990.
- [34] M. A. Nolan and S. P. Kounaves, "Failure analysis of microfabricated iridium ultramicroelectrodes in chloride media," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 50, pp. 117–124, 1998.
- [35] J. E. Koehne, M. Marsh, A. Boakye, B. Douglas, Y. Kim, S. Chang, D. Jang, K. E. Bennet, C. Kimble, R. Andrews, M. Meyyappan, and K. H. Lee, "Carbon nanofiber electrode array for electrochemical detection of dopamine using fast scan cyclic voltammetry," *Analyst*, vol. 136, pp. 1802–1805, 2011.
- [36] R. O. Kadara, N. Jenkinson, and C. E. Banks, "Screen printed recessed microelectrode arrays," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 142, pp. 342–346, 2009.
- [37] R. Feeney and P. Samuel, "Microfabricated Ultramicroelectrode Arrays: Developments, Advances, and Applications in Environmental Analysis," *Electroanalysis*, vol. 12, no. 9, pp. 677–684, 2000.
- [38] "Micro-adaptation of chemical sensor materials," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 51, pp. 89–95, 1995.
- [39] A. Nassi, L. To, T. Kim, A. Girard, L. Griscom, F. Razan, S. Griveau, L. Thouin, and F. Bedioui, "Comparison of three different configurations of dual ultramicroelectrodes for the decomposition of S-Nitroso-L-glutathione and the direct detection of nitric oxide," *Microchim. Acta*, vol. 179, pp. 337–343, 2012.
- [40] L. T. O. Thi Kim, V. Escriou, S. Griveau, A. Girard, L. Griscom, F. Razan, and F. Bedioui, "Array of ultramicroelectrodes for the simultaneous detection of nitric oxide and peroxynitrite in biological systems," *Electrochim. Acta*, vol. 140, pp. 33–36, 2014.
- [41] L. T. Thi Kim, A. Girard, L. Griscom, F. Razan, S. Griveau, and F. Bedioui, "Electrochemistry Communications Micro-ring disc ultramicroelectrodes array for direct detection of NO-release from S-nitrosoglutathione," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 7, pp. 681–684, 2011.
- [42] M. A. Nolan and S. P. Kounaves, "Microfabricated Array of Iridium Microdisks as a Substrate for Direct Determination of Cu²⁺ or Hg²⁺ Using Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry," *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 16, pp. 3567–3573, 1999.
- [43] N. Wang, E. Kanhere, J. Miao, and M. S. Triantafyllou, "Miniaturizing chemical sensor with bio-inspired micropillar working electrode array for lead detection," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 233, pp. 249–256, 2016.
- [44] R. S. Glass, S. P. Perone, and D. R. Ciarlo, "Application of Information Theory to Electroanalytical Measurements Using a Multielement, Microelectrode Array," *Anal. Chem.*, vol. 62, pp. 1914–1918, 1990.
- [45] S. Ge, L. Ge, M. Yan, X. Song, and J. Huang, "A disposable paper-based electrochemical sensor with an addressable electrode array for cancer screening," *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 9397–9399, 2012.
- [46] A. Erdem and G. Congur, "Label-free voltammetric detection of MicroRNAs at multi-channel screen printed array of electrodes comparison to graphite sensors," *Talanta*, vol. 118, pp. 7–13, 2014.
- [47] J. Wu, Y. Yan, F. Yan, and H. Ju, "Electric field-driven strategy for multiplexed detection of protein biomarkers using a disposable reagentless electrochemical immunosensor array," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 15, pp. 6072–6077, 2008.
- [48] S. Centi, A. I. Stoica, S. Laschi, and M. Mascini, "Development of an Electrochemical Immunoassay Based on the Use of an Eight-Electrodes Screen-Printed Array Coupled with Magnetic Beads for the Detection of Antimicrobial Sulfonamides in Honey," *Electroanalysis*, vol. 22, no. 16, pp. 1881–1888, 2010.
- [49] S. Piermarini, L. Micheli, N. H. S. Ammida, G. Paleschi, and D. Moscone, "Electrochemical immunosensor array using a 96-well screen-printed microplate for aflatoxin B1 detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 22, pp. 1434–

- 1440, 2007.
- [50] Y. Uludag, Z. Olcer, and S. M. Sagiroglu, "Design and characterisation of a thin-film electrode array with shared reference/counter electrodes for electrochemical detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 57, pp. 85–90, 2014.
- [51] M. S. Wilson and W. Nie, "Electrochemical Multianalyte Immunoassays using an Array-Based Sensor," *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 8, pp. 2507–2513, 2006.
- [52] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, "A brief history of electronic noses," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 18–19, pp. 211–220, 1994.
- [53] D. Ha, Q. Sun, K. Su, H. Wan, L. Haibo, N. Xu, F. Sun, L. Zhuang, N. Hu, and P. Wang, "Recent achievements in electronic tongue and bioelectronic tongue as taste sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 207, pp. 1136–1146, 2015.
- [54] L. Lvova, R. Pudi, P. Galloni, V. Lippolis, C. Di Natale, I. Lundstrom, and R. Paolesse, "Multi-transduction sensing films for Electronic Tongue applications," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 207, pp. 1076–1086, 2015.
- [55] Y. G. Vlasov, A. V. Legin, A. M. Rudnitskaya, A. D'amico, and C. Di Natale, "« Electronic tongue » — new analytical tool for liquid analysis on the basis of non-specific sensors and methods of pattern recognition," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 65, pp. 235–236, 2000.
- [56] X. Ceto, F. Céspedes, and M. Del Valle, "Talanta BioElectronic Tongue for the quantification of total polyphenol content in wine," *Talanta*, vol. 99, pp. 544–551, 2012.
- [57] E. Tønning, S. Sapelnikova, J. Christensen, C. Carlsson, M. Winther-nielsen, E. Dock, R. Solna, P. Skladal, L. Nørgaard, T. Ruzgas, and J. Emnéus, "Chemometric exploration of an amperometric biosensor array for fast determination of wastewater quality," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 21, pp. 608–617, 2005.
- [58] C. Krantz-Rülcker, M. Stenberg, F. Winqvist, and I. Lundström, "Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition : a review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 426, pp. 217–226, 2001.
- [59] I. Czolkos, E. Dock, E. Tønning, J. Christensen, M. Winther-nielsen, C. Carlsson, R. Mojžíková, P. Skladal, U. Wollenberger, L. Nørgaard, T. Ruzgas, and J. Emnéus, "Prediction of wastewater quality using amperometric bioelectronic tongues," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 75, pp. 375–382, 2016.
- [60] E. O. Baldeon, M. Alcaniz, R. Masot, E. M. Fuentes, J. M. Barat, and R. Grau, "Voltammetry pulse array developed to determine the antioxidant activity of camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) McVaug) and tumbo (*Passiflora mollissima* (Kunth) L.H. Bailey) juices employing coltammetric electronic tongues," *Food Control*, vol. 54, pp. 181–187, 2015.
- [61] Y. Al-Issa, J. Njagi, S. C. Schckers, and I. I. Suni, "Amperometric Bioelectronic Tongue for glucose determination," *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 3, pp. 31–37, 2015.
- [62] O. Lavastre, D. Floner, and F. Geneste, "Method for voltametric electrochemical analysis and implementing device therefor," WO 2006108759 A1, 2006.
- [63] X. Liu, J. L. Spencer, A. B. Kaiser, and W. M. Arnold, "Selective purification of multiwalled carbon nanotubes by dielectrophoresis within a large array," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 3, pp. 427–431, 2006.
- [64] Y. Yun, Z. Dong, V. N. Shanov, A. Doepke, W. R. Heineman, H. B. Halsall, A. Bhattacharya, D. K. Y. Wong, and M. J. Schulz, "Fabrication and characterization of carbon nanotube array electrodes with gold nanoparticle tips," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 208–212, 2008.
- [65] G. O'Grady, P. Du, W. J. E. P. Lammers, J. U. Egbuji, P. Mithraratne, J. D. Z. Chen, L. K. Cheng, J. A. Windsor, and A. J. Pullan, "High-resolution entrainment mapping of gastric pacing: a new analytical tool," *Ameriacn J. Gastrointest. Liver Physiol.*, vol. 298, no. 2, pp. 314–321, 2009.
- [66] J. Wang, J. Lu, B. Tian, and C. Yarnitzky, "Screen-printed ultramicroelectrode arrays for on-site stripping measurements of trace metals," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 361, pp. 77–83, 1993.
- [67] B. P. Corgier, C. A. Marquette, and L. J. Blum, "Screen-printed electrode microarray for electrochemiluminescent measurements," *Anal. Chim. Acta*, vol. 538, no. 1–2, pp. 1–7, 2005.
- [68] P. Jones, "Microband electrodes fabricated by screen printing processes: Application in electroanalysis," *Talanta*, vol. 38, no. 1, pp. 17–26, 1991.
- [69] J. Wang, B. Tian, B. Nascimento, and L. Angnes, "Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 23, pp. 3459–3465, 1998.
- [70] N. A. Choudry, D. K. Kampouris, R. O. Kadara, and C. E. Banks, "Electrochemistry Communications Disposable highly ordered pyrolytic graphite-like electrodes : Tailoring the electrochemical reactivity of screen printed electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 6–9, 2010.
- [71] G.-G. Raquel, M. T. Fernandez-Abedul, A. Pernia, and A. Costa-Garcia, "Electrochemical characterization of different screen-printed gold electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 3242–3249, 2008.
- [72] M. Mir, S. K. Dondapati, M. V. Duarte, M. Chatzichristidi, K. Misiakos, P. Petrou, S. E. Kakabakos, P. Argitis, and I.

- Katakis, "Electrochemical biosensor microarray functionalized by means of biomolecule friendly photolithography," *Biosens. Bioelectron. Bioelectron.*, vol. 25, no. 9, pp. 2115–21, 2010.
- [73] K. C. Cheung, K. Djupsund, Y. Dan, and L. P. Lee, "Implantable Multichannel Electrode Array Based on SOI Technology," vol. 12, no. 2, pp. 179–184, 2003.
- [74] A. Girard, O. De Sagazan, F. Le Bihan, and M. Brahim, "Electrical Detection of very low content of transferrin in view of iron metabolism characterization," in *3rd International Conference on Sensing Technology*, 2008, pp. 637–641.
- [75] Y. H. Kim, G. H. Kim, N. S. Baek, J. I. Jeong, Y. H. Han, B. C. Shin, M.-A. Chung, and S.-D. Jung, "Optimisation of bi-layer resist overhang structure formation and SiO₂ sputter-deposition process for fabrication of gold multi-electrode array," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 6675–6681, 2015.
- [76] Y. Temiz, A. Ferretti, Y. Leblebici, and C. Guiducci, "A comparative study on fabrication techniques for on-chip microelectrodes," *Lab Chip*, vol. 12, pp. 4920–4928, 2012.
- [77] G. Schmitt, J. Schultze, F. Faßbender, G. Buß, H. Luth, and M. J. Schoning, "Passivation and corrosion of microelectrode arrays," *Electrochim. Acta*, vol. 44, pp. 3865–3883, 1999.
- [78] F. Faßbender, G. Schmitt, M. J. Schoning, H. Luth, G. Buß, and J. W. Schultze, "Optimization of passivation layers for corrosion protection of silicon-based microelectrode arrays," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 68, pp. 128–133, 2000.
- [79] J. Wang, F. Lu, D. MacDonald, J. Lu, M. E. S. Ozsoz, and K. R. Rogers, "Screen-printed voltammetric sensor for TNT," *Talanta*, vol. 46, pp. 1405–1412, 1998.
- [80] M. A. Alonso-lomillo, C. Yardimci, O. Domínguez-renedo, and M. J. Arcos-martínez, "CYP450 2B4 covalently attached to carbon and gold screen printed electrodes by diazonium salt and thiols monolayers," *Anal. Chim. Acta*, vol. 633, pp. 51–56, 2009.
- [81] S. K. Kim, P. J. Hesketh, C. Li, J. H. Thomas, H. B. Halsall, and W. R. Heineman, "Fabrication of comb interdigitated electrodes array (IDA) for a microbead-based electrochemical assay system," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 20, pp. 887–894, 2004.
- [82] D. A. Links, "Addressable electrode array device with IDA electrodes for high-throughput," *Lab Chip*, vol. 11, pp. 385–388, 2011.
- [83] W. E. Morf, "Theoretical treatment of the amperometric current response of multiple microelectrode arrays," *Anal. Chim. Acta*, vol. 330, pp. 139–149, 1996.
- [84] S. Laschi, I. Palchetti, G. Marrazza, and M. Mascini, "Development of disposable low density screen-printed electrode arrays for simultaneous electrochemical measurements of the hybridisation reaction," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 593, pp. 211–218, 2006.
- [85] C. S. Martínez-Cisneros, N. Ibáñez-García, F. Valdés, and J. Alonso, "Miniaturized total analysis systems: Integration of electronics and fluidics using low-temperature co-fired ceramics," *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 21, pp. 8376–8380, 2007.
- [86] E. Dempsey, D. Diamond, M. R. Smyth, G. Urban, G. Jobst, I. Moser, E. M. J. Verpoorte, A. Manz, H. M. Widmer, K. Rabenstein, and R. Freaney, "Design and development of a miniaturised total chemical analysis system for on-line lactate and glucose monitoring in biological samples," *Anal. Chim. Acta*, vol. 346, no. 3, pp. 341–349, 1997.
- [87] J. W. Schultze and V. Tsakova, "Electrochemical microsystem technologies: from fundamental research to technical systems," *Electrochim. Acta*, vol. 44, no. 21–22, pp. 3605–3627, 1999.
- [88] W. Ehrfeld, "Electrochemistry and microsystems," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 20–22, pp. 2857–2868, 2003.
- [89] J. J. Burmeister and G. A. Gerhardt, "Ceramic-based multisite microelectrode arrays for in vivo electrochemical recordings of glutamate and other neurochemicals," *Trends Anal. Chem.*, vol. 22, no. 9, pp. 498–502, 2003.
- [90] J. J. Burmeister, F. Pomerleau, M. Palmer, B. K. Day, P. Huettl, and G. A. Gerhardt, "Improved ceramic-based multisite microelectrode for rapid measurements of L-glutamate in the CNS," *J. Neurosci. Methods*, vol. 119, no. 2, pp. 163–171, 2002.
- [91] G. Jobst, I. Moser, P. Svasek, M. Varahram, Z. Trajanoski, P. Wach, P. Kotanko, F. Skrabal, and G. Urban, "Mass producible miniaturized flow through a device with a biosensor array," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 43, no. 1–3, pp. 121–125, 1997.
- [92] H. Y. Y. Nyein, W. Gao, Z. Shahpar, S. Emaminejad, S. Challa, K. Chen, H. M. Fahad, L.-C. Tai, H. Ota, R. W. Davis, and A. Javey, "A Wearable Electrochemical Platform for Noninvasive Simultaneous Monitoring of Ca²⁺ and pH," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 7216–7224, 2016.
- [93] F. Tan, J. P. Metters, and C. E. Banks, "Electroanalytical applications of screen printed microelectrode arrays," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 181, pp. 454–462, 2013.
- [94] O. Al, H. Bartzsch, D. Glöß, P. Frach, M. Gittner, E. Schultheiß, W. Brode, and J. Hartung, "Electrical insulation properties pss solidi," *Pysica Status Solidi A*, vol. 206, no. 3, pp. 514–519, 2009.

- [95] M. Dimaki, M. Vergani, A. Heiskanen, D. Kwasny, L. Sasso, M. Carminati, J. Gerrard, J. Emneus, and W. Svendsen, "A Compact Microelectrode Array Chip with Multiple Measuring Sites for Electrochemical Applications," *Sensors*, vol. 14, no. 6, pp. 9505–9521, 2014.
- [96] B. L. Hanssen, S. Siraj, and D. K. Y. Wong, "Recent strategies to minimise fouling in electrochemical detection systems," *Rev. Anal. Chem.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–28, 2016.
- [97] A. J. Downard, "Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes," *Electroanalysis*, vol. 12, no. 14, pp. 1085–1096, 2000.
- [98] X. Yang, J. Kirsch, J. Fergus, and A. Simonian, "Modeling analysis of electrode fouling during electrolysis of phenolic compounds," *Electrochim. Acta*, vol. 94, pp. 259–268, 2013.
- [99] P. J. Vandenberg, J. L. Kowagoe, and D. C. Johnson, "Pulsed amperometric detection of sulfur compounds: thiourea at gold electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 260, pp. 1–11, 1992.
- [100] R. F. Lane and A. T. Hubbard, "Differential double pulse voltammetry at chemically modified platinum electrodes for in vivo determination of catecholamines," *Anal. Chem.*, vol. 48, no. 9, pp. 1287–1292, 1976.
- [101] G. Arslan, B. Yazici, and M. Erbil, "The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol," *J. Hazard. Mater. B*, vol. 124, no. 1–3, pp. 37–43, 2005.
- [102] X. Li, Y. Cui, Y. Feng, Z. Xie, and J. Gu, "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes," *Water Res.*, vol. 39, pp. 1972–1981, 2005.
- [103] M. Ferreira, H. Varela, R. M. Torresi, and G. Tremiliosi-filho, "Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds," *Electrochim. Acta*, vol. 52, pp. 434–442, 2006.
- [104] P. Hapiot, J. Pinson, and N. Yousfi, "Substituent effects on the redox properties of phenolates in acetonitrile. One-electron redox potentials," *New J. Chem.*, vol. 16, pp. 877–881, 1992.
- [105] P. Hapiot and J. Pinson, "Multiple Reaction Pathways for the Oxidation of 2,6- Diphenylphenolates," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 362, pp. 257–265, 1993.
- [106] R. Nissim and R. G. Compton, "Introducing absorptive stripping voltammetry: wide concentration range voltammetric phenol detection," *Analyst*, vol. 139, pp. 5911–5918, 2014.
- [107] J. Wang, R. P. Deo, and M. Musameh, "Stable and Sensitive Electrochemical Detection of Phenolic Compounds at Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes," *Electroanalysis*, vol. 15, no. 23–24, pp. 1830–1834, 2003.
- [108] E. J. E. Stuart and M. Pumera, "Nanographite Impurities within Carbon Nanotubes are responsible for their Stable and Sensitive Response Toward Electrochemical Oxidation of Phenols," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 5530–5534, 2011.
- [109] D. Vega, L. Agui, A. Gonzales-Cortes, P. Yanes-Sedeno, and J. M. Pingarron, "Electrochemical detection of phenolic estrogenic compounds at carbon nanotube-modified electrodes," *Talanta*, vol. 71, pp. 1031–1038, 2007.
- [110] B. E. K. Swamy and B. J. Venton, "Carbon nanotube-modified microelectrodes for simultaneous detection of dopamine and serotonin in vivo," *Analyst*, vol. 132, pp. 876–884, 2007.
- [111] C. Terashima, T. N. Rao, B. V Sarada, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Electrochemical Oxidation of Chlorophenols at a Boron-Doped Diamond Electrode and Their Determination by High-Performance Liquid Chromatography with Amperometric Detection," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 4, pp. 895–902, 2002.
- [112] T. N. Rao, B. H. Loo, B. V Sarada, C. Terashima, and A. Fujishima, "Electrochemical Detection of Carbamate Pesticides at Conductive Diamond Electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 7, pp. 1578–1583, 2002.
- [113] G. W. Muna, V. Quaiserova-Mocko, and G. M. Swain, "Chlorinated Phenol Analysis Using Off-Line Solid-Phase Extraction and Capillary Electrophoresis Coupled with Amperometric Detection and a Boron-Doped Diamond Microelectrode," *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 20, pp. 6542–6548, 2005.
- [114] G. W. Muna, N. Tasheva, and G. M. Swain, "Electro-oxidation and Amperometric Detection of Chlorinated Phenols at Boron-Doped Diamond Electrodes: A Comparison of Microcrystalline and Nanocrystalline Thin Films," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 13, pp. 3674–3682, 2004.
- [115] G. G. Murcott, F. Marken, J. S. Foord, and G. Compton, "Detection of Chlorophenols in Aqueous Solution via Hydrodynamic Channel Flow Cell Voltammetry Using a Boron-Doped Diamond Electrode," *Electroanalysis*, vol. 14, no. 14, pp. 975–979, 2002.
- [116] Y. Lei, G. Zhao, M. Liu, X. Xiao, Y. Tang, and D. Li, "Simple and Feasible Simultaneous Determination of Three Phenolic Pollutants on Boron-Doped Diamond Film Electrode," *Electroanalysis*, vol. 19, no. 18, pp. 1933–1938, 2007.
- [117] H. Dejmekova, M. Scampicchio, J. Zima, J. Barek, and S. Mannino, "Determination of Total Phenols in Foods by Boron Doped Diamond Electrode," *Electroanalysis*, vol. 21, no. 9, pp. 1014–1018, 2009.
- [118] M. A. Ajeel, M. K. Aroua, and W. M. A. Wan Daud, "Preparation and characterization of carbon black diamond

- composite electrodes for anodic degradation of phenol," *Electrochim. Acta*, vol. 153, pp. 379–384, 2015.
- [119] C. E. Banks and R. G. Compton, "Exploring the electrocatalytic sites of carbon nanotubes for NADH detection: an edge plane pyrolytic graphite electrode study," *Analyst*, vol. 130, pp. 1232–1239, 2005.
- [120] J. Patel, L. Radhakrishnan, B. Zhao, B. Uppalapati, R. C. Daniels, K. R. Ward, and M. M. Collinson, "Electrochemical properties of nanostructured porous gold electrodes in biofouling solutions," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 23, pp. 11610–11618, 2013.
- [121] N. Sp, "Voltammetric detection of phenol at platinum – polytyramine composite electrodes in acidic media," vol. 180, pp. 777–780, 2010.
- [122] E. Mazzotta, C. Malitesta, and E. Margapoti, "Direct electrochemical detection of bisphenol A at PEDOT-modified glassy carbon electrodes," pp. 3587–3592, 2013.
- [123] J. Wang and R. Li, "Highly Stable Voltammetric Measurements," no. 15, pp. 2809–2811, 1989.
- [124] W. Lu, G. G. Wallace, and M. D. Imisides, "Development of Conducting Polymer Modified Electrodes for the Detection of Phenol," pp. 325–332, 2002.
- [125] S. Lupu, L. Pigani, C. Pirvu, R. Seeber, F. Terzi, and C. Zanardi, "composite electrode coating in the electrooxidation of phenol," vol. 50, pp. 1685–1691, 2005.
- [126] X. Yang, J. Kirsch, E. V Olsen, J. W. Fergus, and A. L. Simonian, "Anti-fouling PEDOT : PSS modification on glassy carbon electrodes for continuous monitoring of tricresyl phosphate," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 177, pp. 659–667, 2013.
- [127] S. Alwarappan, K. S. A. Butcher, and D. K. Y. Wong, "Evaluation of hydrogenated physically small carbon electrodes in resisting fouling during voltammetric detection of dopamine," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 128, pp. 299–305, 2007.
- [128] T. Goto, T. Yasukawa, K. Kanda, S. Matsui, and F. Mizutani, "Inhibition of electrochemical fouling against biomolecules on a diamond-like carbon electrode," *Anal. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 91–94, 2011.
- [129] L. M. Fischer, M. Tenje, A. R. Heiskanen, N. Masuda, J. Castillo, A. Bentien, J. Émneus, M. H. Jakobsen, and A. Boisen, "Gold cleaning methods for electrochemical detection applications," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 4–6, pp. 1282–1285, 2009.
- [130] A. Bebeselea, F. Manea, G. Burtica, L. Nagy, and G. Nagy, "The electrochemical determination of phenolic derivates using multiple pulsed amperometry with graphite based electrodes," *Talanta*, vol. 80, pp. 1068–1072, 2010.
- [131] B. Sljukic, C. E. Banks, A. Crossley, and R. G. Compton, "Lead (IV) oxide–graphite composite electrodes: Application to sensing of ammonia, nitrite and phenols," *Anal. Chim. Acta*, vol. 587, pp. 240–246, 2007.
- [132] J. Xu, Y. Liu, Q. Wang, H. Duo, X. Zhang, Y. Li, and W. Huang, "Photocatalytically Renewable Micro-electrochemical Sensor for Real- Time Monitoring of Cells," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, pp. 14402–14406, 2015.
- [133] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, and L. Arrighi, "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments," *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, no. 2–3, pp. 265–288, 2008.
- [134] J. Michałowicz and W. Duda, "Phenols - Sources and toxicity," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 16, no. 3, pp. 347–362, 2007.
- [135] I. Bhugun and J.-M. Savéant, "Derivatization of surfaces and self-inhibition in irreversible electrochemical reactions: Cyclic voltammetry and preparative-scale electrolysis," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 395, no. 1–2, pp. 127–131, 1995.
- [136] J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*. A John Wiley and sons, Inc., Publication, 2006.
- [137] C. Amatore, J. M. Savéant, and D. Tessier, "Charge Transfer at Partially Blocked Surfaces - A Model for the Case of Microscopic Active and Inactive Sites," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 147, pp. 39–51, 1983.
- [138] D. Talarico, F. Arduini, A. Constantino, M. Del, D. Compagnone, D. Moscone, and G. Palleschi, "Carbon black as successful screen-printed electrode modifier for phenolic compound detection," *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 78–82, 2015.
- [139] N. Tekaya, O. Saiapina, H. Ben Ouada, F. Lagarde, H. Ben Ouada, and N. Jaffrezic-Renault, "Ultra-sensitive conductometric detection of pesticides based on inhibition of esterase activity in *Arthrospira platensis*," *Environ. Pollut.*, vol. 90, pp. 24–29, 2013.
- [140] "Adverse health effects of heavy metals in children," *www.who.int*, 2011. [Online]. Available: http://asset.atlasproject.eu/who/file/62ded112-57fd-48f4-aa12-54ab8c6ef261/9af80260-bf71-11e1-afa7-0800200c9a66/9241562927_eng.pdf.
- [141] L. M. Da costa Silva, A. F. Melo, and A. M. Salgado, "Biosensors for Environmental Applications," in *Environmental Biosensors*, 2011, pp. 3–16.

- [142] A. Singh, R. K. Sharma, M. Agrawal, and F. M. Marshall, "Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 48, pp. 611–619, 2010.
- [143] C. Gao, X. Yu, S. Xiong, J. Liu, and X. Huang, "Electrochemical Detection of Arsenic(III) Completely Free from Noble Metal: Fe₃O₄ Microspheres-Room Temperature Ionic Liquid Composite Showing Better Performance than Gold," *Anal. Chem.*, vol. 85, pp. 2673–2680, 2013.
- [144] M. B. Gumpu, S. Sethuraman, U. M. Krishnan, and J. B. B. Rayappan, "A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 213, pp. 515–533, 2015.
- [145] G. Herzog and V. Beni, "Tripping voltammetry at micro-interface arrays: A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 769, pp. 10–21, 2013.
- [146] K. C. Honeychurch and J. P. Hart, "Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants," vol. 22, no. 03, 2003.
- [147] Y. Bonfil, M. Brand, and E. Kirowa-Eisner, "Determination of sub- $\mu\text{g l}^{-1}$ concentrations of copper by anodic stripping voltammetry at the gold electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 387, pp. 85–95, 1999.
- [148] Y. Bonfil, M. Brand, and E. Kirowa-Eisner, "Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 424, no. 1, pp. 65–76, 2000.
- [149] J. Wang and B. Tian, "Gold ultramicroelectrodes for on-site monitoring of trace lead," *Electroanalysis*, vol. 5, no. 9, pp. 809–814, 1993.
- [150] J. Wang and B. Tian, "Mercury-free disposable lead sensors based on potentiometric stripping analysis at gold-coated screen-printed electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 65, no. 11, pp. 1529–1532, 1993.
- [151] S. Laschi, I. Palchetti, and M. Mascini, "Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 460–465, 2006.
- [152] I. Palchetti, S. Laschi, and M. Mascini, "Miniaturised stripping-based carbon modified sensor for in field analysis of heavy metals," *Anal. Chim. Acta*, vol. 530, no. 1, pp. 61–67, 2005.
- [153] J. P. Metters, R. O. Kadara, and C. E. Banks, "New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments," *Analyst*, vol. 136, pp. 1067–1076, 2011.
- [154] V. František, K. Štulík, and E. Juláková, *Electrochemical stripping Analysis*. 1976.
- [155] D. Hauchard, "Polarographie - Principes d'application et mise en oeuvre des techniques polarographiques," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P2136, no. 0, pp. 1–5, 2011.
- [156] Didier Hauchard, "Polarographie - Techniques polarographiques en analyse Techniques polarographiques en analyse," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P2 135v3, no. 0, pp. 1–5, 2008.
- [157] A. Economou and P. R. Fielden, "Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis," *Analyst*, vol. 128, no. 3, pp. 205–212, 2003.
- [158] J. Wang and B. Tian, "Screen-printed electrodes for stripping measurements of trace mercury," *Anal. Chim. Acta*, vol. 274, no. 1, pp. 1–6, 1993.
- [159] K. Duarte, C. I. L. Justino, A. C. Freitas, A. M. P. Gomes, A. C. Duarte, and T. A. P. Rocha-Santos, "Disposable sensors for environmental monitoring of lead, cadmium and mercury," *Trends Anal. Chem.*, vol. 64, pp. 183–190, 2015.
- [160] P. Jothimuthu, R. A. Wilson, J. Herren, E. N. Haynes, W. R. Heineman, and I. Papautsky, "Lab-on-a-chip sensor for detection of highly electronegative heavy metals by anodic stripping voltammetry," *Biomed Microdevices*, vol. 13, pp. 695–703, 2011.
- [161] Y. Bonfil, M. Brand, and E. Kirowa-Eisner, "Determination of mercury and copper in waste water by anodic-stripping voltammetry at the gold electrode," *Rev. Anal. Chem.*, vol. 19, no. 3–4, pp. 201–216, 2000.
- [162] Y. Bonfil, M. Brand, and E. Kirowa-Eisner, "Characteristics of subtractive anodic stripping voltammetry of Pb and Cd at silver and gold electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 464, no. 1, pp. 99–114, 2002.
- [163] G. Herzog and D. W. M. Arrigan, "Determination of trace metals by underpotential deposition–stripping voltammetry at solid electrodes," *Trends Anal. Chem.*, vol. 24, no. 3, pp. 208–217, 2005.
- [164] Y. Bonfil and E. Kirowa-Eisner, "Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 457, no. 2, pp. 285–296, 2002.
- [165] E. M. Richter, R. A. A. Munoz, M. Bertotti, and L. Angnes, "Heat-transference of toner masks onto conductive substrates: A rapid and easy way to produce microelectrode ensembles," *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 1091–1096, 2007.
- [166] K. Englesmann, W. J. Lorenz, and E. Schmidt, "Underpotential deposition of lead on polycrystalline and single-crystal gold surfaces Part II. Kinetics," *J. Electroanal. Chem.*, no. 114, pp. 11–24, 1980.
- [167] K. Englesmann, W. J. Lorenz, and E. Schmidt, "Under potential deposition of lead on polycrystalline and single-

- crystal gold surfaces Part I. Thermodynamic," *J. Electroanal. Chem*, vol. 114, pp. 1–10, 1980.
- [168] J. Sackmann, a. Bunk, R. T. Pötzschke, G. Staikov, and W. J. Lorenz, "Combined in situ SPM and EIS studies of Pb UPD on Ag(111) and Ag(100)," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 19–20, pp. 2863–2873, 1998.
- [169] J. Tonneau, *Tables de chimie Un mémento pour le laboratoire*, 2eme Editi. 2000.
- [170] B. M. T. M. Koper, "Stripping Voltammetry and Chronoamperometry of an Adsorbed Species with Repulsive Lateral Interactions," vol. 217, pp. 547–556, 2003.
- [171] E. Kirowa-Eisner, Y. Bonfil, D. Tzur, and E. Gileadi, "Thermodynamics and kinetics of upd of lead on polycrystalline silver and gold," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 552, pp. 171–183, 2003.
- [172] A. Hamelin, A. Katayama, G. Picq, and P. Vennereau, "Surface Characterization By Underpotential Deposition: Lead on Gold Surfaces," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 113, pp. 293–300, 1980.
- [173] V. A. Vicente and S. Bruckenstein, "Rotating ring-disk electrode study of the adsorption of lead on gold in 0.5M potassium chloride," *Anal. Chem.*, vol. 45, no. 12, pp. 2036–2043, 1973.
- [174] M. Brand, I. Eshkenazi, and E. Kirowa-Eisner, "The Silver Electrode in Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry. Determination of Pb²⁺ without Removal of Oxygen," *Anal. Chem.*, vol. 69, no. 22, pp. 4660–4664, 1997.
- [175] E. Kirowa-Eisner, M. Brand, and D. Tzur, "Determination of sub-nanomolar concentrations of lead by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 385, no. 1–3, pp. 325–335, 1999.
- [176] J. M. Zen, C. C. Yang, and A. S. Kumar, "Voltammetric behavior and trace determination of Pb²⁺ at a mercury-free screen-printed silver electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 464, no. 2, pp. 229–235, 2002.
- [177] O. Bagel, G. Lager, H. H. Girault, D. Brack, U. Loyall, and H. Schäfer, "Mercury free determination of lead by differential pulse anodic stripping voltammetry onto silver-plated rotograved carbon electrodes," *Electroanalysis*, vol. 13, no. 2, pp. 100–103, 2001.
- [178] B. Feier, I. Fizesan, C. Mériadec, S. Ababou Girard, C. Cristea, R. Sandulescu, and F. Geneste, "Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper (II)," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 744, pp. 1–7, 2015.
- [179] K. Saihara, Y. Yoshimura, H. Fujimoto, and A. Shimizu, "Detrimental effect of glass sample tubes on investigations of BF₄⁻ room temperature ionic liquid – water mixtures," *J. Mol. Liq.*, vol. 219, pp. 493–496, 2016.
- [180] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, "Low-Melting, Low-Viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl(Alkyl Ether)-3-methylimidazolium Perfluoroalkyltrifluoroborate," *Chem. Eur. J.*, vol. 10, pp. 6581–6591, 2004.
- [181] X. Zeng and S. Bruckenstein, "Underpotential Deposition and Adsorption of Lead on Gold Polycrystalline Electrodes I. XPS and TOF-SIMS Invesitgations in 0.1 M NaCl Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 7, no. 2549–2554, p. 146, 1999.
- [182] X. Q. Zeng and S. Bruckenstein, "Underpotential deposition and adsorption of lead on gold polycrystalline electrodes II. EQCM investigation in acidic 0.1 M NaClO₄ and 0.1 M NaCl electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 7, pp. 2555–2561, 1999.
- [183] O. Melroy, K. Kanazawa, J. G. Gordon, and D. Buttry, "Direct determination of the mass of an underpotentially deposited monolayer of lead on gold," *Langmuir*, vol. 2, no. 6, pp. 697–700, 1986.
- [184] D. H. Freeman, W. F. Phillips, L. Currie, W. Donaldson, W. Horowitz, R. A. Hummel, R. A. Jamieson, G. L. Jewett, E. Meier, M. Rueppel, D. Mac Dougall, and W. Crummett, "Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry," *Anal. Chem.*, vol. 52, no. 14, pp. 2242–2249, 1980.
- [185] "Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998," *J. Off. des Communautés Eur.*, vol. L 330/32 F.
- [186] Legifrance, "Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prrélévements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation."
- [187] J. J. Gooding, "Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: Aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes," *Electroanalysis*, vol. 20, no. 6, pp. 573–582, 2008.
- [188] S. Gam-Derouich, S. Mahouche-Chergui, S. Truong, D. Ben Hassen-Chehimi, and M. M. Chehimi, "Design of molecularly imprinted polymer grafts with embedded gold nanoparticles through the interfacial chemistry of aryl diazonium salts," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 20, pp. 4463–4470, 2011.
- [189] S. Mahouche Chergui, N. Abbas, T. Matrab, M. Turmine, E. Bon Nguyen, R. Losno, J. Pinson, and M. M. Chehimi, "Uptake of copper ions by carbon fiber/polymer hybrids prepared by tandem diazonium salt chemistry and in situ atom transfer radical polymerization," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 7, pp. 2106–2122, 2010.
- [190] B. Feier, D. Floner, C. Cristea, R. Sandulescu, and F. Geneste, "Electrochemistry Communications Development of a novel fl ow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene

- diazonium salt," *Electrochem. commun.*, vol. 31, pp. 13–15, 2013.
- [191] D. J. Chung, S. H. Oh, S. Komathi, A. I. Gopalan, K. P. Lee, and S. H. Choi, "One-step modification of various electrode surfaces using diazonium salt compounds and the application of this technology to electrochemical DNA (E-DNA) sensors," *Electrochim. Acta*, vol. 76, pp. 394–403, 2012.
- [192] S. M. Seck, S. Charvet, M. Fall, E. Baudrin, F. Geneste, M. Lejeune, and M. Benlahsen, "Functionalization of amorphous nitrogenated carbon thin film electrodes for improved detection of cadmium vs. copper cations," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 738, pp. 154–161, 2015.
- [193] I. Bakas, Z. Salmi, M. Jouini, F. Geneste, I. Mazerie, D. Floner, B. Carbonnier, Y. Yagci, and M. M. Chehimi, "Picomolar Detection of Melamine Using Molecularly Imprinted Polymer-Based Electrochemical Sensors Prepared by UV-Graft Photopolymerization," *Electroanalysis*, vol. 27, no. 2, pp. 429–439, 2015.
- [194] A. Girard, N. Coulon, C. Cardinaud, T. Mohammed-Brahim, and F. Geneste, "Effect of doping on the modification of polycrystalline silicon by spontaneous reduction of diazonium salts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 358–366, 2014.
- [195] A. Girard, F. Geneste, N. Coulon, C. Cardinaud, and T. Mohammed-Brahim, "SiGe derivatization by spontaneous reduction of aryl diazonium salts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 146–155, 2013.
- [196] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, and M. M. Chehimi, "Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 4143, 2011.
- [197] D. Bélanger and J. Pinson, "Electrografting: A powerful method for surface modification," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3995–4048, 2011.
- [198] B. Arrotin, A. Jacques, S. Devillers, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, "Induction heating to trigger the nickel surface modification by in situ generated 4-carboxybenzene diazonium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 370, pp. 320–327, 2016.
- [199] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, and C. Vautrin-UI, "Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts," *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 21, pp. 4801–4812, 2006.
- [200] J.-P. Jasmin, K. Ouhenia-Ouadahi, F. Miserque, E. Dumas, C. Cannizzo, and A. Chaussé, "Straightforward grafting approach for cyclam-functionalized screen-printed electrodes for selective Cu(II) determination," *Electrochim. Acta*, vol. 200, pp. 115–122, 2016.
- [201] B. Sarra, B. Nizar, A. Chaussé, and C. Vautrin-UI, "Performances of carbon-based screen-printed electrodes modified by diazonium salts with various carboxylic functions for trace metal sensors," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 68–71, 2014.
- [202] A. Khlifi, S. Gam-Derouich, M. Jouini, R. Kalfat, and M. M. Chehimi, "Melamine-imprinted polymer grafts through surface photopolymerization initiated by aryl layers from diazonium salts," *Food Control*, vol. 31, no. 2, pp. 379–386, 2013.
- [203] H. L. V, S. Reisberg, A. Chevillot-Biraud, V. Noel, M. C. Pham, and B. Piro, "Simultaneous electroreduction of different diazonium salts for direct electrochemical DNA biosensor development," *Electrochim. Acta*, vol. 140, pp. 49–58, 2014.
- [204] S. Gam-derouich, M. Jouini, D. Ben Hassen-chehimi, and M. M. Chehimi, "Aryl diazonium salt surface chemistry and graft photopolymerization for the preparation of molecularly imprinted polymer biomimetic sensor layers," *Electrochim. Acta*, vol. 73, pp. 45–52, 2012.
- [205] S. Gam-Derouich, M. Jouini, D. Ben Hassen-chehimi, and M. M. Chehimi, "Aryl diazonium salt surface chemistry and graft photopolymerization for the preparation of molecularly imprinted polymer biomimetic sensor layers," *Electrochim. Acta*, vol. 73, pp. 45–52, 2012.
- [206] M. Raicopol, C. Andronescu, R. Atasiei, A. Hanganu, A. M. Manea, I. Rau, F. Kjzar, and L. Pilan, "Synthesis of conducting azopolymers by electrochemical grafting of a diazonium salt at polypyrrole electrodes," *Synth. Met.*, vol. 206, pp. 84–91, 2015.
- [207] S. Descroix, G. Hallais, C. Lagrost, and J. Pinson, "Regular poly(para-phenylene) films bound to gold surfaces through the electrochemical reduction of diazonium salts followed by electropolymerization in an ionic liquid," *Electrochim. Acta*, vol. 106, pp. 172–180, 2013.
- [208] G. Trippé, E. Levillain, F. Le Derf, A. Gorgues, M. Sallé, J. O. Jeppesen, K. Nielsen, and J. Becher, "Electrochemical Recognition of Cations by Bis (pyrrolo) tetrathiafulvalene Macrocycles," *Org. Lett.*, vol. 4, no. 15, pp. 2416–2464, 2002.
- [209] R. Nasraoui, D. Floner, and F. Geneste, "Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocycle for the preconcentration of lead ions onto the electrode," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 98–100, 2010.
- [210] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, and F. Geneste, "Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 638, no. 1, pp. 9–14, 2010.

- [211] S. Baranton and D. Bélanger, "In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 6961–6967, 2008.
- [212] S. Baranton and D. Bélanger, "Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 51, pp. 24401–24410, 2005.
- [213] M. C. Bernard, A. Chausse, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, and C. Vautrin-UI, "Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 18, pp. 3450–3462, 2003.
- [214] A. Jacques, S. Devillers, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, "Electrografting of in situ generated pyrrole derivative diazonium salt for the surface modification of nickel," *Electrochim. Acta*, vol. 109, pp. 781–789, 2013.
- [215] R. Pazo-Llorente, C. Bravo-Diaz, and E. Gonzalez-Romero, "pH effects on ethanolsysis of some arenediazonium ions: Evidence for homolytic dediazoniatio n proceeding through formation of transient diazo ethers," *European J. Org. Chem.*, pp. 3221–3226, 2004.
- [216] E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, and C. Cougnon, "Electrochimica Acta Spontaneous arylation of activated carbon from aminobenzene organic acids as source of diazonium ions in mild conditions," *Electrochim. Acta*, vol. 88, pp. 680–687, 2013.
- [217] V. O. Domingues, L. G. B. Reetz, J. N. Rodrigues, R. Bauchspiess, W. V. Pereira, G. L. Paraginski, A. Locatelli, J. de O. Fank, V. F. Giglio, and M. Hörner, "In Vitro evaluation of triazenes: DNA cleavage, antibacterial activity and cytotoxicity against acute myeloid Leukemia cells," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 21, no. 12, pp. 2226–2237, 2010.
- [218] T. Patrick, T. Patrick, K. Vaughan, and K. K. Vaughan, "T. patrick ahern, handrick fong," vol. 1, no. 3, 1976.
- [219] T. Breton and D. Bélanger, "Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations," *Langmuir*, vol. 24, no. 16, pp. 8711–8718, 2008.
- [220] A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. Le Derf, M. Sallé, and S. Palacin, "Electro-reduction of diazonium salts on gold: Why do we observe multi-peaks?," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 7117–7122, 2008.
- [221] A. Mesnage, X. Lefèvre, P. Jégou, G. Deniau, and S. Palacin, "Spontaneous grafting of diazonium salts: Chemical mechanism on metallic surfaces," *Langmuir*, vol. 28, pp. 11767–11778, 2012.
- [222] B. Wang, Y. Wang, H. Yang, J. Wang, and A. Deng, "Preparation and characterization of molecularly imprinted microspheres for selective extraction of trace melamine from milk samples," *Microchim. Acta*, vol. 174, pp. 191–199, 2011.
- [223] M. Li, L. Zhang, Z. Meng, Z. Wang, and H. Wu, "Molecularly-imprinted microspheres for selective extraction and determination of melamine in milk and feed using gas chromatography - mass spectrometry," *J. Chromatogr. B*, vol. 878, pp. 2333–2338, 2010.
- [224] L. He, Y. Su, Y. Zheng, X. Huang, L. Wu, Y. Liu, Z. Zeng, and Z. Chen, "Novel cyromazine imprinted polymer applied to the solid-phase extraction of melamine from feed and milk samples," *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, pp. 6196–6203, 2009.
- [225] R. Liang, R. Zhang, and W. Qin, "Potentiometric sensor based on molecularly imprinted polymer for determination of melamine in milk," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 141, no. 2, pp. 544–550, 2009.
- [226] S. A. Piletsky, T. L. Panasyuk, E. V. Piletskaya, I. A. Nicholls, and M. Ulbricht, "Receptor and transport properties of imprinted polymer membranes - a review," *J. Memb. Sci.*, vol. 157, pp. 263–278, 1999.
- [227] B. Bali, D. Jauhari, and M. P. Tiwari, "A dual-template imprinted polymer-modified carbon ceramic electrode for ultra trace simultaneous analysis of ascorbic acid and dopamine," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 50, pp. 19–27, 2013.
- [228] M. Lütfti and N. Atar, "A novel voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in p-aminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes: Application to the simultaneous determination of quercetin and rutin," *Electrochim. Acta*, vol. 119, pp. 24–31, 2014.
- [229] D. J. Dyer, J. Feng, R. Schmidt, V. N. Wong, T. Zhao, and Y. Yagci, "Photoinduced Polymerization from Dimethylamino-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 7072–7074, 2004.
- [230] S. Gam-Derouch, M. N. Nguyen, A. Madani, N. Maouche, P. Lang, C. Perruchot, and M. M. Chehimi, "Aryl diazonium salt surface chemistry and ATRP for the preparation of molecularly imprinted polymer grafts on gold substrates," *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, pp. 1050–1056, 2010.
- [231] S. Gam-Derouch, S. Maouch-Chergui, S. Truong, D. Ben Hassen-Chehimi, and M. M. Chehimi, "Design of molecularly imprinted polymer grafts with embedded gold nanoparticles through the interfacial chemistry of aryl diazonium salts," *Polymer (Guildf)*, pp. 4463–4470, 2011.
- [232] S. Gam-derouch, A. Lamouri, C. Redeuilh, P. Decorse, B. Carbonnier, S. Beyaz, G. Yilmaz, Y. Yagci, and M. M.

- Chehimi, "Diazonium Salt-Derived 4- (Dimethylamino) phenyl Groups as Hydrogen Donors in Surface-Con fi ned Radical Photopolymerization for Bioactive Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) Grafts," 2012.
- [233] Y. Li, J. Xu, and C. Sun, "Chemical sensors and biosensors for the detection of melamine," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 1125–1147, 2015.
- [234] J. Xue, P. T. Lee, and R. G. Compton, "Electrochemical Detection of Melamine," *Electroanalysis*, vol. 26, pp. 1454–1460, 2014.
- [235] M. Meyer, V. Dahaoui-gindrey, C. Lecomte, and R. Guillard, "Conformations and coordination schemes of carboxylate and carbamoyl derivatives of the tetraazamacrocycles cyclen and cyclam , and the relation to their protonation states," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 178–180, pp. 1313–1405, 1998.
- [236] S. Goubert-Renaudin, M. Moreau, C. Despas, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, and A. Walcarius, "Voltammetric Detection of Lead (II) Using Amide-Cyclam- Functionalized Silica-Modified Carbon Paste Electrodes," *Electroanalysis*, vol. 21, no. 15, pp. 1731–1742, 2009.
- [237] M. Meyer, A. Bucaille, and R. Guillard, "Franc," vol. 118, no. 2005, pp. 89–99, 2013.
- [238] F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, and R. Guillard, "Synthesis , Characterization , and X-ray Crystal Structures of Cyclam Derivatives . 8 . Thermodynamic and Kinetic Appraisal of Lead (II) chelation by octadentate carbomoyl-Armed Macrocycles," *Inorg. Chem.*, vol. 44, pp. 7895–7910, 2005.
- [239] F. Bournel, C. Laffon, P. Parent, and G. Tourillon, "Adsorption of some substituted ethylene molecules on Pt (111) at 95 K Part 1 " NEXAFS , XPS and UPS studies," *Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 60–78, 1996.
- [240] G. Liu, J. Liu, T. Böcking, P. K. Eggers, and J. J. Gooding, "The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer," *Chem. Phys.*, vol. 319, no. 1–3, pp. 136–146, 2005.
- [241] R. Drevet, D. Dragoé, M. G. Barthés-Labrousse, A. Chaussé, and M. Andrieux, "XPS-nanocharacterization of organic layers electrochemically grafted on the surface of SnO₂ thin films to produce a new hybrid material coating," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 384, pp. 442–448, 2016.
- [242] T. Matrab, M. Save, B. Charleux, J. Pinson, E. Cabet-deliry, A. Adenier, M. M. Chehimi, and M. Delamar, "Grafting densely-packed poly(n-butyl methacrylate) chains from an iron substrate by aryl diazonium surface-initiated ATRP: XPS monitoring," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 11, pp. 2357–2366, 2007.
- [243] G. Deniau, L. Azoulay, P. Jégou, G. Le Chevallier, and S. Palacin, "Carbon-to-metal bonds : Electrochemical reduction of 2-butenenitrile," *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 675–684, 2006.
- [244] A. Mattiuzzi, I. Jabin, C. Mangeney, C. Roux, O. Reinaud, L. Santos, J.-F. Bergamini, P. Hapiot, and C. Lagrost, "Electrografting of calix[4]arene-diazonium salts to form versatile robust platforms for spatially controlled surface functionalization," *Nat. Commun.*, vol. 3:1130, p. doi: 10.1038/ncomms2121, 2012.
- [245] L. Santos, A. Mattiuzzi, I. Jabin, N. Vandencastele, O. Reinaud, P. Hapiot, Y. Leroux, and C. Lagrost, "One-Pot Electrografting of Mixed Monolayers with Controlled Composition," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 15919–15928, 2014.
- [246] B.-R. Maeng, K.-T. Nam, S. Lee, and J.-H. Park, "Fabrication and measurement of microtip electrodes array with self-aligned integrated dual conductive electrodes," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. xxx, pp. xxx–xxx, 2016.
- [247] L. Wang, M. Veselinovic, L. Yang, B. J. Geiss, D. S. Dandy, and T. Chen, "A sensitive DNA capacitive biosensor using interdigitated electrodes," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 87, pp. 646–653, 2017.
- [248] T. Watanabe and Y. Einaga, "Desing and fabrication of nickel microdisk-arrayed diamond electrodes for a non-enzymatic glucose sensor based on control of diffusion profiles," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, pp. 2684–2689, 2009.
- [249] Y. Chen, T. S. Pui, P. Kongsuphol, K. C. Tang, and S. K. Arya, "Biosensors and Bioelectronics Aptamer-based array electrodes for quantitative interferon- γ detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 53, pp. 257–262, 2014.
- [250] L. Hsiung, C. Yang, C. Chiu, C. Chen, Y. Wang, H. Lee, J. Cheng, M. Ho, and A. M. Wo, "Biosensors and Bioelectronics A planar interdigitated ring electrode array via dielectrophoresis for uniform patterning of cells," vol. 24, pp. 869–875, 2008.

Comme dans beaucoup de domaines, la sécurité dépend du développement de méthodes analytiques très sensibles et fiables pour pouvoir détecter des molécules dangereuses. C'est pourquoi il est important de développer des méthodes simples afin de diagnostiquer rapidement un composé dangereux dans notre environnement. Dans ce contexte, les techniques électrochimiques offrent une alternative intéressante puisqu'elles permettent d'atteindre de grandes sensibilités et une bonne sélectivité, elles sont peu coûteuses et facilement adaptables pour la création de dispositifs portables. Récemment, notre équipe a développé un nouveau concept basé sur de la voltammétrie par échantillonnage de courant sur un réseau d'électrodes (EASCV), lequel est compatible avec la miniaturisation. Ce système permet de renouveler la surface et la solution au voisinage de l'électrode pendant l'analyse. Le projet de cette thèse a été d'étendre l'application de cette technique à des méthodes électrochimiques utilisant une étape de préconcentration. Une première étude, appliquée à la détection du phénol, a permis de montrer que l'EASCV offre une solution intéressante pour diminuer les phénomènes de passivation ayant lieu pendant l'analyse. En effet, une étude expérimentale associée à une étude théorique a montré que si un temps d'échantillonnage court était appliqué, le phénomène de passivation pouvait être évité. Enfin, pour la première fois, il a été possible de coupler la voltammétrie par échantillonnage de courant à la redissolution anodique. Cette étude, appliquée à la détection du plomb, a permis de mettre en place une courbe d'étalonnage et d'obtenir une intensité élevée de courant, 300 fois plus importante qu'avec les techniques classiques de redissolution anodique. Les premiers essais pour adapter ce nouveau concept aux méthodes pulsés se sont également montrés très encourageants. Afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité du capteur, le réseau d'électrodes a été fonctionnalisé. La modification dépend de la nature de l'espèce cible. Ainsi des polymères à empreintes moléculaires (pour des molécules comme la mélamine) ou des ligands (pour des ions comme le plomb) ont été testés. Dans les deux cas, une méthode d'électrogreffage a été mise au point pour fonctionnaliser la surface. Les premiers résultats obtenus sont encourageants puisqu'une courbe courant-potential a pu être tracée montrant une sensibilité 10 fois plus grande pour le plomb que celle obtenue avec une préconcentration par électrodépôt.

As in many fields, safety is primarily based on the development of reliable and highly sensitive analytical methods to detect hazardous molecules. Therefore there is a need for developing simple methods for the diagnosis of harmful molecules in our environment. In this context, electrochemical detection systems seems very promising because they are highly sensitive, require short analysis time, are easy to implement and economic to fabricate. Moreover, our team has recently developed a new concept of device based on sampled-current voltammetry performed on an electrode array (EASCV) which is compatible with miniaturization and portability. The system allows the renewal of the electrode surface and of the analytical solution during the analysis. The present project addresses these issues and aims to extend it to methods involving a preconcentration step. A first study, for the detection of phenol, showed that EASCV offers a versatile solution to decrease fouling effect during the analysis. Indeed experimental and theoretical studies show that the renewable of electrode surface and of the solution in the vicinity of the electrode associated with the use of a short sampled time can avoid electrode fouling. For the first time, it was possible to combine sampled-current voltammetry with anodic stripping voltammetry. In this study, we were able to create a calibration curve, for the detection of lead, and we obtained current intensities 300 times higher than with usual linear stripping voltammetry. First attempts to adapt this new concept to pulse methods were promising. To increase the sensitivity and selectivity of the sensor, the electrode array is chemically modified. The nature of this modification depends on the nature of the analyte. Thus, molecular imprinted polymer (for molecules) or macrocyclic ligands (for ions) are tested. In both cases, an electrografting method is achieved to functionalize the surface. The first results are promising since a current-potential curve is obtained with a sensibility ten times higher than with a preconcentration by electrodeposition.

Keywords : Electrochemical sensor, Electrode array, photolithography, sampled current voltammetry, stripping, electrode fouling, modified electrode, lead, phenol