



HAL
open science

Etude électrochimique de molécules aminées aliphatiques et hétéroaromatiques. Application aux microcapteurs de pH.

Olivier Segut

► **To cite this version:**

Olivier Segut. Etude électrochimique de molécules aminées aliphatiques et hétéroaromatiques. Application aux microcapteurs de pH.. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2009. Français. NNT : . tel-02899481

HAL Id: tel-02899481

<https://univ-angers.hal.science/tel-02899481>

Submitted on 15 Jul 2020

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

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

THESE DE DOCTORAT

présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en Chimie-Physique
de l'Université de Franche-Comté



Etude électrochimique de molécules aminées aliphatiques et hétéroaromatiques. Application aux microcapteurs de pH.

OLIVIER SEGUT

Thèse soutenue le 16 Novembre 2009 à l'UFR des Sciences & Techniques

Membres du jury :

M. Nicolas MARTIN	Professeur des Universités LMS, ENSMM, Institut FEMTO-ST	Président du jury
M^{me} Zineb MEKHALIF	Professeur des Universités LCES, Faculté Notre Dame de la Paix, Namur (Belgique)	Rapporteur
M. Arnaud ETCHEBERRY	Directeur de Recherche ILV UMR CNRS 8180, Université de Versailles	Rapporteur
M^{me} Virginie BLONDEAU-PATISSIER	Maître de Conférences, TF UMR CNRS 6174, Institut FEMTO-ST	Examinateur
M. Bruno VUILLEMIN	Maître de Conférences, HDR IRM UMR CNRS 5209, Université de Bourgogne	Examinateur
M. Guillaume HERLEM	Maître de Conférences, HDR UTINAM UMR 6213, Université de Franche-Comté	Examinateur

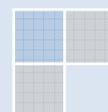


TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
ABREVIATIONS.....	3
<i>Méthodes</i> :	3
<i>Molécules</i> :	3
<i>Notations</i> :	4
MATERIELS ET METHODES	7
<i>Introduction Générale</i>	11
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	15
<i>Introduction</i>	16
PARTIE I : OXYDATION ELECTROCHIMIQUE MENANT A DES POLYMERES	17
1 Les polymères conducteurs obtenus par électrochimie	18
1.1 Historique des polymères conducteurs.....	18
1.2 Applications liées au polypyrrole électrosynthétisé.....	19
1.3 Synthèse des polymères conducteurs.....	20
• Influence du dopage électrochimique par le sel de fond.....	23
• Influence du solvant sur les propriétés électriques des films de polypyrrole.....	24
2 Les polymères obtenus par oxydation d'amines aliphatiques.....	26
2.1 Historique concernant l'oxydation des amines aliphatiques	26
2.2 Applications liées à la polyéthylèneimine électrosynthétisée.....	30
2.3 Réactions d'oxydation électrochimique des amines aliphatiques	31
PARTIE II : LES CAPTEURS DE PH	35
1 Pourquoi le pH est une grandeur chimique importante ?	35
2 Signification du pH ?	36
3 Les moyens de mesure courants du pH.....	37
4 Les nouvelles techniques de mesure du pH	41
4.1 Utilisation des fibres optiques pour la mesure du pH	41
4.2 Les capteurs de pH à fluorescence	43
4.3 Les capteurs optiques à temps de vie	44
4.4 Les capteurs de pH à variation de masse	46
4.5 Les capteurs de pH à base d'oxydes métalliques	47
4.6 Les microleviers utilisés comme détecteurs de pH	47
4.7 Les transistors à effet de champ appliqués aux capteurs de pH	48
4.8 Les capteurs de pH image	49
4.9 Les capteurs de pH à base de polymères conducteurs et passivants.....	50
<i>Conclusion</i>	54

CHAPITRE II : ETUDES ELECTROCHIMIQUES	55
PARTIE I : ETUDE D'UNE AMINE AROMATIQUE : LE PYRROLE	56
<i>Introduction</i>	56
1 Oxydation électrochimique du pyrrole (Py).....	58
1.1 Etude électrochimique et spectroscopique.....	58
1.1.1 Etude électrochimique.....	58
1.1.2 Etude spectroscopique	61
• Analyses par spectroscopie XPS.....	61
• Analyses par spectroscopie IR.....	63
1.2 Influence de divers paramètres sur l'oxydation anodique du pyrrole par électrochimie	64
1.2.1 Influence de la nature du solvant	64
1.2.2 Influence de la nature du sel de fond	66
• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile anhydre	66
• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile-eau	68
• Oxydation d'un mélange pyrrole-eau	70
1.2.3 Influence de la concentration du sel de fond	71
• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile anhydre	71
• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile-eau	74
• Oxydation d'un mélange pyrrole-eau	76
1.2.4 Influence de la concentration en pyrrole.....	78
• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile anhydre	78
• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile-eau	80
• Oxydation d'un mélange pyrrole-eau	81
1.3 Evolution de la masse de polypyrrole en fonction du temps	83
• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile anhydre	85
• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile-eau	86
• Oxydation d'un mélange pyrrole-eau	87
1.4 Evolution de la morphologie de surface.....	88
<i>Conclusion</i>	92
PARTIE II : ETUDE D'UNE AMINE ALIPHATIQUE : L'ETHYLENEDIAMINE	93
<i>Introduction</i>	93
1 Oxydation électrochimique de l'éthylènediamine (EDA)	95
1.1 Etude électrochimique et spectroscopique.....	95
1.1.1 Etude électrochimique.....	95
1.1.2 Etude spectroscopique	99
• Analyses par spectroscopie XPS.....	99
• Analyses par spectroscopie IR.....	102
1.2 Influence de divers paramètres sur l'oxydation anodique de l'EDA par électrochimie	104
1.2.1 Influence de la nature du sel de fond	104
• Oxydation de l'EDA anhydre	105

• Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile anhydre	106
• Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile-eau	108
1.2.2 Influence de la concentration du sel de fond	110
• Oxydation de l'EDA anhydre	110
• Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile anhydre	112
• Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile-eau	114
1.2.3 Influence de la concentration en EDA.....	116
• Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile anhydre	116
• Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile-eau	118
1.3 Evolution de la morphologie	119
<i>Conclusion</i>	120
CHAPITRE III: APPLICATION AUX CAPTEURS DE PH.....	121
<i>Introduction</i>	122
PARTIE I : FABRICATION DES MICROCAPTEURS DE PH	123
1 Conception du capteur	123
2 Fabrication des capteurs	126
2.1 Fabrication des microsystèmes	126
• La photolithographie	126
• La pulvérisation cathodique.....	128
2.2 Modifications des électrodes des microsystèmes par électrochimie.....	131
• Electrolytes d'acétonitrile anhydre contenant du pyrrole.....	132
• Electrolytes d'acétonitrile hydraté contenant du pyrrole.....	133
• Electrolytes aqueux contenant du pyrrole.....	134
• Electrolytes d'acétonitrile contenant de l'éthylènediamine.....	135
• Electrolytes d'acétonitrile hydraté contenant de l'éthylènediamine	136
• Electrolytes d'éthylènediamine	137
PARTIE II : TESTS DES CAPTEURS DE PH	139
1 Etude préliminaire.....	140
2 Les capteurs de pH en forme de seringue	141
2.1 Capteurs à base d'électrolytes contenant de l'EDA	141
• Sensibilité et réversibilité des capteurs	141
• Stabilité des capteurs.....	142
2.2 Capteurs à base d'électrolytes contenant du pyrrole	144
• Sensibilité et réversibilité des capteurs	144
• Stabilité des capteurs.....	145
2.3 Capteurs à base d'électrolytes contenant du pyrrole utilisant une sous-couche d'accroche	147
• Sensibilité et réversibilité des capteurs	149
• Stabilité des capteurs.....	151
3 Les capteurs en forme de puce	155
3.1 Capteurs à base d'électrolytes contenant de l'EDA	155

•	Sensibilité et réversibilité des capteurs	155
•	Stabilité des capteurs.....	156
3.2	Capteurs à base d'électrolytes contenant du pyrrole	159
•	Sensibilité et réversibilité des capteurs	159
•	Stabilité des capteurs.....	160
3.3	Capteurs à base d'électrolytes contenant du pyrrole utilisant une sous-couche d'accroche	163
•	Sensibilité et réversibilité des capteurs	163
•	Stabilité des capteurs.....	166
4	Sélectivité des capteurs aux protons, capteur Pur-EDA1/Eau-Py10 en forme de seringue.....	169
5	Choix du capteur en fonction de son utilisation.....	171
5.1	Les capteurs à usage unique	171
•	Mesures en milieu confiné.....	171
•	Mesures en milieu étendu	172
5.2	Les capteurs à usage prolongé	172
•	Mesures en milieu confiné.....	172
•	Mesures en milieu étendu	173
6	Modification des microsystèmes par des méthodes électrochimiques statiques	173
7	Discussion du mécanisme de détection des capteurs aux variations de pH.....	177
	<i>Conclusion</i>	180
	<i>Conclusion Générale</i>	181
	LISTE DES AUTEURS	185
	ANNEXES	197
	RESULTATS DE SPECTROSCOPIE	198
	RESULTATS DES CAPTEURS DE PH	205
1	Capteurs en forme de seringue	205
2	Capteurs en forme de puce	211
	COMPTE RENDU DES RAPPORTEURS DU JURY	219
	RAPPORT DE SOUTENANCE ORALE.....	225

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis en guise d'avant-propos de faire quelques remerciements. Je veux tout d'abord exprimer ma gratitude aux deux rapporteurs, M^{me} Zineb Mekhalif et M. Arnaud Etcheberry pour avoir accepté de juger mon travail mais aussi à M. Bruno Vuillemin, M. Nicolas Martin et M^{me} Virginie Blondeau-Patissier pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier tous ceux que j'ai croisés et qui m'ont accompagné au cours de cette thèse.

Un grand merci tout d'abord à Guillaume Herlem pour m'avoir initié aux techniques électrochimiques et à différentes techniques de caractérisation chimique au cours de mes stages de M1 et M2 puis pour m'avoir conseillé tout au long de cette thèse.

Merci à tous les autres membres de l'institut UTINAM qui m'ont aidé au cours de cette thèse : Sophie Lakard pour m'avoir donné tant de conseils depuis que je suis arrivé au laboratoire, à Jean-Baptiste Sanchez pour m'avoir aidé à réaliser des spectres IR-ATR, à Danièle Valfrey, Nathalie Bertoli et Mariette Jobard pour leur aide dans les nombreuses démarches administratives, et à René Guyétant notre technicien.

Un grand merci surtout à mon encadrant Boris Lakard pour avoir lu et corrigé toutes mes publications et ma thèse avec une grande attention et une grande clairvoyance, merci aussi pour sa gentillesse, ses encouragements, son aide quotidienne et son amitié.

Merci aussi à tous mes camarades étudiants du laboratoire, et tout particulièrement à Yannick Lanteri, récent docteur, pour sa bonne humeur permanente et communicative.

Je tiens également à remercier Michel de Labachellerie, vice-directeur du Laboratoire de Physique et de Métrologie des Oscillateurs, qui a toujours soutenu l'élaboration de projets communs à nos deux laboratoires, nous permettant ainsi de développer des capteurs chimiques combinant technologies du silicium et techniques électrochimiques. Je remercie aussi toutes les personnes de l'institut FEMTO-ST qui m'ont aidé dans l'élaboration de ces capteurs : Jean-Claude Jeannot qui m'a initié aux techniques de salle blanche, Jean-Yves Rauch qui m'a formé aux techniques de dépôts par PVD et Laurent Robert qui m'a inculqué les techniques photolithographiques, l'utilisation du logiciel Cadence et guidé tout au long de

notre projet visant à réaliser des paires d'électrodes en platine. Je remercie également Denis Bitschene pour la fabrication des masques et Virginie Blondeau-Patissier pour la réalisation des spectres XPS.

Merci également à Simon Gree et Michel Nardin qui m'ont permis de réaliser les spectres PM-IRRAS, IRRAS et DRIFT à l'ICSI.

Je veux également remercier tous mes collègues enseignants de chimie de l'IUT de Besançon qui m'ont chaleureusement accueilli et accompagné durant mes trois ans de monitorat. Je tiens à remercier plus particulièrement Fabrice Lallemand, mon tuteur, pour sa disponibilité et ses conseils, Rémy Viennet pour son combat contre les emplois du temps et Michel Rebetez pour avoir demandé un poste de moniteur. Grâce à notre très bonne entente, nous avons toujours pu nous remplacer l'un l'autre.

Enfin je tiens à dédicacer cette thèse à ma compagne Amandine et sa fille Célia, pour leur soutien tout au long de ma thèse, et surtout pour tout l'amour et le bonheur qu'elles me donnent ainsi qu'à mes parents et ma sœur, qui m'ont toujours soutenu, encouragé et à qui je dois tant.

ABREVIATIONS

METHODES :

AFM = microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)

IR-ATR = spectroscopie par rayonnement infrarouge réfléchi (InfraRed-Attenuated Total Reflection)

IRRAS = spectroscopie infrarouge de réflexion absorption (InfraRed Reflection-Absorption Spectroscopy)

MEB = Microscopie Electronique à Balayage

PM-IRRAS = spectroscopie infrarouge de réflexion absorption par modulation de polarisation (Polarization Modulation-InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy)

PVD = pulvérisation cathodique (Physical Vapor Deposition)

XPS = spectroscopie par photoélectrons induits (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

MOLECULES :

1,3-DAP = 1,3-diaminopropane

APTES = 3-aminopropyltriéthoxysilane

DETA = diéthylènetriamine

EDA = éthylènediamine

NR = hydrochlorate de 3-amino-7-diméthylamino-2-méthylphénazine

PAA = poly(acide acrylique)

PAH = hydrochlorate polyallylamine

PANI = polyaniline

PEDOT = poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PEI = polyéthylèneimine

PPI = polypropylèneimine

PPy = polypyrrole

PT = polythiophène

Py = pyrrole

NOTATIONS :

A = unité de surface que multiplie une constante

Acéto-EDA = électrolyte anhydre d'acétonitrile contenant de l'EDA

AcétoEau-EDA = électrolyte d'acétonitrile hydraté d'un pourcent d'eau en volume contenant de l'EDA

Acéto-Py = électrolyte anhydre d'acétonitrile contenant du pyrrole

AcétoEau-Py = électrolyte d'acétonitrile hydraté d'un pourcent d'eau en volume contenant du pyrrole

a_{H^+} = activité de H^+ , adimensionnel

$a_{H^+}^{analyte}$ = activité de H^+ dans l'analyte, adimensionnel.

$a_{H^+}^{tampon}$ = activité de H^+ dans la solution tampon, adimensionnel.

a_{SiO^-} = activité de SiO^- , adimensionnel.

a_{SiOH} = activité de $SiOH$, adimensionnel.

$C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

CE = contre-électrode (Counter Electrode)

Δf = variation de la fréquence d'oscillation du quartz

ΔG^0 = enthalpie libre molaire standard, en $J.mol^{-1}$

Δm = variation de masse à la surface de l'électrode de travail (quartz de platine)

Δs = écart à la réversibilité idéale des capteurs en mV/pH

Eau-Py = électrolyte contenant du pyrrole et de l'eau

ECS = Electrode au Calomel Saturé

E_m = potentiel d'interface entre le verre actif hydraté et le milieu liquide, en V.

ϵ = constante diélectrique

eV = électron Volt

F = constante de Faraday, en $C.mol^{-1}$.

FET = transistor à effet de champ (Field Effect Transistor)

FTO = oxyde d'étain dopé au fluor (Fluorine-doped Tin Oxide)

F_{max} = fluorescence mesurée pour la forme totalement déprotonée du/des récepteur(s)

F_{min} = fluorescence mesurée pour la forme totalement protonée du/des récepteur(s)

f₀ = fréquence d'oscillation du mode fondamental de l'oscillateur à quartz

f_r = fréquence de résonance de la sonde en Hz.

γ_{H⁺} = coefficient d'activité de H⁺, adimensionnel

ISFET = transistor à effet de champ sensibles à un ion (Ion-Sensitive Field Effect Transistor)

μ_q = module de cisaillement (2,947101 g.cm⁻¹.s⁻²)

n = harmonique de la fréquence fondamentale

ORP = potentiel de réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Potential)

PET = transfert d'électrons photoinduits (Photoinduced Electron Transfer)

R = constante des gaz parfaits, en J.mol⁻¹.K⁻¹.

RE = électrode de référence (Reference Electrode)

Résine PT : résine photosensible thermodurcissable

ρ_q = densité du quartz (2,648 g.cm⁻³)

s = sensibilité des capteurs en mV/pH

sol = en solution

Sol-EDA = électrolyte d'EDA anhydre

T = Température absolue, en K.

UV = UltraViolet

V/Ag = potentiel d'électrode par rapport à un fil d'argent massif, en volt

WE = électrode de travail (Working Electrode)

MATERIELS ET METHODES

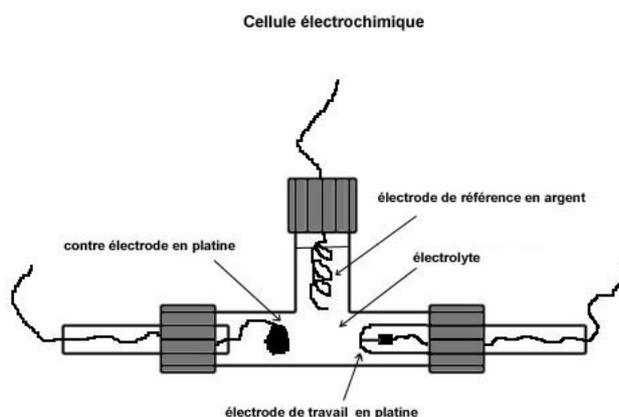
Chapitre I :

Bibliographie.

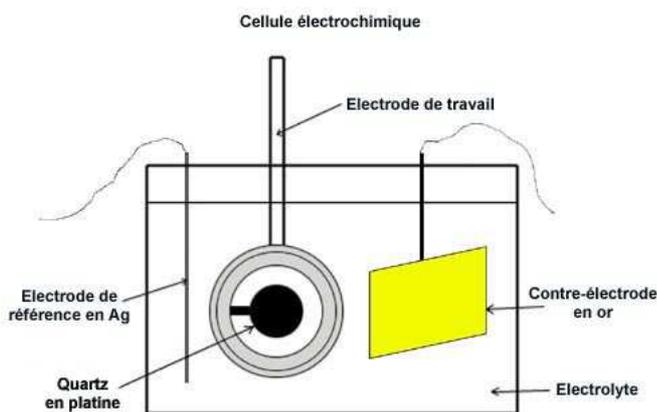
Chapitre II :

Electrochimie :

- Toutes les acquisitions de voltampérométrie cyclique et de galvanométrie ont été faites avec un potentiostat galvanostat *AutoLab PGSTAT20* (Ecochimie, Pays-Bas), piloté via le logiciel *GPES 4.2*. Cet appareil est utilisé tantôt en mode potentiostat tantôt en mode galvanostat.
- Les montages électrochimiques sont des montages classiques à 3 électrodes : une électrode de travail (0,785 mm² de surface), une contre-électrode en Pt et une électrode de référence en argent.



- Les expériences de microbalance à quartz, *modèle PM 710 Maxtek*, sont réalisées sur des quartz recouverts de platine ou d'or oscillant à la fréquence de 5 MHz. La microbalance à quartz est couplée à un potentiostat afin de pouvoir suivre simultanément l'évolution de la masse déposée à l'électrode et l'évolution de l'intensité traversant l'électrode en fonction du potentiel ou du temps. La microbalance à quartz est régulièrement calibrée par réduction et oxydation de cuivre. Les montages électrochimiques sont des montages classiques à 3 électrodes : une électrode de travail (quartz de 1,37 cm² de surface), une contre-électrode en or et une électrode de référence.



- Les solutions de pyrrole (Py), d'éthylènediamine (EDA), de thiophène, d'éthanedithiol, d'acétonitrile et les sels de fond proviennent de *Sigma-Aldrich*.

Spectroscopie :

- L'appareil d'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) utilisé est un *Thermo VG*. Les analyses XPS sont réalisées sur des dépôts obtenus par oxydation électrochimique de molécules aminées sur surfaces de platine. L'acquisition des spectres est réalisée avec le logiciel *Advance*.
- L'appareil IRRAS (InfraRed Reflection-Absorption Spectroscopy) utilisé est un *Bruker IFS66S*. Les spectres IR sont réalisés avec le logiciel *Opus*.
- L'appareil IR-ATR (InfraRed-Attenuated Total Reflection) utilisé est un *Shimadzu IR-Prestige 21* auquel est ajouté un module ATR *Miracle Diamond KRS5*. Les spectres ont été mis en place avec une résolution de 2 cm^{-1} et 200 balayages de 4000 à 700 cm^{-1} . Ils sont ensuite lissés à une résolution de 8 cm^{-1} . Le logiciel d'acquisition est nommé *IR-Solution*.
- L'appareil PM-IRRAS (Polarization Modulation-InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy) utilisé est un *Bruker IFS66S* couplé avec un modulateur de polarisation *Bruker PMA37*. Les spectres IR sont réalisés avec le logiciel *Opus*.
- L'appareil DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) utilisé est un *Bruker IFS66S* couplé avec un module *Bruker SpectraTech Baseline DRIFT*. Les spectres IR sont réalisés avec le logiciel *Opus*.
- L'appareil d'AFM (Atomic Force Microscopy) utilisé est un *Scientec PicoSPM* avec un scanner *multi-purpose*.

- Les images AFM sont réalisées avec le logiciel *PicoScan5* en mode contact avec des pointes en silicium *BudgetSensors* présentant une constante de force de 0,2 N/m.
- Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un *Leica Electron Optic Stereoscan 440*. Avant imagerie des échantillons, ceux-ci sont correctement rincés et séchés durant 24h dans une étuve à 60°C.

Chapitre III :

Elaboration des microsystèmes :

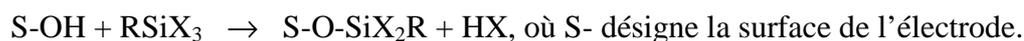
- Les motifs de nos microcapteurs ont d'abord été dessinés via le logiciel informatique *Cadence* puis retranscrits en un dépôt de chrome sur une plaque de verre via un générateur de masques *Electromask Optical Pattern Generator* afin d'obtenir le masque photolithographique.
- La photolithographie est effectuée sur des wafer 3'' de SiO₂ de 380 µm d'épaisseur découpés et polis suivant le plan cristallin <100>.
- Les couches homogènes de résine positive inversible *AZ 5214 de Clariant Co.* de 1,5 µm d'épaisseur sont déposées par spin-coating dans une tournette *RC-8 Karlsuss*.
- Les recuits nécessaires des couches de résine ont été effectués à 120°C sur une plaque chauffante programmable *Prazitherm*.
- Les étapes de lithographie appliquées aux résines photosensibles ont été mises en place avec un aligneur double face *EVG 620*.
- Les motifs imprégnés dans les couches de résines photosensibles ont été révélés avec un révélateur *AZ 726*.
- L'épaisseur de résine ainsi que la qualité des motifs imprégnés dans les résines photosensibles sont contrôlées respectivement avec un profilomètre *Tensor Alpha Step iQ* et un microscope optique *Fogale Nanotech*.
- Les dépôts métalliques sont effectués dans un pulvérisateur radiofréquence *Alcatel SCM 441* avec une cible diode simple en titane pour notre couche d'accroche et une cible diode magnétron en platine pour le dépôt final.

pH-métrie :

- Les potentiels d'électrodes des capteurs ont été mesurés avec un voltmètre/pH-mètre *Mettler Toledo MP 200 pH meter* à haute impédance d'entrée ($>10^{12} \Omega$).
- Les solutions tampons à base de KH_2PO_4 et Na_2HPO_4 ont été préparées par nos soins. Elles permettent d'obtenir des valeurs de pH fiables pour un grand nombre de mesures sur une gamme de pH allant de 4,8 à 9,0 et sont stockées à $+4^\circ\text{C}$.
- Les sels de KH_2PO_4 et Na_2HPO_4 proviennent de *Sigma-Aldrich*.

INTRODUCTION GENERALE

L'activité scientifique en matière de modification de surfaces d'électrodes par voie chimique et notamment électrochimique n'a cessé de croître tout au long de ces vingt dernières années. Cet intérêt est motivé par le fait que ces électrodes ont un impact important sur nombre de domaines technologiques : électrocatalyse, élaboration de capteurs chimiques ou biologiques, électrosynthèse, stockage d'énergie, électrochromisme. Aussi, deux méthodes sont principalement utilisées pour réaliser ces modifications de surface. La première consiste à placer une couche de molécules sur l'électrode par liaison covalente. Les réactifs les plus communément employés pour ce type de modification étant les organosilanes (RSiX_3 ou R_2SiX_2 avec $\text{X}=\text{Cl}$ ou OR) qui viennent se fixer sur les oxydes présents à la surface d'électrodes, en SiO_2 ou TiO_2 par exemple, selon la réaction¹ :



La surface est ensuite fonctionnalisée afin de la rendre adaptée à l'application envisagée. Une autre technique de modification de surface très utilisée consiste à déposer une couche mince de polymère par voie électrochimique sur l'électrode. Ainsi, depuis 1977 et les travaux de Shirakawa et Chiang^{2,3} qui ont montré que le polyacétylène dopé possède une conductivité électrique proche de celle des métaux, de nouveaux polymères ont été synthétisés à partir de composés hétérocycliques aromatiques comme le pyrrole, le thiophène ou l'aniline, dans le but notamment de modifier des surfaces d'électrodes par des films polymères électroactifs et électriquement conducteurs^{4,5,6,7}. Puis après que l'intérêt général se soit d'abord porté sur les polymères conducteurs que sont le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline, il gagne également le domaine des polymères passivants. En effet, la croissance de polymères non

¹ A.F. Diaz, Organic Electrochemistry, H. Lund et M.M. Baizer Eds., Marcel Dekker, New York, 1363 (1991).

² H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, et al., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles*, 578 (1977).

³ C.K. Chiang, C.R. Fischer, Y.W. Park, et al., *Physical Review Letters* **39**, 1058 (1977).

⁴ F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles*, 635 (1979).

⁵ A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **129**, 115 (1981).

⁶ A.F. Diaz et K.K. Kanazawa, *Extended Linear Chain Compounds*, J.S. Miller Eds., Plenum, New York, 417 (1982).

⁷ J. Bargon, S. Mohmand et R.J. Waltman, *IBM Journal of Research and Development*, **27**, 330 (1983).

conducteurs à la surface d'une électrode par électropolymérisation de composés organiques liquides conducteurs ou rendus conducteurs par ajout d'un sel de fond est possible même si elle est limitée par la chute de la densité de courant lors du dépôt. Ainsi, le dépôt sera au maximum de quelques dizaines de nm pour un polymère isolant alors qu'il peut être bien plus épais dans le cas d'un polymère conducteur. Toutefois, cette épaisseur apparaît suffisante pour que les polymères passivants modifient durablement le comportement chimique des surfaces d'électrodes modifiées.

Dans un premier chapitre, je développerai l'état de l'art des molécules que nous avons choisies d'utiliser : le pyrrole et l'éthylènediamine. Une première partie sera consacrée à l'historique des travaux publiés concernant l'oxydation électrochimique de ces molécules. Nous irons des premiers travaux de synthèse électrochimique jusqu'à une présentation non exhaustive des applications durant cette période en passant par une étude des mécanismes réactionnels électrochimiques possibles. Une seconde partie sera dédiée à l'essor des procédés mis au point dans le but de créer des capteurs de pH. Cet état de l'art débutera par une explication de la notion de pH, suivie d'une présentation des techniques de mesure du pH par des appareillages conventionnels, le plus connu étant le pH-mètre (électrode de verre) jusqu'aux nouvelles méthodes développées dernièrement. Les travaux de recherche menant à la mise au point de capteurs de pH étant très abondants, nous nous limiterons aux techniques de mesures de pH utilisant des fibres optiques, la fluorescence de certaines molécules ou leur temps de vie de fluorescence, des procédés faisant intervenir des variations de masse, des oxydes métalliques, des microleviers, des transistors à effet de champs et des capteurs dits de pH image. Aussi, nous terminerons ce chapitre par la description des capteurs de pH potentiométriques utilisant un polymère comme couche sensible.

Aussi, le premier but de cette étude développé dans le second chapitre, sera de tenter de déposer en couches minces des polymères en utilisant le fait que le pyrrole et l'éthylènediamine ont la propriété de pouvoir évoluer en polymères conducteurs ou isolants lorsqu'ils sont soumis à une oxydation électrochimique à la surface d'une électrode. Cependant, le solvant organique et la présence d'eau interviennent souvent lors des réactions, menant à des réactions concurrentes, ce qui peut diminuer le rendement de la polymérisation⁸. De plus, la recherche d'un solvant à la fois efficace et inerte est souvent difficile. Afin de

⁸ E. Stechan, *Organic Electrochemistry*, H. Lund et M.M. Baizer Eds., Marcel Dekker, New York, 581 (1991).

s'affranchir de ces difficultés, dans le cas de l'éthylènediamine, une alternative peut être d'oxyder anodiquement des composés organiques purs. Cependant, les composés organiques utilisés doivent être liquides et capables de dissoudre des sels de fond afin d'obtenir des solutions conductrices. Le pyrrole est connu pour polymériser dans de nombreux solvants et ainsi donner du polypyrrole électrosynthétisé anodiquement. L'éthylènediamine est plus connue pour être un composé permettant de chélater des métaux comme le fer, l'argent ou le cuivre grâce à ses fonctions aminées⁹. Mélangées à des sels de fond, elles forment des électrolytes liquides très conducteurs et nous pouvons donc penser qu'elles vont pouvoir évoluer pour former des couches passivantes à la surface des électrodes si elles sont soumises à une oxydation électrochimique. Nous étudierons donc ici les oxydations anodiques en différentes solutions de pyrrole et d'éthylènediamine en modifiant la composition des électrolytes. Pour ce faire, nous faisons varier la nature du solvant ainsi que les concentrations en sel de fond et en monomère. Nous montrerons ensuite, au moyen de techniques spectroscopiques (IR et XPS) et microscopiques (AFM et MEB), que les produits obtenus sont du polypyrrole pour tous les électrolytes de pyrrole étudiés et que la nature des couches passivantes est variable suivant la composition des électrolytes d'éthylènediamine.

Puis, dans un troisième chapitre, nous montrerons que ces surfaces de platine modifiées par oxydation anodique du pyrrole ou de l'éthylènediamine peuvent servir de couches sensibles de capteurs de pH et présenter une alternative aux deux techniques les plus utilisées : l'électrode de verre traditionnelle peu pratique pour les applications nécessitant des électrodes miniatures et les capteurs de pH à base d'oxydes métalliques souvent toxiques et donc difficilement utilisables dans le domaine médical. Aussi, une troisième voie, consistant en des électrodes de platine dont la surface est modifiée par oxydation anodique semblent être une bonne alternative dans la mesure où de tels capteurs sont à la fois miniaturisables et utilisables dans le milieu clinique si des matériaux polymères biocompatibles sont choisis comme couches actives. Ces capteurs de pH pourront alors être utilisés dans toutes les applications nécessitant que des mesures de pH soient réalisées un grand nombre de fois : agriculture, industrie pharmaceutique ou domaine de la santé.

Une première partie de ce chapitre sera consacrée à la mise au point de deux types de paires d'électrodes de platine par la méthode de fabrication « Lift-off » qui présente l'avantage d'obtenir une résolution de fabrication micrométrique. Ces électrodes sont ensuite

⁹ G. Charlot, *Analyse Quantitative et Réactions en Solutions*, Masson Ed., Paris (1957).

modifiées par oxydation électrochimique soit du pyrrole, soit de l'éthylènediamine, pour créer des électrodes sensibles aux variations de pH. Ces électrodes sont modifiées à partir des mêmes électrolytes que ceux étudiés dans le second chapitre. Chaque type de modification de surface est utilisé pour différents temps de dépôt en faisant varier le nombre de cycles de voltamétrie cyclique. La qualité des réponses potentiométriques des différents capteurs obtenus est ensuite estimée par trois grandeurs que sont, la sensibilité, la réversibilité et la stabilité de détection aux variations de pH. Ces mesures sont réalisées sur une échelle de pH (entre pH 4,5 et pH 9,0) correspondant aux domaines de variation de pH des processus chimiques intervenant dans les applications énoncées précédemment. Certains capteurs ont déjà été réalisés selon ce principe en utilisant des polymères conducteurs comme le polypyrrole¹⁰, la polyaniline¹¹ ou d'autres dérivés aromatiques^{12,13,14,15}, mais les mesures sont souvent apparues peu reproductibles en raison de la difficulté à obtenir des dépôts identiques d'une expérience à l'autre. En effet, des polymères synthétisés dans des conditions identiques peuvent avoir des résistances aux interférences différentes en raison de la présence de défauts¹⁶. De plus le revêtement anodique peut être détruit ou attaqué par des agents hautement oxydants ou de hauts potentiels anodiques, c'est par exemple le cas du polypyrrole dont les propriétés électriques peuvent ainsi être considérablement modifiées^{17,18}. Avec les polymères non conducteurs, les films recouvrant la surface des électrodes ont une épaisseur plus uniforme. De plus ils croissent suffisamment pour être isolants tout en ayant moins de défauts structurels que les polymères conducteurs. Finalement, nous présenterons quelques études complémentaires afin d'estimer la sélectivité de nos capteurs de pH vis-à-vis d'autres espèces électroactives et d'évaluer d'autres procédés d'oxydation électrochimique.

¹⁰ A. Deronzier et J.-C. Moutet, *Coordination Chemistry Reviews* **147**, 339 (1996).

¹¹ S. Wawzonek et T.W. McIntyre, *Journal of Electrochemistry Society* **114**, 1025 (1967).

¹² G.P. Evans, *Advance in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 1, H. Gerischer and C. W. Tobias, Eds., VCH, Weiheim, 1990.

¹³ D. Elothmani, G. Le Guillanton et J. Simonet, *European Polymer Journal* **32**, 1 (1996).

¹⁴ T. Komura, M. Ishihara, T. Yamaguchi et K. Takahashi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 493, 84 (2000).

¹⁵ J. Davis, D. Huw Vaughan et M.F. Cardosi, *Electrochimica Acta* **43**, 291 (1998).

¹⁶ A.C. Partridge, P. Harris et M.K. Andrews, *Analyst* **121**, 1349 (1996).

¹⁷ P. A. Christensen et A. Hamnett, *Electrochimica Acta* **36**, 1263 (1991).

¹⁸ M. Trojanowicz, O. Geschke, T. Krawczynski vel Krawczyk, et al., *Sensors and Actuators B* **28**, 191 (1995).

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



INTRODUCTION

Ce premier chapitre constitue un état de l'art dans le domaine de l'oxydation anodique de molécules aminées aromatiques ou aliphatiques sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices, et leur utilisation dans le domaine de la mesure du pH en milieu aqueux.

Ainsi, la première partie de ce chapitre décrira l'évolution des connaissances en matière de réactions de polymérisations par oxydation électrochimique de molécules aminées, et en particulier, nous nous intéresserons aux synthèses du polypyrrole (noté PPy) dans le cadre des polymères dits « conducteurs » et de la polyéthylèneimine (notée PEI) pour les polymères dits « passivants ». Nous présenterons également les mécanismes réactionnels menant à ces polymères par oxydation électrochimique des monomères, et nous présenterons des applications utilisant ces matériaux dans des domaines autres que ceux des capteurs de pH.

Une seconde partie sera consacrée à l'exploration des innovations effectuées ces dernières années dans le domaine des mesures de pH et nous verrons qu'un grand nombre de techniques ont été récemment développées. Enfin, nous porterons notre attention sur les capteurs de pH potentiométriques utilisant des polymères électrodéposés comme transducteur du signal chimique en signal électrique dans la mesure où nous souhaitons développer ce type de capteurs.

PARTIE I : OXYDATION ELECTROCHIMIQUE MENANT A DES POLYMERES

La diversité des matériaux polymères et leur aptitude à la mise en œuvre par des procédés économiques et productifs peuvent être avantageusement mises à profit au sein de nombreuses applications diverses utilisant leurs propriétés électriques, piézoélectriques, pyroélectriques, optiques, mécaniques ou chimiques.

Les produits obtenus peuvent alors être concurrentiels par rapport aux composants classiques à base de céramiques ou de métaux, nécessitant des conditions de transformation contraignantes (températures élevées, salles blanches, ...) et compatibles uniquement avec un nombre limité de substrats.

L'objectif de cette partie est d'illustrer les avancées scientifiques concernant les polymères aminés, hétéroaromatiques et aliphatiques, de manière non exhaustive compte tenu du dynamisme scientifique dans ce domaine. Nous exposerons également quelques applications liées plus précisément aux deux polymères auxquels je me suis intéressé : le polypyrrole et la polyéthylèneimine synthétisés par oxydation électrochimique et dont nous énoncerons les mécanismes d'électropolymérisation.

1 Les polymères conducteurs obtenus par électrochimie

1.1 Historique des polymères conducteurs

Bien que les premiers travaux concernant les polymères conducteurs datent des années 1960¹, la conductivité électrique élevée des polymères conjugués n'a été mise à jour qu'en 1977 grâce aux travaux de Shirakawa et al. portant sur le polyacétylène dopé avec des ions iodures^{2,3} (Figure 1). Ce polymère non-aromatique est encore actuellement un des polymères conducteurs les plus étudiés bien que son utilisation soit restreinte en raison d'une importante instabilité dans l'air qui rend délicate sa manipulation. A contrario, le polyphénylène, polymère aromatique, possède une très bonne stabilité dans l'atmosphère en raison de l'aromaticité du monomère à l'origine de sa polymérisation tout en conservant une conductivité électrique élevée⁴. Aussi, la mise en évidence des propriétés du polyphénylène a orienté les recherches vers le développement de polymères conducteurs aromatiques et plus précisément vers les polymères conducteurs polyhétéroaromatiques comme le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PT), la polyaniline (PANI) ou le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) (Figure 1).

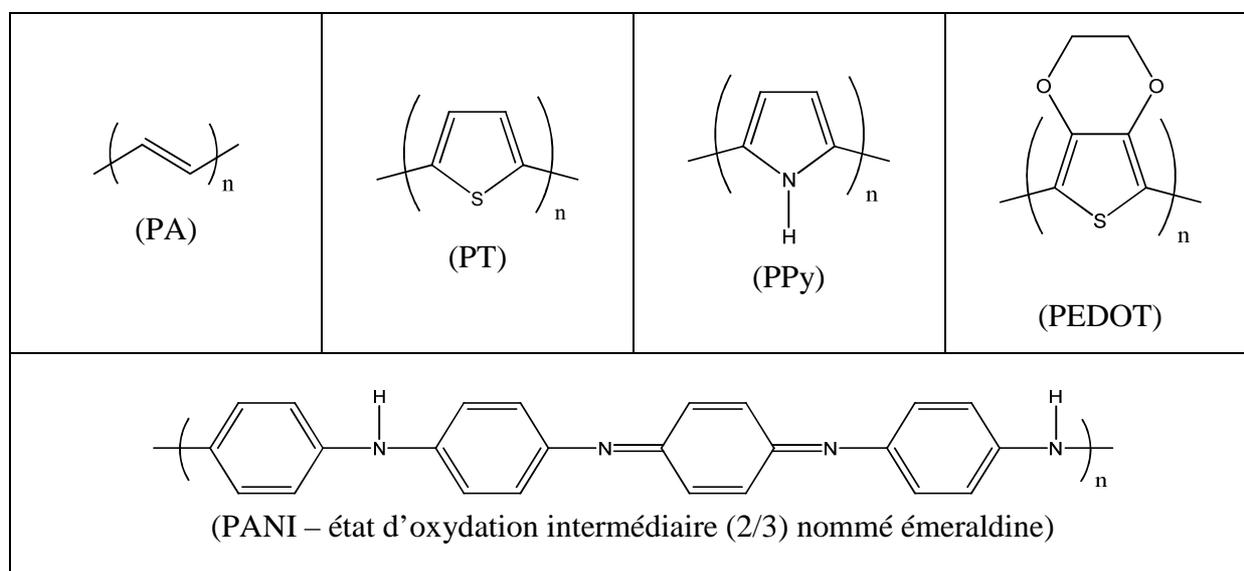


Figure 1 : Structures chimiques de polymères conducteurs, le polyacétylène (PA), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PT), la polyaniline (PANI) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT).

¹ Street GB. Polypyrrole: from powders to plastics. In : Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymers, vol. I. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 265–91.

² H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, et al., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles*, 578 (1977).

³ A. J. Heeger, *Angew Chemistry International Edition* **40**, 2591 (2001).

⁴ WJ. Feast Synthesis of conducting polymers. In: Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymers, vol. I. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 1–43.

Ces polymères sont présentés, depuis les années 1980, comme une nouvelle classe de matériaux présentant des propriétés très attractives comme une bonne stabilité dans l'air, une bonne conductivité électrique et une synthèse aisée^{5,6}.

1.2 Applications liées au polypyrrole électrosynthétisé

Les polymères conducteurs obtenus à partir de monomères hétérocycliques ont été le sujet de nombreuses études. Leur haute électroactivité, leur bonne réversibilité électrochimique et leur stabilité chimique pour de nombreuses réactions électrochimiques en font de bons sujets d'études. Parmi ces polymères conducteurs, le polypyrrole est l'un des plus intéressants et des plus étudiés depuis sa première étude approfondie par Diaz⁷. En effet, le polypyrrole est, entre autres, un matériau très intéressant pour la catalyse du fait de sa grande conductivité électrique modulable⁸ et de sa grande stabilité dans les électrolytes aqueux neutres^{9,10,11}. Il peut également être utilisé comme matériau de recouvrement afin de protéger de la corrosion des métaux comme le fer, l'acier, l'aluminium, le cuivre, le laiton ou le zinc^{12,13,14,15,16}. Ce polymère conducteur, classé comme un métal organique, présente un grand nombre d'applications diverses et variées. Il apparaît dans les domaines, des milieux de culture cellulaire^{17,18,19}, de la biologie²⁰, de l'optique non-linéaire²¹, des transistors^{22,23}, des transistors à effet de champ^{24,25}, des diodes électroluminescentes²⁶, des panneaux solaires²⁷,

⁵ K. Kundu et D. Giri, *American Institute of Physics* **105**, 11075 (1996).

⁶ S. Y. Hong et D. S. Marnick, *Macromolecules* **25**, 4652 (1992).

⁷ A. F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 635 (1979).

⁸ D.-H. Han, H. J. Lee et S.-M. Park, *Electrochimica Acta* **50**, 3085 (2005).

⁹ J. B. Schlenoff et H. Xu, *Journal of The Electrochemical Society* **139**, 2397 (1992).

¹⁰ Y. Lin et G. G. Wallace, *Electrochimica Acta* **39**, 1409 (1994).

¹¹ S. Aeiyaich, B. Zaid et P. C. Lacaze, *Electrochimica Acta* **44**, 2889 (1999).

¹² C. A. Ferreira, S. Aeiyaich, J. J. Aaron, et al., *Electrochimica Acta* **41**, 1801 (1996).

¹³ B. Zaid, S. Aeiyaich, P. C. Lacaze, et al., *Electrochimica Acta* **43**, 2331 (1998).

¹⁴ E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, et al., *Corrosion Science* **50**, 721 (2008).

¹⁵ M. Bazzaoui, J. I. Martins, E. A. Bazzaoui, et al., *Electrochimica Acta* **52**, 3568 (2007).

¹⁶ G. Berek et E. Hür, *Progress in Organic Coatings* **65**, 116 (2009).

¹⁷ H. K. Song, B. Toste, K. Ahmann, et al., *Biomaterials* **27**, 473 (2006).

¹⁸ W. R. Stauffer et X. T. Cui, *Biomaterials* **27**, 2405 (2006).

¹⁹ S. Lakard, G. Herlem, N. Valles-Villareal, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **20**, 1946 (2005).

²⁰ T. F. Otero et M. T. Cortés, *Sensors and Actuators B* **96**, 152 (2003).

²¹ P. Santhosh, N. S. Kumar, M. Renukadevi, et al., *Analytical Sciences* **23**, 457 (2007).

²² H. S. White, G. P. Kittlesen et M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 5375 (1984).

²³ F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, et al., *science* **265**, 1684 (1994).

²⁴ L. Qu, S. Xia, C. Bian, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **24**, 3419 (2009).

²⁵ R. Poddar et C. Luo, *solid-State Electronics* **50**, 1681 (2006).

²⁶ K. Yamada, K. Seya et G. Kimura, *synthetic Metals* **159**, 188 (2009).

²⁷ B. Rezek, J. Čermák, A. Kromka, et al., *Diamond and Related Materials* **18**, 249 (2009).

des systèmes électrochromiques^{28,29}, des circuits électroniques³⁰, des condensateurs³¹ et supercondensateurs^{32,33,34,35} pour le stockage de l'énergie et les accumulateurs rechargeables³⁶, des membranes à échanges d'ions^{37,38} répondant à des stimuli externes, des capteurs et biocapteurs en milieu liquide^{39,40,41,42,43} et encore des capteurs à gaz^{44,45,46,47,48,49}.

Par ailleurs, la biocompatibilité de films de polypyrrole a déjà été mise en évidence puisque ce polymère a été utilisé comme support de culture de neurones⁵⁰ et de cellules endothéliales⁵¹. Ajoutons que des implants recouverts de polypyrrole ont été récemment implantés avec succès dans des sujets⁵², prouvant ainsi qu'ils peuvent être utilisés pour des applications *in vivo*.

1.3 Synthèse des polymères conducteurs

Il existe deux méthodes de synthèse des polymères conducteurs : une synthèse par voie chimique et une synthèse par voie électrochimique. La synthèse chimique permet de synthétiser une plus grande variété de polymères que la synthèse électrochimique mais leurs procédés sont plus difficiles à mettre en œuvre.

-
- ²⁸ A. Talaie, J. Y. Lee, Y. K. Lee, et al., *Thin Solid Films* **363**, 163 (2000).
²⁹ M.-A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, E. M. Girotto, et al., *Electrochimica Acta* **44**, 2983 (1999).
³⁰ S. W. Lee, H. Grebel, A. Kornblit, et al., *synthetic Metals* **159**, 262 (2009).
³¹ S. Toita et K. Inoue, *Journal of Power Sources* **164**, 905 (2007).
³² J. Wang, Y. Xu, X. Chen, et al., *Journal of Power Sources* **163**, 1120 (2007).
³³ B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani, et al., *Journal of Power Sources* **158**, 25 (2006).
³⁴ M. D. Ingram, H. Staesche et K. S. Ryder, *Solid State Ionics* **169**, 51 (2004).
³⁵ J. Wang, Y. Xu, X. Chen, et al., *Acta Physico-Chimica Sinica* **23**, 299304 (2007).
³⁶ J.-Z. Wang, S.-L. Chou, J. Chen, et al., *Electrochemistry Communications* **10**, 1781 (2008).
³⁷ H. Zhao, W. E. Price et G. G. Wallace, *Journal of Membrane Science* **148**, 161 (1998).
³⁸ T. Zama, S. Hara, W. Takashima, et al., *Bulletin of the chemical society of Japan* **78**, 506 (2005).
³⁹ W. Prissanaroon-Ouajai, P. J. Pigram, R. Jones, et al., *Sensors and Actuators B* **138**, 504 (2009).
⁴⁰ W. Prissanaroon-Ouajai, P. J. Pigram, R. Jones, et al., *Sensors and Actuators B* **135**, 366 (2008).
⁴¹ E. Mazzotta, R. A. Picca, C. Malitesta, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **23**, 1152 (2008).
⁴² U. Lange, N. V. Roznyatovskaya et V. M. Mirsky, *Analytica Chimica Acta* **614**, 1 (2008).
⁴³ J. Rick et T.-C. Chou, *Biosensors and Bioelectronics* **22**, 329 (2006).
⁴⁴ S. Carquigny, J.-B. Sanchez, F. Berger, et al., *Talanta* **78**, 199 (2009).
⁴⁵ R. Gangopadhyay et A. De, *Sensors and Actuators B* **77**, 326 (2001).
⁴⁶ S. Paul, N. N. Chavan, and S. Radhakrishnan, *synthetic Metals* **159**, 415 (2009).
⁴⁷ V. Vrkoslav, I. Jelínek, G. Broncová, et al., *Materials Science and Engineering: C* **26**, 1072 (2006).
⁴⁸ M. Brie, R. Turcu, C. Neamtu, et al., *Sensors and Actuators B* **37**, 119 (1996).
⁴⁹ S. Hamilton, M. J. Hepher et J. Sommerville, *Sensors and Actuators B* **107**, 424 (2005).
⁵⁰ C. E. Schmidt, V. R. Shastri, J. P. Vacanti, et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **94**, 8948 (1997).
⁵¹ B. Garner, A. Georgevich, A. J. Hodgson, et al., *Journal of Biomedical Materials Research* **44**, 121 (1999).
⁵² X. Cui, J. Wiler, M. Dzaman, et al., *Biomaterials* **24**, 777 (2003).

La polymérisation chimique⁵³ peut être effectuée soit par condensation soit par addition. Les polymérisations par condensation mènent à des polymères par perte de molécules d'eau ou d'acide chlorhydrique. Les polymérisations par addition sont différentes puisqu'elles nécessitent la formation de radicaux ou d'ions du monomère de départ. Les réactions d'addition vont être limitées par les temps de vie des intermédiaires réactionnels ainsi que par l'évolution de la réactivité de la chaîne polymère pendant sa croissance. Malheureusement, ces synthèses chimiques produisent du polypyrrole sous forme de poudre et ne permettent pas un recouvrement sélectif de surfaces conductrices comparable à celui produit par électropolymérisation.

La synthèse électrochimique des polymères conducteurs est couramment utilisée car relativement simple à mettre en oeuvre^{53,54}. Ce procédé de synthèse permet la réalisation de dépôts de polymères très fins, de piéger des molécules dans la structure du polymère, de doper le polymère durant la synthèse et de fixer solidement le film électrosynthétisé à la surface de l'électrode. La première électropolymérisation fut réalisée en 1968 par Dall'Olio⁵⁵. Il forma sur une électrode de platine du polypyrrole, qu'il nomme alors « pyrrole noir », par oxydation d'un électrolyte aqueux contenant du pyrrole et de l'acide sulfurique. Depuis, les réactions d'électropolymérisation partant de monomères hétéroaromatiques ont été très largement étudiées aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. Ces études ont permis de déterminer un mécanisme de synthèse électrochimique de ces composés comme par exemple le thiophène en polythiophène (X = S) et plus particulièrement celui du pyrrole en polypyrrole (X = NH) :

Ainsi le mécanisme le plus reporté dans la littérature débute par l'oxydation du pyrrole en son radical cation homologue avec une séparation possible du site cationique et radicalaire par mésomérie :

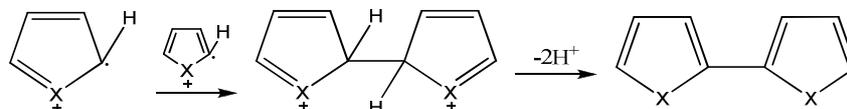


⁵³ Diaz AF, Bargon J. Electrochemical synthesis of conducting polymers. In: Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymers, vol. I. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 81–115.

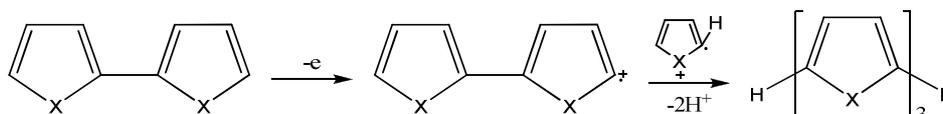
⁵⁴ A. F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 635 (1979).

⁵⁵ A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacco, et al., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Chimie* **267**, 433 (1968).

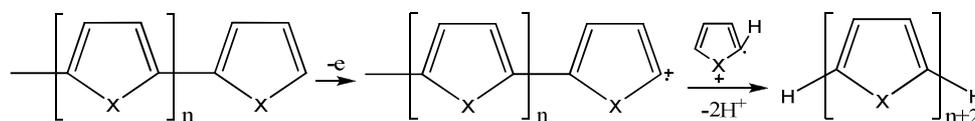
Après l'oxydation de deux groupements pyrrole à la surface de l'électrode, leur réaction conduit à un dimère dicationique qui devient neutre après expulsion de deux protons :



Le dimère est à son tour oxydé et peut alors réagir avec une autre molécule de pyrrole oxydée :



Les groupements monomères du film polymère sont donc successivement oxydés pour initier l'addition d'autres molécules de pyrrole et faire croître la chaîne du polymère :



La chaîne du polymère se prolonge ainsi tant que la conductivité du film polymère est suffisante pour permettre son oxydation électrochimique et celle des monomères.

Toutefois, un autre schéma réactionnel est proposé. Celui-ci fait intervenir des étapes réactionnelles par addition entre un groupement pyrrole ou polypyrrole oxydé avec une unité pyrrole non oxydée (Figure 2). Cette étape est justifiée par le fait que les groupements pyrrole sont plus difficiles à oxyder que le polypyrrole, et ce dès la formation du dimère. Par conséquent, le polymère oxydé réagit plus rapidement avec une molécule de pyrrole non oxydée qu'avec une molécule de pyrrole oxydée. De plus ce mécanisme permet une meilleure vision de l'incorporation d'anions dans la structure du polymère qui constitue le dopage et confère au film polymère sa conductivité intrinsèque. Cette notion est développée dans le paragraphe suivant.

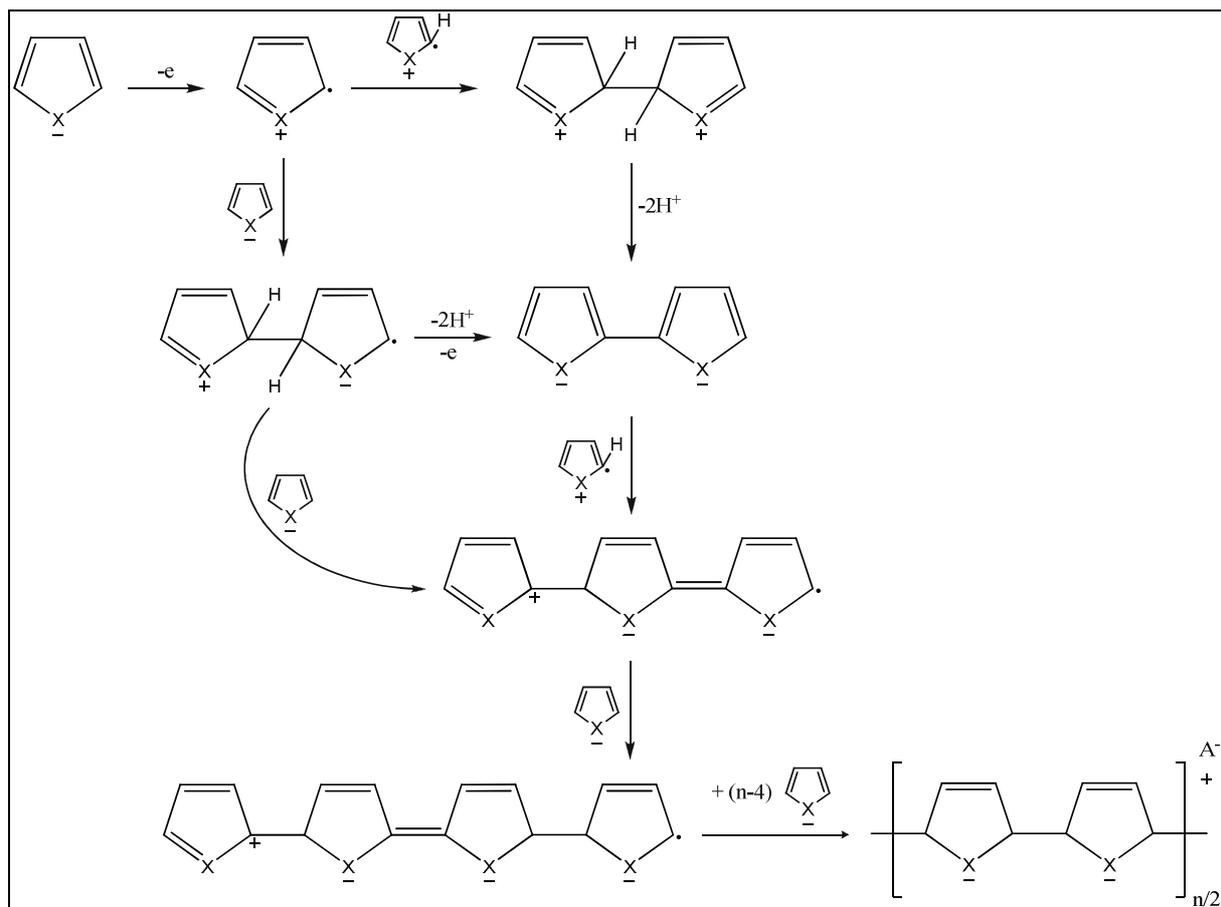
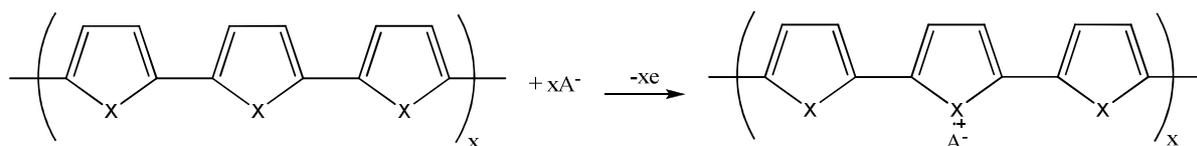


Figure 2 : Réaction d'électropolymérisation du pyrrole (X=NH) en polypyrrole⁵⁶.

• Influence du dopage électrochimique par le sel de fond

En effet, cette classe de polymère possède une conductivité intrinsèque due au dopage du film polymère par des contre-ions. Dans le cas du polypyrrole, nous avons un dopage anionique qui peut être résumé par l'équation suivante :



L'oxydation du film de polypyrrole constitue un dopage de type p des chaînes polymères. En fait, en oxydant le film, des électrons lui sont retirés créant ainsi des charges positives au sein de sa structure. L'électroneutralité devant être respectée, les anions présents en solution vont pénétrer et diffuser dans ce film afin de compenser l'excès de charges positives. Un film à l'état dopé est conducteur. En effet, ses charges positives (polarons) vont assurer la conduction en se délocalisant grâce à la conjugaison π - σ - π le long des chaînes (conduction à

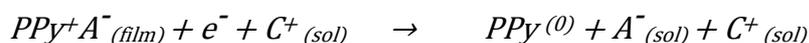
⁵⁶ Skotheim, T. A. (ed.) 1986 Handbook of conducting polymers, vol. 1-2. New York, NY: Marcel Dekker.

trous). Il est possible d'écrire l'équation suivante correspondant au dopage du PPy par un sel de formule générale AC dissocié en solution en un anion A^- et un cation C^+ :

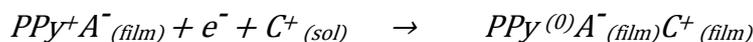


Le film peut ensuite être réduit : on parle de dédopage du film. En effet, le film, dopé en oxydation, possède des charges positives et des anions au sein de sa structure. Lors de sa réduction, des électrons sont injectés neutralisant ainsi les charges positives et tendant à rétablir l'électroneutralité du film polymère. Dans le cas d'une voltamétrie cyclique, un vague de réduction apparaît (courant de réaction négatif). Cette vague peut être due à deux mécanismes différents de dédopage qui sont les suivants^{57,58,59,60}:

mécanisme A : l'anion quitte le film afin d'assurer l'électroneutralité. L'équation globale de ce mécanisme est :



mécanisme B : l'anion pouvant être assez gros, sa mobilité au sein du film peut être réduite. De ce fait, il a du mal à quitter le film et l'électroneutralité devant de toute façon être respectée, c'est le cation du sel qui va pénétrer le film évitant à l'anion de le quitter. L'équation est la suivante :



Le taux de dopage des polymères conducteurs et plus particulièrement le dopage du polypyrrole dépend d'un grand nombre de paramètres. Par exemple, la nature du sel de fond influe sur ce phénomène et peut donner des taux de dopage allant d'environ 0,2 à 0,4 contre-ion par groupement pyrrole.

- **Influence du solvant sur les propriétés électriques des films de polypyrrole**

Par ailleurs, ce taux de dopage est influencé par la nature de l'électrolyte utilisé qui module la mobilité des ions en son sein par l'ionisation du sel de fond^{61,62,63,64}. La nature de la

⁵⁷ M. Atobe, H. Tsuji, R. Asami, et al., *Journal of The Electrochemical Society* **153**, D10 (2006).

⁵⁸ X. Wang, T. Ederth et O. Inganas, *Langmuir* **22**, 9287 (2006).

⁵⁹ R. A. Hillman, S. J. Daisley et S. Bruckenstein, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2379 (2007).

⁶⁰ P. Hou, D. Han, Z. Wang, et al., *synthetic Metals* **157**, 779 (2007).

⁶¹ R. Cervini, R. J. Fleming, B. J. Kennedy, et al., *Journal of Materials Chemistry* **41**, 87 (1994).

⁶² J. Ouyang et Y. Li, *Polymer* **38**, 1971 (1997).

⁶³ J. Tietje-Girault, C. Ponce de Leónb et F. C. Walsh, *Surface and Coatings Technology* **201**, 6025 (2007).

⁶⁴ R. Qian et J. Qiu, *Polymer Journal* **19**, 157 (1987).

solution électrolytique contenant le pyrrole a également une influence sur l'électropolymérisation et sur les propriétés des films obtenus. En effet, l'ajout d'une infime quantité d'eau a un effet marqué sur l'électropolymérisation du pyrrole dissout dans l'acétonitrile^{65,66,67,68,69}. Cet « effet de l'eau » fut à l'origine de nombreuses spéculations scientifiques. Dans un premier temps, il a été suggéré que l'eau devait diminuer la solubilité des oligomères et par conséquent, provoquer un dépôt plus rapide à la surface de l'électrode³⁹. D'autres auteurs ont proposé que l'eau, possédant une constante diélectrique plus élevée (80 contre 37 pour l'acétonitrile), devait réduire les répulsions coulombiennes entre les radicaux cations, ce qui facilitait l'association des radicaux libres pour former des dications^{70,71,72,73,74}. Zotti et al.⁷⁵ ont proposé que la libération des protons au cours de la réaction de polymérisation devait protoner le pyrrole mais aussi que des oligomères et que ces espèces protonées présentes à la surface de l'électrode protégeaient le film de polypyrrole contre les phénomènes de suroxydations. L'eau en raison de sa forte basicité comparée au pyrrole présente une importante capacité à accumuler les protons. En s'inspirant de la polymérisation chimique par protonation du pyrrole dans une solution d'acétonitrile acidifiée avec HClO₄, Otero et Rodriguez⁷⁶ ont supposé la coexistence d'un polymère conducteur produit par électrochimie et d'un polymère non conducteur produit par chimie classique. Ils ont constaté que l'ajout d'eau dans l'acétonitrile permettait d'inhiber la formation d'un film polymère isolant par catalyse chimique et que par conséquent, l'eau présente une capacité plus importante à capter les protons que le pyrrole. Les travaux de Warren et al.⁷⁷ ont également permis de prouver que l'addition de 1% d'eau (en masse) dans l'acétonitrile augmentait le rendement de polymérisation, favorisait l'adhérence du film polymère à la surface de l'électrode et améliorait la conductivité du polypyrrole obtenu⁴⁷. Diaz et Hall⁷⁸ ont également étudié l'influence de la présence d'eau dans l'acétonitrile sur la conductivité des films de

⁶⁵ A. F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles*, 635 (1979).

⁶⁶ A. F. Diaz, *Chemica Scripta* **17**, 142 (1981).

⁶⁷ K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, et al., *Synthetic Metals* **1**, 329 (1979/1980).

⁶⁸ G. B. Street, S. E. Lindsey, S. E. Nazzal, et al., *Molecular crystals and liquid crystals* **118**, 137 (1985).

⁶⁹ A. J. Downard et D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **206**, 139 (1986).

⁷⁰ J. Heinze, *Topics in current chemistry* **152**, 1 (1990).

⁷¹ J. Heinze, K. Hinkelmann et M. Land, *Ed. DECHEMA Monogr.* **112**, 75 (1988).

⁷² F. Beck, M. Oberst et R. Jansen, *Electrochimica Acta* **35**, 1841 (1990).

⁷³ F. Beck, *Electrochimica Acta* **33**, 839 (1988).

⁷⁴ F. Beck et M. Oberst, *Synthetic Metals* **28**, 43 (1989).

⁷⁵ G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, et al., *Electrochimica Acta* **34**, 881 (1989).

⁷⁶ T. F. Otero et J. Rodriguez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **379**, 513 (1994).

⁷⁷ L. F. Warren et D. P. Anderson, *Journal of The Electrochemical Society* **134**, 101 (1987).

⁷⁸ A. F. Diaz et B. Hall, *IBM Journal of Research and Development* **27**, 342 (1983).

polypyrrole formés. Ils ont aussi observé que la conductivité et les propriétés mécaniques dépendaient fortement de la quantité d'eau ajoutée dans l'acétonitrile.

Bien que l'électrolyte support influe fortement sur les propriétés physico-chimiques du polypyrrole, les concentrations du sel de fond et du pyrrole ont également leur importance⁷⁹ sur les propriétés physico-chimiques et morphologiques des films de polypyrrole comme nous le verrons dans notre étude.

2 Les polymères obtenus par oxydation d'amines aliphatiques

2.1 Historique concernant l'oxydation des amines aliphatiques

Les amines aliphatiques sont plus difficiles à oxyder que les amines aromatiques car elles mènent à des intermédiaires réactionnels peu stables. Cette difficulté s'explique par l'absence de site de délocalisation des charges sur les squelettes des amines aliphatiques. Aussi, la majorité des études concernant les amines aliphatiques portent essentiellement sur l'investigation de l'interaction molécule-surface plus que sur l'influence de paramètres électrochimiques comme par exemple, la nature ou la concentration du sel de fond, le choix de l'électrolyte ou encore la densité de courant de réaction.

Les premières études sur l'oxydation électrochimique d'amines aliphatiques remontent aux années 1960^{80,81,82}. Ces travaux ont permis à Mann et al.^{80,81} de proposer un mécanisme réactionnel relatif aux amines aliphatiques tertiaires dans lequel l'oxydation des amines mène à un radical cation qui ensuite se déprotone pour donner un radical (Figure 3a). Il suit deux chemins réactionnels possibles à partir de ce radical. Le premier mène à la formation d'un cation iminium par une oxydation supplémentaire (Figure 3b) alors que la seconde commence par une dismutation du radical pour former une amine et une enamine (Figure 3c). Finalement, ces deux voies réactionnelles produisent une amine secondaire et un aldéhyde.

⁷⁹ M. Ogamasawara, K. Funahashi, T. Demyra, et al., *Synthetic Metals* **14**, 61 (1986).

⁸⁰ C. K. Mann et K. K. Barnes, *Electrochemical Reaction in Nonaqueous Systems* Marcel Dekker New York **8**, 259 (1970).

⁸¹ L. C. Portis, V. V. Bhat et C. K. Mann, *Journal of Organic Chemistry* **35**, 2175 (1970).

⁸² S. D. Ross, *Tetrahedron Letters*, 1237 (1973).

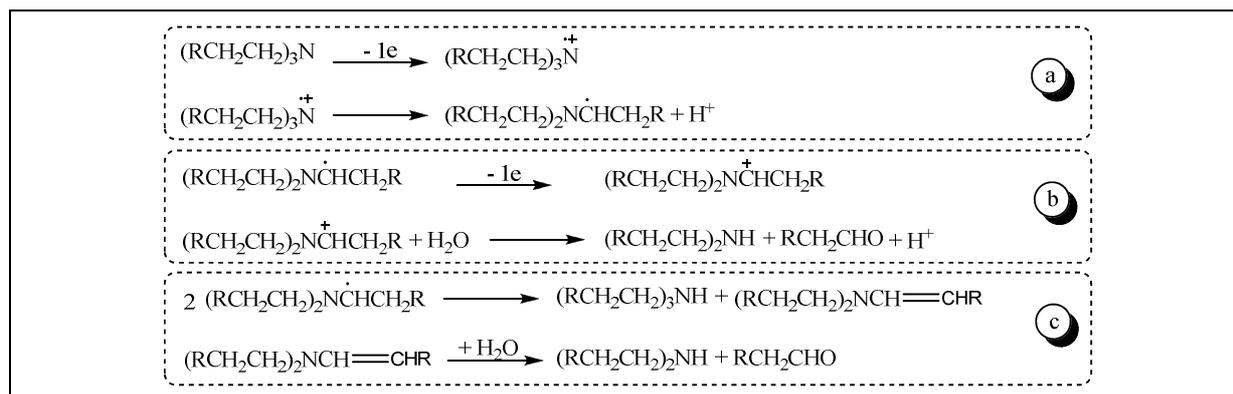


Figure 3 : Mécanismes réactionnels d'oxydation des amines tertiaires.

De plus, des études électrochimiques de la tri-*iso*-butylamine^{83,84} et de la di-*iso*-butylamine^{85,86,87}, par voltamétrie cyclique, ont permis de déterminer que l'oxydation électrochimique des amines aliphatiques secondaires et tertiaires est partiellement réversible pour des vitesses de balayage supérieures à 30 V.s⁻¹.

Les amines secondaires ont un comportement électrochimique similaire aux amines tertiaires et leurs réactions sont par conséquent analogues à celles des amines tertiaires exposées Figure 3. La principale différence est que les amines secondaires sont plus difficiles à oxyder que les amines tertiaires, ce qui a pour conséquence, une expulsion de proton plus rapide menant à la formation du radical instable^{87,88,89,90,91}.

Le degré de substitution des amines joue un rôle important dans le comportement électrochimique des amines aliphatiques puisqu'il s'avère que l'oxydation d'amines secondaires ou tertiaires ne permet pas un recouvrement significatif de l'électrode de travail contrairement à l'oxydation d'amines primaires.

Plus récemment, il a été découvert que l'oxydation des amines primaires pouvait conduire à l'attachement d'un groupement organique sur une électrode de travail en carbone^{85,86,87}. Il fut alors proposé que l'atome d'azote se lie à la surface comme présenté Figure 4.

⁸³ C. P. Andrieux et J. M. Savéant, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 4671 (1968).

⁸⁴ C. P. Andrieux et J. M. Savéant, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 1254 (1969).

⁸⁵ B. Barbier, J. Pincon, G. Desarmot, et al., *Journal of Electrochemical Society* **137**, 1757 (1990).

⁸⁶ R. S. Deinhammer, M. Ho, J. W. Anderegg, et al., *Langmuir* **10**, 1306 (1994).

⁸⁷ A. J. Downard, *Electroanalysis* **12**, 1085 (2000).

⁸⁸ H. Bock, I. Goebel, Z. Havlas, et al., *Angew Chemistry* **30**, 187 (1991).

⁸⁹ P. Viel, C. Bureau, G. Deniau, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **470**, 14 (1999).

⁹⁰ C. P. Andrieux et J. Pincon, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 14801 (2003).

⁹¹ F. Geneste, C. Moinet et G. Jezequel, *New Journal of Chemistry* **26**, 1539 (2002).

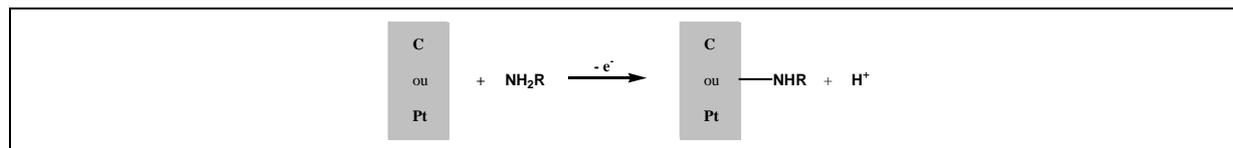


Figure 4 : Mécanisme d'oxydation d'une amine primaire menant à la création d'une liaison carbone/platine-azote.

De plus, l'oxydation électrochimique des amines aliphatiques primaires n'est pas réversible^{92,93} pour des vitesses de balayages allant jusqu'à $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Par conséquent, la réaction entre les amines primaires oxydées et les surfaces conductrices présente un caractère irréversible plus important que les amines secondaires et tertiaires.

Par ailleurs, des études ont confirmé que l'oxydation d'une amine primaire comme la *n*-butylamine dans des solvants organiques comme le diméthylformamide ou l'acétonitrile mène à une passivation d'électrode avec formation d'une liaison carbone ou métal (or ou platine) - azote^{94,95}. Ces travaux énoncent que le temps de vie des amines primaires oxydées est inférieur à 0,2 ms (contre 4 et 13 ms respectivement pour les amines secondaires et tertiaires) dans ces solvants. Ces amines, une fois oxydées, sont la proie d'une déprotonation et de la formation du radical correspondant qui va alors diffuser de l'électrode vers la solution. Le temps de vie très court des radicaux cations des amines primaires limite fortement leur réaction avec le support métallique à quoi il faut ajouter une répulsion électrostatique entre le cation et l'électrode chargée positivement. Comme les amines primaires s'oxydent à une distance moindre de l'électrode et qu'elles forment un radical plus rapidement que les amines secondaires et tertiaires, elles vont former plus facilement une liaison covalente métal-azote. Finalement, une série d'expériences avec des amines deutérées ont montré que seul le radical localisé sur l'atome d'azote réagit avec la surface métallique ou carbonée (Figure 5).

⁹² W. B. Norwall, D. O. Wipf et W. G. Kuhr, *Analytica Chemistry* **70**, 2601 (1998).

⁹³ M. A. Hayes et W. G. Kuhr, *Analytica Chemistry* **71**, 1720 (1999).

⁹⁴ J. M. Savéant, *Advances in Physical Organic Chemistry* **35**, 17 (2000).

⁹⁵ L. Pause, M. Robert et J. M. Savéant, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4886 (2001).

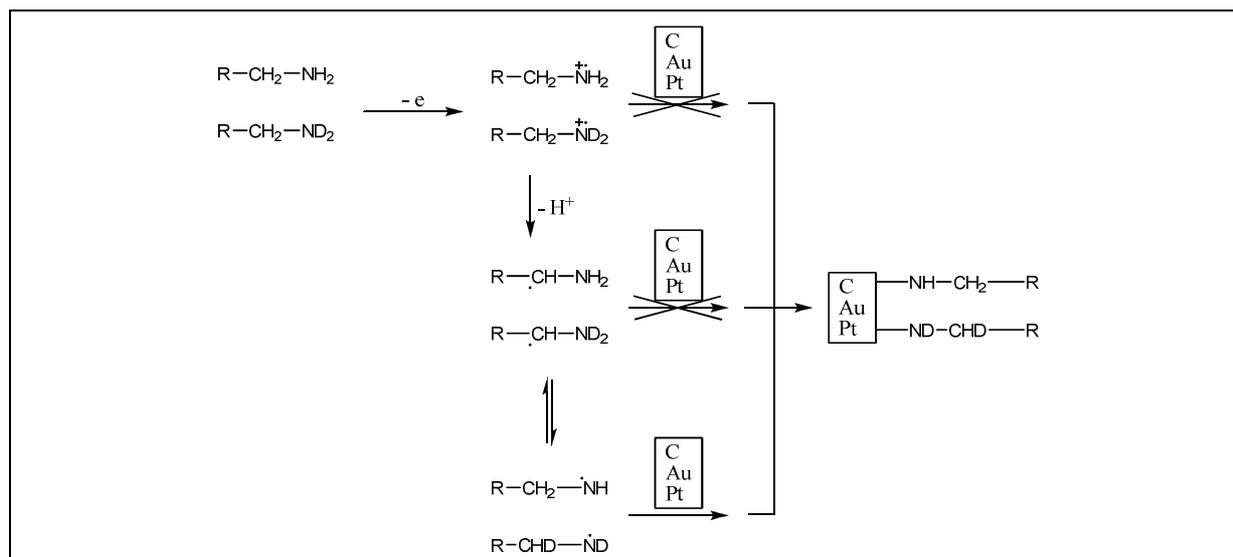


Figure 5 : Détermination et confirmation des voies réactionnelles envisageables menant à la formation d'une liaison covalente entre une amine primaire et une surface d'électrode en carbone ou en métal (or ou platine).

D'autres études ont également permis de mettre en évidence que les amines primaires comme la *n*-butylamine passivent par oxydation électrochimique aussi bien les surfaces d'or que de platine et qu'il se forme une liaison métal-azote^{92,93}. Ces liaisons sont observables par spectroscopie XPS et se situent à 398,1 et 397,9 eV respectivement pour les liaisons Au-N et Pt-N. Deinhammer⁸⁶ et al. ont également étudié l'oxydation électrochimique d'amines aliphatiques sur des électrodes d'or et de platine. Ils ont ainsi montré que les amines primaires passivent fortement ces surfaces et que la proportion des liaisons métal-azote diminue fortement de l'amine primaire à l'amine tertiaire en passant par l'amine secondaire. Le nombre d'amines tertiaires se fixant sur une surface d'or est quasiment nul et négligeable sur une surface de platine. De plus, une amine secondaire se fixe approximativement deux fois moins qu'une amine primaire sur ces surfaces.

Les amines primaires aliphatiques permettent également, dans certaines conditions, la formation de polymères passivants synthétisés par électrochimie comme l'a montré notre équipe de recherche. En effet, ces études ont montré en particulier que les oxydations électrochimiques de diamines ou de triamines^{96,97,98,99,100,101} comme l'éthylènediamine (EDA), le 1,3-diaminopropane (DAP) et la diéthylènetriamine (DETA) utilisées comme solvants non-aqueux mènent à des polymères. Ainsi l'éthylènediamine et la diéthylènetriamine forment par

⁹⁶ G. Herlem, C. Goux, B. Fahys, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **435**, 259 (1997).

⁹⁷ G. Herlem, K. Reybier, A. Trokourey, et al., *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 597 (2000).

⁹⁸ B. Lakard, G. Herlem et B. Fahys, *Journal of Chemical Physics* **115**, 7219 (2001).

⁹⁹ B. Lakard, G. Herlem et B. Fahys, *Journal of Molecular Structure* **584**, 15 (2002).

¹⁰⁰ B. Lakard, G. Herlem et B. Fahys, *Journal of Molecular Structure* **593**, 584 (2002).

¹⁰¹ B. Lakard, G. Herlem et B. Fahys, *Journal of Molecular Structure* **638**, 177 (2003).

oxydation électrochimique la polyéthylèneimine linéaire tandis que le 1,3-diaminopropane mène à la polypropylèneimine linéaire. Ces travaux évoquent également la formation d'une liaison Pt-N ainsi qu'un phénomène de passivation irréversible du métal par le polymère.

2.2 Applications liées à la polyéthylèneimine électrosynthétisée

La polyéthylèneimine linéaire (PEI), obtenue par oxydation anodique d'une solution d'EDA ou de DETA, a été utilisée au sein de notre groupe pour des applications dans les domaines des capteurs et de la biologie.

En ce qui concerne la biologie, des surfaces ont été modifiées avec de la PEI linéaire électrodéposée en vue d'élaborer des supports de culture cellulaire^{102,103}. Ainsi, S. Lakard et al.^{43,104,105} ont multiplié les expériences en vue d'étudier la prolifération, l'adhésion et les évolutions morphologiques d'une lignée de cellules neuronales de souris sur des lamelles de verre conducteur (FTO) modifiées avec de la PEI par électrochimie. Les résultats démontrent que les supports modifiés par oxydation électrochimique de l'EDA ou du DETA permettent d'obtenir de meilleurs résultats que ceux obtenus avec le support de culture cellulaire le plus couramment utilisé par les biologistes, à savoir la poly-L-lysine.

Des capteurs enzymatiques ont également été réalisés, incorporant de la PEI obtenue par polymérisation électrochimique^{106,107,108}. Ce polymère est alors incorporé au sein du capteur d'urée où il va servir de couche sensible aux variations de pH engendrées par la réaction d'hydrolyse de l'urée catalysée par l'uréase préalablement immobilisée au-dessus ou à l'intérieur du film polymère selon la technique d'immobilisation utilisée.

Les applications capteurs de pH seront développées dans la seconde partie de cette étude bibliographique.

¹⁰² G. Herlem, T. Gharbi et P. Humbert, Bio-nez : système de détection d'au moins une substance chimique, FR2842604 du 18/07/2002.

¹⁰³ G. Herlem, T. Gharbi et P. Humbert, Bio-nez : système de détection d'au moins une substance chimique, PCT WO2004010137 du 10/07/2003.

¹⁰⁴ S. Lakard, G. Herlem, A. Propper, et al., *Bioelectrochemistry* **62**, 19 (2004).

¹⁰⁵ S. Lakard, N. Morrand-Villeneuve, E. Lesniewska, et al., *Electrochimica Acta* **53**, 1114 (2007).

¹⁰⁶ B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **19**, 1641 (2004).

¹⁰⁷ G. Herlem, Biocapteur de glucose à base de polyéthylèneimine, Brevet Français NFR0004690 du 12/04/2000, CIB : G01N-027/327.

¹⁰⁸ G. Herlem, Biocapteur de glucose à base de polyéthylèneimine, Brevet PCT N^oWOFR0101133 du 12/04/2001, CIB : C12Q-001/00, G01N-033/487.

2.3 Réactions d'oxydation électrochimique des amines aliphatiques

Comme dans le cas des polymères conducteurs, ce type de polymère peut être synthétisé aussi bien par voie chimique qu'électrochimique. Dans ce cas de figure, la synthèse chimique semble plus contrôlable que la synthèse électrochimique. En effet, la structure aliphatique même du polymère provoque une importante chute de sa conductivité électrique lorsqu'il croît. Par conséquent, l'épaisseur de polymère qui pourra se fixer à la surface d'une électrode de platine ou d'or sera limitée, contrairement à une synthèse organique¹⁰⁹.

En ce qui concerne le mécanisme de polymérisation de ces composés, des calculs *ab initio* effectués au laboratoire⁹⁹ ont permis de proposer un mécanisme de polymérisation par oxydation anodique de l'éthylènediamine en polyéthylèneimine linéaire (Figure 6). L'oxydation du monomère produit des carbocations primaires. Ce composé étant instable, il mène à un cation et un radical -NH_2^\bullet par rupture de la liaison C-N. Ce carbocation réagit alors avec un monomère pour initier le processus de polymérisation. Après éjection d'un proton nous obtenons un composé neutre qui est en fait de la DETA (dimère, $n=2$). Ces étapes se succèdent ensuite un grand nombre de fois pour donner un film polymère de polyéthylèneimine linéaire. Toutefois, ce mécanisme traduit des résultats obtenus pour des calculs ne tenant compte ni de la surface de l'électrode, ni du potentiel imposé lors de la réaction. Les constituants de l'électrolyte comme le sel de fond ou les composés relargués pendant la réaction électrochimique ne sont pas pris en compte dans les calculs.

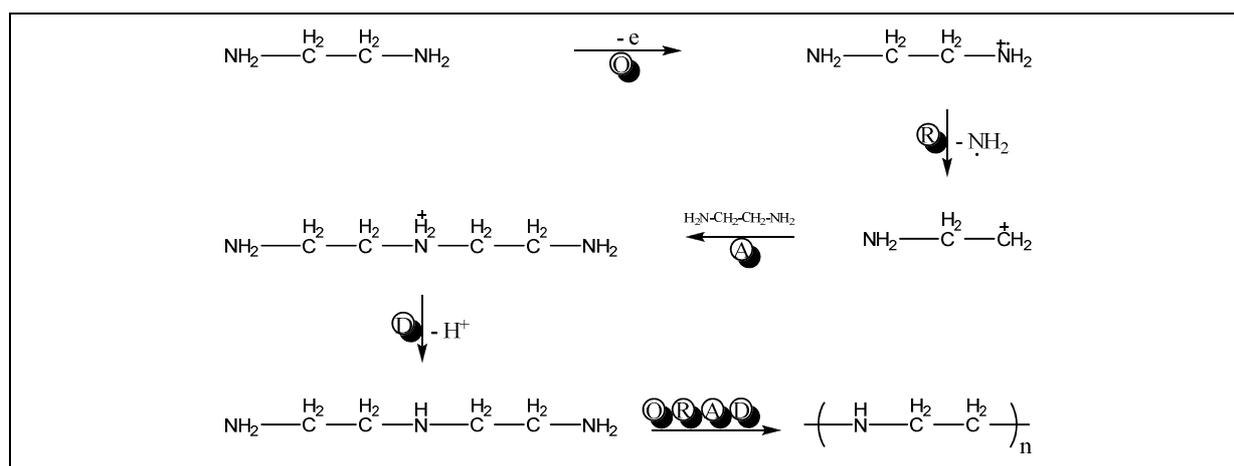


Figure 6 : Réaction d'oxydation électrochimique menant de l'EDA à la PEI.

¹⁰⁹ C. R. Dick et G. E. Ham, *Journal of Macromolecular Science A* **4**, 1301 (1970).

En regroupant les différents résultats (Figure 4, Figure 5 et Figure 6) des études menées sur les amines primaires, nous pouvons extrapoler les différentes étapes réactionnelles du mécanisme d'oxydation électrochimique sur une surface d'électrode en platine (Figure 7).

Initialement, les molécules d'EDA sont oxydées (perte d'un électron de l'azote) pour donner le radical cation équivalent. Celui-ci se lie à la surface de platine puis éjecte un proton.

Ensuite, la molécule d'EDA fixée à la surface de l'électrode de platine est oxydée pour mener au radical cation équivalent. Cette molécule se fractionne pour donner un radical $-NH_2^\bullet$ et un cation d'éthylamine. Ce cation réagit alors avec une molécule d'EDA pour donner une molécule de diéthylènetriamine protonée liée à la surface. Suit la libération d'un proton pour donner la molécule équivalente neutre.

Ces étapes se répètent continûment de l'oxydation de l'amine liée à la surface de platine jusqu'à la déprotonation pour ainsi former un film polymère de polyéthylèneimine linéaire à la surface de l'électrode de travail.

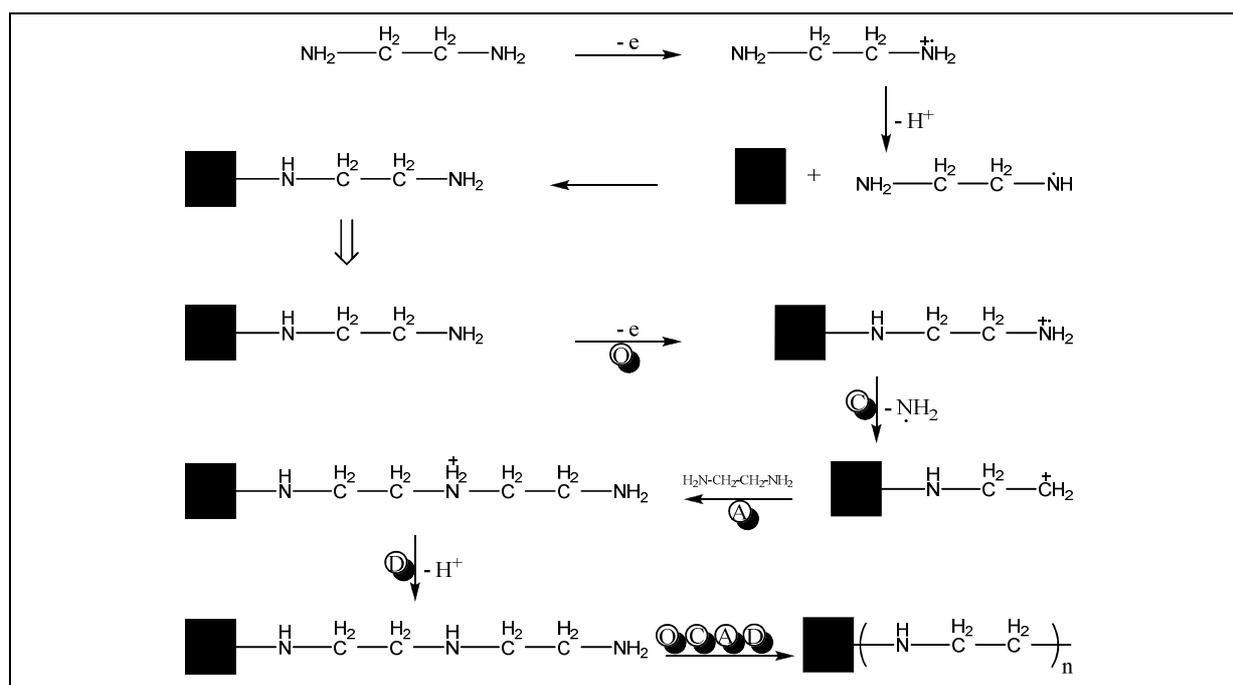


Figure 7 : Mécanisme de polymérisation électrochimique de l'EDA sur une surface d'électrode en platine.

Cette réaction est d'après la littérature uniquement possible lorsque l'EDA est utilisée comme solvant pur. Toutefois, il apparaît qu'il est possible d'obtenir également de la polyéthylèneimine branchée ou une molécule d'aminoéthanal en présence d'eau^{80,81}. Ces différentes voies réactionnelles sont résumées par le diagramme de la Figure 8.

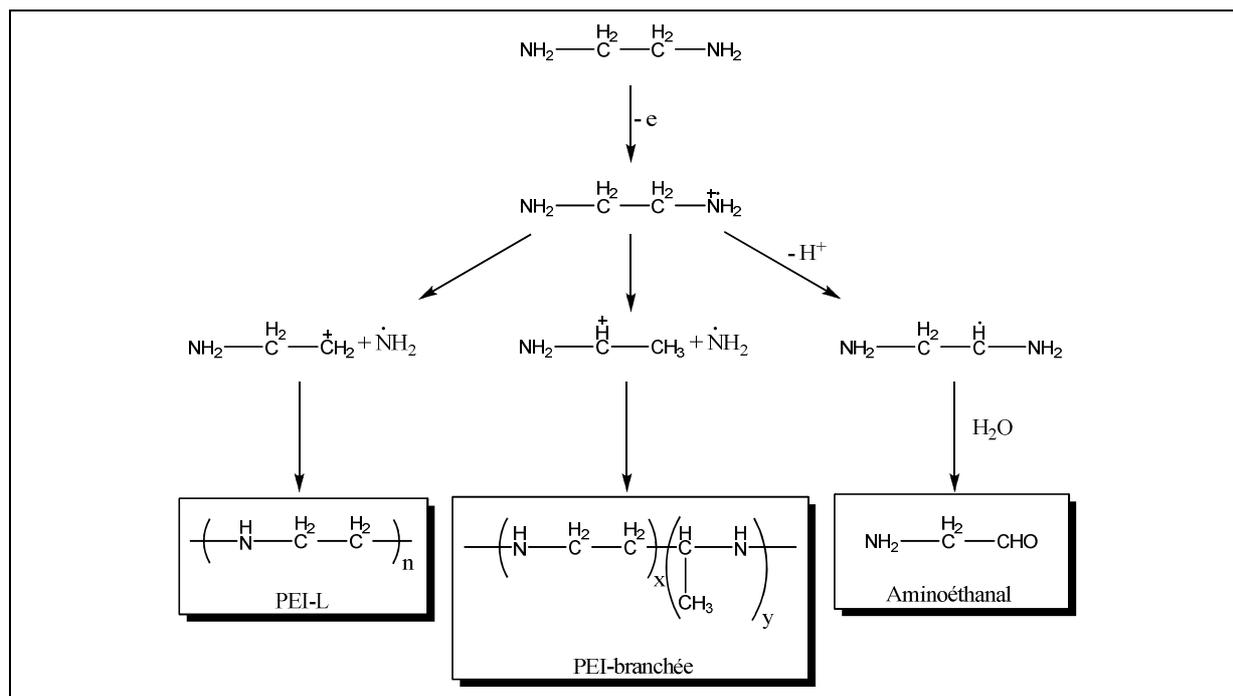


Figure 8 : Voies réactionnelles envisageables pour l'oxydation électrochimique de l'EDA. La PEI branchée et l'aminoéthanal se forment uniquement en présence d'eau dans l'électrolyte.

PARTIE II : LES CAPTEURS DE pH

Les mesures de pH en solution sont indispensables en raison du grand nombre de phénomènes physico-chimiques où le pH joue un rôle prépondérant. Actuellement, il existe deux alternatives principales pour mesurer le pH. La première est l'électrode de verre qui a prouvé sa fiabilité de fonctionnement pour des valeurs de pH allant de 0 à 12. Malheureusement, sa miniaturisation est délicate tandis qu'un entretien spécifique est nécessaire avant et après usage¹¹⁰.

Aussi, il existe un réel besoin en nouvelles méthodes de mesure du pH pour des applications où l'usage d'une électrode de pH traditionnelle n'est pas possible. Par exemple, des contraintes vont apparaître si l'on désire mesurer la valeur du pH dans des milieux très confinés ou étant portés à d'importantes températures. D'autres phénomènes parasites peuvent apparaître comme le mouvement du fluide à analyser, voire même la présence d'un champ électrique ou magnétique environnant. Les contraintes sont nombreuses et l'inspiration des chercheurs pour les inhiber l'est tout autant. Les possibilités de mesures de pH *in vivo* sont également un enjeu d'importance et regroupent beaucoup de ces facteurs limitants auxquels il faut ajouter la miniaturisation des capteurs lorsqu'on cherche à effectuer des mesures très localisées.

Nous présenterons dans un premier temps la méthode la plus répandue pour mesurer le pH, l'électrode de verre, puis nous présenterons un certain nombre de méthodes alternatives développées ces dernières années. Elles font intervenir une multitude de spécialités physico-chimiques, biologiques et technologiques visant à adapter les méthodes de mesure aux diverses applications. Nous terminerons cette présentation par l'utilisation des polymères déposés ou électrodéposés et utilisés comme matériaux transducteurs.

1 Pourquoi le pH est une grandeur chimique importante ?

Le pH est une des unités de mesure les plus utilisées dans les laboratoires tant son importance est majeure dans un grand nombre de réactions chimiques et de processus biologiques. La détermination du pH est ainsi indispensable si nous désirons connaître les

¹¹⁰ R.G. Bates, In: The determination of pH. Theory and Practice John Wiley & Sons, New York (1973).

caractéristiques chimiques d'une solution ou d'un composé contenu dans une solution. Par exemple, la valeur du pH présente une très forte influence sur la solubilité de substances chimiques ou biochimiques ainsi que sur les vitesses et rendements des réactions (bio)chimiques. Il est donc indispensable de pouvoir contrôler la valeur du pH en solution dans le but soit d'optimiser une réaction désirée soit de prévenir une réaction parasite.

Tous les fluides corporels des organismes vivants présentent une gamme de valeur de pH très précise. Lorsque la valeur du pH sanguin (pH 7,4) chez l'être humain varie d'une faible quantité (0,03 unité de pH ou moins)¹¹¹, le fonctionnement du corps humain se détériore. Les pH des lacs, des rivières et des océans sont différents et régulés par la faune et la flore qui les peuplent. De la même manière, le pH du sol affecte la viabilité des végétaux et constitue un facteur déterminant dans le domaine de l'agriculture en général. Les déchets liquides aussi bien des industries que des particuliers peuvent causer d'importants changements de pH des eaux et de l'environnement avec lesquels ils sont en contact, ce qui peut amener à de fortes perturbations du milieu biologique voire même provoquer son dépeuplement.

Les mesures de pH apparaissent donc primordiales pour le contrôle des réactions chimiques de sorte que la presque totalité des industries qui travaillent avec des solutions aqueuses possèdent des matériels destinés aux mesures du pH : les domaines de fabrication de ces industries s'étendent à de nombreux domaines, que ce soit la production d'eau collective et minérale, l'agroalimentaire, les médicaments, les papiers, les plastiques, les semi-conducteurs, les ciments, les verres ou les textiles.

2 Signification du pH ?

Le terme pH provient de la combinaison du p de « puissance » et de « H », symbole chimique du proton¹¹². En solution aqueuse, il s'établit un équilibre spontané entre l'eau (H₂O), les protons (H⁺) et les ions hydroxydes (OH⁻) tel que :



Le pH est défini comme la valeur négative du logarithme de l'activité des protons en solution aqueuse et est résumé par l'équation suivante¹¹³ :

¹¹¹ E. R. Churchill et al., pH Scale, 365 Simple Science Experiments with Everyday Materials, Black Dog & Leventhal Publishers, New York, 259 (1997).

¹¹² S. P. L. Sfrenson, *Biochem Z* **21**, 131 (1909).

¹¹³ R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, et al., *Pure and Applied Chemistry* **74**, 2169 (2002).

$$pH = -\log(a_{H^+}) = -\log\left(\gamma_{H^+} \frac{[H^+]}{C^0}\right) \quad \text{.(Équation 2)}$$

Avec :

a_{H^+} = Activité de H^+ , adimensionnel.

γ_{H^+} = Coefficient d'activité de H^+ , adimensionnel.

$[H^+]$ = Concentration de H^+ en mol.L⁻¹.

C^0 = 1 mol.L⁻¹.

Le pH correspond à un degré d'acidité ou de basicité d'une solution aqueuse pour une température donnée. En effet, la valeur du pH varie en fonction de la température. Le terme d'activité a été mis en place car le pH reflète la quantité apparente des protons et non leur concentration réelle en solution. Lorsque des valeurs de pH importantes sont atteintes, les interactions électrostatiques entre les protons ou les ions hydroxydes perturbent l'organisation de ces molécules en solution.

3 Les moyens de mesure courants du pH

Actuellement, les méthodes de mesure du pH les plus répandues comptent quatre grandes catégories que sont : les indicateurs colorés, les tests de papier pH, les électrodes métalliques (électrode à hydrogène, électrodes en quinhydrone et électrodes en antimoine) et les électrodes de verre.

Les indicateurs colorés se composent par exemple de l'orange de méthyle et de la phénolphthaléine qui sont des composés organiques absorbant les rayonnements électromagnétiques dans le domaine du visible. Dans ce cas, la variation d'activité des protons dans le milieu induit des changements de conformation de ces molécules, ce qui a pour conséquence de modifier leur longueur d'onde d'absorbance maximale et de fait, de modifier la coloration du milieu aqueux analysé.

Le papier pH peut être soit un simple ruban de papier ou un autre matériau sur lequel sont fixés des indicateurs colorés. Une fois immergé dans le milieu aqueux, il présente une couleur particulière donnant une indication sur le pH de la solution par le biais d'une échelle de couleurs étalons. Cette méthode est simpliste, mais elle permet tout de même d'obtenir une très bonne exactitude du pH en milieux ioniques très concentrés, pour des écarts de température importants ou pour des solutions contenant des composés organiques.

L'électrode à hydrogène est certainement une des meilleures méthodes existantes en ce qui concerne les mesures de pH. L'activité des protons est déterminée par une méthode de mesure potentiométrique entre une électrode standard à hydrogène et une électrode de référence. L'électrode standard à hydrogène est composée d'une électrode de platine plongée dans une solution contenant 1 M de protons. Dans le but de maintenir une saturation constante de la surface de platine par les protons, le tout, barbote avec un flux d'hydrogène constant. Malheureusement, ce procédé est très dangereux et surtout peu pratique, en raison de l'utilisation d'hydrogène gazeux.

Les électrodes de quinhydrone permettent également une détermination par mesure potentiométrique du pH et étaient utilisées avant l'apparition des électrodes de verre. La quinhydrone est une solution équimolaire de quinone et d'hydroxyquinone. Après dissolution dans l'eau, la quinhydrone forme un couple oxydo-réducteur dont le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH donc de l'activité des protons en solution. Ce potentiel est mesuré via une électrode en platine. Les électrodes de quinones sont très souvent utilisées pour vérifier si les électrodes de mesure du potentiel de réduction de l'oxygène (ORP) fonctionnent correctement ou pour calibrer d'autres électrodes de référence¹¹⁴. L'utilisation de cette méthode est à présent très restreinte en raison d'une mise au point très difficilement reproductible.

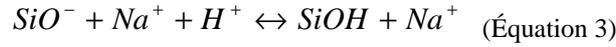
Les électrodes d'antimoine sont un autre procédé de mesure du pH très similaire à celui des électrodes de quinhydrone. Malheureusement, la qualité de mesure de ce procédé dépend très fortement de la qualité de polissage des électrodes de platine à quoi il faut ajouter une faible reproductibilité. Par conséquent son utilisation est très limitée¹¹⁵. Actuellement, ce type d'électrode voit son utilisation restreinte aux milieux contenant des ions fluorures qui nécessitent une précision de mesure qualitative.

Comme énoncé précédemment, la difficulté d'utilisation de l'électrode à hydrogène et des électrodes métalliques fait que l'électrode de verre est la plus couramment utilisée et qu'elle est actuellement considérée comme la méthode standard de mesure du pH. Son fonctionnement repose sur le principe d'un capteur potentiométrique, c'est-à-dire sur la mesure des différences de potentiel entre deux électrodes de référence immergées dans deux milieux liquides séparés par une membrane sélective. Dans ce cas, la membrane est composée d'un verre actif qui présente une importante sélectivité aux protons. Pour que ce verre actif

¹¹⁴ A. D. Eaton, L. S. Clesceri et A. E. Greenberg, 19th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, D.C., Section 2580, Oxidation–Reduction Potential (1995).

¹¹⁵ G. F. Huang et M. K. Guo, *Proc. Natl. Sci. Counc. (R.O.C.) B* **24**, 187 (2000).

possède une sélectivité maximale, il doit être exactement composé de 72% de SiO₂, 22% de Na₂O et 6% de CaO. Cette stœchiométrie permet la création de silicates de sodium qui vont interagir avec les ions H⁺ :



De ce fait, il se crée un gradient de potentiel lié aux concentrations différentes de protons de part et d'autre de la membrane. Les interfaces du verre actif vont capter des protons avec les solutions et acquérir un potentiel électrique :

$$E_m = \frac{\Delta G^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[a_{\text{SiOH}}]}{[a_{\text{SiO}^-}] [a_{\text{H}^+}]} \right) \quad (\text{Équation 4})$$

Avec :

E_m = Potentiel d'interface entre le verre actif hydraté et le milieu liquide, en V.

ΔG^0 = Enthalpie libre molaire standard, en J.mol⁻¹.

a_{SiOH} = Activité de SiOH, adimensionnel.

a_{SiO^-} = Activité de SiO⁻, adimensionnel.

a_{H^+} = Activité de H⁺, adimensionnel.

R = Constante des gaz parfaits, en J.mol⁻¹.K⁻¹.

T = Température absolue, en K.

F = Constante de Faraday, en C.mol⁻¹.

Ainsi, en décrivant les conditions d'équilibre électrochimique de part et d'autre du verre actif, nous pouvons démontrer la relation reliant la différence de potentiel et l'activité des protons dans l'analyte :

$$\Delta E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[a_{\text{H}^+}^{\text{analyte}}]}{[a_{\text{H}^+}^{\text{tampon}}]} \right) \quad (\text{Équation 5})$$

Avec :

$a_{\text{H}^+}^{\text{analyte}}$ = Activité de H⁺ dans l'analyte, adimensionnel.

$a_{\text{H}^+}^{\text{tampon}}$ = Activité de H⁺ dans la solution tampon, adimensionnel.

Ces électrodes sont le plus généralement composées de deux compartiments distincts contenant des solutions aqueuses de chlorure de potassium soit de concentration connue (2 ou 3 M) soit saturées en sel. Chaque compartiment contient une électrode au calomel. Un premier compartiment, mis uniquement en contact électronique par une jonction avec l'analyte constitue l'électrode de référence de l'électrode de pH : son potentiel électrique est stable et constant. Le second compartiment est mis au contact de l'analyte via le verre actif. Par conséquent, le potentiel mesuré par la seconde électrode varie en fonction de l'activité des protons dans l'analyte (Figure 9).

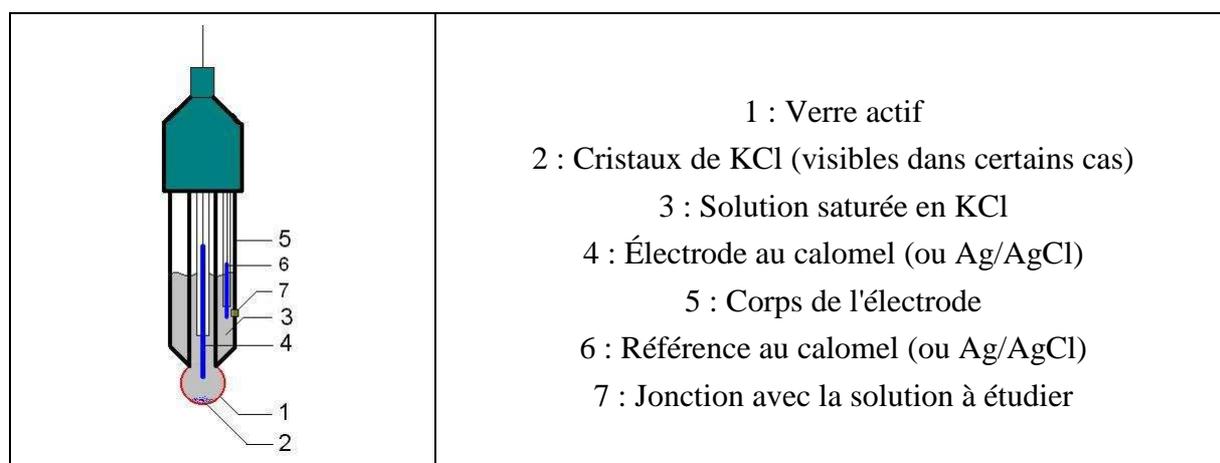


Figure 9 : Schéma et nomenclature d'une électrode de pH en verre

La suprématie des électrodes de verre dans le domaine des électrodes de pH s'explique par un potentiel Nernstien idéal (60 mV/unité de pH) indifférent à toutes les interférences que pourraient provoquer les ions en solution, une très bonne stabilité de sa réponse potentiométrique pour un pH donné ainsi qu'une excellente reproductibilité et fiabilité de son signal potentiométrique sur une très longue période d'utilisation.

Malheureusement, ce procédé présente des inconvénients, comme ceux de ne pouvoir être que faiblement miniaturisé, de ne pas résister à des températures supérieures à 100°C et d'être instable en solution fortement alcaline ou dans des milieux contenant de l'acide fluorhydrique. De plus ce type d'électrode génère une réponse relativement lente. Toutes ces raisons font qu'il existe un réel besoin en nouveaux systèmes de mesure de pH.

4 Les nouvelles techniques de mesure du pH

4.1 Utilisation des fibres optiques pour la mesure du pH

La méthode de mesure optique du pH présente de nombreux avantages par rapport aux électrodes de verre ou à d'autres moyens de mesures du pH faisant intervenir des matériels électrochimiques. Comme certaines molécules organiques présentent des propriétés spectrales vis-à-vis des variations de pH, elles ont été récemment utilisées comme support pour développer des sondes de pH à fibre optique.

Deux écoles se confrontent à propos de l'utilisation des fibres optiques dans le but de mettre au point des capteurs de pH miniaturisés. Globalement, ces deux alternatives utilisent des matériaux dont les propriétés optiques sont modifiées par la valeur du pH de l'analyte, mais n'exploitent pas les mêmes modes d'interaction ondes/matière.

La première école mesure l'absorbance du signal lorsque celui-ci traverse la matière sensible alors que la deuxième exploite l'absorbance de l'onde évanescente induite par la modification de surface de la fibre optique par la matière sensible.

Ainsi, un capteur à fibre optique plan fonctionnant en transmission a été développé par Blumentritt et al.¹¹⁶. Ce capteur est composé de deux fibres optiques. La première présente une face recouverte d'un dépôt d'argent puis est collée dans le sens de la longueur dans une rainure en « V » usinée sur un substrat en polymère. La seconde fibre guidant le signal incident et réfléchi est alors placée à approximativement 50 μm de la première fibre optique suivant le même axe longitudinal. L'espace entre ces deux fibres est comblé par le matériau sensible contenant l'indicateur coloré azo (Figure 10a).

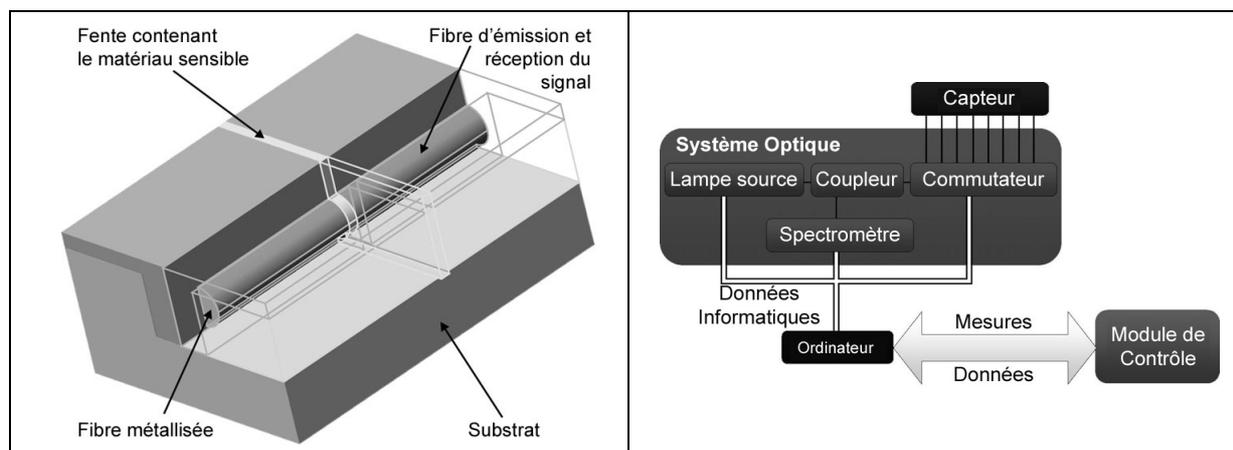


Figure 10 : Structure du capteur à fibre optique à transmission (a) ; Principe de fonctionnement (b).

¹¹⁶ M. Blumentritt, K. Melhorn, J. Flachsbarth, et al., *Sensors and Actuators B* **131**, 504 (2008).

Par conséquent, ce matériau peut apparaître sous une forme protonée ou déprotonée dont les couleurs passent respectivement du jaune (436 nm) au rouge (515 nm).

Le maximum d'absorption induit par l'indicateur coloré peut être relié à la valeur du pH de la solution analysée. Ce système est très fiable sur un domaine de pH restreint allant de 10,4 à 12,2 avec comme atouts, une très bonne réversibilité et une importante stabilité dans le temps du signal mesuré, ainsi qu'une fabrication très résistante.

Malheureusement, ce procédé demande l'utilisation de matériels volumineux comme une source lumineuse, un spectromètre et un ordinateur (Figure 10b). De plus le signal mesuré doit subir un traitement quantitatif, ce qui engendre un étalonnage conséquent du système.

D'un autre côté, Goicoechea et al.¹¹⁷ ont présenté un capteur de pH à fibre optique qui consiste à exploiter l'absorbance de l'onde évanescente créée à la surface de la fibre optique.

La surface de la fibre optique est décapée puis modifiée par une multicouche auto-assemblée électrostatiquement. L'alternance entre les couches d'hydrochlorate de polyallylamine (PAH) et de poly(acide acrylique) (PAA) permettent de piéger un indicateur coloré (hydrochlorate de 3-amino-7-diméthylamino-2-méthylphénazine noté NR) à la surface de la fibre optique. L'extrémité de la pointe est recouverte d'argent dans le but de réfléchir le signal lumineux incident (Figure 11a).

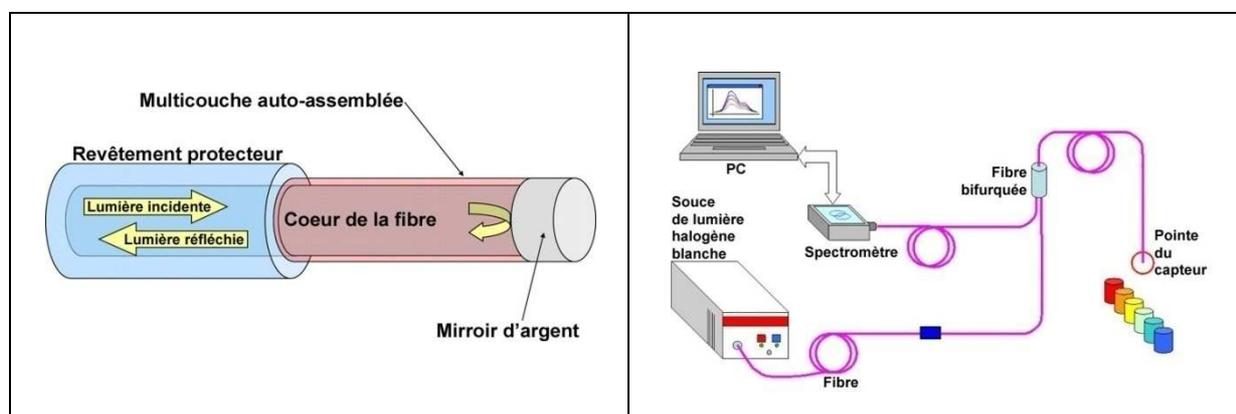


Figure 11 : Structure de la sonde du capteur à fibre optique (a) ; Principe de fonctionnement du capteur (b).

La structure finale de la matrice formée à la surface de la pointe de la fibre optique est composée d'environ 15 couches PAH+NR/PAA pour atteindre un diamètre maximum compris entre 200 et 225 μm .

Ce système (Figure 11b) met en évidence un pic d'absorbance à 525 nm dont l'amplitude dépend de la valeur du pH de l'analyte. Le signal d'absorbance mesuré en fonction des

¹¹⁷ J. Goicoechea, C. R. Zamarreño, I. R. Matías, et al., *Sensors and Actuators B* **132**, 305 (2008).

variations de pH est sigmoïdal sur une gamme de pH allant de 3 à 9 et présente une zone de quasi-linéarité de pH 5 à pH 8. De plus, cette réponse présente une stabilisation très rapide et une bonne stabilité à la répétition des mesures.

Malgré une gamme de pH plus étendue que le capteur à fibre optique précédent, ce capteur nécessite toujours un équipement conséquent et volumineux.

4.2 Les capteurs de pH à fluorescence

Des capteurs de pH à fluorescence ont été récemment développés et semblent être très attractifs. Cette classe de capteur découle d'une fluorescence modulée par transfert d'électrons photoinduits¹¹⁸ (PET). Initialement, les molécules utilisées pour mettre au point ce type de capteurs avaient un schéma typique fluorophore-espaceur-récepteur. Le récepteur constitue la partie sensible aux variations de pH par protonation et déprotonation des atomes d'azote qu'il contient. Le fluorophore est maintenu à distance du récepteur par un espaceur dans le but de provoquer un échange d'électron du récepteur vers le fluorophore sans passer par le squelette de la molécule et ainsi diminuer la fluorescence. En effet le phénomène de transfert d'électron favorise les transitions non-radiatives du fluorophore, ce qui a pour effet d'inhiber la fluorescence. De nombreux travaux présentent ces capteurs PET en utilisant la coumarine comme fluorophore^{119,120,121,122} mais aussi l'imidazole¹²⁰ ou la piperazine^{121,122}. Un dérivé contenant de la piperazinyne a également déjà été utilisé comme indicateur de fluorescence pour procéder à des mesures de pH de liquides physiologiques¹²³. Ces capteurs permettent la détection du pH sur des domaines allant de pH 3 à pH 4,5.

Récemment, deux groupes de recherche ont apporté une évolution à ces systèmes. Tout d'abord, Silva et al.¹²⁴ ont eu l'idée de ne pas seulement utiliser une molécule composée du schéma classique fluorophore-espaceur-récepteur, mais plutôt d'utiliser un mélange de plusieurs molécules de ce type présentant des récepteurs différents dans le but d'étendre le domaine de pH analysable. De même, Na'il et al.¹²⁵ ont préféré faire évoluer la structure de la

¹¹⁸ J. F. Callan, A. P. De Silva et D. C. Magri, *Tetrahedron* **61**, 8551 (2005).

¹¹⁹ C. P. Kulatilleke, S. A. De Silva et Y. Eliav, *Polyhedron* **25**, 2593 (2006).

¹²⁰ Y. D. Cao, Q. Y. Zheng, C. F. Chen, et al., *Tetrahedron Letters* **44**, 4751 (2003).

¹²¹ J. Gan, K. C. Chen, C. P. Chang, et al., *Dyes Pigment* **57**, 21 (2003).

¹²² Z.-Z. Li, C.-G. Niu, G.-M. Zeng, et al., *Sensors and Actuators B* **114**, 308 (2006).

¹²³ N. Chattopadhyay, A. Mallick et S. Sengupta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **177**, 55 (2006).

¹²⁴ A. P. De Silva, S. S. K. De Silva, N. C. W. Goonesekera, et al., *Journal of the American Chemical Society* **129**, 3050 (2007).

¹²⁵ S. Na'il, A. A.-S. Yaseen, and M. N. Werner, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **71**, 818 (2008).

molécule vers un schéma fluorophore-espaceur-récepteur(1)-récepteur(2) (Figure 12). La difficulté majeure de cette approche consiste en la synthèse de ce nouveau genre de molécule.

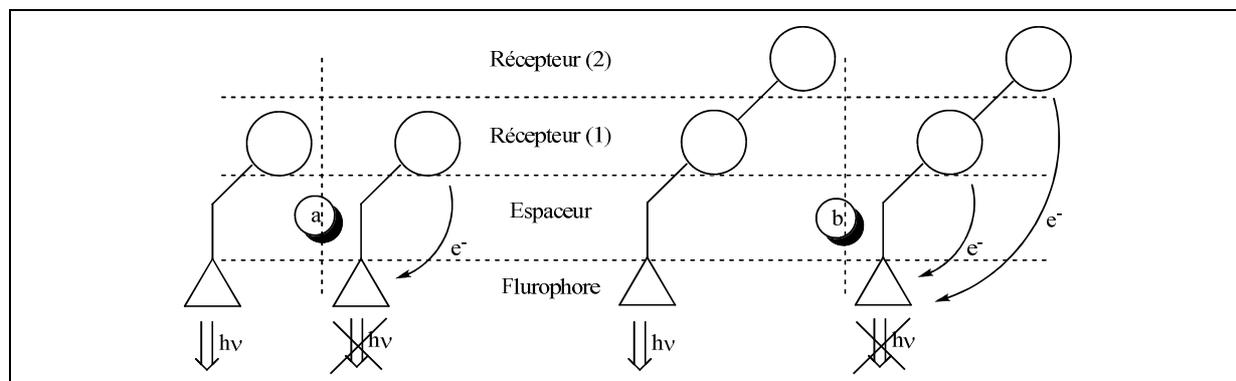


Figure 12 : Principe d'émission des molécules de type fluorophore-espaceur-récepteur (a) et de type fluorophore-espaceur-récepteur(1)-récepteur(2) (b).

De manière générale, ces capteurs ont le même principe de fonctionnement puisqu'ils vont permettre une mesure et une variation de la fluorescence en fonction des variations du pH de l'analyte dans lequel sont introduites les molécules fluorescentes.

La valeur du pH est reliée à la fluorescence mesurée par l'équation suivante :

$$pH - pKa = \log \left(\frac{F_{max} - F}{F - F_{min}} \right)$$

(Équation 6)

Avec :

F = fluorescence mesurée

F_{max} = fluorescence mesurée pour la forme totalement déprotonée du/des récepteur(s)

F_{min} = fluorescence mesurée pour la forme totalement protonée du/des récepteur(s)

4.3 Les capteurs optiques à temps de vie

Ces capteurs reposent sur le principe de mesure du temps de vie de fluorescence par excitation d'une matrice polymère dans laquelle est incorporé un indicateur coloré. La longueur d'onde d'excitation varie selon les matériaux utilisés tandis que le temps de vie de fluorescence de ces matériaux peut varier de la nanoseconde¹²⁶ à 570 microsecondes¹²⁷.

¹²⁶ S. B. Bambot, J. Sipior, J. R. Lakowicz, et al., *Sensors and Actuators B* **22-3**, 181 (1994).

¹²⁷ M. Turel, M. Čajlaković, E. Austin, et al., *Sensors and Actuators B* **131**, 247 (2008).

Ainsi, les matériaux utilisés sont des supports polymères de Nafion¹²⁸ ou de Jeffamine^{129,130}, des matrices hydrogel de polyuréthane^{131,132,133} mais également des composés immobilisés par sol-gel avec¹³⁴ ou sans^{127,135} ajout de polyvinylalcool.

Les indicateurs colorés utilisés sont également très variés puisque nous retrouvons le bleu de bromothymol ajouté à du rouge d'hydrazine¹²⁶, la résoufurine¹³⁴, l'acridine¹²⁸, le pyrène de diéthylaminoéthyle¹³¹, des mélanges de complexes de rhénium¹³⁰, des complexes de ruthénium seuls¹²⁹ ou couplés avec un indicateur de pH Merk¹³³ ou du bleu de bromothymol¹³² et finalement des complexes d'euporium couplés avec du bleu de bromothymol¹²⁷.

Les domaines de validité de ce type de mesures de pH sont très variés selon les matériaux utilisés : pH de 6 à 8¹²⁶ ; de 5,8 à 8¹³⁴ ; de 6 à 10¹³¹ ; de 8 à 10¹²⁸ ; de 2 à 5¹²⁹ ; de 6 à 9¹³⁰ ; de 6,5 à 9^{130,132,133} et de 4 à 9,5¹²⁷ pour le plus performant.

Ainsi, Turel et al.¹²⁷ ont présenté un procédé de détection du pH reposant sur la mesure du temps de vie de fluorescence d'un matériau sol-gel dopé avec un complexe d'euporium chélaté. Le matériau résultant est déposé sur une lamelle de verre qui est ensuite immergée dans l'analyte dont nous désirons déterminer la valeur du pH. Celui-ci est insolé par des rayonnements du proche UV (350-400 nm) produits par une diode électroluminescente et guidé par fibre optique suivant un angle d'attaque de 35° par rapport à la normale à la lamelle de verre. L'émission de fluorescence est collectée par une sonde à fibre optique reliée à un spectrofluorimètre dans le but de déterminer le temps de vie de fluorescence engendré par le complexe d'euporium (Figure 13).

¹²⁸ A. G. Ryder, S. Power et T. J. Glynn, *Applied Spectroscopy* **57-1**, 73 (2003).

¹²⁹ Y. Clarke, W. Xu, J. N. Demas, et al., *Analytical Chemistry* **72**, 3468 (2000).

¹³⁰ W. D. Bare, N. H. Mack, W. Xu, et al., *Analytical Chemistry* **74**, 2198 (2002).

¹³¹ S. Draxler et M. E. Lippitsch, *Sensors and Actuators B* **29**, 199 (1995).

¹³² U. Kosch, I. Klimant, T. Werner, et al., *Analytical Chemistry* **70**, 3892 (1998).

¹³³ O. S. Wolfbeis, I. Klimant, T. Werner, et al., *Sensors and Actuators B* **51**, 17 (1998).

¹³⁴ A. G. Ryder, S. Power et T. J. Glynn, *Proceedings of SPIE* **4876**, 827 (2003).

¹³⁵ S. B. Bambot, J. Sipior, J. R. Lakowicz, et al., *Sensors and Actuators B* **22-3**, 181 (1994).

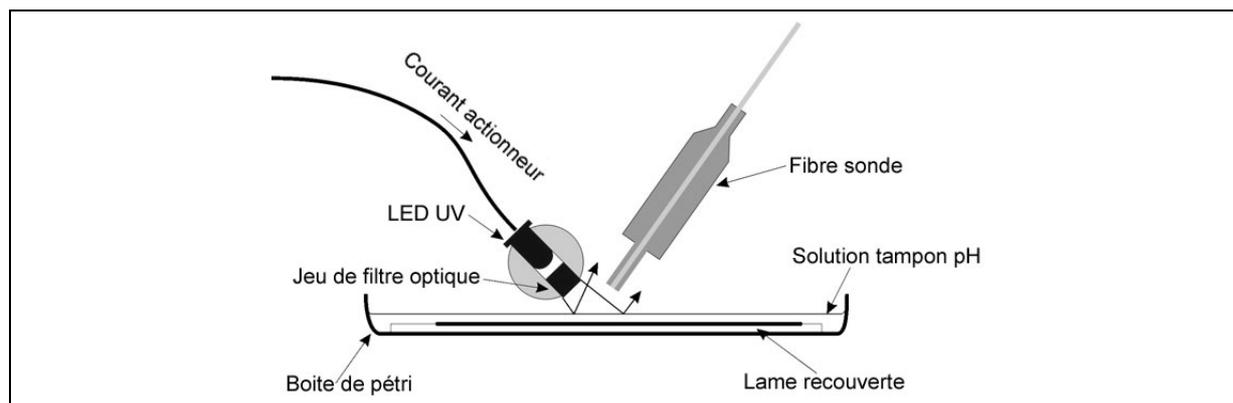


Figure 13 : Schéma expérimental du procédé de détection (a) ; Complexe de d'europium utilisé dans ce procédé de détection (b).

Cette méthode de mesure permet d'obtenir des variations du temps de vie de fluorescence linéaires en fonction des variations de pH pour une gamme de pH allant de 4 à 9,5. Typiquement, les résultats obtenus présentent une dépendance du temps de vie de fluorescence de $-68,10 \mu\text{s}$ par unité de pH avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99. Par ailleurs, les temps d'émission de fluorescence sont supérieurs à $400 \mu\text{s}$ dans cette gamme de pH, ce qui permet d'obtenir une acquisition aisée. Notons tout de même que ce temps de vie est approximativement 500 fois plus élevé que les meilleurs temps exposés au cours des travaux antérieurs¹³³.

4.4 Les capteurs de pH à variation de masse

Ces capteurs sont basés sur la mesure de la variation de masse réversible incorporée dans un matériau hydrogel¹³⁶. L'hydrogel est couplé à une sonde électro-élastique qui vibre à une fréquence de résonance proportionnelle à la masse déposée à sa surface. Le matériau hydrogel est composé de poly(acide acrylique-co-isooctyle acrylate) qui permet d'obtenir une matrice polymère après réticulation avec du N,N méthylène-*bis*-(acrylamide) et de l'acide acrylique. La réponse de ce type de capteur a été modélisée avec une grande précision. L'équation de la réponse de ce capteur reliant la fréquence de résonance mesurée et le pH est la suivante :

$$f_r = 49,891 - 1,04pH + 0,048pH^2 \quad (\text{Équation 7})$$

Avec :

f_r = Fréquence de résonance de la sonde en Hz.

¹³⁶ C. Ruan, K. Zeng et C. A. Grimes, *Analytica Chimica Acta* **497**, 123 (2003).

4.5 Les capteurs de pH à base d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont été utilisés pour développer des capteurs de pH et permettent des mesures dans des conditions de hautes températures et de fortes pressions. Divers oxydes ont été utilisés comme les oxydes de silicium¹³⁷ (SiO₂), les oxydes de platine¹³⁸ (PtO₂), d'aluminium¹³⁹ (Al₂O₃), de palladium¹³⁸ (PdO₂), de ruthénium^{138,140} (RuO₂), de tantalum¹⁴¹ (Ta₂O₅), d'iridium^{138,142} (IrO₂) et bien d'autres.

Par exemple, l'oxyde d'iridium non stœchiométrique (IrO_x) utilisé dans un capteur potentiométrique présente un grand intérêt puisqu'il possède une grande stabilité sur un large domaine de pH dans des conditions de hautes températures ou de fortes pressions et dans des milieux très agressifs d'un point de vue chimique. De plus il possède une réponse très rapide même en milieu non-aqueux^{143,144}. Ce procédé met en évidence une réponse nernstienne idéale, réversible et rapide. Ce type de capteur est maintenant commercialisé¹⁴⁵ et pourrait remplacer les électrodes de verre dans certaines applications.

4.6 Les microleviers utilisés comme détecteurs de pH

Des microleviers ont été mis au point dans le but de produire des capteurs de pH ultrasensibles¹⁴⁶. Leur fabrication repose sur un dépôt de silicium à la surface d'un wafer isolant. Les microleviers sont ensuite modifiés par un dépôt de polymère constitué de poly(acide méthacrylate) et de poly(éthylène glycol) diméthacrylate. Les variations de pH vont alors modifier la structure du réseau. Lorsque le pH augmente, le volume de ce réseau augmente de façon réversible provoquant une déflexion du microlevier. La sensibilité de ce système est de $5 \cdot 10^{-5}$ unité de pH pour une déflexion de 1 nm, ce qui constitue la résolution la plus élevée enregistrée jusqu'à présent.

IBM a également annoncé la mise au point de capteurs de pH reposant sur le principe de levier¹⁴⁷. Dans ce cas, deux leviers sont fonctionnalisés respectivement avec de l'acide mercaptohexadécanoïque et avec de l'hexadécane-thiol. Les leviers présentant des surfaces

¹³⁷ P. Bergveld, IEEE Transactions on Biomedical Engineering **17**, 70 (1970).

¹³⁸ K. G. Kreider, M. J. Tarlov et J. P. Cline, *Sensors and Actuators B* **28**, 167 (1995).

¹³⁹ L. Bousse, H. H. Van Den Vlekkert et N. F. De Rooij, *Sensors and Actuators B* **2**, 103 (1990).

¹⁴⁰ H. N. McMurray, P. Douglas et D. Abbot, *Sensors and Actuators B* **28**, 9 (1995).

¹⁴¹ P. Gimmel, K. D. Shierbaum, W. Gopel, et al., *Sensors and Actuators B* **1**, 345 (1990).

¹⁴² K. Kreider, *Sensors and Actuators B* **5**, 165 (1991).

¹⁴³ S. Yao, M. Wang et M. Madou, *Journal of The Electrochemical Society* **148**, H29 (2001).

¹⁴⁴ S. Yao et M. Wang, *Journal of The Electrochemical Society* **149**, H28 (2002).

¹⁴⁵ Sensirox. <http://www.sensirox.com>.

¹⁴⁶ R. Bashir, *Applied Physics Letters* **81**, 3091 (2002).

¹⁴⁷ IBM. <http://www.zurich.ibm.com>.

fonctionnalisées par des matériaux différents, ils subissent des tensions interfaciales différentes. Cette différence de réponses engendre un signal qui peut être corrélé avec le pH de la solution. L'avantage premier de ce procédé est qu'il est aisément miniaturisable par les procédés photolithographiques de sorte que les systèmes de mesure peuvent atteindre des tailles très inférieures à $0,1 \text{ mm}^2$.

4.7 Les transistors à effet de champ appliqués aux capteurs de pH

Un récent développement des mesures de pH consiste en l'utilisation de la technologie des transistors à effet de champ sensibles aux ions (ISFET, Ion-Sensitive Field Effect Transistor) et pourrait être une alternative à l'utilisation des électrodes de verre. Ce procédé a permis de mettre au point des sondes de pH portatives. Elles peuvent être produites à faible coût et présentent une grande autonomie et ce malgré une alimentation par des batteries. De nombreux articles portent sur les ISFET appliqués aux capteurs de pH, nous allons développer ceux que nous considérons comme les plus intéressants^{148,149,150}.

Ainsi, Schöning et al. ont développé un capteur FET constitué d'un substrat poreux en silicium sur lequel est disposée une double couche $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ qui sert de couche sensible aux variations de pH¹⁵¹. Ce type de capteur présente une sensibilité comprise entre 58,5 et 61 mV/pH ainsi qu'une déviation moyenne du signal d'environ 1 mV par jour sur une période de tests de six mois. Sa structure poreuse lui offre une plus grande surface de contact qu'un substrat en silicium classique et laisse à penser qu'il serait possible d'immobiliser des molécules biologiques à sa surface afin de l'utiliser comme biocapteur.

Une sonde membranaire a été développée à partir d'un carbonoborate de nitrure amorphe ($a-BC_xN_y$) pour donner un capteur de pH¹⁵². La sensibilité du capteur de pH obtenu augmente lorsque la teneur en carbone augmente. Le maximum de sensibilité atteint une valeur de 46 mV/pH pour une teneur atomique en carbone de 47%. Ce procédé présente une réponse très rapide (environ 6 secondes). Le courant de drain, qui de plus est un très bon indicateur du pH, reste stable pendant plus de 10 minutes dans des solutions tampon de pH différents.

¹⁴⁸ P. Bergveld, *Sensors and Actuators B* **88**, 1 (2003).

¹⁴⁹ J. R. Sandifer et J. J. Voycheck, *Mikrochimica Acta* **131**, 91 (1999).

¹⁵⁰ Y. Q. Miao, J. G. Guan et J. R. Chen., *Biotechnology Advances* **21**, 527 (2003).

¹⁵¹ M. J. Schöning, A. Simonis, C. Ruge, et al., *Sensors* **2**, 11 (2002).

¹⁵² C. L. Li, B. R. Huang, S. Chattopadhyay, et al., *Applied Physics Letters* **84**, 2676 (2004).

Ce procédé est très attractif puisqu'il paraît possible de fabriquer des IFSETs nanométriques. Cui et al.¹⁵³ ont présenté des résultats obtenus avec des nanofils de silicium dopés au bore (SiNWs). Ces surfaces de SiNWs modifiées avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) présentent une variation de conductance linéaire par rapport aux variations de pH pour des pH allant de 2 à 9. Les résultats obtenus montrent que l'APTES forme une liaison covalente avec la surface d'oxyde de SiNW pour obtenir des surfaces modifiées terminées simultanément par des groupements $-NH_2$ et $-SiOH$. La détection aux variations de pH via cette surface modifiée est attribuée dans le cas des pH élevés à la déprotonation des groupements $-SiOH$ pour donner des groupements $-SiO^-$. L'excès de charge négative de ces groupements est alors attiré par les lacunes électroniques du semi-conducteur de type p (SiNW), ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité du matériau. Dans le cas de faibles pH, ce sont les groupements $-NH_2$ qui sont protonés pour donner des groupements $-NH_3^+$ et provoquer une diminution de conductivité. Les propriétés de détection de ces capteurs ainsi que leur faible taille permettent d'envisager l'utilisation de ce procédé pour des mesures de pH localisées.

4.8 Les capteurs de pH image

Ces capteurs de pH utilisent la production de photocourant d'un semi-conducteur à base de silicium et ont été présentés dans le cadre d'une étude de l'analyse des surfaces de dentines cariées sur des dents humaines de récupération¹⁵⁴. La distribution surfacique d'acide ou de base à la surface de la dentine est mesurée par mesure directe du pH et simultanément par un capteur de pH image. La détection du pH est assurée par une matrice de cellules photosensibles constituées d'une multicouche $Si_3N_4/SiO_2/Si$ qui permet de délivrer un courant électrique par exposition à la lumière. La surface photosensible du capteur est mise au contact de la surface à analyser par le biais d'un électrolyte et le rayonnement lumineux est émis par la face de silicium (Figure 14). Une tension électrique est appliquée entre l'électrolyte et la couche de silicium. Ce procédé permet d'obtenir un capteur d'une résolution spatiale de 100 μm et d'une résolution de 0,1 unité de pH.

¹⁵³ Y. Cui, Q. Wei, H. Park, et al., *science* **293**, 1289 (2001).

¹⁵⁴ S. Nomura, Y. Kitasako, N. Hiraishi, et al., *Analytical Sciences* **17**, i539 (2001).

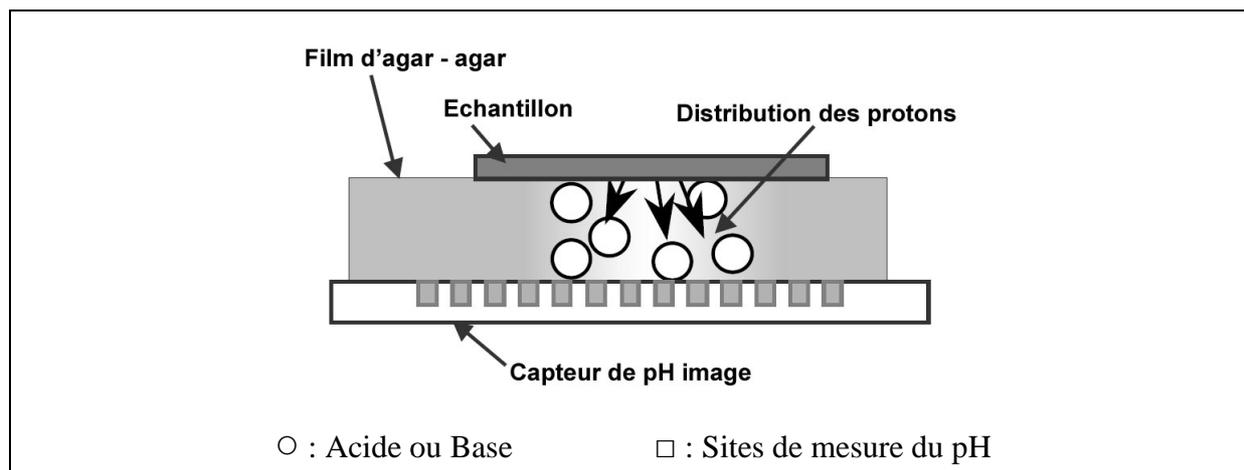


Figure 14 : Principe de fonctionnement d'un capteur de pH image.

Liu et al. ont eux développés un capteur de pH image constitué d'une matrice de nanopointes¹⁵⁵. Les nanopointes sont des fibres optiques gravées chimiquement, ce qui permet d'obtenir des rayons de courbure inférieurs au nanomètre. Chaque capteur compte environ 6000 nanopointes pour atteindre une surface d'analyse totale d'environ 270 μm de diamètre. Une couche photosensible constituée d'un colorant fluorescent dispersé dans un polymère est déposée sur l'ensemble du réseau par combinaison d'un étalement par spin-coating et de photopolymérisation.

4.9 Les capteurs de pH à base de polymères conducteurs et passivants

Beaucoup de travaux mettent en évidence la sensibilité aux variations de pH de polymères conducteurs comme le polypyrrole ou la polyaniline^{156,157} pour mettre au point des capteurs « tout solide ». Ainsi, Han et al. ont développé un capteur de pH à partir de polyaniline présentant une sensibilité linéaire de 52,1 mV/pH sur un domaine de détection allant de pH 3,5 à pH 11,9¹⁵⁸. La réponse de ce capteur présente les mêmes caractéristiques si les électrodes sont directement plongées dans du sang humain, mais ne permet pas d'obtenir de signal dans un milieu contenant de l'acide fluorhydrique tout comme l'électrode de verre. Des électrodes de platine ont également été modifiées avec du polymétaphénylènediamine par électropolymérisation de la métaphénylènediamine pour produire des électrodes de pH¹⁵⁹. Ces capteurs présentent une réponse aux variations de pH qui ne semble pas être influencée par la

¹⁵⁵ Y. H. Liu, T. H. Dam et P. Pantano, *Analytica Chimica Acta* **419**, 215 (2000).

¹⁵⁶ A. Guiseppi-Elie, G. G. Wallace et T. Matsue, *Handbook of conductive polymers (2nd ed.)*, Marcel Dekker, New York **34**, 963 (1996).

¹⁵⁷ A. Talaie, J. Y. Lee, Y. K. Lee, et al., *Thin Solid Films* **363**, 163 (2000).

¹⁵⁸ W. S. Han, M. Y. Park, D. H. Cho, et al., *Analytical Sciences* **17**, 727 (2001).

¹⁵⁹ J. Xu, X. Sun, B. Liu, et al., *Analytical Sciences* **17**, i1363 (2001).

température jusqu'à 46°C. En dessous de cette température, ils présentent une réponse linéaire sur un domaine de pH allant de 1,5 à 13 avec une sensibilité de 56,7 mV/pH. Ce type de capteur offre une très bonne stabilité du signal potentiométrique ainsi qu'une très bonne reproductibilité.

Un capteur de pH optique fut présenté par De Marcos et Wolfbeis¹⁶⁰ basé sur l'utilisation de polypyrrole électrodéposé à la surface d'un récipient. Néanmoins, même si ce capteur produit une réponse pour des pH allant de 5 à 12, il n'est pas stable dans le temps et sa sensibilité décroît après seulement une mesure.

Un autre capteur à base de polypyrrole a été développé par Yue et al.¹⁶¹. Le principe de fonctionnement de ce capteur repose sur la variation de conductivité du polypyrrole en fonction des variations de pH en solution. En effet, il s'avère que la résistance des films de polypyrrole varie en fonction des variations de pH. La réponse de ce capteur est linéaire mais uniquement pour des valeurs de pH allant de 5 à 10. Il faut ajouter à cet inconvénient une très lente stabilisation du signal mesuré aux bornes du capteur : plus de 10 minutes en moyenne.

Kaden et al.¹⁶² ont développé un capteur dit « tout solide » dont le principe repose sur les propriétés d'un système ternaire, de composition verre/polypyrrole/platine, utilisé comme interface de contact. Le polypyrrole a été déposé chimiquement sur un verre de silicate et présente des propriétés intéressantes pour des applications comme capteur de pH puisque sa réponse potentiométrique semble très stable dans le temps avec une sensibilité d'environ 55 mV/pH. Ces performances ont malheureusement une contrepartie : sa conception est très délicate.

Des capteurs de pH potentiométriques utilisant des fibres modifiées chimiquement avec du polypyrrole ont été étudiés par Mo et al.¹⁶³. Cette étude montre que l'épaisseur du film polymère a une très faible influence sur les réponses potentiométriques des capteurs qui possèdent des sensibilités comprises entre 43 et 49 mV/pH. Toutefois, la stabilité de ces capteurs en fonction du temps n'a pas été testée.

Des capteurs potentiométriques sensibles aux variations de pH fabriqués à partir de polypyrrole recouverts d'une membrane de plastique PVC et activés par du tri-*n*-dodécylamine ont été étudiés par Michalska et al.¹⁶⁴. Ces capteurs présentent une sensibilité dont le comportement est Nernstien (58 – 60 mV/pH) ainsi qu'une bonne sélectivité aux

¹⁶⁰ S. De Marco et O. S. Wolfbeis, *Analytica Chimica Acta* **334**, 149 (1996).

¹⁶¹ F. Yue, T. S. Ngjin et G. Hailin, *Sensors and Actuators B* **32**, 33 (1996).

¹⁶² H. Kaden, H. Jahn et M. Berthold, *Solid State Ionics* **169**, 129 (2004).

¹⁶³ X. Mo, J. Wang, Z. Wang, et al., *Sensors and Actuators B* **96**, 533 (2003).

¹⁶⁴ A. Michalska, A. Hulanicki et A. Lewenstam, *Analyst* **119**, 2417 (1994).

protons. Néanmoins, les protocoles de fabrication de ces deux derniers types de capteurs sont relativement compliqués.

Shiu et al.¹⁶⁵ ont mis au point des capteurs de pH via du polypyrrole électrodéposé sur des électrodes en carbone vitreux. Cette étude montre que l'épaisseur des films de polymère à la surface de l'électrode influence la linéarité de la réponse potentiométrique en fonction des variations de pH : une faible épaisseur de polymère engendre une réponse potentiométrique linéaire pour des variations de pH allant de 2 à 12. A contrario, lorsque le polymère présente une épaisseur trop faible ou trop importante, la linéarité du signal diminue.

Finalement, des capteurs de pH utilisant du polypyrrole électrodéposé sur des surfaces de platine ont été élaborés au sein de notre équipe¹⁶⁶. Ces capteurs présentent une réponse potentiométrique linéaire en fonction des variations de pH et possèdent un signal réversible et stable dans le temps pour des pH compris entre 2 et 10. Les résultats obtenus sont tout à fait similaires aux résultats obtenus pour les capteurs à base de polypyrrole précédemment décrits^{162,163,165,166}. En plus d'une bonne réversibilité du signal, la sensibilité est comprise entre 40 et 50 mV/pH, le temps de stabilisation de la réponse est de 10 à 20 secondes, ce qui représente un temps assez court. Par ailleurs, l'influence de l'épaisseur des films de polymère sur la qualité et la sensibilité du signal potentiométrique a été étudié et a mené à la conclusion que la sensibilité augmente initialement lorsque l'on passe d'un cycle d'électropolymérisation à trois cycles, puis diminue lorsque le nombre de cycles augmente de trois à dix, de dix à quinze et de quinze à vingt cycles de balayage en potentiel (ces films étant élaborés par voltampérométrie cyclique à balayage de 0 à 3 V/Au à 100 mV/s). Ces résultats confirment les résultats obtenus par Shiu et al.¹⁶⁵ avec du polypyrrole déposé sur une électrode en carbone vitreux.

Bien que moins utilisés que les polymères conducteurs, les polymères aliphatiques se présentent comme de bons candidats à la détection des variations de pH. Ces polymères sont également électrodéposés sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices¹⁶⁷ pour donner lieu à une électrode sensible aux protons. Ces travaux ont été développés au sein du laboratoire à partir de molécules comme l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine et le 1,3-1,3-diaminopropane^{166,168}. Ces capteurs potentiométriques présentent de bonnes sensibilités allant de 40 à 45 mV/unité de pH avec une perte de sensibilité n'excédant pas 10 mV/unité de pH sur une période de 30 jours. Toutefois, leur faiblesse se situe également au niveau de

¹⁶⁵ K.-K. Shiu, F.-Y. Song et K.-W. Lau, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **476**, 109 (1999).

¹⁶⁶ B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, et al., *Polymer* **46**, 12233 (2005).

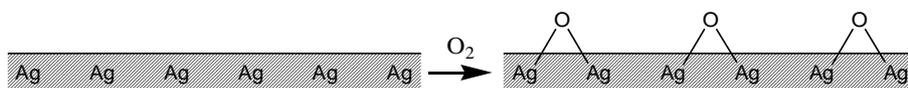
¹⁶⁷ M. Herlem, B. Fahys, G. Herlem, et al., *Electrochimica Acta* **47**, 2597 (2002).

¹⁶⁸ B. Lakard, G. Herlem, M. De Labachellerie, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **19**, 595 (2004).

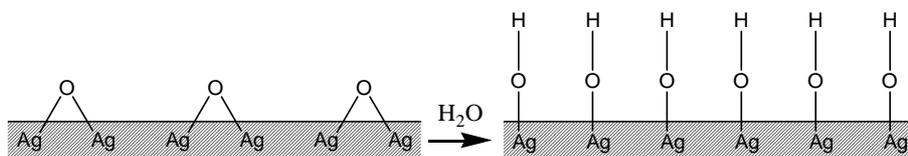
l'électrode de référence du capteur constituée d'un revêtement d'argent déposé par électrochimie. Contrairement aux autres capteurs électrochimiques présentés, ceux-ci ont été mis au point avec des électrodes de pseudo-référence et non avec des électrodes de référence proprement dites.

En effet, il semble que ce revêtement d'argent a un effet néfaste sur la sensibilité et la stabilité dans le temps des capteurs, ce qui s'explique par le fait qu'il ne s'agit pas d'une véritable électrode de référence mais plutôt d'une pseudo-référence formée par un simple dépôt électrochimique d'argent. De tels dépôts s'oxydent en milieu aqueux pour former une couche d'oxyde d'argent qui présente une sensibilité aux variations de pH par le mécanisme suivant¹⁶⁹ :

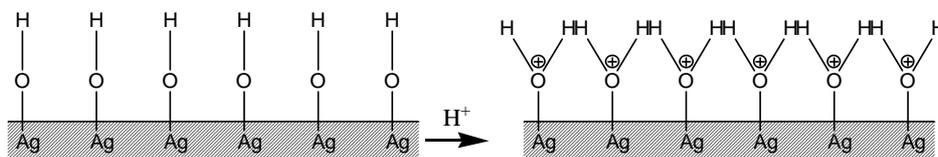
La couche d'argent est oxydée par le dioxygène présent dans l'air et en solution aqueuse :



L'oxyde d'argent formé suite à l'oxydation précédente réagit en milieu aqueux pour donner de l'hydroxyde d'argent :



L'hydroxyde d'argent réagit avec les protons en solution aqueuse, ce qui provoque une ionisation de la surface et par conséquent induit une réponse potentiométrique en fonction des variations de pH :



¹⁶⁹ C. Brunold, Chimie générale et métalloïdes, Masson et C^{ie} Eds., Paris, 314 (1952).

CONCLUSION

Dans une première partie, nous avons décrit les différents paramètres intervenant dans l'électropolymérisation du polypyrrole, paramètres encore très étudiés malgré de nombreux travaux antérieurs. Il vient que les compositions des électrolytes à base de pyrrole utilisés pour donner du polypyrrole électrodéposé (nature du solvant et du sel de fond, concentrations en sel de fond et en pyrrole), influent fortement sur les propriétés du film polymère comme sa vitesse de croissance, sa conductivité ou sa résistance mécanique

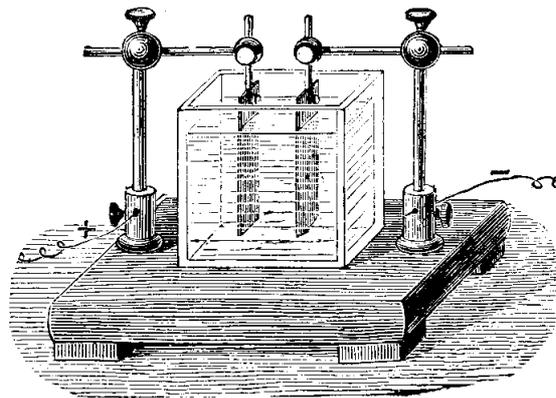
L'électrochimie de l'éthylènediamine a quant à elle fait principalement l'objet soit d'études théoriques concernant les différentes voies réactionnelles possibles soit d'études concernant la caractérisation de la liaison métal-azote. Il apparaît qu'il se forme une liaison covalente entre la surface de l'électrode (en platine ou en carbone) et un atome d'azote situé en bout de chaîne de la polyéthylèneimine linéaire.

La seconde partie expose l'intérêt grandissant de vouloir sans cesse perfectionner les méthodes de mesure du pH et de mettre au point de nouveaux procédés de détection des protons. L'évolution de la science, des matériels, des méthodes spectroscopiques et de l'échelle à laquelle nous désirons travailler, nécessite des innovations intellectuelles et technologiques permanentes.

CHAPITRE II :

ETUDES

ELECTROCHIMIQUES



PARTIE I : ETUDE D'UNE AMINE AROMATIQUE : LE PYRROLE

INTRODUCTION

La découverte de la conductivité électrique du polyacétylène dans son état dopé^{1,2}, est à l'origine de l'intérêt que suscitent les polymères possédant des systèmes pi-conjugués qui de fait, ont été très largement étudiés aussi bien d'un point de vue fondamental que pratique. En effet, ces polymères (ex. : polypyrrole, polyaniline, etc...) présentent des possibilités d'application très diverses et variées dans de nombreux domaines aussi bien de la physique que de la chimie^{3,4,5}.

Par exemple, les polymères conducteurs sont des matériaux prometteurs utilisés dans les domaines : des transistors à effet de champ^{6,7,8}, des diodes électroluminescentes⁹, des cellules solaires^{10,11,12}, des matériaux électrochromiques^{13,14}, des composants électroniques^{15,16}, des matériaux textiles demandant une forte conductivité électrique¹⁷, des supraconducteurs pour le stockage d'énergie et les batteries secondaires¹⁸, de la protection des métaux^{19,20}, des

¹ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, et al., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles*, 578 (1977).

² H. Shirakawa, *Angew Chem. Int. Ed.* **40**, 2574 (2001).

³ T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer et J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, New York (1997).

⁴ H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Chichester (1997).

⁵ S. M. Park, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Chichester (1997).

⁶ C. D. Dimitrakopoulos et P. R. L. Malenfant, *Advanced Materials* **14**, 99 (2002).

⁷ G. Horowitz, *Advanced Materials* **10**, 365 (1998).

⁸ H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. V. D. Putten, et al., *Nature* **414**, 599 (2001).

⁹ A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A.B.Holmes, *Angew Chemistry International Edition* **37**, 402 (1998).

¹⁰ W. U. Huynh, J. J. Dittmer et A. P. Alivisatos, *Sciences* **295**, 2425 (2002).

¹¹ B. Sun, E. Marx et N. C. Greenham, *Nano Letters* **3**, 961 (2003).

¹² G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, et al., *Sciences* **270**, 1789 (1995).

¹³ A. A. Argun, A. Cirpan et J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **15**, 1338 (2003).

¹⁴ D. De Longchamp et P. T. Hammond, *Advanced Materials* **13**, 1455 (2001).

¹⁵ B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin, et al., *Nature* **403**, 521 (2000).

¹⁶ C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, et al., *Applied Physics Letters* **73**, 108 (1998).

¹⁷ H. K. Kim, M. S. Kim, S. Y. Chun, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **405**, 161 (2003).

¹⁸ M. Hughes, M. S. P. Shaffer, A. C. Renouf, et al., *Advanced Materials* **14**, 382 (2002).

¹⁹ S. U. Rahman, M. A. Abul-Hamayel et B. J. A. Aleem, *Surface and Coatings Technology* **200**, 2948 (2006).

²⁰ C. M. Li, C. Q. Sun, W. Chen, et al., *Surface and Coatings Technology* **198**, 474 (2005).

membranes à échange d'ions qui répondent à une stimulation extérieure^{21,22}, des capteurs et biocapteurs^{23,24,25}.

Parmi tous les polymères conducteurs, le polypyrrole est un des plus étudiés pour sa grande facilité de préparation, sa haute conductivité électronique et sa très grande stabilité dans l'air et en solution aqueuse. La synthèse par électrochimie du pyrrole en polypyrrole est la méthode de fabrication la plus couramment utilisée pour obtenir des films de polypyrrole. De nombreux paramètres présentent des effets sur les processus de polymérisation du pyrrole : le solvant^{26,27,28,29}, la température³⁰, le potentiel et la densité de courant circulant pendant l'électrosynthèse³¹, la concentration du pyrrole³², l'électrolyte support³³ et la nature de l'électrode de travail³⁴.

Nous avons exposé dans le premier chapitre que le polypyrrole est aisément électropolymérisable par oxydation anodique du pyrrole dilué dans différents solvants. Parmi les électrolytes que nous avons précédemment énoncés, les études concernant les mélanges de pyrrole et d'acétonitrile hydraté^{35,36,37,38,39} sont attractives. En effet, il a été reporté que dans ces conditions expérimentales nous obtenons des films de polypyrrole possédant des propriétés particulières : l'adhérence du film polymère à la surface des électrodes est favorisée⁴⁰, la conductivité électrique des dépôts est plus importante^{40,41}, les propriétés mécaniques sont modifiées⁴¹ et le rendement d'électropolymérisation est plus important^{39,40,41,42,43,44,45,46,47,48}.

²¹ J. W. Gardner et P. N. Bartlett, *Sensors and Actuators A* **A51**, 57 (1995).

²² T. Zama, S. Hara, W. Takashima, et al., *Bulletin of the chemical society of Japan* **78**, 506 (2005).

²³ C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange, et al., *Nature* **414**, 293 (2001).

²⁴ G. Chen, Z. Guan, C. T. Chen, et al., *Nature Biotechnology* **15**, 354 (1997).

²⁵ S. Lakard, N. Morrand-Villeneuve, E. Lesniewska, et al., *Electrochimica Acta* **53**, 1114 (2007).

²⁶ K. Imanishi, M. Satoh, Y. Yasuda, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **260**, 469 (1989).

²⁷ R. Cervini, R. J. Fleming, B. J. Kennedy, et al., *Journal of Materials Chemistry* **41**, 87 (1994).

²⁸ J. Ouyang et Y. Li, *Polymer* **38**, 1971 (1997).

²⁹ J. Tietje-Girault, C. Ponce de León et F. C. Walsh, *Surface and Coatings Technology* **201**, 6025 (2007).

³⁰ W. Liang, J. Lei et C. R. Martin, *Synthetic Metals* **52**, 227 (1992).

³¹ D. S. Maddison et J. Unsworth, *Synthetic Metals* **30**, 47 (1989).

³² M. Ogamasawara, K. Funahashi, T. Demyra, et al., *Synthetic Metals* **14**, 61 (1986).

³³ R. Qian et J. Qiu, *Polymer Journal* **19**, 157 (1987).

³⁴ B. Sun et D. P. Schweinsberg, *Synthetic Metals* **68**, 49 (1994).

³⁵ A. F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles*, 635 (1979).

³⁶ A. F. Diaz, *Chemica Scripta* **17**, 142 (1981).

³⁷ K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, et al., *Synthetic Metals* **1**, 329 (1979/1980).

³⁸ G. B. Street, S. E. Lindsey, S. E. Nazzal, et al., *Molecular crystals and liquid crystals* **118**, 137 (1985).

³⁹ A. J. Downard et D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **206**, 139 (1986).

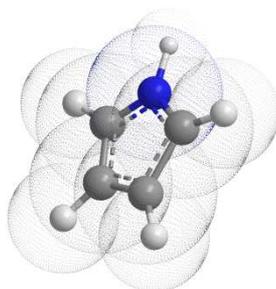
⁴⁰ L. F. Warren et D. P. Anderson, *Journal of The Electrochemical Society* **134**, 101 (1987).

⁴¹ A. F. Diaz et B. Hall, *IBM Journal of Research and Development* **27**, 342 (1983).

⁴² J. Heinze, *Topics in current chemistry* **152**, 1 (1990).

Dans ce travail, nous avons décidé d'étudier l'influence de la nature de l'électrolyte sur l'électropolymérisation du pyrrole en polypyrrole, mais également d'autres paramètres comme la concentration de pyrrole dans l'électrolyte, la concentration et la nature du sel de fond dans le cadre d'une étude par voltamétrie cyclique. Des expériences équivalentes seront mises en place avec des électrolytes à base d'EDA.

1 Oxydation électrochimique du pyrrole (Py)



1.1 Etude électrochimique et spectroscopique

1.1.1 Etude électrochimique

Avant toute étude plus approfondie de l'oxydation électrochimique d'électrolytes contenant du pyrrole, nous procédons à une série d'expériences préliminaires permettant dans un premier temps de caractériser les signaux électrochimiques mesurés. Dans un second temps nous caractérisons le dépôt obtenu à la surface de l'électrode de travail. Nous souhaitons ainsi confirmer la formation de polypyrrole par oxydation électrochimique de pyrrole contenu dans les différents électrolytes. Nous présentons Figure 15, le voltamogramme d'un électrolyte d'acétonitrile contenant 1% d'eau en volume (1% v./v.), 0,1 M de pyrrole et 0,1 M de perchlorate de lithium utilisé comme sel de fond. Ces courbes sont annotées de flèches pour illustrer le cheminement de l'acquisition des signaux électriques auxquelles sont ajoutées des cadres délimitant les domaines de potentiel d'oxydation du pyrrole et du polypyrrole ainsi que le domaine de réduction du polypyrrole.

Nous constatons la présence d'une vague d'oxydation caractéristique de l'oxydation du pyrrole à 1,85 V/Ag ainsi qu'une augmentation des courants mesurés d'un cycle à l'autre.

⁴³ J. Heinze, K. Hinkelmann et M. Land, *Ed. DECHEMA Monogr.* **112**, 75 (1988).

⁴⁴ F. Beck, M. Oberst et R. Jansen, *Electrochimica Acta* **35**, 1841 (1990).

⁴⁵ F. Beck, *Electrochimica Acta* **33**, 839 (1988).

⁴⁶ F. Beck et M. Oberst, *Synthetic Metals* **28**, 43 (1989).

⁴⁷ G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, et al., *Electrochimica Acta* **34**, 881 (1989).

⁴⁸ T. F. Otero et J. Rodriguez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **379**, 513 (1994).

Notons que les augmentations de courant situées à des potentiels inférieurs à 1,1 V/Ag sont caractéristiques de l'oxydoréduction du polypyrrole. Plus ces courants augmentent en valeur absolue d'un cycle à l'autre plus le polymère formé est conducteur.

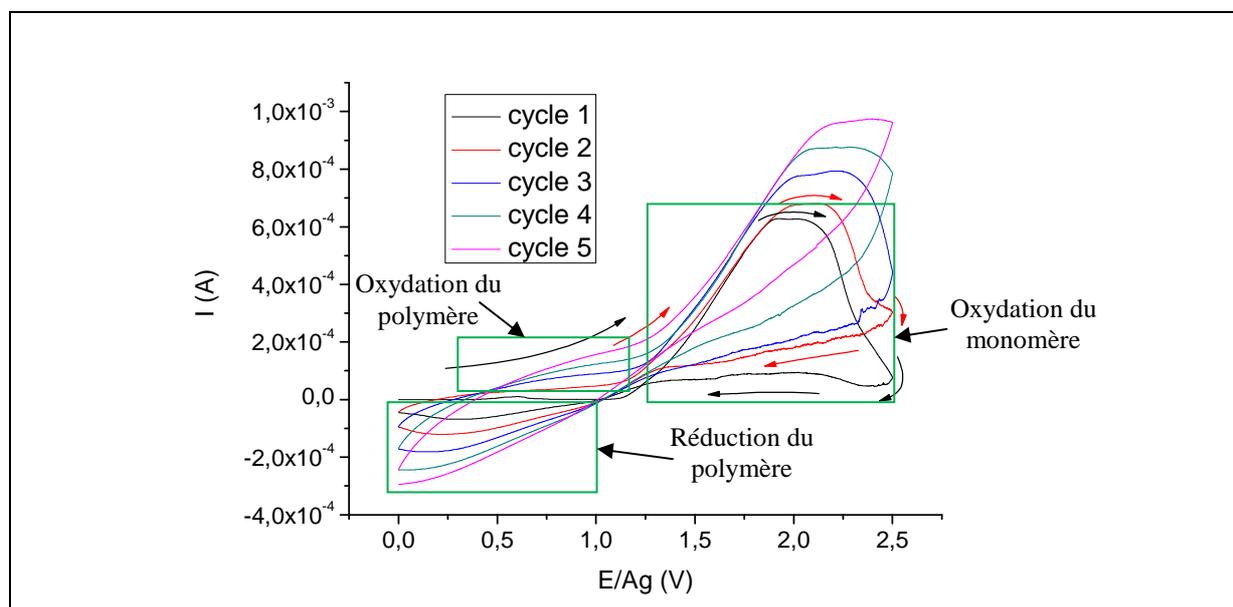


Figure 15 : Courbe $I=f(E)$ obtenue lors de l'oxydation anodique (entre 0 et 2,5V/Ag) d'une solution d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. en eau + 0,1 M de LiClO_4 + 0,1 M de Py.
Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

Dans le but d'étudier l'influence de la nature du solvant sur la polymérisation du pyrrole à la surface de l'électrode de travail, nous avons testé dans un premier temps, une série d'électrolytes avec trois solvants différents contenant 0,1 M de LiClO_4 comme sel de fond et 0,1 M de pyrrole. Nous avons procédé à 5 cycles de voltamétrie cyclique de ces électrolytes que nous oxydons sur un domaine de potentiel allant de 0 à 2,5 V/Ag pour les solvants acétonitrile/acétonitrile+eau et de 0 à 1,5 V/Ag pour l'eau à une vitesse de balayage de 100 mV/s (Figure 16).

A la vue des résultats exposés Figure 16, nous constatons que le maximum du pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation du pyrrole évolue avec la nature du solvant étudié : environ 1,85 V/Ag pour l'acétonitrile et pour l'acétonitrile + 1% v./v. en eau et 1,1 V/Ag pour l'eau. Il en est de même pour les intensités de pic : 0,28 mA, 0,63 mA et 0,35 mA respectivement pour les solutions acétonitrile/acétonitrile+eau/eau. Cette observation montre que la réaction d'oxydation électrochimique du pyrrole est plus importante dans l'acétonitrile hydraté que dans l'eau et finalement dans l'acétonitrile anhydre. La comparaison des intensités mesurées pour des potentiels inférieurs à ceux du pic d'oxydation sont très différentes d'un électrolyte à l'autre. En effet, les intensités mesurées pendant l'oxydation et

la réduction du polymère augmentent fortement en valeur absolue d'un cycle à l'autre dans le cas de l'acétonitrile hydraté.

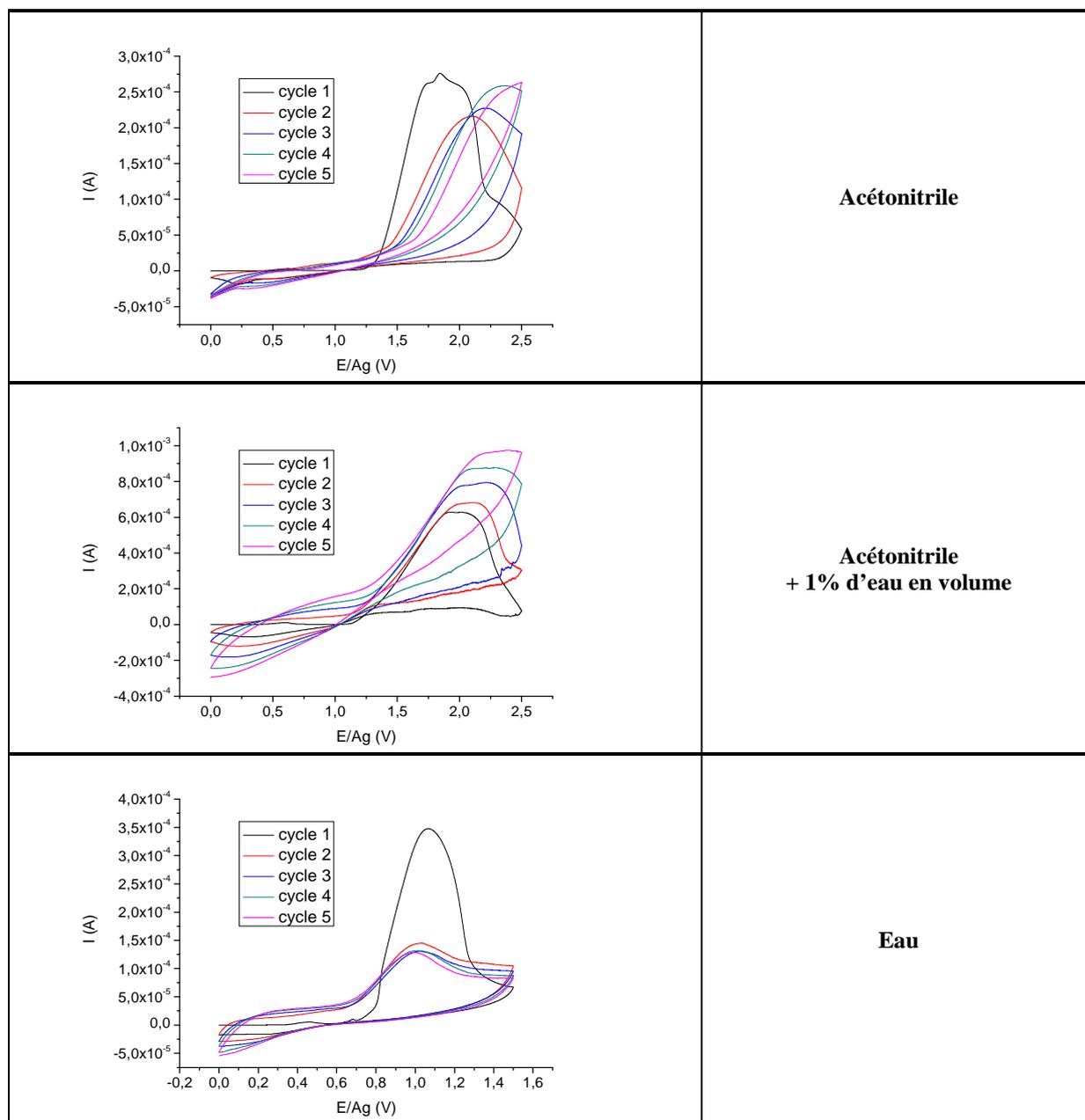


Figure 16 : Courbe $I=f(E)$ obtenue lors de l'oxydation anodique de différents solvants + 0,1 M de LiClO_4 + 0,1 M de Py. 5 cycles, domaine de potentiel variant avec la nature du solvant étudié.
Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

Ce phénomène est moins prononcé dans le cas de l'eau et est très faible dans le cas de l'acétonitrile. Par ailleurs, l'intensité des courants mesurés augmente avec l'incrémentation du nombre de cycles uniquement dans le cas du mélange acétonitrile/eau pour des concentrations en pyrrole et en LiClO_4 de 0,1 M. Visiblement, le film polymère ne se dégrade pas ou peu dans le cas d'un mélange acétonitrile/eau puisque l'intensité mesurée augmente en valeur absolue d'un cycle à l'autre.

1.1.2 Etude spectroscopique

- **Analyses par spectroscopie XPS**

Des analyses chimiques XPS ont été réalisées sur des films déposés par oxydation anodique des électrolytes à base de pyrrole contenant du LiClO₄ à 0,1 M, rincés à l'éthanol puis séchés sous un flux d'argon. Ces oxydations électrochimiques ont été réalisées avec des lamelles de verre sur lesquelles nous avons pulvérisé une fine couche de titane (couche d'accroche) puis une couche de platine.

Nous avons analysé les dépôts obtenus par oxydation anodique du pyrrole dans l'acétonitrile anhydre, l'acétonitrile hydraté et l'eau. Les spectres sont tous similaires et présentent les mêmes caractéristiques que ceux, par exemple, obtenus par oxydation électrochimique du pyrrole dans un solvant d'acétonitrile hydraté (Figure 17). Seules, les proportions des pics du chlore diffèrent, ce qui indique que la nature du solvant influe sur la quantité de dopant dans la structure du polypyrrole. Ceci se répercute sur des variations d'intensité des pics obtenus découlant des désommutations. Les spectres présentés Figure 17b, c et d, constituent des agrandissements du spectre présenté Figure 17a et sont composés des pics caractéristiques C_{1s} et N_{1s} suivants :

Pour C_{1s} (après désommutation) : un pic intense à 284,9 eV, avec deux importants épaulements à 284,2 et 286,0 eV, un léger pic à 287,9 eV et un faible pic à 289,7 eV.

Pour N_{1s} (après désommutation) : un large pic à 399,8 eV, avec deux épaulements à 400,6 et 402,1 eV et un faible pic à 398,0 eV.

Ces résultats XPS sont en parfait accord avec ceux déjà publiés⁴⁹ utilisant l'oxydation anodique du pyrrole pour mener au polypyrrole de formule $-(C_4H_3N)_n-$.

⁴⁹ S. Carquigny, J.-B. Sanchez, F. Berger, et al., *Talanta* **78**, 199 (2009).

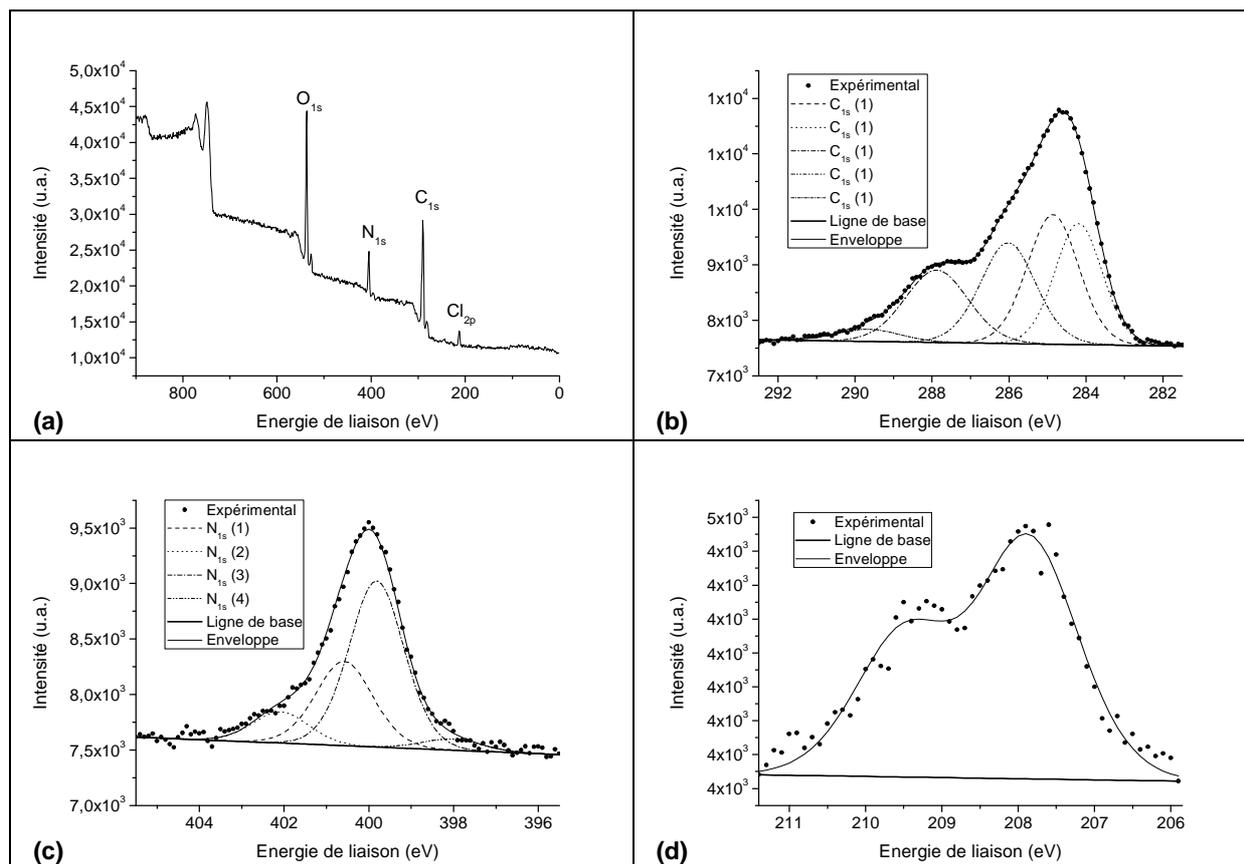


Figure 17 : Spectres XPS de surfaces modifiées par oxydation électrochimique du pyrrole dilué dans l'acétonitrile hydraté contenant 0,1M de LiClO_4 (a), agrandissements des pics C_{1s} (b), N_{1s} (c) et Cl_{2p} (d).

A partir des données de la littérature, qui sont en parfait accord avec nos résultats, nous avons voulu assigner les énergies de liaison des pics C_{1s} et N_{1s} apparaissant sur les spectres XPS à différents types de liaisons (Tableau 1 et Figure 17). Les analyses confirment la présence de polypyrrole, (sur une surface de platine) dans lequel, est incorporé l'agent dopant (ClO_4^-). En effet, les spectres XPS des échantillons de polymère révèlent la présence de C, O, Cl et Pt. Ainsi, le pic C_{1s} peut être désommé en cinq composantes correspondant chacune à une espèce carbonée spécifique. Les deux composantes de plus faible énergie de liaison correspondent aux carbones en position α et β . Le troisième pic, situé à 286,0 eV est attribué aux atomes de carbone doublement liés à un atome d'azote ($\text{C}=\text{N}$) ou simplement liés à un atome d'azote ayant une lacune électronique ($\text{C}-\text{N}^+$). Le quatrième pic (287,9 eV) correspond aux atomes de carbone doublement liés à un atome d'azote ayant une lacune électronique ($\text{C}=\text{N}^+$). Le dernier pic, d'intensité très faible, correspond la formation de carbonyles ($\text{C}=\text{O}$).

Le pic N_{1s} , quant à lui, compte quatre composantes. La principale composante, située à 399,8 eV, correspond aux groupements amine incorporés dans un pyrrole ($-\text{NH}-$). Les composantes à hautes énergies de liaison correspondent aux atomes d'azote possédant une lacune électronique pour donner soit des polarons ($\text{C}-\text{N}^+$), soit des bipolarons ($\text{C}=\text{N}^+$). Une

dernière composante, très faible, positionnée à 398,0 eV, correspond aux atomes d'azote coplanaires (=N-).

Energie de liaison en eV (pic C1s)	284,0	284,8	286,1	287,8	289,8
Type de liaison ⁴⁹	C-β	C-α	C=N ou C-N ⁺	C=N ⁺	C=O
Energie de liaison en eV (pic N1s)	397,0	399,6	400,4	402,0	
Type de liaison ⁴⁹	=N-	-NH- (pyrrole)	-N ⁺	=N ⁺	

Tableau 1 : Energies de liaison des pics C_{1s} et N_{1s} des spectres XPS et des liaisons chimiques assignées d'une surface de platine modifiées par oxydation anodique du pyrrole dilué dans l'eau.

L'ensemble des spectres XPS sont présentés en annexes (page 198).

- **Analyses par spectroscopie IR**

Dans le but de compléter les résultats XPS, nous avons également analysé, par IR-ATR, des surfaces de platine recouvertes de polypyrrole électrodéposé. Bien que les spectres soient d'allures variables, la littérature confirme qu'il s'agit bien de spectres IR-ATR de polypyrrole⁵⁰. En effet, il a été reporté que les variations du taux de dopage du polymère provoquent des modulations du signal infrarouge mesuré de manière plus ou moins importante. C'est pourquoi, nous présentons ici uniquement un spectre IR du polypyrrole électrosynthétisé dans un solvant d'acétonitrile hydraté (Figure 17). Nous pouvons tout de même observer les principales liaisons caractéristiques du polypyrrole :

622 cm⁻¹ : déformation des liaisons N-H aromatiques.

1313 cm⁻¹ : élongation des liaisons N-H aromatiques.

928 et 960 cm⁻¹ : déformation des liaisons C-H aromatique.

1684 cm⁻¹ : déformation des liaisons C-H aromatiques.

Entre 3000 et 3100 cm⁻¹ (plusieurs bandes) : élongation des liaisons C-H aromatiques.

L'ensemble des spectres IR sont présentés en annexes (page 200).

⁵⁰ S. Fujii, A. Aichia, K. Akamatsub, et al., *Supplementary material (ESI) for Journal of Materials Chemistry, Journal of The Royal Society of Chemistry 2007* (2007).

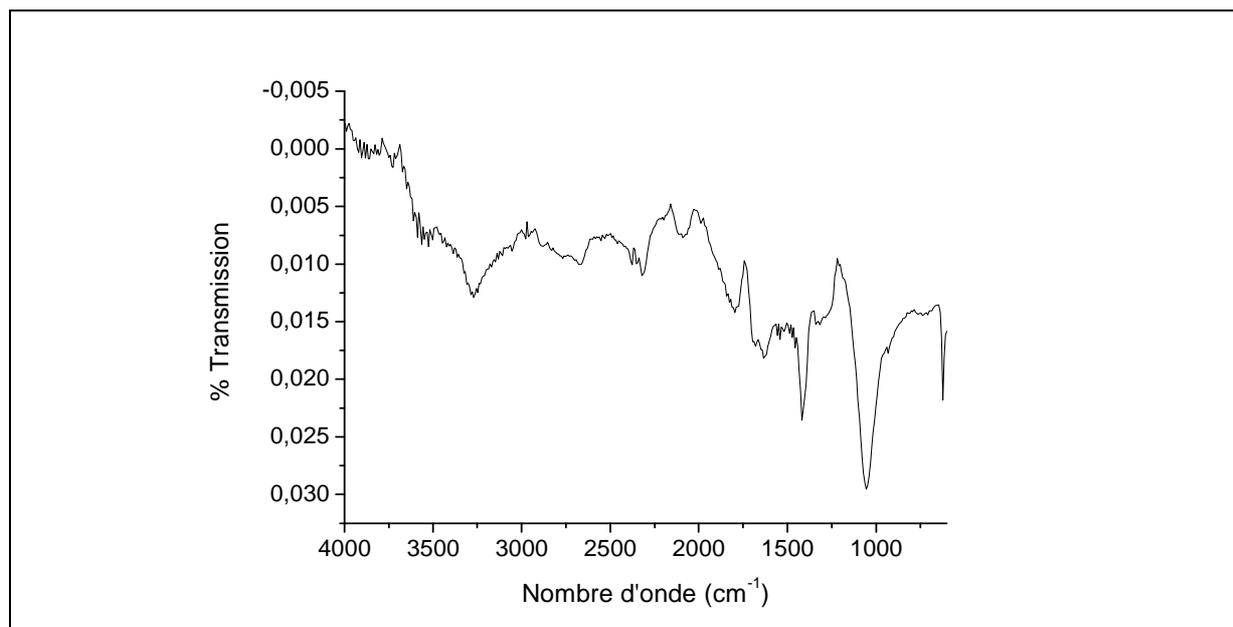


Figure 18 : Spectre IR-ATR, d'une surface de platine recouverte d'un dépôt obtenu par oxydation électrochimique du pyrrole dilué dans l'acétonitrile hydraté.

Nos analyses spectroscopiques nous ont permis de confirmer que nous formons bien du polypyrrole par oxydation anodique du pyrrole dilué soit dans l'eau, soit dans l'acétonitrile anhydre ou dans l'acétonitrile hydraté.

1.2 Influence de divers paramètres sur l'oxydation anodique du pyrrole par électrochimie

1.2.1 Influence de la nature du solvant

Dans un second temps, nous analysons une série de trois solvants différents contenant 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de pyrrole. Nous procédons à 1 cycle de voltamétrie cyclique de ces électrolytes afin d'oxyder le pyrrole sur un domaine de potentiel allant de 0 à 2,5 V/Ag pour les solvants acétonitrile/acétonitrile+eau et de 0 à 1,5 V/Ag pour les solvants aqueux puis 5 cycles allant de -0,75 à 1,5 V/Ag pour les solvants acétonitrile/acétonitrile+eau et de -0,5 à 1,0 V/Ag à une vitesse de balayage de 100 mV/s (Figure 19). Ce protocole est mis en place pour inhiber la dégradation du film polymère provoqué par des potentiels d'oxydation trop élevés.

Les résultats présentés Figure 19 sont quelque peu différents de ceux obtenus Figure 16. En effet, la diminution du domaine d'oxydation pour les cycles 2 à 6 permet la formation d'un polymère plus conducteur dans l'eau. Celui-ci présente tout de même une croissance moindre que dans l'acétonitrile hydraté. Par ailleurs la très faible augmentation des courants

d'oxydoréduction mesurés pour les cycles 2 à 6 dans le cas de l'acétonitrile confirme la formation d'un polymère très peu conducteur dans ces conditions. Nous avons dans ce cas formation à la fois du polymère conducteur par électrochimie, mais également formation d'un polymère isolant par réaction chimique catalytique⁵³.

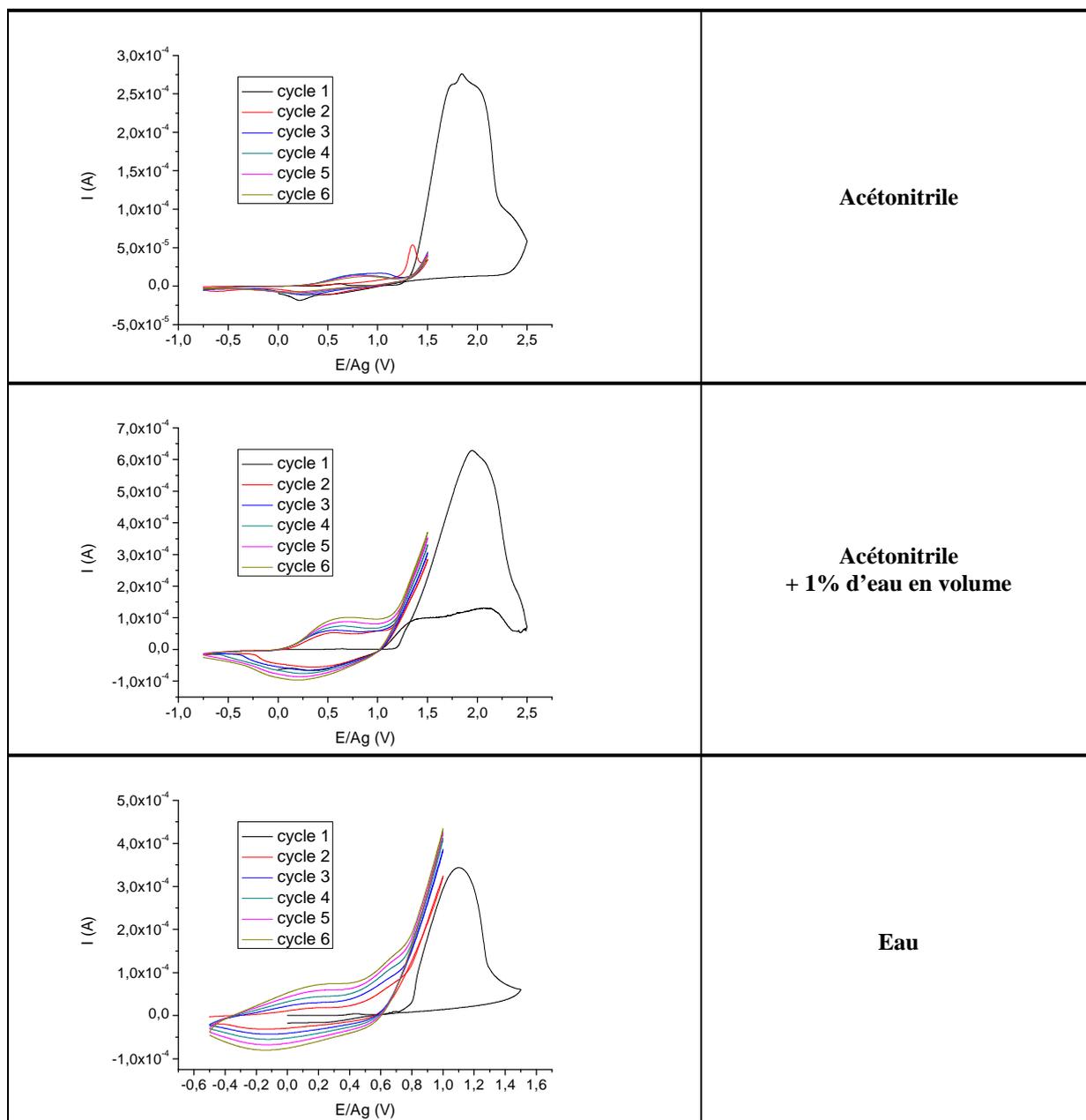


Figure 19 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique du Py dans différents solvants + 0,1 M de LiClO_4 + 0,1 M de Py. 1 cycle sur un domaine de potentiel large et 5 cycles sur un domaine restreint. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

Lorsque nous sommes en présence d'un solvant aqueux, nous observons une importante augmentation de l'intensité lorsque le nombre de cycles augmente. Dans ce cas, nous

produisons très majoritairement un polymère conducteur. La polymérisation par voie organique est quant à elle, fortement, voire totalement inhibée.

L'augmentation de ces signaux électrochimiques est caractéristique de la formation d'un dépôt conducteur. En effet, si la couche de polymère croît, la quantité de charge échangée lors de chaque processus d'oxydation et de réduction augmente également. Si nous distinguons très nettement le signal dû à la réduction du polymère (0,2 V/Ag pour le mélange acétonitrile/eau et -0,15 pour l'eau), nous ne distinguons pas le pic d'oxydation mais une vague assez prononcée dont l'intensité augmente à chaque cycle du 2^{ème} au 6^{ème} cycle.

1.2.2 Influence de la nature du sel de fond

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile anhydre**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de différents sels de fond et 0,1 M de pyrrole (Figure 20).

Les résultats obtenus sont très variés et illustrent parfaitement l'importance du choix du sel de fond dans les synthèses d'électropolymérisation de polymères conducteurs comme le polypyrrole. En effet, les propriétés conductrices du polymère dépendent principalement du dopage via les anions contenus dans l'électrolyte. Par conséquent, la nature du sel de fond permet des proportions de dopage plus ou moins importantes, ce qui a pour effet de moduler les propriétés physico-chimiques du polymère comme la conductivité. Globalement, l'utilisation de ces différents sels mène à des polymères conducteurs excepté pour LiNO₃, qui présente des intensités d'oxydoréduction du polymère équivalentes du 2^{ème} au 5^{ème} cycle. Les oxydations utilisant les autres sels de fond s'effectuent à des intensités qui augmentent d'un cycle à l'autre avec un déplacement du potentiel d'oxydation vers les potentiels positifs. Si le pic d'oxydation du pyrrole n'est pas visible au cours des premiers cycles des électrolytes contenant LiNO₃ et KBF₄ comme sel de fond, l'oxydation anodique s'accomplit : le polymère de couleur noir est parfaitement visible à la surface de l'électrode de travail en platine.

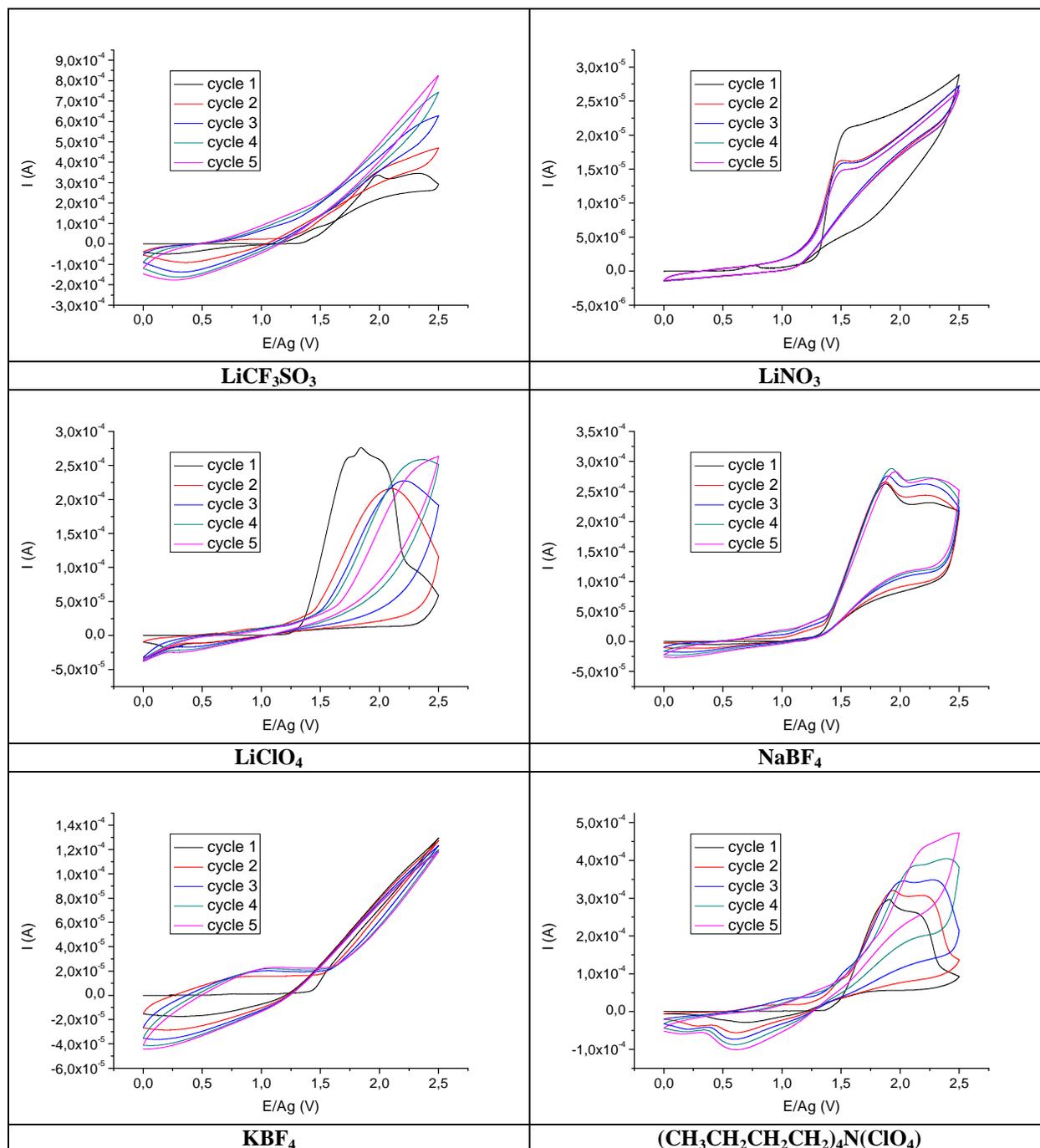


Figure 20 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique du Py dans un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de sel de fond et 0,1 M de Py durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 2,5 V/Ag. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

Dans ces conditions expérimentales, le sel de fond le plus adapté est le $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{ClO}_4)$, mais nous utiliserons tout de même LiClO_4 pour des raisons de coût. Si ce choix semble discutable à la vue de ces seuls résultats, nous verrons dans la suite de cette étude qu'il est tout à fait justifié.

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile-eau**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. en eau contenant 0,1 M de différents sels de fond et 0,1 M de pyrrole (Figure 21).

L'ajout d'une faible quantité d'eau dans l'électrolyte induit d'importantes modifications des propriétés d'oxydation du pyrrole ainsi que de la conductivité du polymère formé. En effet, l'intensité du pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation anodique du pyrrole augmente avec l'ajout d'une faible quantité d'eau et les intensités mesurées lors de l'oxydation et de la réduction du polymère augmentent d'un cycle à l'autre. En comparaison des résultats obtenus dans l'acétonitrile anhydre (Figure 20), nous en déduisons que le comportement lors de la synthèse électrochimique est fortement influencé par l'ajout d'eau dans l'électrolyte et que cet ajout favorise la croissance d'un film polymère conducteur. Dans le cas de LiCF_3SO_3 comme sel de fond, l'allure du signal électrochimique est similaire, mais le courant mesuré après 5 cycles est près de 7 fois plus important dans l'acétonitrile hydraté que dans l'acétonitrile anhydre. Ce phénomène est nommé dans la littérature « effet de l'eau » : l'eau étant une base plus forte que le pyrrole, elle favorise l'éjection des protons durant l'électropolymérisation²⁹. L'évolution des signaux électrochimiques des électrolytes à base d'acétonitrile anhydre contenant LiClO_4 est similaire à celle des électrolytes à base d'acétonitrile hydraté contenant $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ et inversement. Toutefois, l'intensité au maximum du pic d'oxydation est plus de deux fois supérieure dans l'acétonitrile hydraté ce qui traduit une quantité de pyrrole oxydée plus importante. L'électrolyte contenant NaBF_4 présente des signaux électrochimiques évoluant vers ceux d'un polymère plus conducteur grâce à l'ajout d'eau. Seul KBF_4 semble ne pas être très favorable à une électropolymérisation convenable.

Dans ce cas les sels de fond permettant la formation d'un polymère conducteur sont LiCF_3SO_3 , LiClO_4 et $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{ClO}_4)$. Nous utiliserons de préférences le LiClO_4 qui présente un coût moindre.

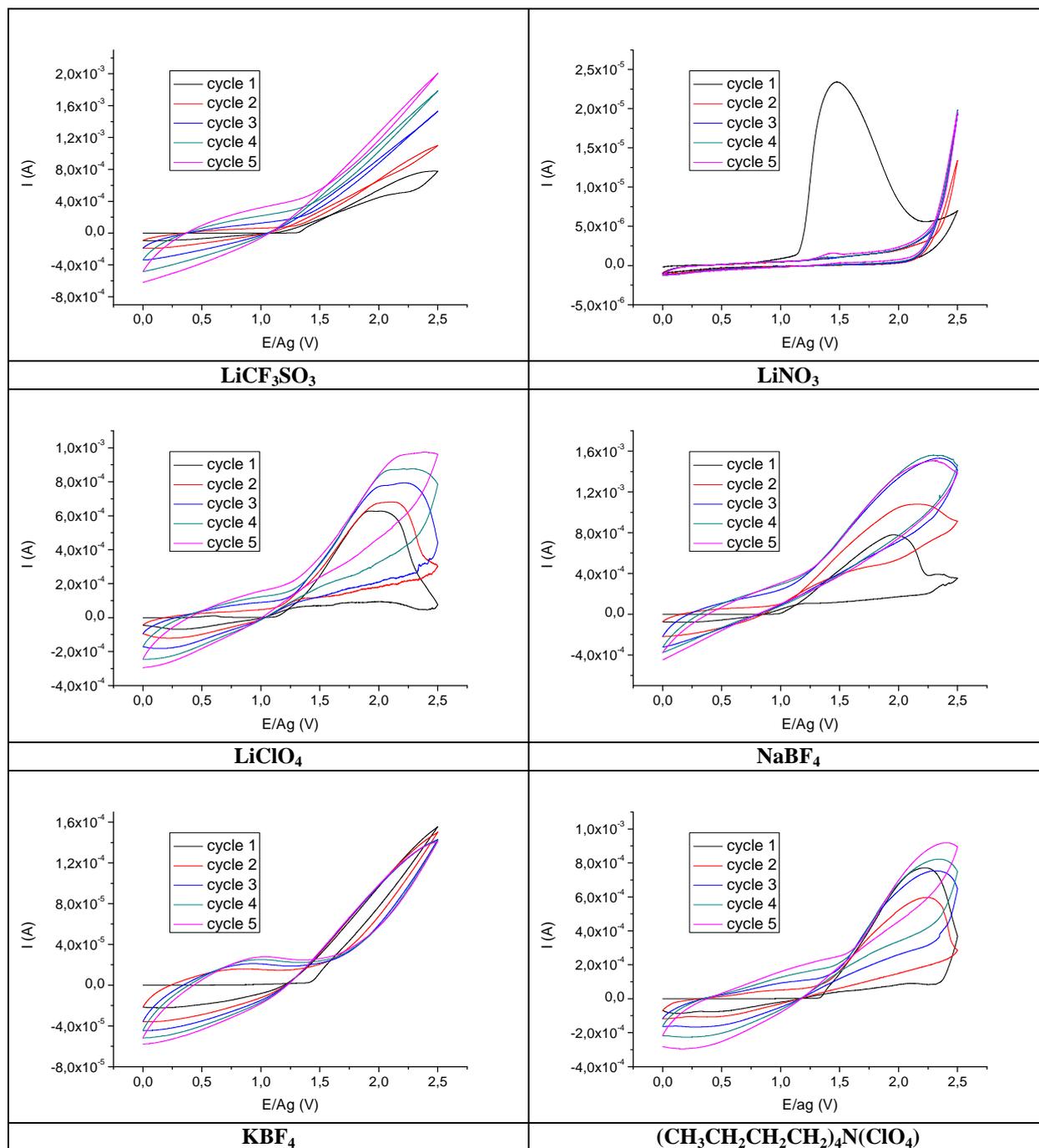


Figure 21 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique du Py dans un électrolyte d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. d'eau contenant 0,1 M de sel de fond et 0,1 M de Py durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 2,5 V/Ag. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-eau**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'eau contenant 0,1 M de sel de fond et 0,1 M de pyrrole (Figure 22).

Les évolutions des courbes $I=f(E)$ obtenues pour les électrolytes aqueux sont moins dépendantes de la nature du sel de fond utilisé. Ce phénomène est certainement lié à une meilleure ionisation du sel de fond dans les solvants aqueux que dans les solvants à base d'acétonitrile. Tous les premiers cycles présentent un important pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation du pyrrole pour des intensités comprises entre 2,5 et $4,0 \cdot 10^{-4}$ A. Celle-ci décroît lorsque le nombre de cycles de voltamétrie cyclique augmente, ce qui est caractéristique de l'appauvrissement de l'interface électrode/électrolyte en pyrrole due à la limite de diffusion du pyrrole dans l'eau. Les potentiels au maximum des pics d'oxydation varient très faiblement avec la nature du sel et sont compris entre 1,0 et 1,1 V/Ag. Ceux-ci diminuent sensiblement durant les cycles suivants mais restent supérieurs à 0,9 V/Ag. Globalement, les intensités d'oxydation et de réduction du polymère augmentent sensiblement d'un cycle à l'autre, ce qui témoigne du caractère conducteur du polymère formé. Les intensités les plus importantes sont obtenues pour LiClO_4 .

Le sel de fond permettant d'obtenir le polymère le plus conducteur est donc LiClO_4 .

Nous avons étudié différents électrolytes contenant du polypyrrole et nous avons établi qu'il est préférable dans tous les cas d'utiliser LiClO_4 comme sel de fond. Il permet à la fois d'obtenir les meilleures propriétés conductrices des films polymère obtenus pour un investissement moindre.

La nature du sel de fond étant choisie, il paraît nécessaire d'étudier l'influence de sa concentration dans les différents électrolytes. Ceci nous permettra peut-être d'obtenir un polymère dont les propriétés conductrices seront supérieures et/ou de réduire la quantité de sel (donc le coût) nécessaire à cette électrosynthèse.

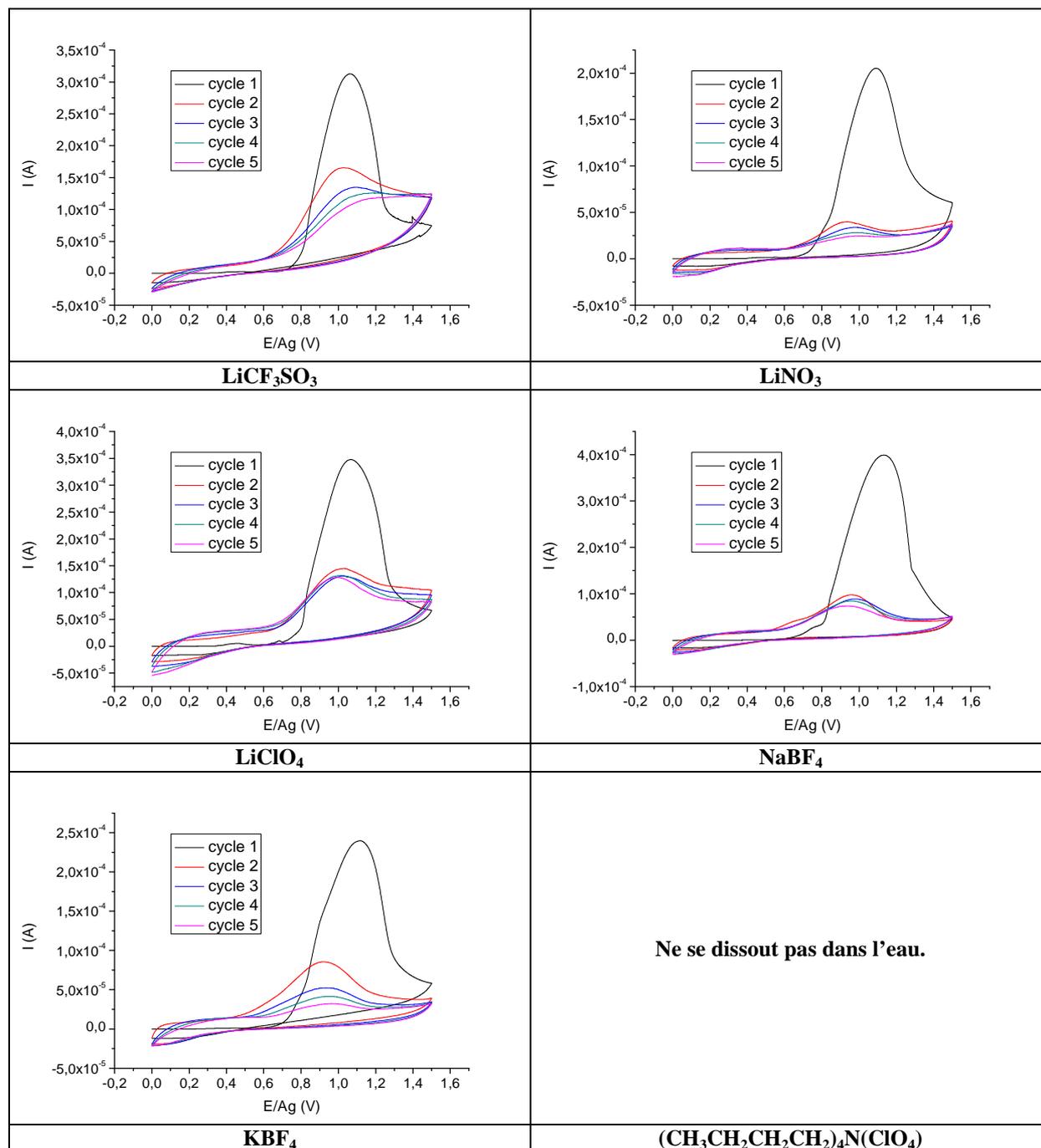


Figure 22 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'un électrolyte d'eau purifiée contenant 0,1 M de sel de fond et 0,1 M de Py durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 1,5 V/Ag. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

1.2.3 Influence de la concentration du sel de fond

• Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile anhydre

Nous procédons maintenant à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant différentes concentrations de LiClO_4 utilisé comme sel de fond et 0,1 M de pyrrole (Figure 23).

Les résultats présentés Figure 23 montrent que la présence d'un sel de fond favorise grandement la formation du polypyrrole par oxydation anodique du pyrrole, ce qui confirme une conductivité intrinsèque du film polymère par dopage via des contre-ions provenant du sel de fond. Les faibles concentrations en sel (de 10^{-3} à 10^{-2} M) permettent d'obtenir une augmentation des intensités dans le domaine d'oxydoréduction du polymère d'un cycle à l'autre, mais ne permettent pas la distinction du pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation anodique du pyrrole. Malgré tout, une légère courbure des cycles apparaît pour une concentration de 10^{-2} M en sel. Nous remarquons qu'une concentration particulière de $5 \cdot 10^{-2}$ M en sel de fond, engendre une évolution du signal électrochimique qui augmente en tout point, ce qui est caractéristique de la formation d'un polymère de plus en plus conducteur. En effet, l'intensité du maximum des pics d'oxydation caractéristiques de l'oxydation du pyrrole augmente à chaque cycle supplémentaire. Ces pics sont présents durant chaque cycle et voient leur potentiel se déplacer vers les potentiels positifs. Un pic de réduction caractéristique de la réduction du polypyrrole est visible à 0,5 V/Ag : son intensité croît avec l'augmentation du nombre de cycles et soutient la formation d'un polymère conducteur. Au-delà de cette concentration, Les variations des intensités des pics d'oxydation ne sont plus monotones. L'intensité mesurée au potentiel de 2,5 V/Ag augmente avec le nombre de cycles excepté pour une concentration de 1 M, cas pour lequel elle se stabilise. Ce phénomène peut être provoqué par une dégradation du film polymère à la surface de l'électrode de travail en platine. Ce dépôt exposé à des potentiels élevés peut se dégrader. Le facteur limitant à la croissance du polymère conducteur doit être du à la formation de polypyrrole par chimie catalytique⁵³.

Cette étude nous renseigne sur la quantité optimale de sel de fond nécessaire pour obtenir le polymère le plus conducteur avec une quantité de pyrrole de 0,1 M. Il serait intéressant de faire évoluer également la quantité de pyrrole pour une concentration en sel de fond de 0,1 M : cette expérience permettrait soit de confirmer ces conditions optimales, soit de mettre en évidence une infinité de couples quantité de pyrrole / quantité de sel de fond permettant d'obtenir un polymère de plus en plus conducteur d'un cycle à l'autre. Notons également que cette étude met en évidence la possibilité de produire un polymère très conducteur à partir d'un électrolyte composé d'un solvant d'acétonitrile anhydre.

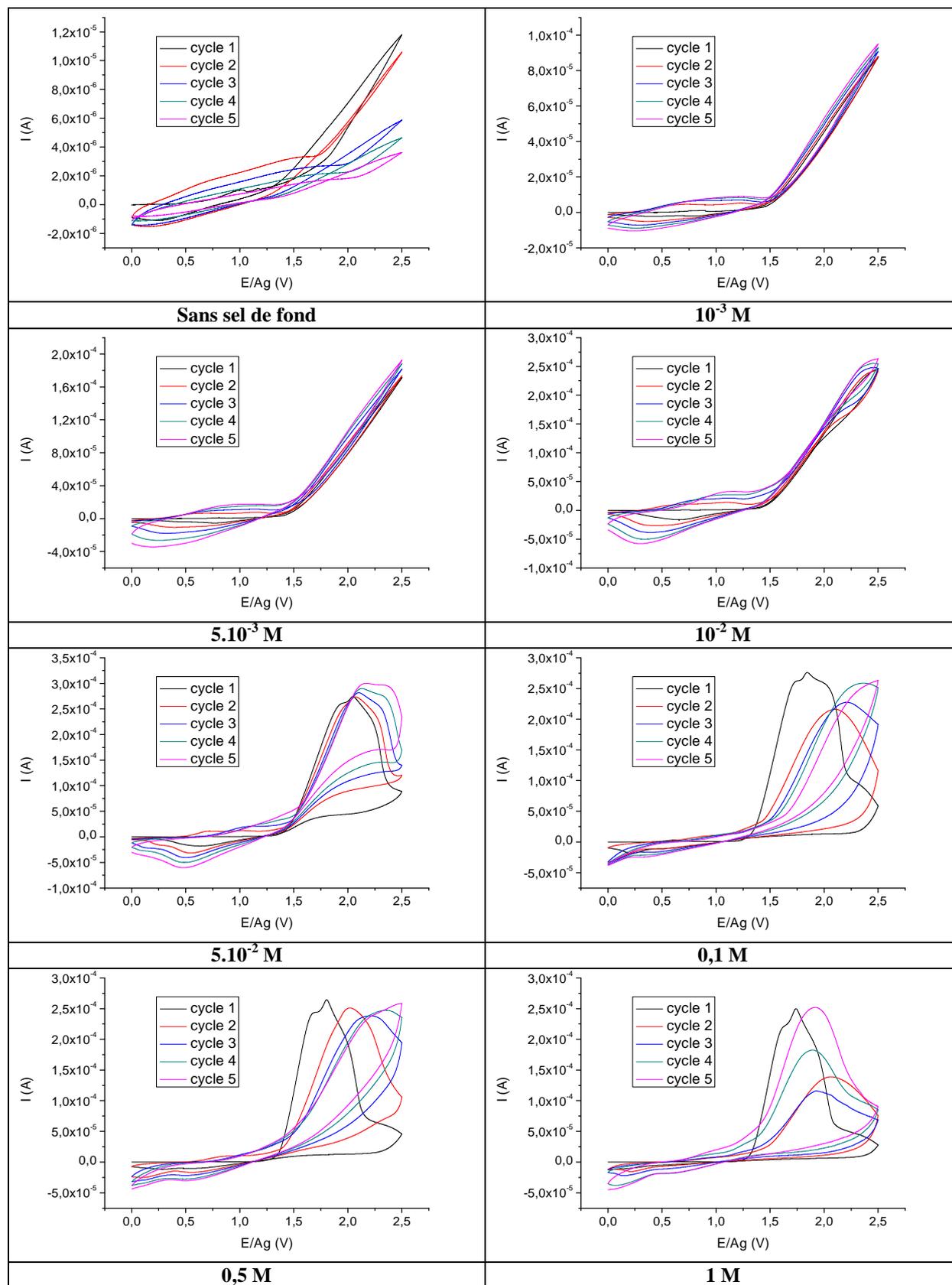


Figure 23 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de Py durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 2,5 V/Ag pour différentes concentrations de $LiClO_4$ utilisé comme sel de fond. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile-eau**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté contenant différentes concentrations de LiClO_4 utilisé comme sel de fond et 0,1 M de pyrrole (Figure 24).

Les résultats obtenus dans l'acétonitrile hydraté (Figure 24) sont comparables à ceux obtenus dans le cas de l'acétonitrile anhydre (Figure 23). L'ajout d'un sel de fond est préférable pour obtenir un polymère déposé par électrochimie qui soit un bon conducteur électronique. Cette dépendance semble tout de même moins marquée puisque nous observons que les intensités d'oxydation et de réduction du polymère augmentent d'un cycle à l'autre pour une très faible quantité de sel de fond (dès 10^{-3} M). Cette concentration doit être 5 fois supérieure dans l'acétonitrile anhydre. Pour des concentrations de $5 \cdot 10^{-2}$ M et plus les signaux électrochimiques sont caractéristiques de la formation d'un film polymère très conducteur avec comme indication, une augmentation de l'intensité d'un cycle à l'autre et comme particularité, une intensité mesurée supérieure à celle observée dans l'acétonitrile anhydre et ce pour tous les cycles. Au-delà d'une intensité de réaction électrochimique supérieure, le caractère conducteur du polymère est également plus important puisque nous observons une intensité au maximum du pic d'oxydation croissante avec l'augmentation du nombre de cycles. Les pics d'oxydation sont présents du 1^{er} au 5^{ème} cycle pour des concentrations supérieures à $5 \cdot 10^{-2}$ M. Le courant de réduction du polymère est maximum pour une concentration en sel de fond de 0,1 M.

L'ajout d'une faible quantité d'eau dans l'acétonitrile permet d'obtenir un polymère présentant une conductivité électrique plus importante que son homologue obtenu dans l'acétonitrile anhydre. Cette conductivité semble être maximale pour une concentration en sel de fond de 0,1 M.

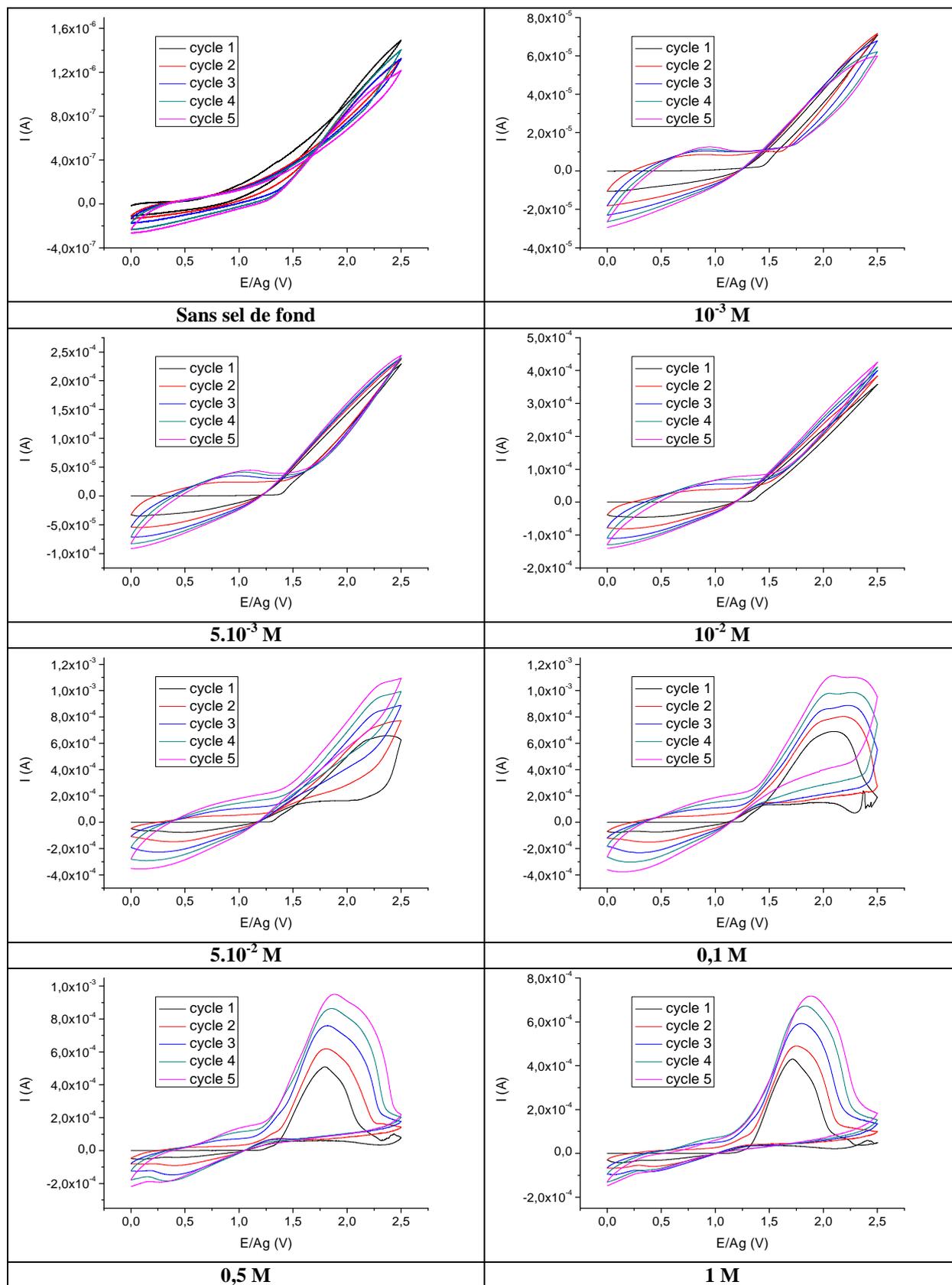


Figure 24 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté d'1% v/v. en eau contenant 0,1 M de Py durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 2,5 V/Ag pour différentes concentrations de LiClO_4 . Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-eau**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'une solution aqueuse contenant différentes concentrations de LiClO_4 utilisé comme sel de fond et 0,1 M de pyrrole (Figure 25).

Les résultats obtenus dans l'eau montrent l'importance d'ajouter un sel de fond pour former, par oxydation électrochimique du pyrrole, un polymère conducteur. En comparaison avec les résultats obtenus dans les cas de l'acétonitrile anhydre et hydraté (Figure 23 et Figure 24), qui indiquent que l'ajout d'une faible quantité d'eau dans l'acétonitrile favorise la conductivité électronique du polymère formé, la quantité de sel de fond doit être bien supérieure dans un électrolyte aqueux : le caractère conducteur du polypyrrole apparaît à 5.10^{-3} M en sel de fond dans l'acétonitrile anhydre, 10^{-3} M dans l'acétonitrile hydraté et 0,1 M dans l'eau. Ceci ne met pas en évidence les propriétés conductrices des polymères en fonction de l'électrolyte, mais la capacité du sel de fond à doper le polymère dans un solvant donné. Nous remarquons également que le potentiel au maximum du pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation du pyrrole est plus faible dans l'eau (1,1 V/Ag) que dans les électrolytes à base d'acétonitrile (1,85 V/Ag). Pour des concentrations en sel supérieures à 0,5 M, les pics d'oxydation de chaque cycle présentent des intensités comparables, mais leur étalement augmente avec l'incrémentation du nombre de cycles. Il apparaît que l'augmentation de la concentration en sel de fond provoque une augmentation de l'intensité du pic d'oxydation du pyrrole ainsi qu'un déplacement du potentiel du maximum de pic vers les potentiels négatifs.

Il vient de ces résultats que l'électropolymérisation du pyrrole pour former du polypyrrole conducteur en solution aqueuse demande une quantité de sel de fond très importante. Plus la concentration en sel de fond sera élevée, plus le polymère formé sera conducteur. Néanmoins, une concentration de 0,1 M semble être un bon compromis entre la conductivité du polymère obtenu et le coût en sel de fond.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en sel de fond sur la croissance du polymère électrosynthétisé et nous en avons déterminé les conditions optimales : un électrolyte à base d'acétonitrile anhydre nécessite une concentration de 5.10^{-3} M de LiClO_4 , un électrolyte à base d'acétonitrile hydraté nécessite 0,1 M et un électrolyte aqueux demande des concentrations plus importante (au moins 0,1 M). Notons que ces résultats sont vrais pour LiClO_4 et qu'ils sont sans doute différents avec un autre sel de fond.

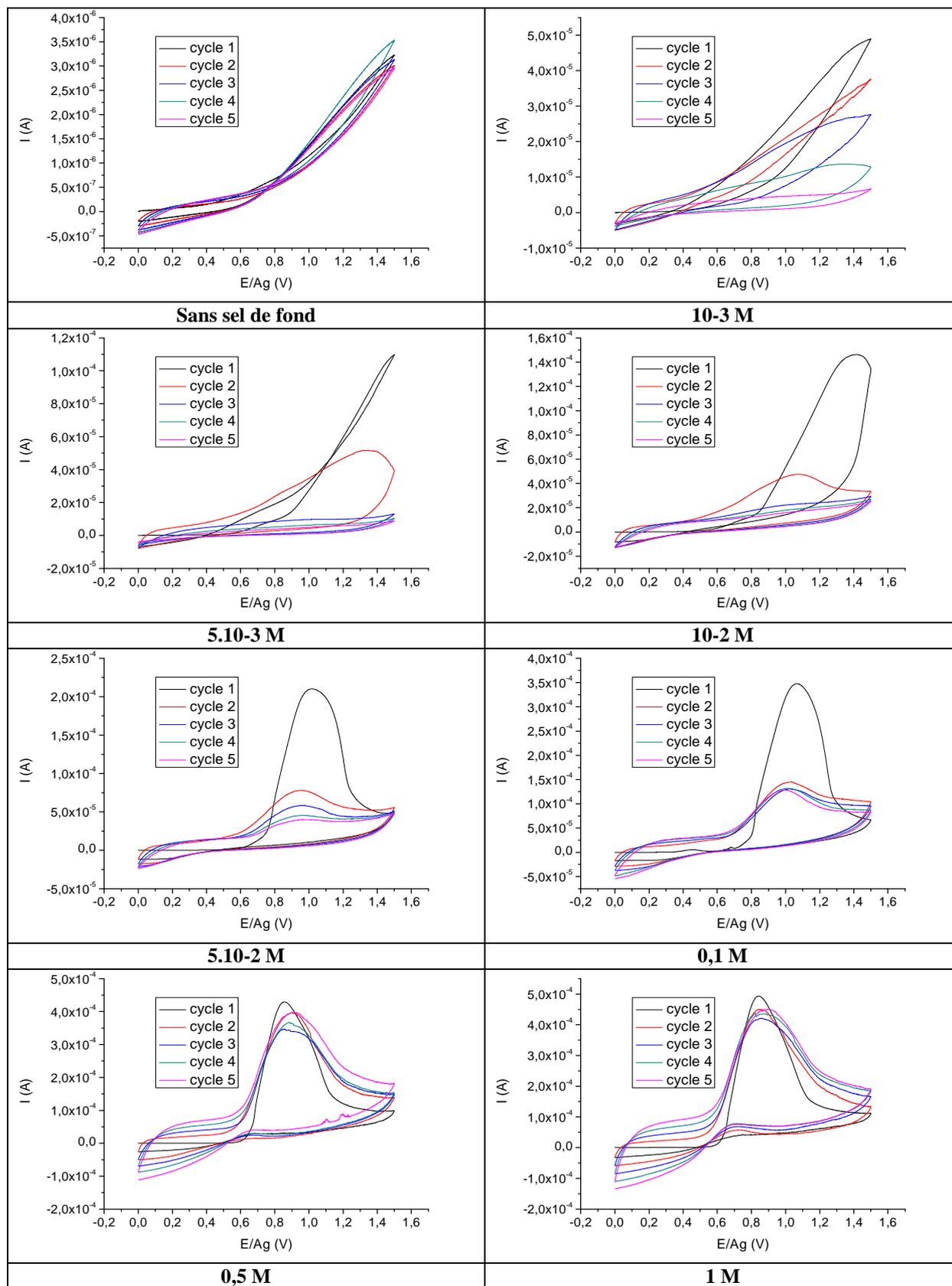


Figure 25 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'un électrolyte d'eau contenant 0,1 M de Py durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 2,5 V/Ag pour différentes concentrations de $LiClO_4$ utilisé comme sel de fond. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

1.2.4 Influence de la concentration en pyrrole

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile anhydre**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de LiClO₄ utilisé comme sel de fond et différentes concentrations de pyrrole (Figure 26).

Nous remarquons sur la Figure 26 que le pic d'oxydation caractéristique du polypyrrole apparaît sur le premier cycle même à très faible concentration de pyrrole (inférieures à $5 \cdot 10^{-3}$ M). L'intensité au maximum de cette vague d'oxydation est d'autant plus importante lorsque la concentration en pyrrole dans l'électrolyte augmente : cette observation est caractéristique d'une augmentation de la cinétique d'oxydation du pyrrole. A concentration très élevée en monomère, les pics n'apparaissent plus car la limite de diffusion du monomère dans l'électrolyte n'est pas atteinte dans ce domaine de potentiel. L'augmentation de la concentration en pyrrole provoque un déplacement du maximum du pic d'oxydation vers les potentiels positifs et accentue leur étalement. L'observation la plus intéressante découle de la concentration en pyrrole à 0,5 M : les signaux électrochimiques font apparaître le pic d'oxydation à chaque cycle et l'intensité mesurée croît en valeur absolue en tout point d'un cycle à l'autre. Par conséquent, la croissance du film polymère est de plus en plus importante au fil des cycles. Ce phénomène a également été observé au cours de l'étude de la concentration en sel de fond (Figure 23). Il apparaît donc qu'il doit exister une infinité de couples concentration de sel de fond / concentration de pyrrole qui permet d'obtenir un polymère très conducteur dans l'acétonitrile dans des conditions particulières : les couples de concentrations (pyrrole / sel de fond) observés sont les suivants : 0,1 M / $5 \cdot 10^{-2}$ M et 0,5 M / 0,1 M. La conductivité du polymère est tout de même plus prononcée pour une concentration en pyrrole élevée (0,5 M) puisque l'intensité mesurée est près de 15% supérieure par rapport à une concentration de 0,1 M. Notons également que l'intensité du pic de réduction du polymère situé entre 0 et 0,5 V/Ag (courant négatif) est maximum pour le cas particulier d'une concentration de 0,5 M en pyrrole, ce qui est caractéristique de la formation d'un film polymère plus conséquent.

Cette étude a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir un polymère conducteur dans un électrolyte à base d'acétonitrile anhydre. Les conditions requises sont restreintes puisque l'électrolyte doit contenir des quantités de sel de fond et de pyrrole bien définies. Les conditions expérimentales observées pour ce phénomène sont des concentrations en pyrrole

de 0,1 et 0,5 M pour des concentrations en LiClO_4 comme sel de fond respectives de $5 \cdot 10^{-2}$ et 0,1 M.

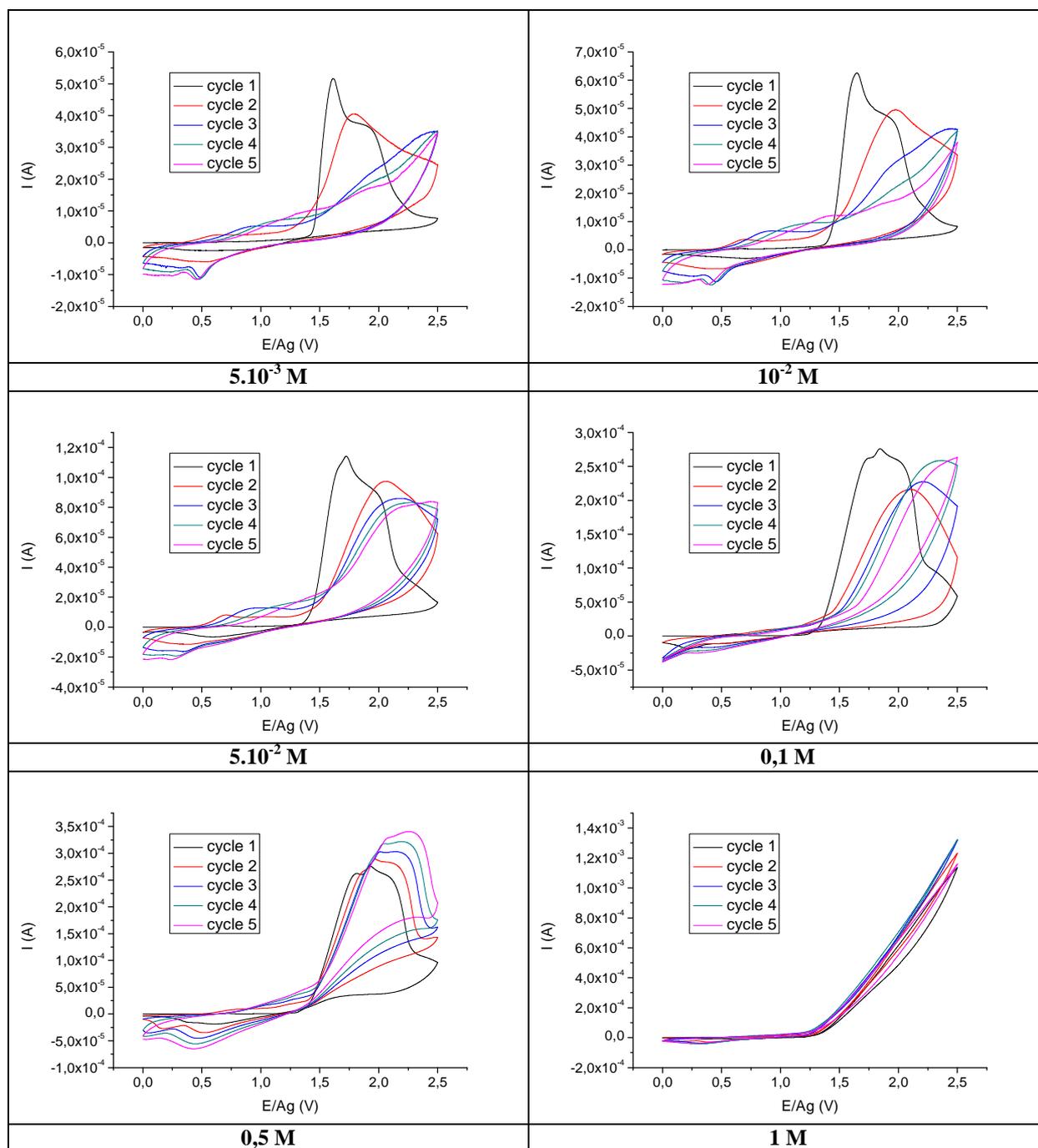


Figure 26 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de LiClO_4 utilisé comme sel de fond et différentes concentrations de pyrrole durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 2,5 V/Ag. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile-eau**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. en eau contenant 0,1 M de LiClO₄ utilisé comme sel de fond et différentes concentrations de pyrrole (Figure 27).

Dans ce cas, nous obtenons uniquement des polymères dont la croissance augmente significativement avec l'incrémentation du nombre de cycles : les signaux électrochimiques font apparaître des courants d'oxydoréduction caractéristiques du polymère qui augmentent en valeur absolue à chaque cycle. L'intensité mesurée croît en valeur absolue en tout point d'un cycle à l'autre. Toutefois, cette augmentation d'intensité est beaucoup moins prononcée pour des concentrations en pyrrole inférieures à 10⁻² M. L'intensité au maximum du pic d'oxydation du pyrrole (quand il est visible) augmente avec la concentration en pyrrole. Cette augmentation de concentration en pyrrole engendre un déplacement du maximum de pic vers les potentiels positifs ainsi qu'un étalement des pics et ce de manière plus prononcée que dans le cas de l'acétonitrile anhydre (Figure 26) : l'appauvrissement en pyrrole de l'interface électrode/électrolyte est plus difficile à attendre lorsqu'il est présent en plus forte concentration.

L'ajout d'une faible quantité d'eau dans un électrolyte d'acétonitrile contenant du pyrrole et LiClO₄ comme sel de fond permet d'obtenir des films polymères qui croissent de manière significative à la surface de l'électrode. Ceci peut être provoqué uniquement par une augmentation de la conduction électrique du film polymère à la surface de l'électrode. Contrairement au cas de l'électrolyte à base d'acétonitrile anhydre, les proportions des composés dans un électrolyte à base d'acétonitrile hydraté demandent beaucoup moins de précision.

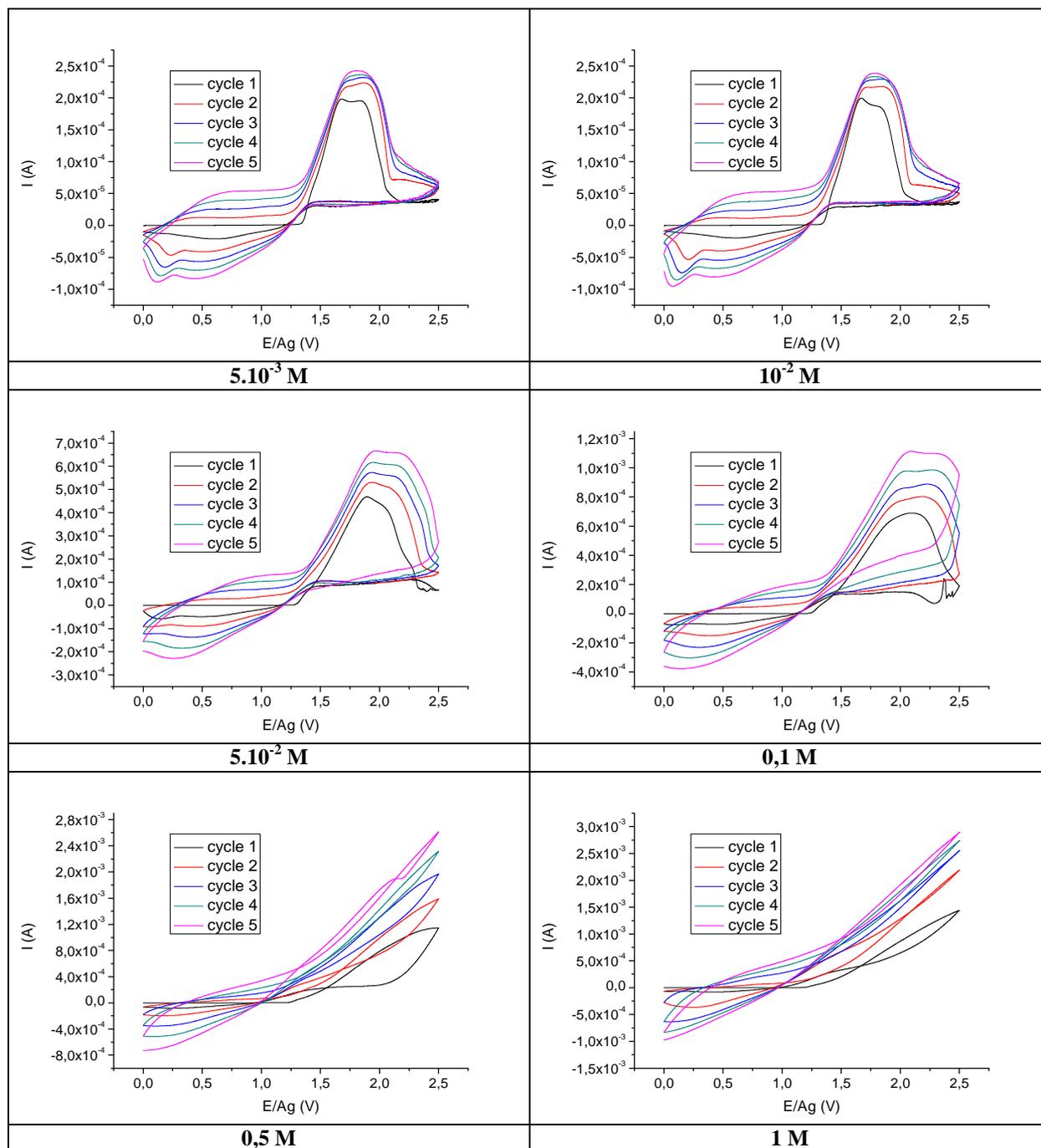


Figure 27 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. en eau contenant 0,1 M de $LiClO_4$ utilisé comme sel de fond et différentes concentrations de pyrrole durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 2,5 V/Ag. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

• Oxydation d'un mélange pyrrole-eau

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'eau contenant 0,1 M de $LiClO_4$ utilisé comme sel de fond et différentes concentrations de pyrrole (Figure 28).

L'augmentation de la concentration en pyrrole dans l'électrolyte a pour effet d'augmenter l'intensité du maximum du pic d'oxydation, mais elle n'influe pas sur le potentiel d'oxydation du pyrrole. Toutefois, nous n'observons plus de pic d'oxydation à partir de 0,5 M en pyrrole.

Ce comportement s'explique par une quantité de pyrrole plus élevée à l'interface électrode de travail / électrolyte à forte concentration. Par conséquent, les phénomènes de diffusion ne limitent pas l'approvisionnement de pyrrole vers l'électrode de travail dans ces conditions expérimentales. Les films polymère présentent une augmentation de croissance pour des concentrations en pyrrole supérieures à $5 \cdot 10^{-2}$ M : les courants d'oxydoréduction du polymère augmentent d'un cycle à l'autre depuis cette concentration. De plus, cette croissance est limitée malgré une importante quantité d'eau qui, ajoutée à l'acétonitrile favorise la formation de polymère conducteur : les courants de réduction du polymère sont bien inférieurs dans le cas de l'eau par rapport à l'acétonitrile hydraté. L'eau, présente en faible quantité, favorise la formation de polymère conducteur par oxydation électrochimique du pyrrole puis la limite pour des quantités d'eau supérieures à 1% en volume de l'électrolyte.

La croissance de polymères conducteurs dans l'eau est plus rassurante pour des raisons toxicologiques, mais elle semble tout de même moins attractive que celle obtenue dans des électrolytes à base d'acétonitrile. De plus, nous avons vu précédemment que les électrolytes aqueux demandent un apport en sel de fond plus important.

Nous avons donc étudié l'influence de la concentration en pyrrole dans des électrolytes à bases d'acétonitrile anhydre et hydraté ainsi que dans l'eau. Il vient des résultats obtenus, que la concentration en pyrrole vis-à-vis de la concentration en sel de fond et réciproquement, joue un rôle majeur sur la croissance du polymère dans l'acétonitrile anhydre. Deux couples de concentration pyrrole / sel de fond ont été mis en évidence ($0,1 / 5 \cdot 10^{-2}$ M et $0,5 / 0,1$ M) ce qui laisse supposer l'existence d'une infinité de couples possibles. Ce phénomène est beaucoup moins marqué lorsque l'on ajoute un pourcent d'eau en volume dans l'acétonitrile et en milieu aqueux : la croissance du polymère est importante sur une large gamme de concentration de pyrrole et sel de fond. Toutefois, il est préférable d'avoir une concentration de 0,1 M en pyrrole et en LiClO_4 comme sel de fond dans l'eau et dans l'acétonitrile hydraté.

L'étude de l'influence des différents paramètres que sont la nature du sel de fond, sa concentration et la concentration en pyrrole étant terminée, nous allons maintenant voir l'évolution de la masse de polypyrrole déposé à la surface d'une électrode de platine afin de compléter ces informations.

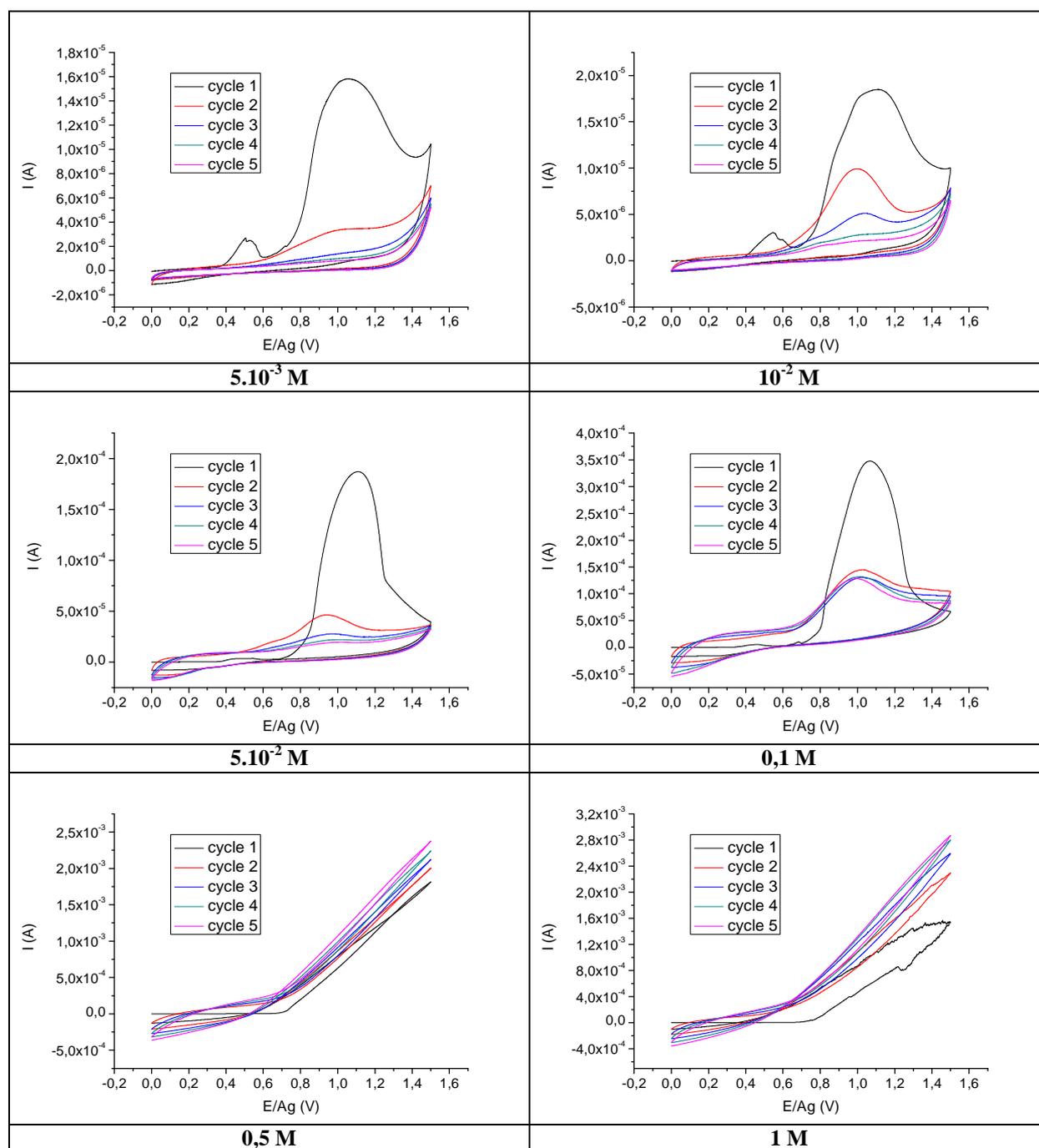


Figure 28 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'un électrolyte d'eau contenant 0,1 M de $LiClO_4$ utilisé comme sel de fond et différentes concentrations de Py durant 5 cycles de voltamétrie cyclique de 0 à 2,5 V/Ag. Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

1.3 Evolution de la masse de polypyrrole en fonction du temps

Le couplage d'une microbalance à quartz et de la voltamétrie cyclique permet la mesure de la variation de masse des polymères synthétisés par oxydation électrochimique. Si un polymère est conducteur, la masse déposée à la surface de l'électrode doit croître régulièrement pour chaque cycle de voltamétrie cyclique, si un polymère est de plus en plus

conducteur, la masse doit augmenter d'un cycle à l'autre et inversement. Toutefois, les résultats ne sont qu'une indication puisque les surfaces sont différentes des électrodes utilisées précédemment : l'électrode de travail est remplacée par un quartz recouvert d'une surface de platine polie. Ce dépôt de platine est obtenu par PVD (Physical Vapor Deposition) et présente une superficie beaucoup plus importante ($1,37 \text{ cm}^2$) que celle de la surface du capillaire de platine ($0,785 \text{ mm}^2$) précédemment utilisé pour les voltamétries cycliques. De plus cette nouvelle surface d'électrode de travail est soumise à une vibration tangentielle de 5 MHz. La contre-électrode est remplacée par une plaque d'or massif pour conserver un rapport de surface contre-électrode/électrode de travail supérieur à 10. Par conséquent, les propriétés de diffusion à proximité de l'interface sont sensiblement différentes, à quoi il faut ajouter les vibrations transversales de l'électrode qui doivent diminuer l'adhésion des molécules à la surface de l'électrode de travail.

Notons auparavant qu'il a été montré que pour des dépôts minces, dans le vide, la fréquence peut être reliée à la masse par la relation de *Sauerbrey*⁵¹ :

$$\Delta f = \frac{-2 \cdot \Delta m \cdot n \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\mu_q \cdot \rho_q}} \quad (\text{Équation 8})$$

Dans cette formule, la variation de la fréquence d'oscillation du quartz Δf est égale à l'opposé de la variation de masse à l'électrode Δm par unité de surface A que multiplie une constante. Ainsi, la variation de fréquence décroît lorsque la variation de masse augmente. La constante est calculée en connaissant la fréquence d'oscillation du mode fondamental de l'oscillateur (f_0), l'harmonique n de la fréquence fondamentale, la densité du quartz ($\rho_q = 2,648 \text{ g.cm}^{-3}$) et son module de cisaillement ($\mu_q = 2,947101 \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$). Il en résulte que la microbalance à quartz est sensible à la variation de masse par unité de surface de l'électrode⁵² :

$$\Delta f = \frac{-2 \cdot \Delta m \cdot n \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\mu_q \cdot \rho_q}} \Rightarrow \Delta f \propto -\Delta m \quad (\text{Équation 9})$$

Ainsi, une variation de fréquence de -56,5 Hz équivaut à une variation de masse de +1 $\mu\text{g/cm}^2$ (correspondance établie par étalonnage de la microbalance à quartz).

⁵¹ G. Z. Sauerbrey, *z Physics* **155**, 206 (1959).

⁵² D. A. Buttry et M. D. Ward, *Chemical Reviews* **92**, 1355 (1992).

• **Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile anhydre**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de LiClO_4 utilisé comme sel de fond et 0,1 M de pyrrole (Figure 29).

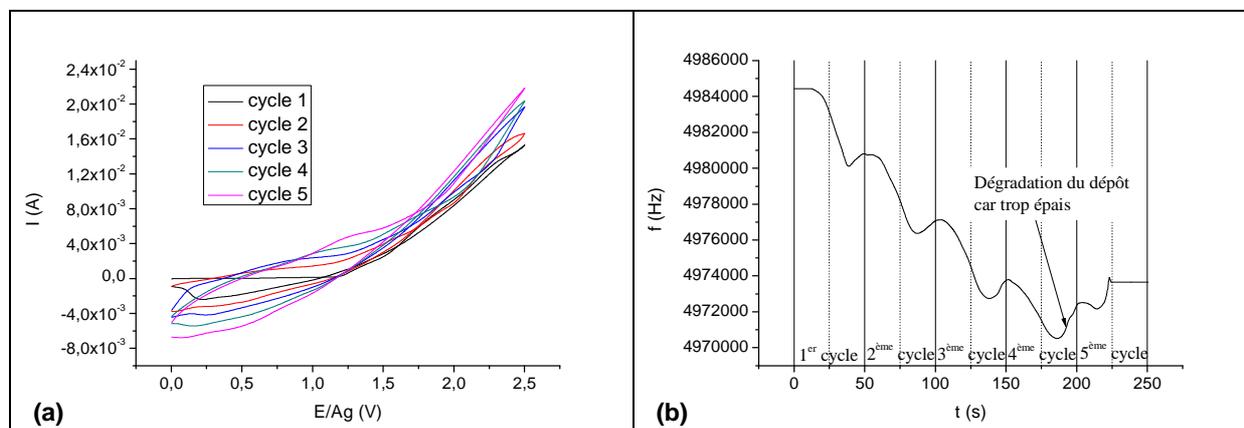


Figure 29 : Courbe $I=f(E)$ obtenue lors de l'oxydation anodique (entre 0 et 2,5V/Ag) d'une solution d'acétonitrile anhydre+ 0,1 M de LiClO_4 + 0,1 M de Py (a). Evolution de la fréquence du quartz en fonction du temps d'oxydation électrochimique (b). Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Au ; RE : Ag.

Cette étude met en évidence une évolution de la masse non régulière puisqu'après le premier cycle, nous enregistrons une masse déposée de $64,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ puis $66,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour le second et $58,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour le troisième. Le dépôt polymère devenant très épais, il se décolle partiellement au cours du 4^{ème} cycle. La masse maximum obtenue dans l'acétonitrile anhydre atteint $246,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour un temps de dépôt de 186 secondes. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2.

t(s)	f (MHz)	Δf (kHz)	m ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Δm ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	$\Delta m/\text{cycle}$	cycle
0	4,98444	0,00000	0,0	0	0,0	0,0
25	4,98309	1,35000	23,9	23,9	-	0,5
50	4,98081	3,63000	64,2	40,4	64,2	1,0
75	4,97820	6,24000	110,4	46,2	-	1,5
100	4,97707	7,37000	130,4	20,0	66,2	2,0
125	4,97455	9,89000	175,0	44,6	-	2,5
150	4,97375	10,69000	189,2	14,2	58,8	3,0
175	4,97153	12,91000	228,5	39,3	-	3,5
186	4,97052	13,92000	246,4	17,9	57,2	3,7

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats obtenus par microbalance à quartz dans l'acétonitrile anhydre

Notons, que nous obtenons tout de même $246,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de polypyrrole sur une électrode de travail en platine, ce qui est environ 60 fois plus important que la masse obtenue pour un

polymère passivant comme la PEI. La quantité de polypyrrole déposée sur les surfaces de platine est plus importante lorsqu'il est électrosynthétisé dans l'acétonitrile anhydre. L'évolution de la masse en fonction du temps est caractéristique d'un polymère devenant de moins en moins conducteur à chaque cycle.

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-acétonitrile-eau**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de LiClO_4 utilisé comme sel de fond et 0,5 M de pyrrole (Figure 30).

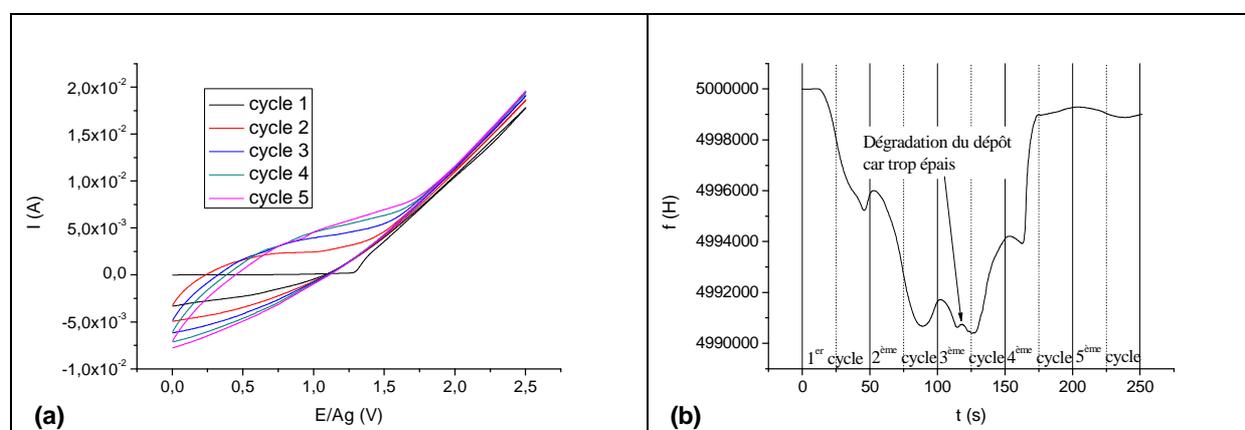


Figure 30 : Courbe $I=f(E)$ obtenue lors de l'oxydation anodique d'une solution d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. en eau + 0,1 M de LiClO_4 + 0,5 M de Py (a). Evolution de la fréquence du quartz en fonction du temps d'oxydation électrochimique (b). Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Au ; RE : Ag.

Nous observons dans ce cas, une masse de polypyrrole déposée supérieure à celle déposée dans le cas de l'acétonitrile anhydre : $73,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ contre $64,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour le premier cycle et $74,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ contre $68,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ après deux cycles. Cela confirme l'effet de l'eau sur l'électropolymérisation du polypyrrole qui devient plus conducteur avec l'ajout d'1% d'eau en volume dans l'acétonitrile. Par ailleurs, nous constatons que la masse maximum déposée pendant 118 secondes atteint $165,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ contre $246,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dans l'acétonitrile anhydre soit, environ 67% en masse. L'ajout d'eau dans l'acétonitrile affecte soit l'adhésion du polypyrrole sur les surfaces de platine, soit les propriétés mécaniques du polypyrrole vis-à-vis des vibrations transversales. L'acétonitrile est plus adapté à l'obtention de dépôts épais de polypyrrole sur des surfaces de platine. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.

t(s)	f (MHz)	Δf (kHz)	m ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Δm ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	$\Delta m/\text{cycle}$	cycle
0	5,00000	0,00000	0,0	0,0	0,0	0
25	4,99801	1,99000	35,2	35,2	-	0,5
50	4,99586	4,14000	73,3	38,1	73,3	1
75	4,99268	7,32000	129,6	56,3	-	1,5
100	4,99164	8,36000	148,0	18,4	74,7	2
115	4,99063	9,37000	165,8	17,9	36,3	2,3

Tableau 3 : Résultats obtenus par microbalance à quartz dans l'acétonitrile hydraté d'1% v./v. en eau.

- **Oxydation d'un mélange pyrrole-eau**

Nous procédons dans ce cas à l'oxydation anodique d'un électrolyte d'eau contenant 0,1 M de LiClO_4 utilisé comme sel de fond et 0,1 M de pyrrole (Figure 31).

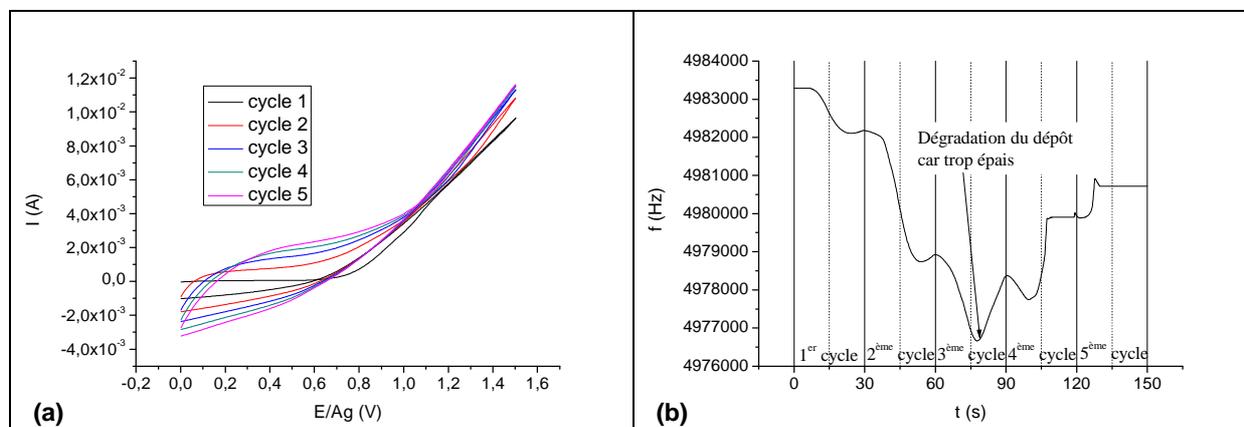


Figure 31 : Courbe $I=f(E)$ obtenue lors de l'oxydation anodique (entre 0 et 1,5V/Ag) d'une solution d'eau + 0,1 M de LiClO_4 + 0,1 M de Py (a). Evolution de la fréquence du quartz en fonction du temps d'oxydation électrochimique (b). Vitesse de balayage : 100 mV/s. WE : Pt ; CE : Au ; RE : Ag.

Les résultats obtenus dans l'eau montrent une masse déposée de $19,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ après un cycle d'oxydation électrochimique et une masse maximale déposée de $117,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ après 78 secondes. La masse déposée pour un unique cycle est inférieure à celle obtenue dans les cas de l'acétonitrile anhydre et hydraté (respectivement $64,2$ et $73,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Il en est de même pour la masse maximale déposée : $117,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ contre $246,4$ et $165,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectivement dans l'acétonitrile anhydre et hydraté. Par conséquent, la présence d'eau diminue l'adhésion du polypyrrole sur les surfaces de platine. Il résulte de ce phénomène une réaction de polymérisation plus difficile à démarrer (premier cycle) suivie d'une augmentation de masse déposée plus importante (second cycle). Il est difficile dans ce cas de spéculer quant à la conductivité du polymère obtenu. Les résultats de cette expérience dans l'eau sont résumés dans le Tableau 4.

t(s)	f (MHz)	Δf (kHz)	m ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Δm ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	$\Delta m/\text{cycle}$	cycle
0	4,98328	0,00000	0,0	0,0	0	0
15	4,98262	6,60000	11,7	11,7	-	0,5
30	4,98218	1,10000	19,5	7,8	19,5	1
45	4,98007	3,21000	56,8	37,3	-	1,5
60	4,97892	4,36000	77,2	20,4	57,7	2
75	4,97693	6,35000	112,4	35,2	-	2,5
78	4,97667	6,61000	117,0	4,6	39,8	2,6

Tableau 4 : Résultats obtenus par microbalance à quartz dans un électrolyte aqueux.

Ces travaux nous ont donnés des indications quant à l'importance de la masse de polypyrrole déposée par oxydation anodique de pyrrole sur des surfaces de platine ainsi qu'une information concernant l'adhésion du polypyrrole et/ou sa résistance mécanique vis-à-vis de vibrations mécanique de 5 MHz. Il est tout de même difficile de comparer les conductivités des polymères obtenus à partir de ces différents électrolytes puisque les expériences sont très limitées dans le temps. Le comparatif de tous les résultats sont résumés dans le Tableau 5.

Cycle	Acéto-Py	AcétoEau-Py	Eau
0	0	0	0
0,5	23,89381	35,22124	11,68142
1	64,24779	73,27434	19,46903
1,5	110,44248	129,55752	56,81416
2	130,44248	147,9646	77,16814
2,3	-	165,84071	-
2,5	175,04425	-	112,38938
2,6	-	-	116,99115
3	189,20354	-	-
3,5	228,49558	-	-
3,72	246,37168	-	-

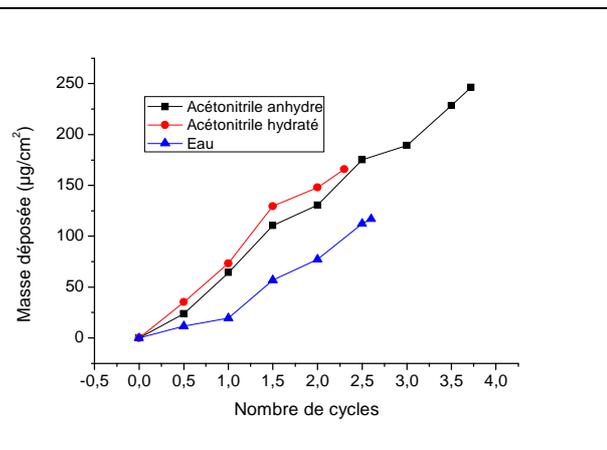


Tableau 5 : Résultats obtenus par microbalance à quartz des électrolytes à base de Py dilués dans acétonitrile anhydre (Acéto-Py), dans l'acétonitrile hydraté (AcétoEau-Py), dans l'eau (Eau-Py).

1.4 Evolution de la morphologie de surface

La Figure 32 présente des images MEB pour différentes épaisseurs de polypyrrole en fonction de la nature du solvant.

Nous observons des structures granulaires pour les six temps de dépôt de films de polypyrrole obtenus par oxydation électrochimique d'un électrolyte Acéto-Py. Les films les plus fins montrent des grains de très petites dimensions, d'environ 1 μm de diamètre pour 1 cycle à 4 μm de diamètre pour 5 cycles. A partir de 10 cycles de polymérisation, il commence

à se former de petits agrégats de polypyrrole. La taille de ces agrégats varie de 9 μm à 18 μm . Le film le plus épais de polypyrrole (30 cycles) présente de très gros grains de 3 μm à 12 μm de diamètre.

La dimension des grains est plus importante dans le cas des électrolytes AcétoEau-Py. Nous obtenons de plus gros grains : de 2 μm pour 1 cycle à 12 μm pour 5 cycles de polymérisation. Les agrégats se forment plus tôt puisqu'ils sont observables dès le 5^{ème} cycle de polymérisation : ceci indique une évolution de l'épaisseur de dépôt plus rapide.

Dans l'eau, nous voyons apparaître de très gros agrégats dès le 3^{ème} cycle de polymérisation. Par conséquent, il est plus délicat de mettre au point des couches minces de polypyrrole sur des surfaces de platine à partir d'électrolytes aqueux.

La Figure 33 montre les images AFM de dépôts de polypyrrole à différentes épaisseurs. Nous observons pour toutes les images des surfaces homogènes et compactes.

Le dépôt obtenu par oxydation du pyrrole dans l'acétonitrile anhydre durant 1 cycle présente une surface très régulière, formée par la répétition de petits grains de polypyrrole ne dépassant pas 1 μm de diamètre. Lorsque le nombre de cycles de polymérisation augmente, nous constatons que la taille de ces nodules augmente sensiblement et que des agrégats apparaissent vers le 5^{ème} cycle d'électropolymérisation. Nous observons également, à partir du 10^{ème} cycle, le départ d'une croissance en trois dimensions du film de polypyrrole. De plus, la rugosité des dépôts (distance entre le point le plus bas et le point le plus haut) augmente avec le nombre de cycles de polymérisation.

Les surfaces modifiées par oxydation électrochimique du pyrrole dans l'acétonitrile hydraté présentent des grains de polypyrrole allant de 0,5 μm à 2 μm de diamètre. En comparaison avec les surfaces modifiées par oxydation électrochimique du pyrrole dans l'acétonitrile anhydre, nous constatons que la taille des grains est plus importante pour un même nombre de cycles de polymérisation. Ceci s'explique par une épaisseur de dépôt de polypyrrole plus importante dans le cas de l'acétonitrile hydraté.

Les topographies des surfaces modifiées par oxydation du pyrrole dans un solvant aqueux sont similaires à celles obtenues dans l'acétonitrile anhydre. Cependant les dépôts sont plus homogènes et présentent des grains de taille équivalente, soit environ 2 μm de diamètre. Seules les rugosités des dépôts sont plus importantes. En effet, elles sont presque cinq fois plus importantes avec un solvant aqueux qu'avec de l'acétonitrile hydraté.

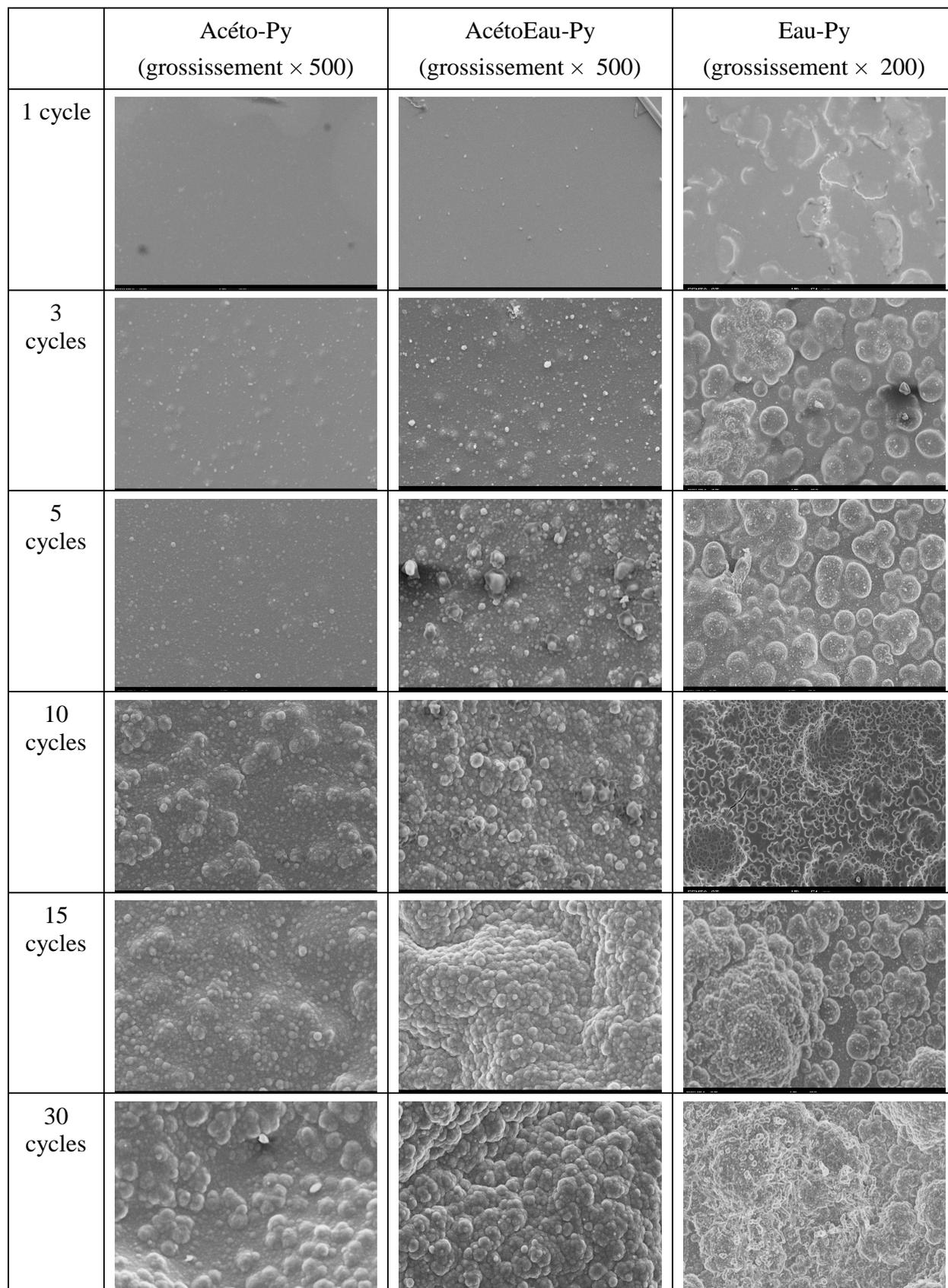


Figure 32 : Images MEB d'électro-dépôts de polypyrrole sur des surfaces de platine en fonction de la nature du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique.

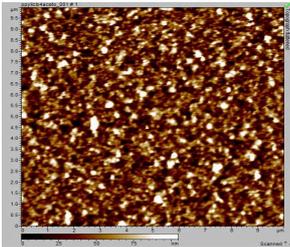
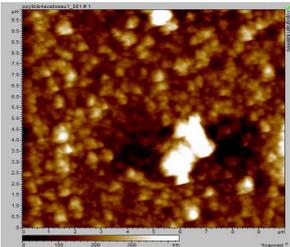
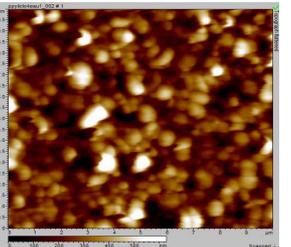
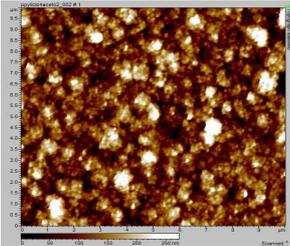
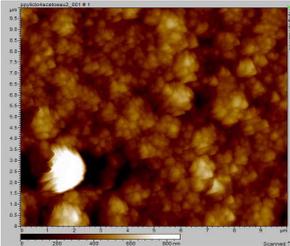
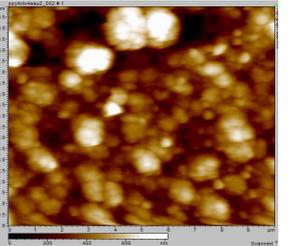
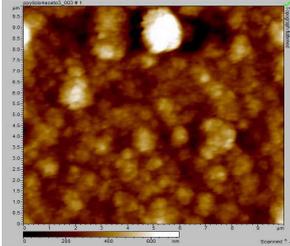
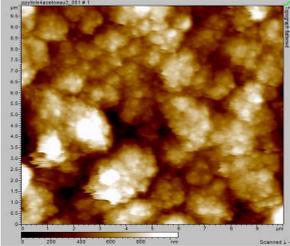
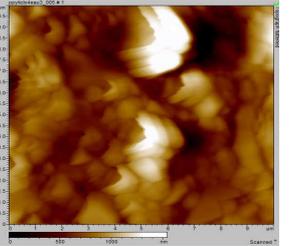
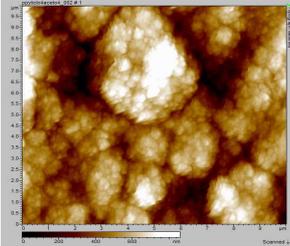
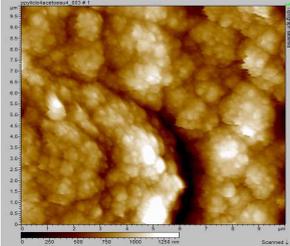
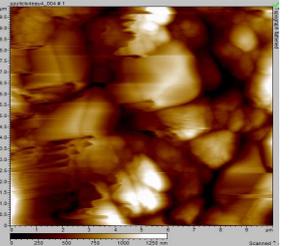
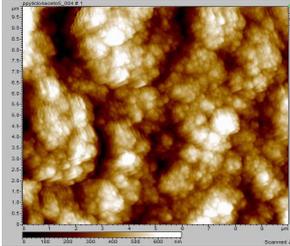
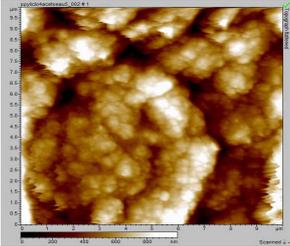
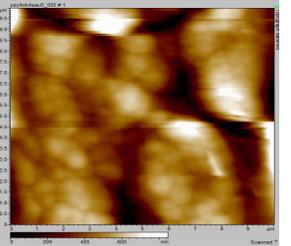
Surface scannée : $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$	Acéto-Py	AcétoEau-Py	Eau-Py
1 cycle	 100 nm	 420 nm	 620 nm
3 cycles	 270 nm	 840 nm	 800 nm
5 cycles	 660 nm	 1000 nm	 1500 nm
10 cycles	 720 nm	 1400 nm	 1400 nm
15 cycles	 700 nm	 1000 nm	 820 nm

Figure 33 : Images AFM topographiques d'électro-dépôts de polypyrrole sur des surfaces de platine en fonction de la nature du solvant, du nombre de cycles d'oxydation électrochimique et annotées du dénivelé maximum mesuré.

Bilan des études microscopiques : Nous obtenons une structure granulaire quelque soit la nature du solvant utilisé. D'une part, nous observons une croissance du dépôt de polypyrrole lorsque le nombre de cycles de polymérisation augmente et ce, indépendamment de la nature du solvant utilisé. D'autre part, nous remarquons que la taille des grains de polypyrrole est plus faible lorsque nous utilisons des solvants à base d'acétonitrile (anhydre ou hydraté). Par conséquent, le pyrrole est plus abondamment électropolymérisé lorsque nous utilisons un solvant aqueux, ce qui engendre la formation de dépôts plus épais.

CONCLUSION

Nous avons étudié les propriétés d'électropolymérisation du pyrrole en polypyrrole dans trois solvants distincts : l'acétonitrile anhydre, l'acétonitrile hydraté d'1% d'eau et l'eau. L'influence de plusieurs paramètres que sont la nature du sel de fond, sa concentration et la concentration en pyrrole a été étudié pour chaque solvant. Ces études ont révélé que le solvant le plus adapté à la synthèse électrochimique rapide du polypyrrole est l'acétonitrile hydraté contenant 1% d'eau en volume.

Dans un premier temps nous avons constaté que la nature du sel de fond présentait un rôle essentiel concernant cette électropolymérisation et qu'elle pouvait conduire à des polymères dont la croissance est variable.

Dans un second temps, l'étude de l'influence de la concentration en sel, nous a permis de démontrer que la présence d'un sel de fond était indispensable pour obtenir un polymère conducteur et que celle-ci a un effet majeur sur cette propriété dans l'acétonitrile anhydre.

L'étude de la concentration en pyrrole nous a permis de déterminer que l'obtention d'un polymère conducteur dans l'acétonitrile anhydre demande des proportions entre les concentrations du sel de fond et du pyrrole bien définies.

Finalement, les études électrochimiques couplées à une microbalance à quartz ont permis la détermination des propriétés de croissance des polymères obtenus dans les différents électrolytes ainsi que des propriétés soit d'adhésion soit de stabilité de l'électropolymérisation du pyrrole en polypyrrole.

PARTIE II : ETUDE D'UNE AMINE ALIPHATIQUE : L'ETHYLENEDIAMINE

INTRODUCTION

Les amines aliphatiques sont des molécules complexes à étudier car elles sont beaucoup plus difficiles à oxyder, par électrochimie, que les amines aromatiques. De plus, même oxydées, les amines aliphatiques mènent à des radicaux cations qui s'avèrent être des intermédiaires réactionnels instables puisque leurs structures saturées ne permettent que de très faibles délocalisations de charges, voire même aucune possibilité de délocalisation. Ainsi, le temps de vie des radicaux cations des amines aliphatiques n'excède pas 0,2 ms, tandis que leur constante de vitesse standard⁵³ est comprise entre 7 et $14 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans ces conditions, une amine oxydée par électrochimie ne peut réagir qu'avec son plus proche voisin.

Aussi, l'étude électrochimique d'amines aliphatiques dans différents solvants a fait l'objet de travaux qui ont montré que l'oxydation électrochimique des amines aliphatiques est une réaction complexe pouvant conduire à une large variété de produits^{54,55}. Ainsi, les études de Mann et Barnes, réalisées dans les années 1960, ont prouvé que les amines aliphatiques primaires s'oxydent, dans une première étape, en un radical cation qui peut, soit se décomposer par cassure de la liaison C-N pour produire un cation (qui peut ensuite éventuellement mener à un polymère), soit donner un ion iminium qui peut ensuite donner un aldéhyde en présence d'eau^{56,57,58,59}.

Plus récemment, il a été montré que l'oxydation électrochimique des amines pouvait mener à la formation d'une liaison covalente entre un groupement organique et une surface

⁵³ M. Rudolf et S. W. Feldberg, Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette (1996).

⁵⁴ S. N. R. Pakalopati, B. N. Popov et R. E. White, *Journal of The Electrochemical Society* **143**, 1636 (1996).

⁵⁵ R. S. Deinhammer, M. Ho, J. W. Anderegg, et al., *Langmuir* **10**, 1306 (1994).

⁵⁶ C. K. Mann et K. K. Barnes, *Electrochemical Reaction in Nonaqueous Systems Marcel Dekker New York* **8**, 259 (1970).

⁵⁷ K. A. Barnes et C. K. Mann, *Journal of Organic Chemistry* **32**, 1474 (1967).

⁵⁸ P. J. Smith et C. K. Mann, *Journal of Organic Chemistry* **33**, 316 (1968).

⁵⁹ P. J. Smith et C. K. Mann, *Journal of Organic Chemistry* **34**, 1821 (1969).

métallique ou une surface de carbone^{60,55,61}. Il ressort de cette étude que c'est l'atome d'azote qui se lie à la surface de l'électrode comme présenté Figure 34.

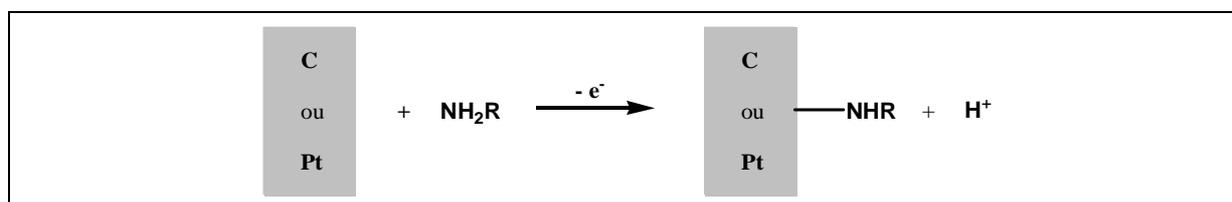


Figure 34 : Formation par oxydation électrochimique d'une liaison covalente entre une surface de platine ou une surface de carbone et une amine primaire.

Des études XPS approfondies ont permis de mettre en évidence que les amines primaires forment très facilement une liaison covalente avec ces types de surface, que les amines secondaires forment moitié moins de liaisons que les amines primaires par unité de surface et que l'infinitésimale quantité d'amines tertiaires susceptible de réagir n'est pas détectable malgré la forte sensibilité de l'appareillage⁵⁵.

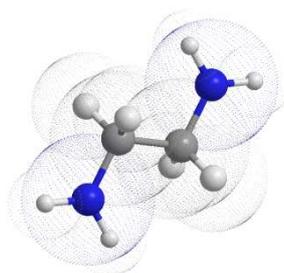
Par ailleurs, les dérivés aminés constituent de bons solvants puisqu'ils permettent la dissolution de nombreux sels de fond en raison de leurs constantes diélectriques élevées à température ambiante ($10 \leq \epsilon \leq 20$). Cette propriété engendre une bonne conductivité électrique des mélanges obtenus ($\sim 30 \text{ mS.cm}^2$), ce qui est essentiel d'un point de vue électrochimique.

Au cours de notre étude, nous allons montrer qu'une amine aliphatique comme l'éthylènediamine notée EDA et de formule $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ peut également par oxydation électrochimique, mener à la formation d'un polymère qui se fixe par liaison covalente à la surface de notre électrode de travail.

⁶⁰ B. Barbier, J. Pincon, G. Desarmot, et al., *Electrochemical Society* **137**, 1757 (1990).

⁶¹ A. J. Downard, *Electroanalysis* **12**, 1085 (2000).

1 Oxydation électrochimique de l'éthylènediamine (EDA)



1.1 Etude électrochimique et spectroscopique

1.1.1 Etude électrochimique

Les expériences de cette étude ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Ces amines aliphatiques jouent également le rôle de solvant. Nous procédons au sein de cette étude à l'oxydation anodique de l'EDA tantôt en solvant non-aqueux, tantôt après ajout d'eau. L'utilisation des électrodes de référence classiques comme par exemple une électrode de référence au calomel ou une électrode de référence Ag/AgCl n'est donc pas possible puisque l'utilisation d'une électrode de référence ou d'une allonge contenant un électrolyte interne aqueux induirait une diffusion d'eau dans notre solution d'étude qui doit impérativement rester soit anhydre soit contenir une quantité d'eau bien définie durant toute la durée de l'expérience. Cette diffusion est visible à l'œil nu et se produit immédiatement après immersion de l'électrode de référence dans notre électrolyte. C'est pourquoi, nous utilisons un fil d'argent comme électrode de référence (pseudo-référence) de notre montage. L'électrode de travail est tantôt un fil de platine inséré dans un capillaire de verre tantôt un quartz recouvert de platine, la contre-électrode est une plaque de platine ou d'or massif dont la surface est plus de 10 fois supérieure à la surface de platine de l'électrode de travail. Nos solutions d'étude sont composées d'un solvant (éthylènediamine) dans lequel nous dissolvons une quantité bien définie d'un sel de fond comme par exemple le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiCF_3SO_3) afin de rendre la solution conductrice.

En ce qui concerne l'étude électrochimique de nos solutions, nous procédons à l'oxydation anodique de ce mélange par voltamétrie cyclique en réalisant 5 cycles de balayage en potentiel dans un domaine de potentiel allant de 0 à 3V/Ag à la vitesse de balayage de 20 mV/s (Figure 35).

Nous observons très distinctement lors du premier cycle de cette voltamétrie cyclique, deux pics d'oxydations qui peuvent être attribués à l'oxydation anodique des groupements

amines $-NH_2$ en radicaux cations des molécules d'EDA $-NH_2^{\bullet+}$. Le premier pic correspond à l'oxydation anodique des groupements amines en contact direct avec l'électrode de travail : il en résulte la formation d'une liaison covalente entre les groupements amines et la surface de platine. Le second pic correspond à l'oxydation des seconds groupements amines ainsi qu'à l'oxydation des groupements amines n'étant pas en contact direct avec la surface de l'électrode de travail. Après ce premier cycle, il se produit une forte diminution de l'intensité qui est caractéristique d'une passivation de l'électrode de travail par une couche électriquement passivante. Après le premier cycle, nous n'observons plus aucun pic d'oxydation car la forte augmentation de résistivité de la surface de l'électrode de travail ne permet plus le passage d'un courant électrique important comme celui des pics d'oxydation. Nous remarquons également que plus le nombre de cycles augmente, plus l'intensité mesurée diminue : le caractère isolant de la couche de passivation sur l'électrode de travail croît lorsque le nombre de cycles augmente. Ce phénomène de passivation sera confirmé au moyen d'une microbalance à quartz. Malheureusement, en raison du caractère irréversible de cette réaction d'oxydation et de l'étalement très prononcé des pics d'oxydation (pics faradiques larges), il n'est pas possible de déterminer un quelconque mécanisme réactionnel par méthode électrochimique.

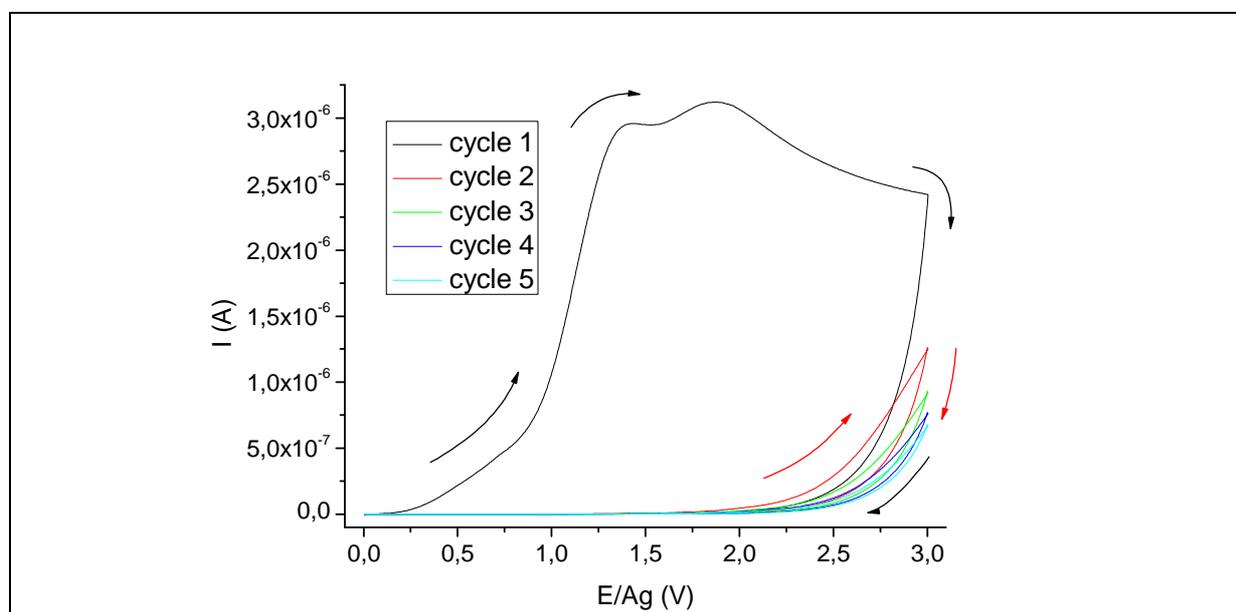


Figure 35 : Courbe $I=f(E)$ obtenue lors de l'oxydation anodique (entre 0 et 3V/Ag) d'une solution d'EDA + 10^{-2} M de $LiCF_3SO_3$. Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

Dans un second temps, nous avons mis en place une expérience électrochimique de voltamétrie cyclique couplée à une microbalance à quartz dans le but de contrôler l'évolution de la masse déposée à la surface de notre électrode de travail en fonction du nombre de cycles

imposés à notre électrolyte. Le montage utilisé est sensiblement différent puisque notre électrode de travail est remplacée par un quartz recouvert d'une surface de platine polie. Ce dépôt de platine est obtenu par PVD (Physical Vapor Deposition) et présente une superficie beaucoup plus importante ($1,37 \text{ cm}^2$) que la surface du capillaire de platine ($0,785 \text{ mm}^2$). La contre-électrode est remplacée par une plaque d'or massif pour conserver un rapport de surface contre-électrode/électrode de travail supérieur à 10.

Le principe de cette expérience électrochimique ainsi que les équations théoriques reliant la variation de masse à la variation de fréquence du quartz ont été précédemment décrits page 83.

Concernant l'oxydation de l'EDA anhydre, nous obtenons la courbe présentée Figure 36a (courbe fréquence – temps) et nous pouvons constater une variation de fréquence de -260 Hz au bout de cinq cycles de voltamétrie cyclique, ce qui correspond à une masse déposée de $4,60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ puisqu'une variation de fréquence de $-56,5 \text{ Hz}$ équivaut à une variation de masse de $+1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (correspondance établie par étalonnage de la microbalance à quartz).

Dans un second temps, nous avons étudié également l'oxydation électrochimique de l'EDA comme co-solvant dans l'acétonitrile avec et sans ajout d'eau car ce type d'électrolyte n'est que peu reporté dans la littérature. C'est pourquoi, il serait intéressant d'étudier le comportement des éventuels dépôts résultant de l'oxydation anodique de l'EDA dissout dans ces différents solvants^{60,62}.

De la même manière que précédemment, nous procédons à l'oxydation anodique d'un électrolyte contenant de l'EDA qui dans ce cas n'est qu'un co-solvant tantôt dans l'acétonitrile anhydre, tantôt dans un mélange acétonitrile-eau (1% v./v.). Nous réalisons 5 cycles de voltamétrie cyclique des différents électrolytes sur un domaine de potentiel allant de $0,5$ à $2,25 \text{ V/Ag}$ en partant de $0,5 \text{ V/Ag}$ pour une vitesse de balayage de 20 mV/s (Figure 36b et c et Figure 37). Nous n'étudions pas cet électrolyte jusqu'à un potentiel de 3 V/Ag , car au-delà de $2,25 \text{ V/Ag}$ le signal électrochimique mesuré n'est plus reproductible. Ceci peut être attribué à la dégradation du dépôt formé lorsqu'il est soumis à de forts potentiels électrochimiques.

⁶² C. P. Andrieux et J. Pincon, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 14801 (2003).

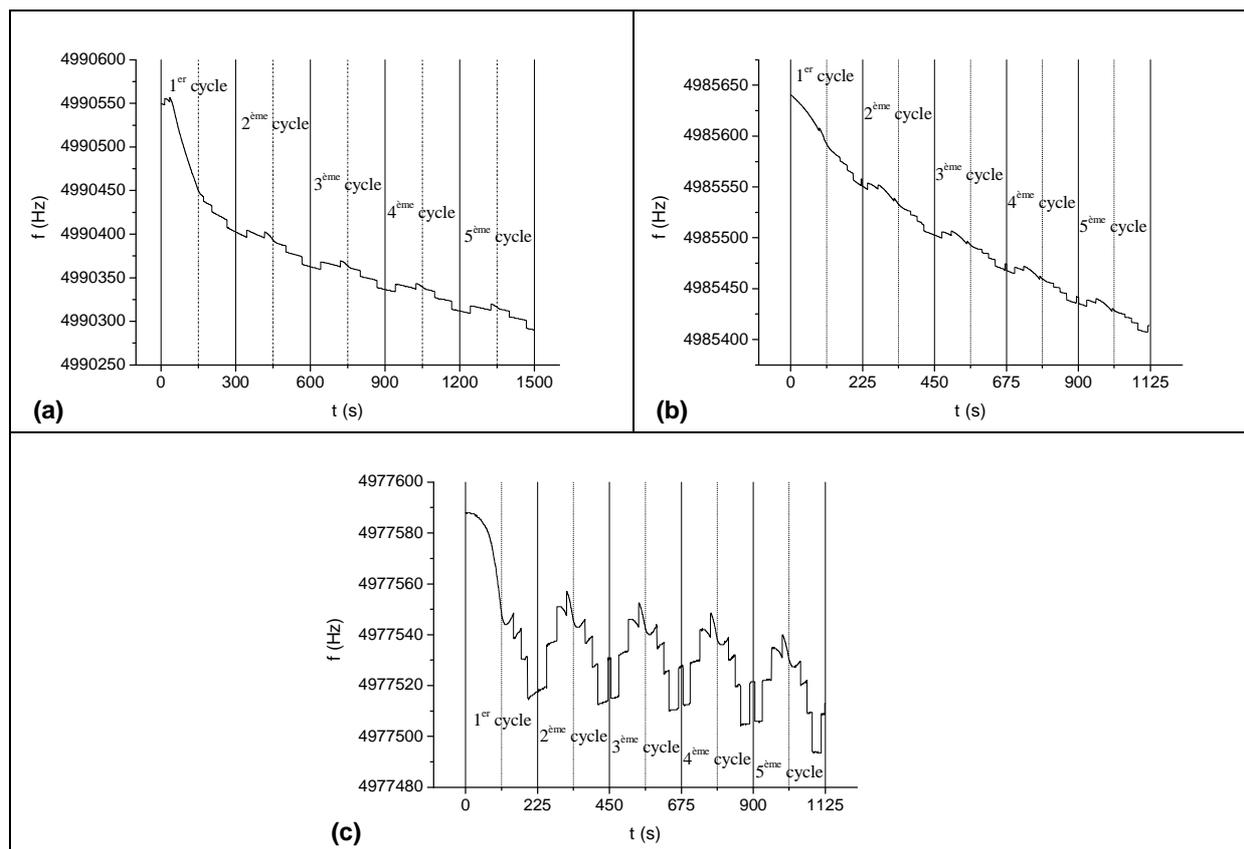


Figure 36 : Variations de fréquence du quartz obtenues lors de l'oxydation anodique d'une solution d'EDA pure (a), diluée dans l'acétonitrile anhydre (b), diluée dans l'acétonitrile anhydre et contenant 10^{-2} M de LiCF_3SO_3 . Vitesse de balayage : 20 mV/s durant 5 cycles (0 à 3V/Ag).

Nous observons très distinctement le pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation anodique des groupements amines à 1,8 V/Ag que ce soit dans l'acétonitrile anhydre ou dans l'acétonitrile hydraté. Notons tout de même que nous observons un seul et unique pic d'oxydation dans ces deux solvants contre deux pour un solvant d'EDA. L'intensité du courant de réaction diminuant d'un cycle à l'autre, nous pouvons affirmer que cette méthode permet également d'obtenir une passivation des surfaces de platine. Toutefois, la réaction d'oxydation de l'EDA dans les électrolytes à base d'acétonitrile est moins aisée et moins conséquente que dans le cas de l'EDA utilisé comme solvant : l'intensité du pic d'oxydation est divisée par deux lorsque l'EDA est utilisée comme co-solvant dans l'acétonitrile.

L'étude par microbalance à quartz met en évidence que la masse déposée à la surface de l'électrode de travail est moindre dans ces deux cas puisque nous observons une masse déposée de 4,07 et 1,42 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectivement dans un électrolyte d'acétonitrile anhydre et d'acétonitrile hydraté contre 4,60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour un solvant d'EDA anhydre. D'après la littérature⁶², cette méthode mène au dépôt électrochimique (sur des surfaces en carbone) d'une monocouche d'EDA dans l'acétonitrile anhydre et d'un l'aldéhyde dans l'acétonitrile hydraté.

Or, les écarts de masse déposée laissent à penser que les oxydations anodiques de l'EDA pure et dissoute dans l'acétonitrile anhydre peuvent mener à un même dépôt passivant équivalent.

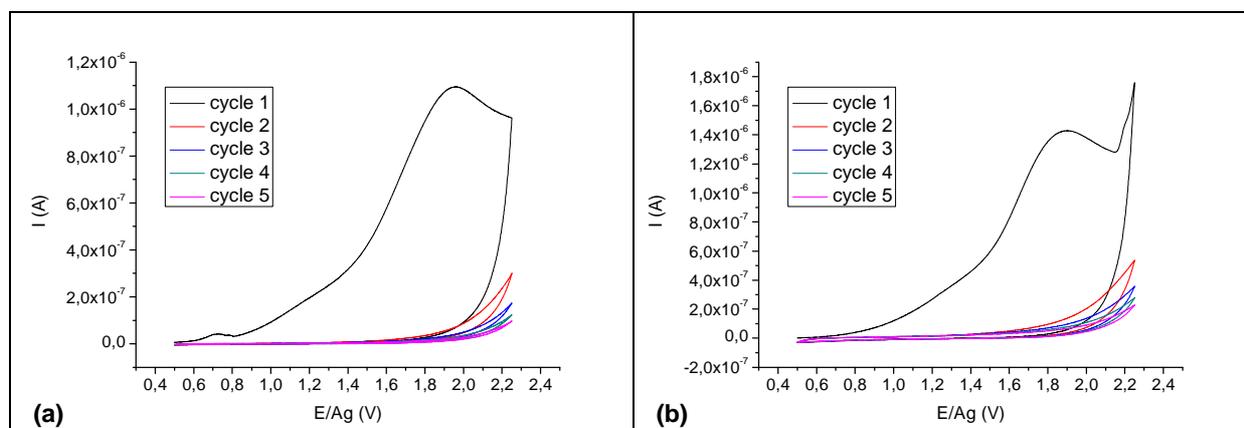


Figure 37 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique (entre 0,5 et 2,25V/Ag) d'une solution d'acétonitrile anhydre (a) et d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. d'eau contenant 0,1 M d'EDA et 0,1 M de LiCF_3SO_3 . Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

1.1.2 Etude spectroscopique

• Analyses par spectroscopie XPS

Des analyses XPS ont été réalisées sur des films déposés par oxydation anodique des électrolytes à base d'EDA contenant du LiClO_4 à 0,1 M, rincés à l'éthanol puis séchés sous un flux d'argon. Ces oxydations électrochimiques ont été réalisées avec des lamelles de verre sur lesquelles nous avons pulvérisé une fine couche de titane (couche d'accroche) puis une couche de platine. Le matériau d'électrode détecté par l'analyse XPS est uniquement le platine d'épaisseur supérieure à 1 μm . Ceci indique que les dépôts analysés présentent une épaisseur inférieure à la profondeur de pénétration du faisceau d'électron, soit environ 10 nm. Les spectres obtenus sont apparus similaires dans le cas de l'EDA utilisée comme solvant et de l'EDA diluée dans l'acétonitrile anhydre. Le spectre d'un dépôt obtenu par oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté et contenant de l'EDA est quant à lui différent.

Les spectres présentés Figure 38b, c et d, constituent des agrandissements du spectre présenté Figure 38a et présentent les pics caractéristiques suivants :

Pour C_{1s} (après désommaton) : un large pic à 284,96 eV, avec un épaulement à 286,31 eV et un léger pic à 288,27 eV.

Pour N_{1s} (après désommaton) : un large pic à 399,5 eV, avec un épaulement à 398,31 eV et un léger pic à 400,82 eV.

Pour O_{1s} (après désommaton) : un large pic à 532,46 eV et un épaulement à 534,10 eV.

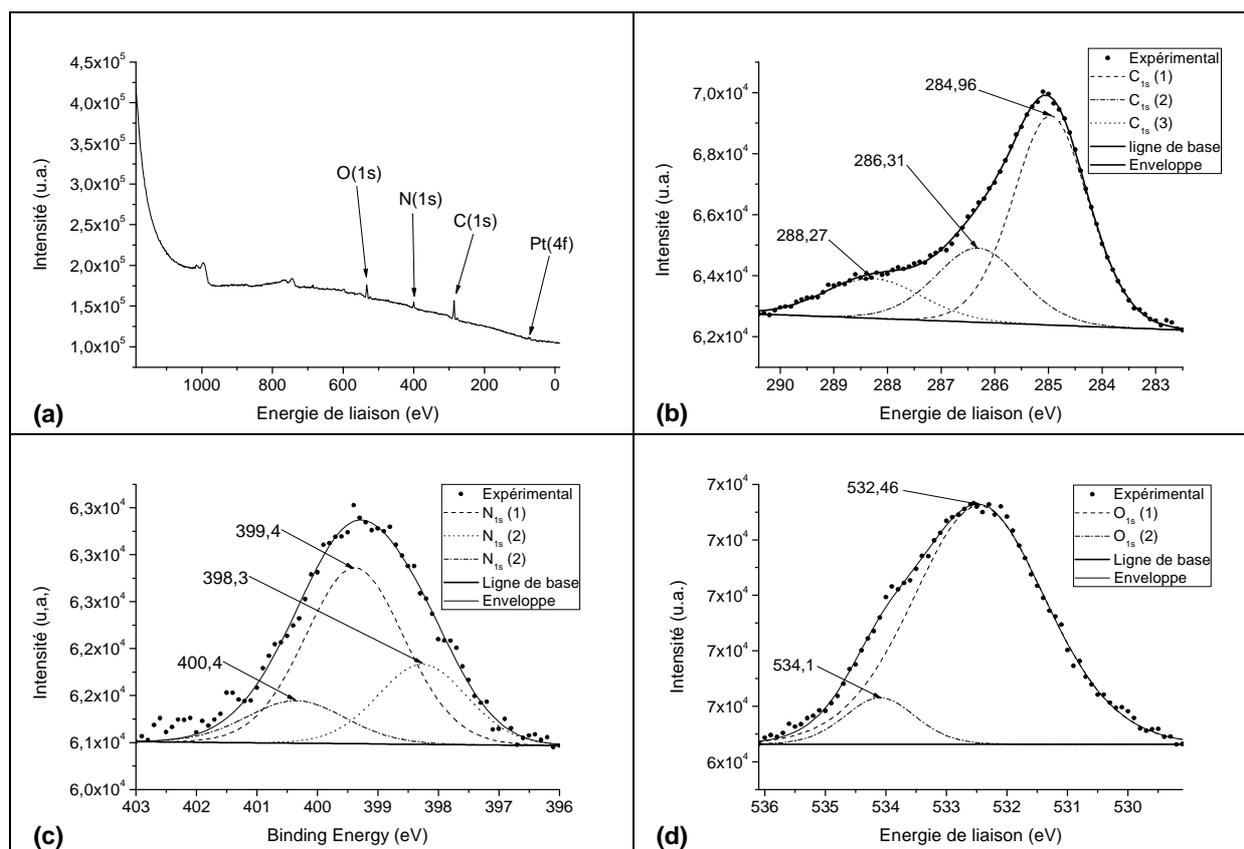


Figure 38 : Spectres XPS de surfaces modifiées par oxydation électrochimique de solutions contenant 0,1M de LiClO_4 dilué dans, un solvant d'EDA anhydre (a), agrandissements des pics C_{1s} (b), N_{1s} (c) et O_{1s} (d).

A partir des données de la littérature, qui sont concordantes, nous avons voulu assigner les énergies de liaison des pics C_{1s} et N_{1s} apparaissant sur les spectres XPS à différents types de liaisons (Tableau 6). A partir de ce tableau, il est possible de conclure qu'une grande proportion des dépôts, obtenus par oxydation de l'EDA utilisée comme solvant ou diluée dans l'acétonitrile, est composée d'amines (important pic à $\sim 399,5$ et $285,0$ eV). La présence de quelques liaisons $\text{C}=\text{O}$ superficielles (pic à $288,4$ eV) peut être due à l'hydrolyse d'imines difficiles à oxyder. Une atmosphère chaude et humide (durant le séchage) peut être responsable de ces hydrolyses⁶³. Par ailleurs, les bandes correspondantes aux liaisons $\text{C}=\text{O}$ ne sont pas visibles sur les spectres infrarouge (Figure 39) ce qui confirme que les liaisons $\text{C}=\text{O}$ ne sont présentes qu'à la surface et en faible quantité.

⁶³ N. Guernion, R. J. Ewen, K. Pihlainen, et al., *synthetic Metals* **126**, 301 (2002).

Energie de liaison en eV (pic C _{1s})	285,0	286,3	288,3
Type de liaison ^{64,65,66,67,68}	-CH ₂ -N< Amine I, II ou III	Imine C=N ou C-OH ou C-N+ ou C*-C=O	C=O
Energie de liaison en eV (pic N _{1s})	398,3	399,4	400,4
Type de liaison ^{66,67,68,69,70,71}	Pt-N	Amine I, II ou III	-C=N ou imine protonée ou -NH ₃ ⁺

Tableau 6 : Energies de liaison des pics C_{1s} et N_{1s} des spectres XPS et des liaisons chimiques associées d'une surface de platine modifiées par oxydation anodique d'un électrolyte d'EDA anhydre.

Après abrasion de la surface, seuls le pic C_{1s} à 285,0 eV et le pic N_{1s} à 399,5 eV continuent d'apparaître lorsque les électrolytes sont anhydres. Nous pouvons donc en conclure que ces deux pics sont caractéristiques de la liaison C-N, dans un composé incluant le motif -CH₂-CH₂-N< tandis que les groupements contenant de l'oxygène et C-N⁺ ne sont présents qu'en surface et donc disparaissent lors de l'abrasion de la surface. Le spectre du dépôt obtenu par oxydation d'un solvant d'EDA est en accord avec ceux de la polyéthylèneimine (-CH₂-CH₂-NH-) déjà publiés (Tableau 7). Le spectre de l'EDA oxydé dans un solvant d'acétonitrile anhydre est très similaire à ce dernier.

Energie de liaison en eV (pic C _{1s}) ^{64,65,66,67,68}	285,0	286,3	288,3
Type de liaison	-CH ₂ -N< Amine I, II ou III	C-N ⁺	C=O
Energie de liaison en eV (pic N _{1s}) ^{65,66,67,69,70,71}	398,3	399,5	400,8
Type de liaison	Pt-N	Amine I, II ou III	-NH ₃ ⁺

Tableau 7 : Energies de liaison des pics C_{1s} et N_{1s} des spectres XPS et des liaisons chimiques assignées d'une surface de platine modifiées par oxydation anodique d'un électrolyte d'EDA anhydre.

Seul le dépôt obtenu par oxydation de l'EDA dans l'acétonitrile hydraté fait apparaître des groupements amine et aldéhyde après décapage (Tableau 8)

⁶⁴ A. Hozumi, M. Inagaki et N. Shirahata, *Applied Surface Science* **252**, 6111 (2006).

⁶⁵ A. Hozumi, M. Inagaki et N. Shirahata, *Surface Science* **600**, 4044 (2006).

⁶⁶ D. Briggs et M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Wiley, New York (1988).

⁶⁷ J. Riga, J. J. Verbist et Perkin II, *Chemical Society*, 1545 (1983).

⁶⁸ J.F Mopulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol et K.D. Boben, *Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Chastain Ed., Perkin Elmer Corp. Eden Prairie, MN (1992).

⁶⁹ D. Kowalczyk, S. Slomkowski, M. M. Chehimi, et al., *International Journal of Adhesion and Adhesives* **16**, 227 (1996).

⁷⁰ W. B. Norwall, D. O. Wipf et W. G. Kuhr, *Analytica Chemistry* **70**, 2601 (1998).

⁷¹ M. A. Hayes et W. G. Kuhr, *Analytica Chemistry* **71**, 1720 (1999).

Energie de liaison en eV (pic C _{1s})	283,9	285,3	287,2	288,8
Type de liaison ^{65,66,67,69,70,71,72}	C-H	CH ₂ -N<	C-O	C=O
Energie de liaison en eV (pic N _{1s}) ^{65,66,67,69,70,71,72}	398,8	399,4	400,8	
Type de liaison	Pt-N	Amine I, II ou III	-NH ₃ ⁺	

Tableau 8 : Energies de liaison des pics C_{1s} et N_{1s} des spectres XPS et des liaisons chimiques assignées d'une surface de platine modifiées par oxydation anodique d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté contenant de l'EDA.

Par ailleurs, nous avons calculé les rapports C/N des dépôts obtenus pour chaque électrolyte. En effet, une monocouche d'EDA à la surface de l'électrode doit présenter un rapport C/N = 1, un revêtement de PEI, un rapport de 2.

Il ressort de nos calculs, que dans le cas de l'oxydation anodique d'un solvant d'EDA anhydre, ce rapport est proche de 2 (C/N = 2,35) ainsi que dans le cas d'un solvant d'acétonitrile anhydre contenant de l'EDA (C/N = 1,79). Lorsque l'EDA est diluée dans l'acétonitrile hydraté, nous obtenons un rapport C/N = 5,79 et un rapport C/O = 1,12, ce qui peut donner un revêtement composé en moyenne de deux molécules d'éthanedial (**OHC-CHO**) et d'une molécule de 2-aminoéthanal (**-NH-CH₂-CHO**).

L'ensemble des spectres XPS sont présentés en annexes (page 201).

- **Analyses par spectroscopie IR**

Dans le but de compléter les résultats des analyses XPS, nous avons procédé à des analyses par différentes spectroscopies IR de ces mêmes échantillons.

Les résultats obtenus confirment que les groupements oxygénés sont uniquement présents à la surface des dépôts obtenus par oxydation de l'EDA dans les électrolytes anhydres. En effet, nous n'observons pas de bande caractéristique des liaisons C=O (1740 cm⁻¹), C-O (entre 1260 et 1000 cm⁻¹) ou COOH (entre 1260 et 1000 cm⁻¹ et entre 1200 et 1320 cm⁻¹). Comme la liaison N-H n'est pas visible en PM-IRRAS (Figure 39a), nous avons décidé de faire des études complémentaires (IRRAS et DRIFT) pour confirmer leur présence en surface (Tableau 9). En effet, l'absence de la bande des amines peut être due à l'orientation des liaisons N-H qui sont probablement parallèles à la surface d'électrode. Par ailleurs, le spectre DRIFT confirme que nous sommes uniquement en présence d'amines secondaire, ce qui confirme la formation de polyéthylèneimine linéaire.

Nous ne remarquons aucune différence entre les spectres DRIFT des surfaces modifiées par oxydation électrochimique de l'EDA utilisée comme solvant et de l'EDA diluée dans

⁷² S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, et al., *surface & Coatings Technology* **200**, 494 (2005).

l'acétonitrile anhydre (Tableau 10). Lorsque l'EDA est oxydée électrochimiquement dans un solvant d'acétonitrile anhydre, nous obtenons un dépôt anodique de même composition chimique que dans le cas de l'EDA utilisée comme solvant.

Liaison assignée	PM-IRRAS	IRRAS	DRIFT
N-H déformation amine II	***	***	898 cm ⁻¹
C-N élongation amine aliphatique	1115 cm ⁻¹	1040 cm ⁻¹	1180 cm ⁻¹
C-H déformation	1478 cm ⁻¹	1395 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹
N-H déformation	1653 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	1680 cm ⁻¹
C-N-C	2188 cm ⁻¹	2165 cm ⁻¹	2153 cm ⁻¹
C-H élongation	2929 et 2963 cm ⁻¹	2955 et 2885 cm ⁻¹	***
N-H élongation amine II	***	3255 cm ⁻¹	3250 cm ⁻¹

Tableau 9 : Liaisons assignées des spectres IR d'une surface de platine recouverte par l'oxydation d'un solvant d'EDA pure.

Lorsque l'EDA est oxydée dans un électrolyte d'acétonitrile hydraté, il apparaît une bande à 1740 cm⁻¹ (Figure 39d et Tableau 10) correspondant à la vibration d'élongation caractéristique d'un aldéhyde. De plus, la bande à 2188 cm⁻¹, caractéristique de la vibration de la liaison C-N-C n'apparaît pas, ce qui nous permet de supposer que nous aurions la formation d'un aldéhyde.

Liaison assignée	EDA dans acétonitrile anhydre	EDA dans acétonitrile hydraté
N-H déformation amine II	813 cm ⁻¹	813 cm ⁻¹
C-N élongation amine aliphatique	1040 cm ⁻¹	1040 cm ⁻¹
C=O aldéhyde aliphatique	***	1416 cm ⁻¹
C-H déformation	1490 cm ⁻¹	1485 cm ⁻¹
N-H déformation	1675 cm ⁻¹	1680 cm ⁻¹
C-N-C	2190 cm ⁻¹	***
C-H élongation	***	2995 cm ⁻¹
N-H élongation amine II	3245 cm ⁻¹	3245 cm ⁻¹

Tableau 10 : Liaisons assignées des spectres DRIFT d'une surface de platine recouverte par l'oxydation d'un solvant d'EDA pure et de l'EDA diluée dans l'acétonitrile hydraté.

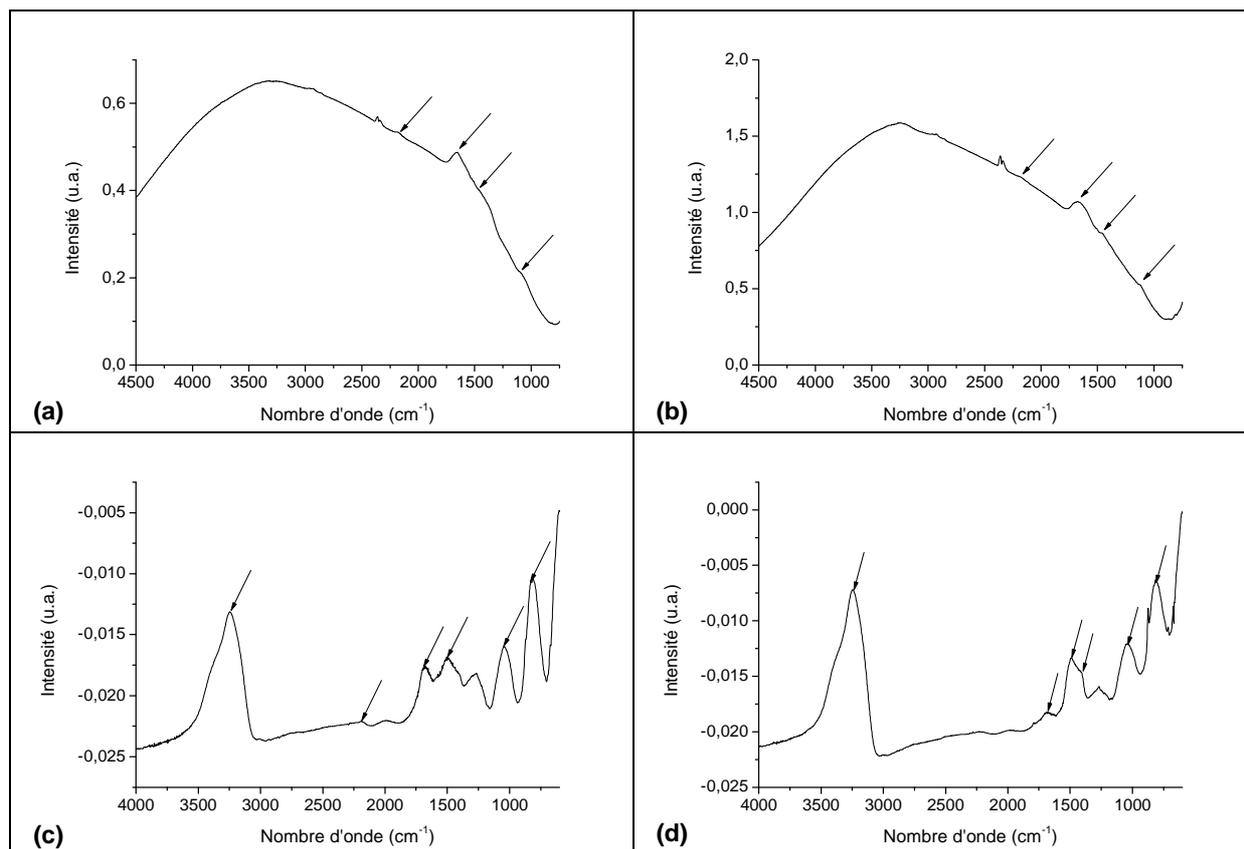


Figure 39 : Spectres PM-IRRAS, d'une surface de platine recouverte d'un dépôt obtenu par oxydation électrochimique de l'EDA utilisée comme solvant (a), diluée dans l'acétonitrile anhydre (b). Spectres DRIFT d'une surface de platine recouverte d'un dépôt obtenu par oxydation électrochimique de l'EDA diluée dans l'acétonitrile anhydre (c) et hydraté (d).

L'ensemble des spectres IR sont présentés en annexes (page 203).

Le couplage des analyses IR et XPS nous permet de confirmer que nous obtenons de la **polyéthylèneimine linéaire** dans le cas de l'EDA utilisée pure ou diluée dans l'acétonitrile anhydre et que le revêtement anodique est composé statistiquement de **deux molécules d'éthanedial pour une molécule de 2-aminoéthanal** dans le cas de l'EDA diluée dans l'acétonitrile hydraté.

1.2 Influence de divers paramètres sur l'oxydation anodique de l'EDA par électrochimie

1.2.1 Influence de la nature du sel de fond

L'ajout d'un sel de fond dans un électrolyte est indispensable pour favoriser la conduction du courant électrique mais sa nature peut aussi influencer la réaction au même titre que pour le pyrrole. Nous avons mis en place une série d'expériences permettant de tester

l'influence de différents sels de fond vis-à-vis de la passivation de l'électrode. Les sels de fond ont été choisis dans le but de déterminer l'influence de la nature de l'anion et de la nature du cation sur ce phénomène. En effet, lorsque nous appliquons une différence de potentiel E entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, il se crée une différence de potentiel E' entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Cette tension E' induit un champ électrique qui aura pour effet de faire migrer les anions vers l'électrode de travail et les cations vers la contre-électrode pour une valeur positive de ce champ électrique. La capacité de ces ions à migrer dépend de leur charge électrique, de la force du champ électrique et de leur mobilité dans le solvant.

Nous allons donc tester dans un premier temps l'influence de la nature des anions (LiCF_3SO_3 , LiNO_3 , LiClO_4 , LiBF_4) puis l'influence de la nature des cations (LiBF_4 et KBF_4 , LiClO_4 et $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{ClO}_4)$) sur la passivation de l'électrode.

- **Oxydation de l'EDA anhydre**

Pour ce faire, nous préparons différentes solutions d'EDA dans lesquelles nous dissolvons 10^{-2} M d'un sel de fond (Figure 40).

Les résultats obtenus avec ces six sels de fond démontrent que la passivation de l'électrode de travail se produit dans tous les cas et ce, indépendamment de la nature des anions et des cations. Par conséquent nous pouvons en déduire que la nature du sel de fond et plus précisément que la nature des anions et/ou des cations ne semble pas être un facteur déterminant sur la passivation de l'électrode de travail en platine. Il apparaît tout de même que le tétrafluoroborate de sodium (NaBF_4) ne permet pas d'obtenir une densité de courant aussi importante que les autres sels de fond. Par ailleurs, le sel de fond présentant à la fois la plus importante densité de courant et la meilleure passivation est LiCF_3SO_3 .

Le sel de fond sélectionné pour la suite de l'étude de l'EDA utilisé comme solvant sera donc LiCF_3SO_3 .

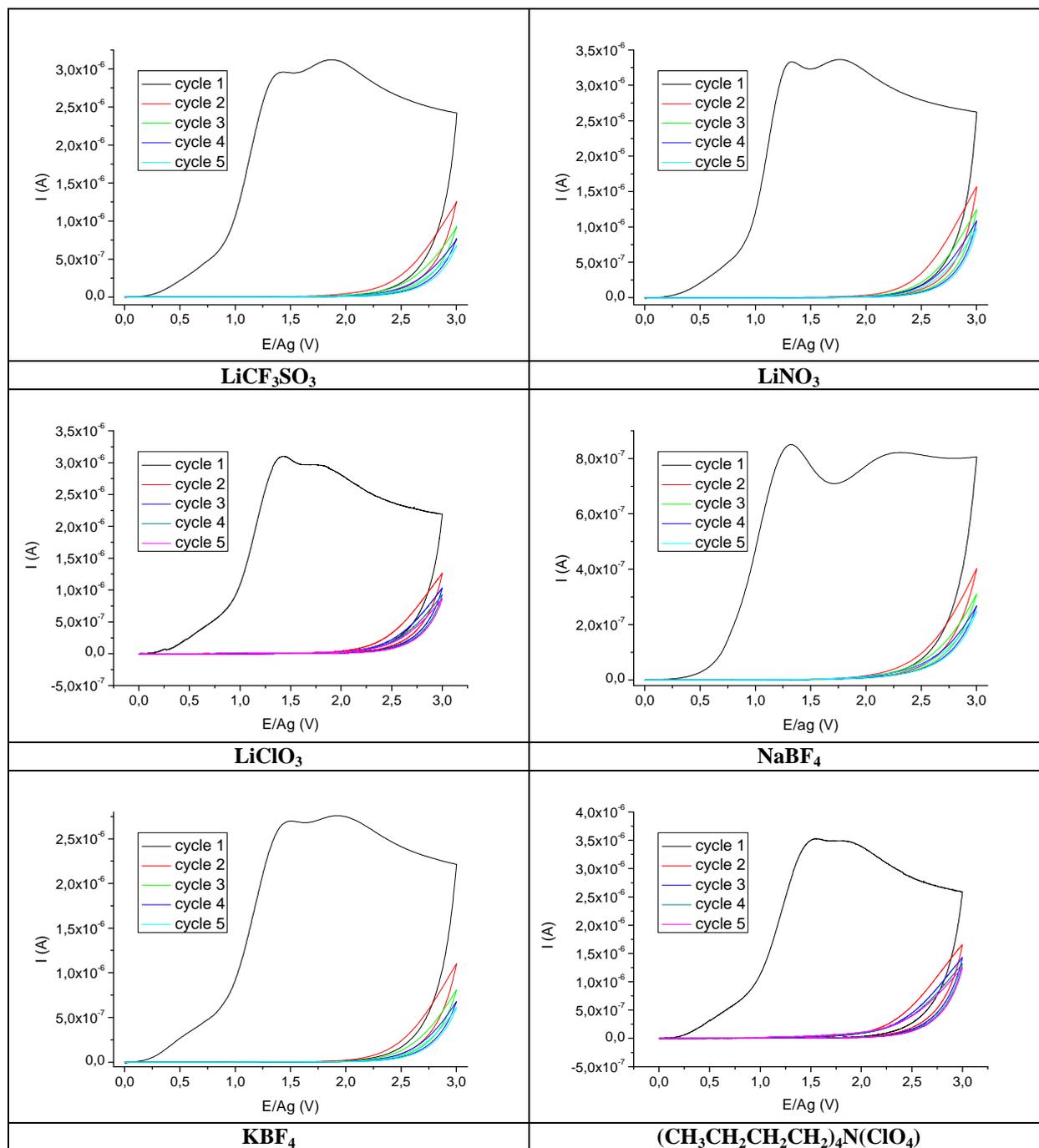


Figure 40 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'une solution d'EDA contenant 10^{-2} M de sel de fond. Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

• Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile anhydre

Dans la même optique, nous étudions l'influence de la nature du sel de fond sur l'oxydation électrochimique de l'EDA dans l'acétonitrile. Pour cela, nous dissolvons 0,1 M de sel de fond et diluons 0,1 M d'EDA dans l'acétonitrile pour procéder à l'oxydation de cette électrolyte durant 5 cycles de voltamétrie cyclique sur un domaine de potentiel allant de 0,5 à 2,25 V/Ag à une vitesse de balayage de 20 mV/s (Figure 41).

Nous remarquons que le choix du sel de fond n'influence que très peu les phénomènes de passivation des surfaces de platine. En effet, tous les sels présentent une passivation régulière de la surface d'un cycle à l'autre : l'intensité diminue à chaque cycle supplémentaire dans tous les cas.

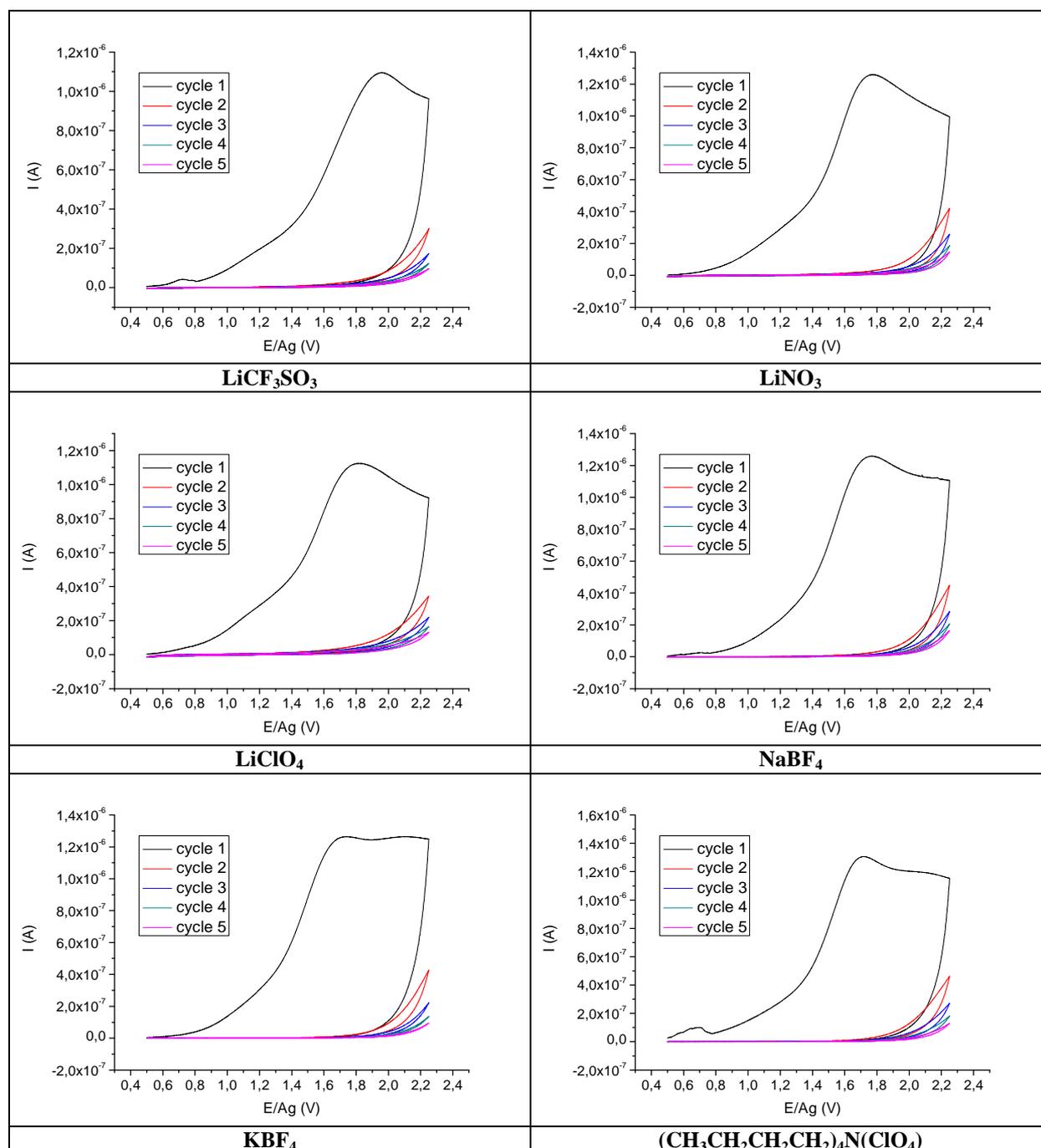


Figure 41 : Courbes I=f(E) obtenues lors de l'oxydation anodique d'une solution d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M d'EDA et 0,1 M de sel de fond. Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

De plus, les intensités localisées au maximum des vagues d'oxydation caractéristiques de l'oxydation des groupements amines sont équivalentes pour chaque sel de fond. Seuls les

potentiels au maximum de ces pics d'oxydations varient sensiblement, mais ne constituent pas un facteur limitant concernant le choix du sel de fond.

Les sels de fond étudiés présentent des propriétés équivalentes et pourraient être utilisés indifféremment. Nous choisissons tout de même LiCF_3SO_3 qui constituait le choix le plus judicieux dans le cas d'un solvant constitué uniquement d'EDA.

- **Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile-eau**

Nous avons ensuite procédé à l'étude de l'influence de la nature du sel de fond sur l'oxydation électrochimique de l'EDA dans l'acétonitrile hydraté (1% v./v. en eau). Nous ajoutons 0,1 M de sel de fond, 0,1 M d'EDA et 1% d'eau en volume dans une solution d'acétonitrile (Figure 42).

Nous remarquons que tous les sels de fond permettent une passivation de l'électrode de travail en platine, mais que le choix du sel de fond et non pas seulement le choix de l'anion ou du cation est important. En effet, les cas des sels de lithium démontrent que l'anion influence la qualité de la passivation de l'électrode. Les sels de perchlorate ainsi que les sels de tétrafluoroborate démontrent que le cation influence également le phénomène de passivation d'électrode. En effet, nous remarquons que les différentes courbes obtenues ne présentent pas toutes une diminution de l'intensité régulière d'un cycle à l'autre. Cette observation peut être attribuée soit à une accroche des molécules sur les surfaces de platine plus difficile soit à une réaction électrochimique irrégulière : l'ajout d'eau modifie les propriétés passivantes des électrolytes puisque dans le cas de l'acétonitrile anhydre, tous les sels de fond présentaient un comportement électrochimique quasi-identique.

Dans ces conditions, les sels les plus aptes à mener aux meilleures passivations d'électrode de travail en platine sont LiCF_3SO_3 , LiClO_4 et NaBF_4 . Nous optons pour l'utilisation de LiCF_3SO_3 comme sel de fond car il permet d'obtenir une passivation importante de l'électrode de travail des microsystemes.

Le choix du sel de fond (LiCF_3SO_3) étant établi pour chacun des électrolytes, nous pouvons étudier l'influence des paramètres expérimentaux et ainsi déterminer les conditions optimales à la passivation d'électrodes de platine. Nous commencerons ce travail par l'étude de l'influence de la concentration en sel de fond sur la passivation d'électrode.

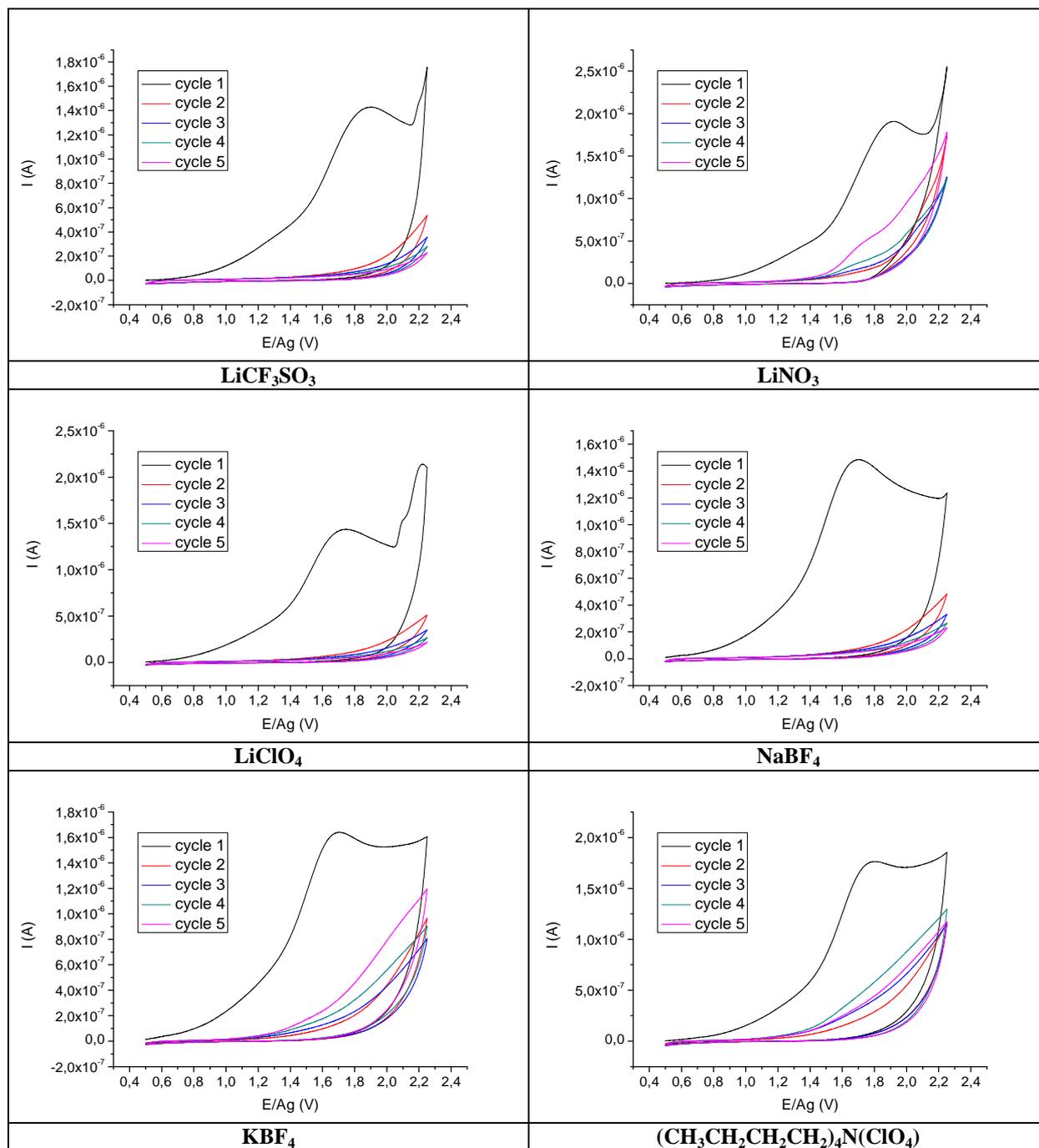


Figure 42 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique d'une solution d'acétonitrile hydraté contenant 0,1 M d'EDA et 0,1 M de sel de fond. Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

1.2.2 Influence de la concentration du sel de fond

Nous allons maintenant étudier l'influence de la concentration en sel de fond sur le phénomène de passivation des électrodes de travail en platine. Cette étude portera sur les trois électrolytes introduits précédemment : l'EDA anhydre, les mélanges EDA-acétonitrile anhydre et EDA-acétonitrile hydraté.

- **Oxydation de l'EDA anhydre**

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration du sel de fond sur la passivation de l'électrode de travail, nous avons testé une série de solutions d'EDA contenant de 10^{-3} à 1 M de LiCF_3SO_3 ainsi qu'une solution d'EDA sans sel de fond (Figure 43).

Il vient de ces résultats que la présence d'un sel de fond dans l'EDA est indispensable pour obtenir une passivation de notre électrode de travail puisque nous n'observons qu'une très faible diminution de l'intensité du courant mesuré d'un cycle à l'autre lorsque le solvant ne contient pas de sel de fond. Notons également l'absence du pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation des groupements amines de l'EDA dans le cas de l'oxydation anodique d'une solution d'EDA sans sel de fond.

A très faible concentration (10^{-3} M), nous n'observons pas le premier pic d'oxydation et le second est faiblement visible. Puis, nous remarquons que l'intensité du premier pic croît avec l'augmentation de la concentration en sel de fond dans la solution. Le second pic a une intensité constante pour des concentrations en sel de fond supérieures à $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Globalement, les pics d'oxydations sont parfaitement discriminables pour des concentrations supérieures à 10^{-3} M en sel de fond dissout dans une solution d'EDA. De plus, l'intensité mesurée au maximum des pics d'oxydation est quasi-constante pour des concentrations en sel de fond supérieures à $5 \cdot 10^{-3}$ M. Ce phénomène indique que la passivation d'électrode s'opère très rapidement au-delà de 1,0 V/Ag. En effet, le courant de réaction au sein de l'électrolyte devrait s'intensifier avec l'augmentation de la concentration en sel de fond. Ceci indique que la passivation de l'électrode de travail en platine est le facteur principal limitant l'intensité de réaction électrochimique. Par conséquent une très faible concentration est suffisante pour observer la passivation d'une électrode de platine.

Dans ces conditions expérimentales, une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ ou 10^{-2} M de LiCF_3SO_3 utilisé comme sel de fond est suffisante pour produire une passivation de l'électrode de travail en platine par oxydation anodique d'un solvant d'EDA.

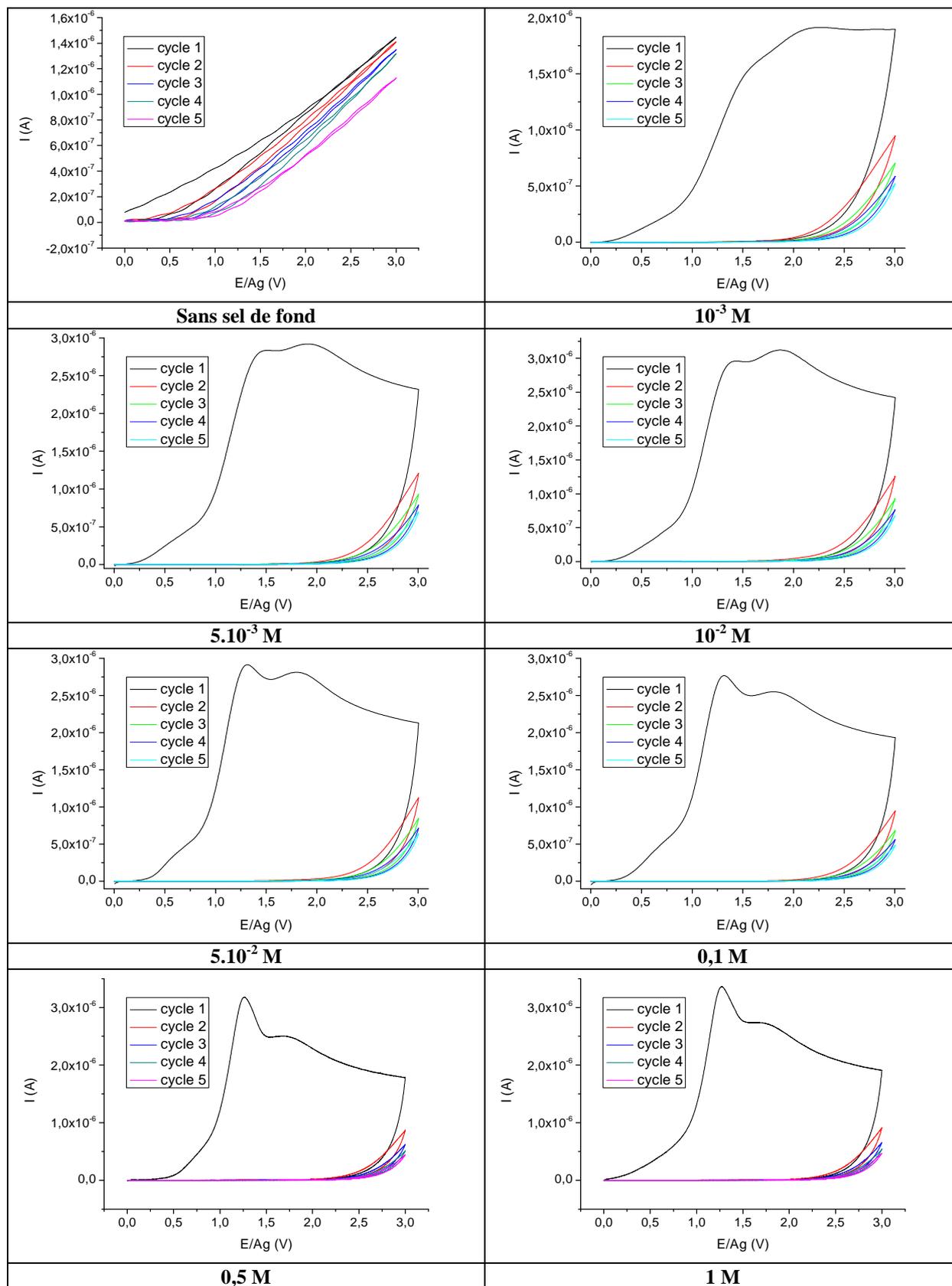


Figure 43 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique de solutions d'EDA contenant différentes concentrations de sel de fond $LiCF_3SO_3$. Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile anhydre**

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration en sel de fond sur la passivation de l'électrode de travail, nous avons testé une série de mélanges EDA-acétonitrile contenant de 10^{-3} à 1 M de LiCF_3SO_3 et une solution d'EDA-acétonitrile sans sel de fond (Figure 44).

Nous remarquons encore que la présence d'un sel de fond est indispensable à la passivation de l'électrode de travail en platine par oxydation électrochimique de cet électrolyte. En effet, nous observons une diminution du courant mesuré d'un cycle à l'autre pour des intensités mesurées très faibles. Par ailleurs, nous n'observons pas de pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation de l'EDA à environ 1,8 V/Ag dans ce cas. Celui-ci apparaît pour des concentrations très faibles (de l'ordre de 10^{-3} M) tandis que son intensité demeure quasi-constante pour des concentrations en sel de fond allant jusqu'à 1 M. Les observations sont identiques à celles faites pour l'EDA anhydre pure avec des intensités mesurées inférieures. L'unique différence est que le potentiel du maximum du pic d'oxydation augmente lorsque la concentration en sel de fond croît dans l'acétonitrile anhydre alors qu'il était constant dans l'EDA anhydre.

Par conséquent une très faible concentration de LiCF_3SO_3 (10^{-3} ou $5 \cdot 10^{-3}$ M) utilisé comme sel de fond dans l'acétonitrile suffit au déroulement de la passivation de l'électrode de travail en platine.

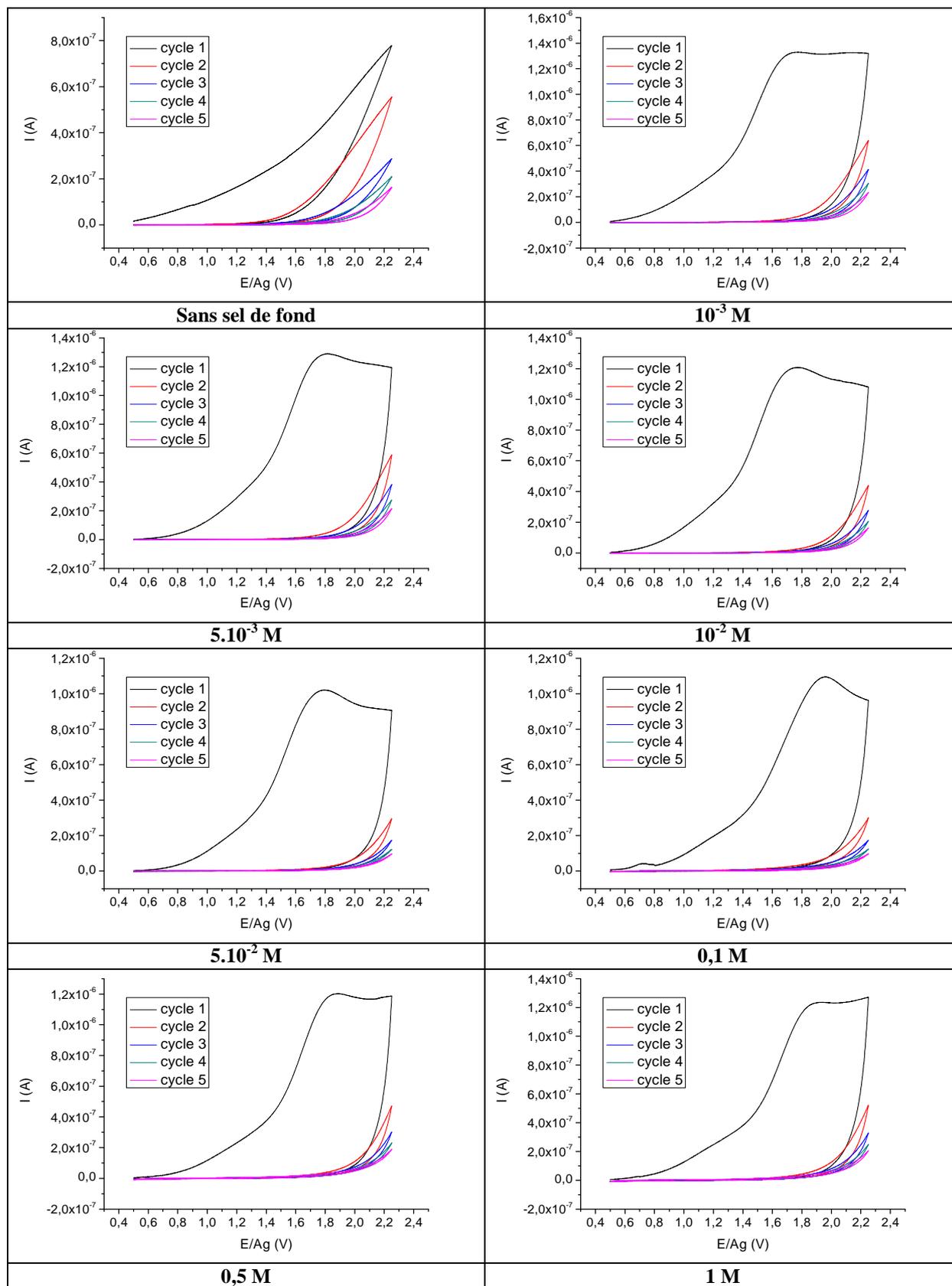


Figure 44 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique de solutions d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M d'EDA et différentes concentrations de sel de fond LiCF_3SO_3 . Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile-eau**

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration en sel de fond sur la passivation de l'électrode de travail, nous avons testé une série de mélanges EDA-acétonitrile-eau (1% v./v. en eau) contenant de 10^{-3} à 1 M de LiCF_3SO_3 et une solution d'EDA-acétonitrile-eau sans sel de fond (Figure 45).

L'ajout d'eau dans l'électrolyte a pour effet de modifier les effets de la concentration en sel de fond sur le potentiel d'oxydation : il était fixe dans le cas de l'EDA anhydre pure, augmentait dans le cas des mélanges EDA-acétonitrile anhydre et diminue dans un premier temps puis augmente lorsque la concentration en sel de fond croît dans le cas des mélanges EDA-acétonitrile-eau. Notons également l'apparition d'un mur d'oxydation à partir de 0,1 M de sel de fond ainsi qu'une passivation d'électrode moins régulière. Par conséquent il est préférable de ne pas dépasser une concentration en sel de fond de $5 \cdot 10^{-2}$ M, une concentration de 10^{-3} M voire $5 \cdot 10^{-3}$ M apparaît donc suffisante.

Les concentrations idéales en sel de fond dans le cas de l'acétonitrile hydraté sont comprises entre 10^{-3} et $5 \cdot 10^{-3}$ M. Au-delà de 0,1 M, la passivation de surface est moins importante.

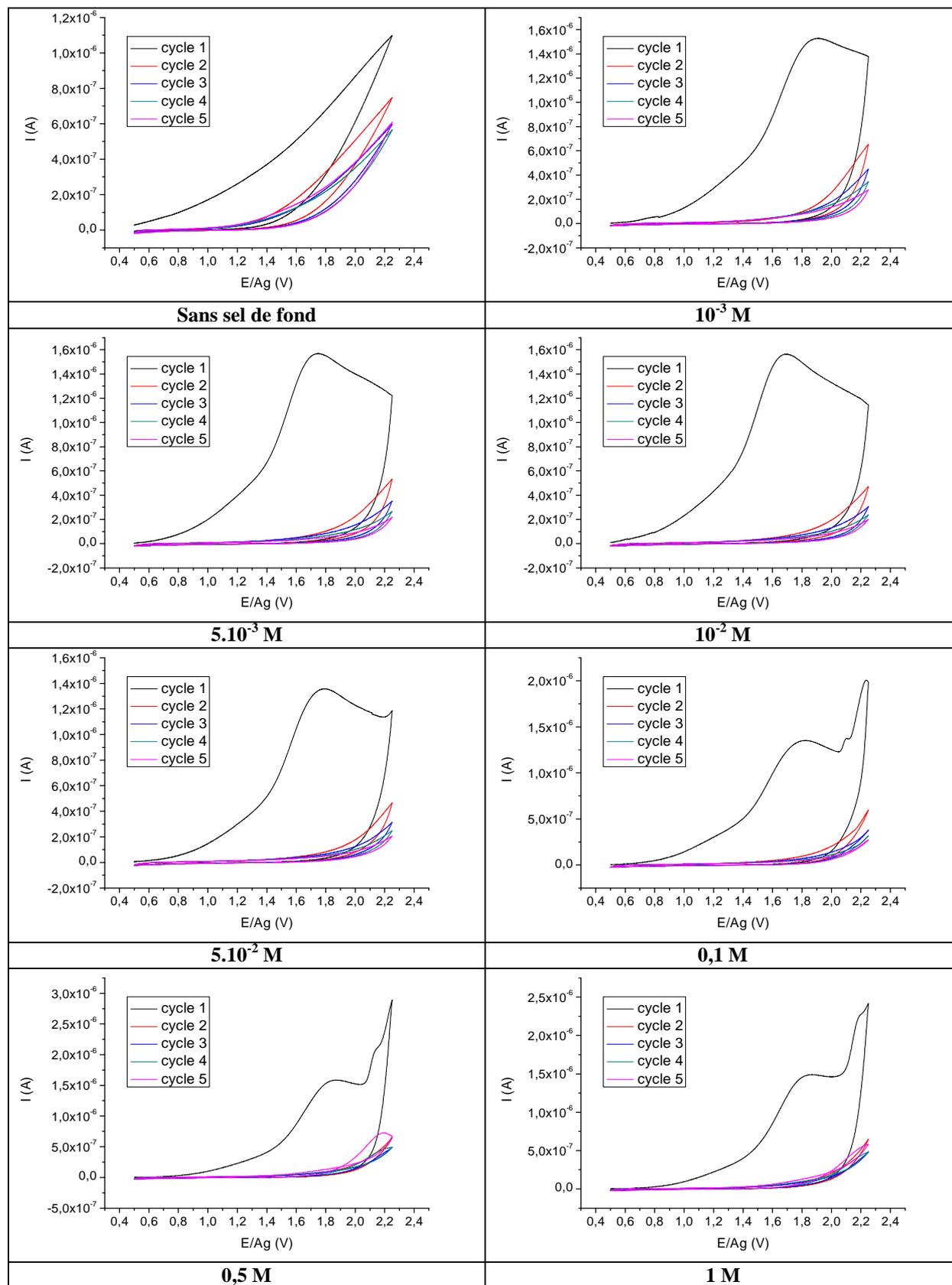


Figure 45 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique de solutions d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. d'eau contenant 0,1 M d'EDA et différentes concentrations de sel de fond LiCF_3SO_3 . Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

1.2.3 Influence de la concentration en EDA

Cette étude concerne l'influence de la concentration en EDA comme co-solvant dans l'acétonitrile anhydre et hydraté. Il n'est pas possible de faire varier la concentration en EDA lorsque celle-ci est utilisée comme solvant pur. Nous utiliserons au cours de cette étude une importante concentration en sel de fond (0,1 M) dans le but de ne pas limiter les réactions d'oxydation électrochimiques dans les cas de fortes concentrations en EDA dans les électrolytes.

- **Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile anhydre**

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration en EDA sur la passivation de l'électrode de travail, nous avons testé une série de mélanges EDA-acétonitrile anhydre pour des concentrations en EDA allant de $5 \cdot 10^{-3}$ à 1 M (Figure 46).

Nous observons dans un premier temps le déplacement du pic d'oxydation correspondant à l'oxydation de l'EDA vers des potentiels plus négatifs lorsque la concentration de celle-ci augmente. Si nous corrélons ces résultats au potentiel d'oxydation obtenu pour l'EDA utilisé comme solvant (Figure 43), nous remarquons que cette évolution est cohérente : 2 ; 1,8 ; 1,5 ; 1,4 et 1,25 V/Ag au maximum de pic respectivement pour $5 \cdot 10^{-2}$ M ; 0,1 M ; 0,5 M ; 1 M et pure en EDA. Ce phénomène est caractéristique d'une plus importante quantité d'EDA oxydée durant un laps de temps donné dû à un potentiel d'électrode élevé : si le potentiel d'oxydation est déplacé vers les valeurs plus positives, la réaction démarre plus rapidement ce qui provoque une forte augmentation de l'intensité mesurée. Lorsque le potentiel d'oxydation diminue, la réaction est plus progressive, ce qui provoque une diminution de l'intensité mesurée. Enfin, si la concentration en EDA croît fortement, l'oxydation de l'EDA à la surface de l'électrode sera plus importante même si la réaction est progressive. En comparaison avec les résultats obtenus dans le cas de l'EDA pure, l'intensité devrait augmenter jusqu'à ce que la passivation de l'électrode de travail en platine soit fortement limitante vis-à-vis du courant dû à la conduction électrique de l'électrolyte. Précédemment, nous avons observé une diminution du potentiel d'oxydation lorsque la concentration en sel de fond diminue aussi bien dans le cas de l'EDA pure que de l'EDA dans l'acétonitrile anhydre. Par déduction, les meilleures conditions de passivation d'électrodes de platine par oxydation anodique d'EDA dans l'acétonitrile anhydre demandent une faible concentration en sel et une forte concentration en EDA.

Plus la concentration en EDA est élevée dans un électrolyte d'acétonitrile anhydre, plus la réaction d'oxydation des groupements amines est importante.

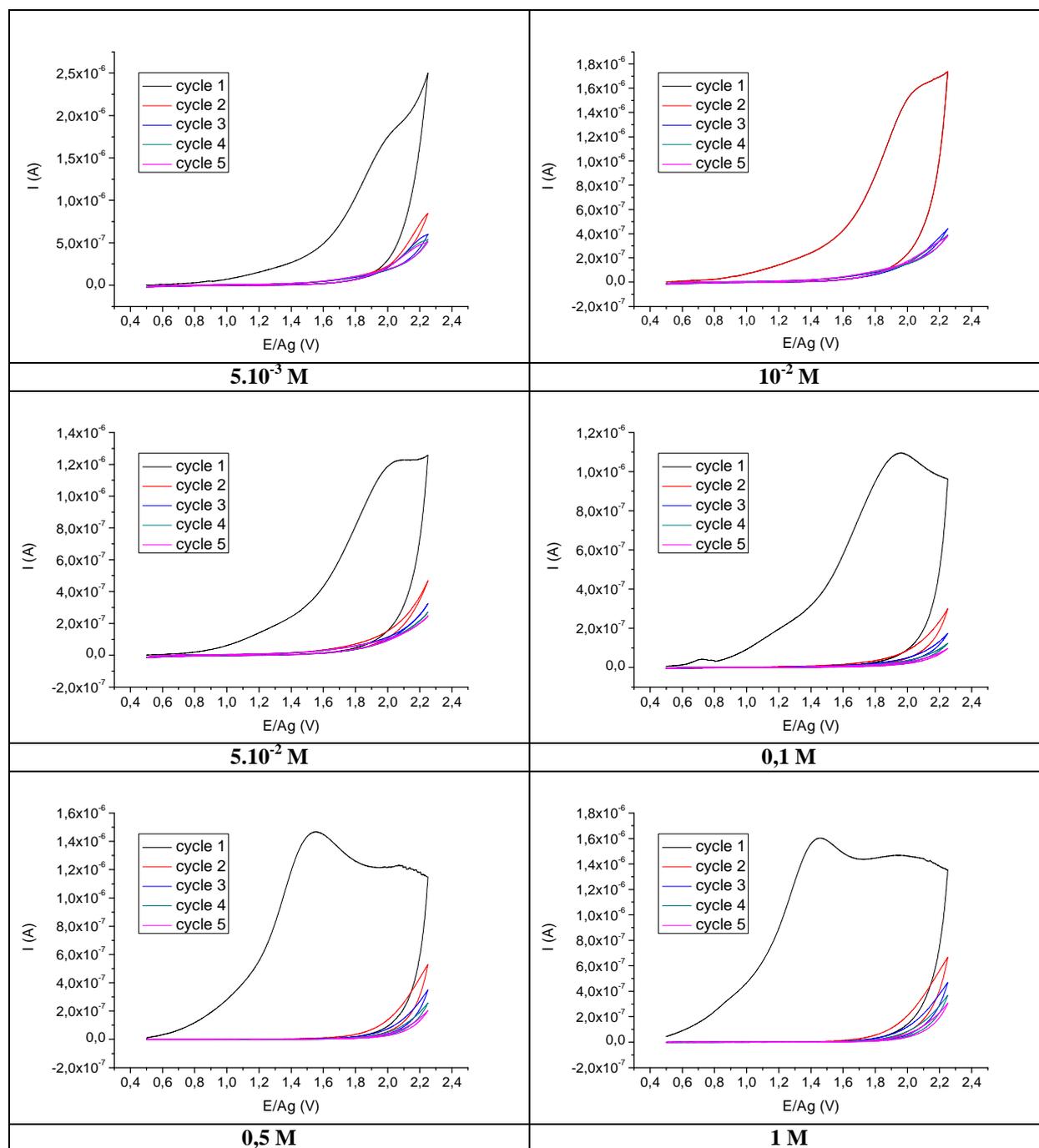


Figure 46 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique de solutions d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de $LiCF_3SO_3$ comme sel de fond et différentes concentrations d'EDA.

Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

• **Oxydation d'un mélange EDA-acétonitrile-eau**

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration en EDA sur la passivation de l'électrode de travail, nous avons testé une série de mélanges EDA-acétonitrile hydraté (1% v./v. en eau) pour des concentrations en EDA allant de 5.10^{-3} à 1 M (Figure 47).

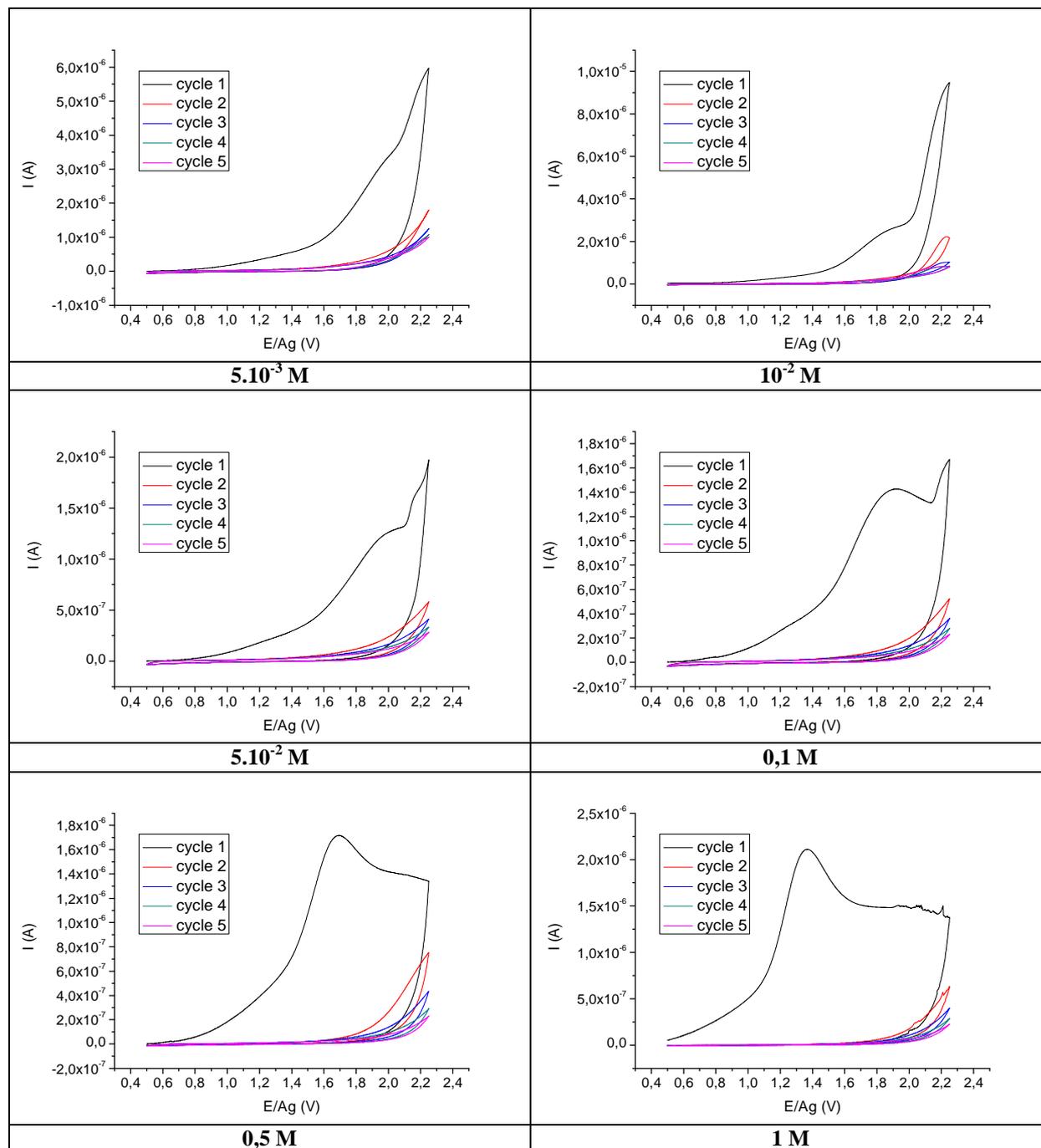


Figure 47 : Courbes $I=f(E)$ obtenues lors de l'oxydation anodique de solutions d'acétonitrile hydraté d'1% v./v. d'eau contenant 0,1 M de LiCF_3SO_3 comme sel de fond et différentes concentrations d'EDA. Vitesse de balayage : 20 mV/s. WE : Pt ; CE : Pt ; RE : Ag.

Nous observons les mêmes phénomènes que dans le cas de l'EDA dans l'acétonitrile anhydre : le pic d'oxydation correspondant à l'oxydation de l'EDA est déplacé vers des

potentiels plus négatifs lorsque la concentration de celui-ci augmente (1,9 ; 1,65 ; 1,35 et 1,25 V/Ag au maximum de pic respectivement pour 0,1 M ; 0,5 M ; 1 M et pure en EDA). La différence majeure consiste en l'apparition d'un mur d'oxydation présent jusqu'à des concentrations en EDA de 0,1 M. Celui-ci n'est plus visible pour des concentrations supérieures. En contrepartie, les intensités aux maxima des pics sont supérieures dans les mélanges EDA-acétonitrile hydraté par rapport à celles des mélanges EDA-acétonitrile anhydre pour des concentrations supérieures à 0,1 M en EDA.

Nous avons fait varier la concentration d'EDA dans des électrolytes d'acétonitrile anhydre et hydraté et nous constatons que la passivation des électrodes en platine est d'autant plus efficace que la concentration en EDA est importante.

1.3 Evolution de la morphologie

Les dépôts électrochimiques obtenus à partir d'électrolytes contenant de l'EDA présentent des morphologies de surface qui évoluent peu en fonction du nombre de cycles d'oxydation (Figure 48). La structure de surface se densifie avec l'augmentation du temps de dépôt pour tous les électrolytes à base d'EDA. C'est pourquoi, nous illustrons cette étude de microscopies AFM uniquement de la topographie de surfaces modifiées par oxydation électrochimique d'un solvant d'EDA anhydre pour 1 et 15 cycles de voltamétrie cyclique (Figure 48a et b). Par ailleurs, les structures morphologiques sont très peu différentes d'un électrolyte à l'autre. Comme le montrent les images de surfaces modifiées par électroxydation (15 cycles) d'un électrolyte de Pur-EDA et d'AcétoEau-EDA (Figure 48b et c).

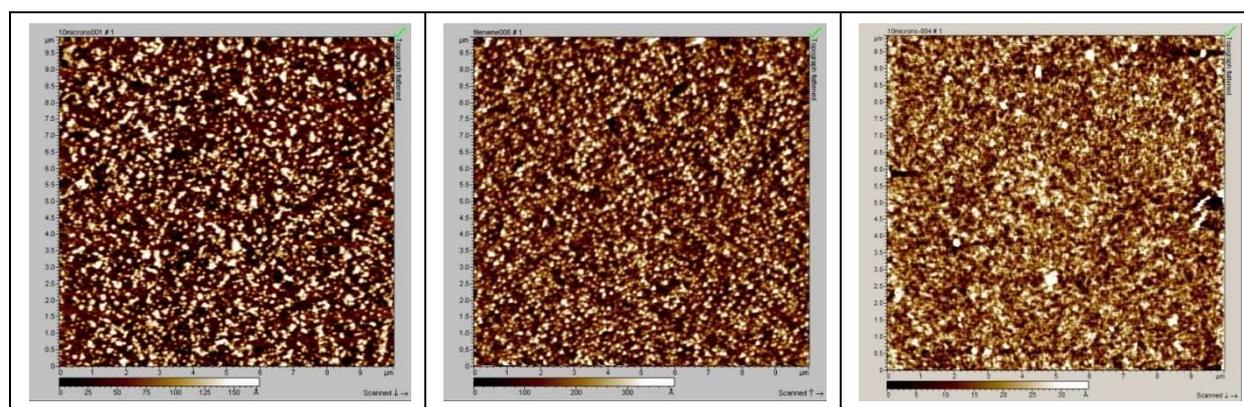


Figure 48 : Images AFM topographiques de revêtements obtenus par oxydation anodique d'un électrolyte Pur-EDA1 (a), Pur-EDA15 cycles (b) et AcétoEau-EDA15 (c).

CONCLUSION

Nous avons pu montrer que l'oxydation électrochimique de l'éthylènediamine est possible et qu'elle donne lieu à une passivation de l'électrode de travail par une réaction irréversible. Les structures chimiques des dépôts passivants ont été déterminées (spectroscopies IR et XPS) pour chacun des trois solvants. Il vient que nous obtenons de la polyéthylèneimine lorsque nous oxydons électrochimiquement un solvant à base d'EDA ou à base d'EDA et d'acétonitrile anhydre.

D'autre part, le choix du sel de fond n'a pas de répercussion sur la passivation de l'électrode de travail en platine lorsque nous utilisons l'EDA comme solvant ou dilué dans l'acétonitrile anhydre, puisque nous avons établi que celle-ci est indépendante du choix des anions et des cations obtenus par dissociation du sel dans le solvant. Toutefois, certains sels de fond ne semblent pas être très adaptés aux électrolytes d'EDA utilisés comme co-solvant dans l'acétonitrile hydraté (1% v./v. en eau). Il s'avère que parmi les sels étudiés, les plus adaptés sont LiCF_3SO_3 , LiClO_4 et NaBF_4 .

Malgré une influence plus ou moins marquée vis-à-vis de la nature du sel de fond dans ces électrolytes, leur présence dans ces mélanges semble préférable pour obtenir des passivations d'électrodes de travail correctes et discriminer le pic d'oxydation caractéristique de l'oxydation des groupements amines de l'EDA contenue dans les électrolytes.

Même s'il est fortement conseillé d'introduire un sel de fond dans ces mélanges, il est préférable de n'en dissoudre qu'une très faible quantité (maximum 10^{-2} M) puisque les intensités mesurées seront très rapidement limitées par les phénomènes de passivation des électrodes de travail en platine.

CHAPITRE III:

APPLICATION AUX

CAPTEURS DE PH



INTRODUCTION

Après avoir étudié l'influence des différents paramètres constituant les électrolytes à base de pyrrole et d'éthylènediamine (composition du solvant, nature et concentration du sel de fond et concentration des monomères), nous allons utiliser ces réactions électrochimiques pour créer des électrodes sensibles aux variations de pH.

Nous exposerons dans un premier temps les possibilités de fabrication photolithographique qui s'offrent à nous grâce aux différents matériels mis à notre disposition dans la salle blanche de l'Institut Femto-ST.

Dans un second temps nous présenterons le protocole de fabrication utilisé pour la réalisation de deux types de microsystèmes différents mais composés tous les deux d'une paire d'électrodes en platine. Ces électrodes seront ensuite modifiées électrochimiquement pour créer des électrodes sensibles aux variations de pH.

Puis, nous testerons les performances des électrodes développées en fonction des variations de pH. Cette étude met en jeu plusieurs paramètres intervenant durant la fabrication de nos électrodes modifiées comme la composition du solvant des électrolytes et le nombre de cycles en oxydation anodique. Les performances de ces capteurs sont également étudiées en présence d'ions susceptibles d'interférer avec le signal potentiométrique de nos capteurs et en utilisant des méthodes d'oxydation électrochimique statiques.

Finalement, nous discuterons du mécanisme de réponse de nos capteurs en fonction des variations de pH en s'appuyant sur des résultats complémentaires consistant à utiliser des groupements -SH plutôt que des molécules avec des groupements -NH. En effet, les groupements thiols sont beaucoup plus difficiles à protoner que les groupements amines.

PARTIE I : FABRICATION DES MICROCAPTEURS DE PH

1 Conception du capteur

Nous avons fabriqué les paires d'électrodes nécessaires à nos capteurs par le biais d'une technique dite « lift-off » qui présente comme avantages d'être peu coûteuse (hors coûts d'investissement) et de mener à une résolution micrométrique (0,8 μm).

Le principe de ce procédé est de protéger sélectivement certaines parties du substrat par modification d'une résine photosensible thermodurcissable (notée résine PT), le métal est ensuite pulvérisé sur l'ensemble.

Finalement, nous dissolvons la résine PT restante dans le but de conserver uniquement le motif métallique en contact direct avec le substrat. Globalement, plus la couche de résine PT est fine, plus la résolution est élevée. En contrepartie cette épaisseur ne peut pas être trop faible puisque les dépôts métalliques doivent être plus fins que la couche de résine PT sans quoi, la résine ne pourra pas être dissoute. Ce procédé de lift-off est parfaitement adapté à la miniaturisation de nos capteurs qui peuvent être modelés comme nous le désirons.

Le recouvrement du substrat par la résine PT sera dépendant du motif présent à la surface du masque et du type de résine utilisé. En effet, certaines résines permettent d'imprimer l'image du masque et d'autres, son inverse. C'est pourquoi, nous commençons par étudier les caractéristiques des résines PT afin de pouvoir définir le motif nécessaire à la réalisation de nos capteurs.

Il existe trois catégories de résines photosensibles thermodurcissables :

- Les résines positives : leur cuisson induit une évaporation du solvant qu'elles contiennent, ainsi que la réticulation des chaînes polymères pour former une matrice polymère. Après cette étape, une exposition aux rayonnements UV engendre une transformation des agents réticulants en acide carboxylique, ce qui permet de dissoudre sélectivement les zones de résine insolées avec un développeur (solution basique). La matrice polymère non exposée aux UV recouvre sélectivement le substrat. Nous obtenons un motif de résine PT identique au motif gravé sur le masque et présentant des flans inclinés vers le haut (Figure 49a).

- Les résines négatives : leur cuisson induit une évaporation de leur solvant. Après quoi, une exposition aux rayonnements UV engendre une réticulation des chaînes polymères pour former une matrice polymère. Cela permet de dissoudre sélectivement les zones de résine non

insolées avec un développeur. Le motif de résine restant recouvre le substrat par les motifs inverses de ceux gravés sur le masque et possède des flans verticaux (Figure 49b).

- Les résines positives inversibles : leur première cuisson induit une évaporation du solvant qu'elles contiennent, ainsi qu'une réticulation des chaînes polymères. Une première exposition aux rayonnements UV engendre une destruction de la matrice polymère : cette étape est provoquée par une excitation des agents réticulants photosensibles qui sont transformés en acide carboxylique. Une seconde cuisson permet une nouvelle modification chimique des agents réticulants et une reconstruction de la matrice polymère précédemment dégradée par les UV. Cette partie de la matrice polymère n'est dorénavant plus photosensible et présente un gonflement induit par une nouvelle structure des molécules réticulantes plus volumineuses. Finalement, une seconde insolation aux UV permet la décomposition de la matrice polymère qui jusqu'à présent, n'avait pas été insolée. Après la dissolution sélective des zones de résine insolées une seule fois aux UV avec un développeur (solution basique), le substrat est recouvert d'un motif de résine inverse au motif gravé sur le masque. Ce procédé permet d'obtenir des flans inclinés vers le bas (Figure 49c).

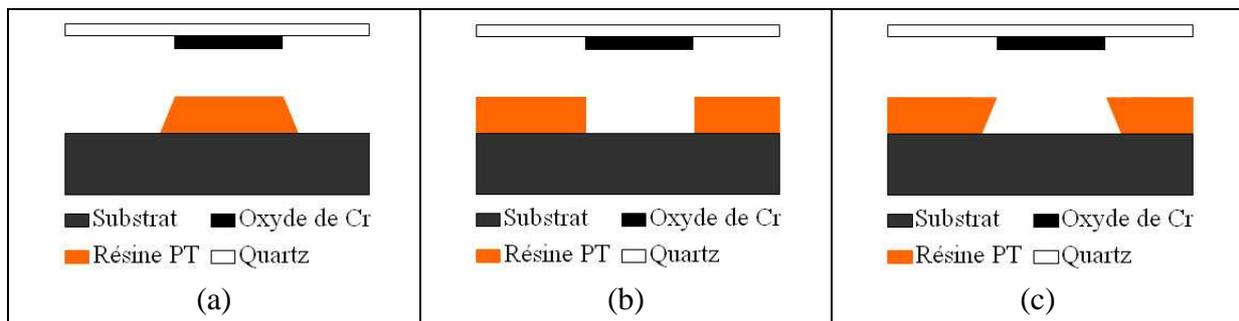


Figure 49 : Motifs de résine obtenus pour des résines positives (a), négatives (b) et positives inversibles (c)

Nous remarquons immédiatement que les résines positives ne sont pas adaptées au procédé de fabrication par « Lift-off » car les flans de la résine seraient intégralement recouverts par le métal (Figure 50a). Les résines négatives présentent une possibilité d'utilisation (Figure 50b), mais il est préférable de choisir une résine positive inversible qui apparaît comme le revêtement le plus adapté car il permet une structuration plus propice à l'attaque de la résine par un révélateur ainsi qu'un dépôt métallique pouvant être plus épais (Figure 50c).

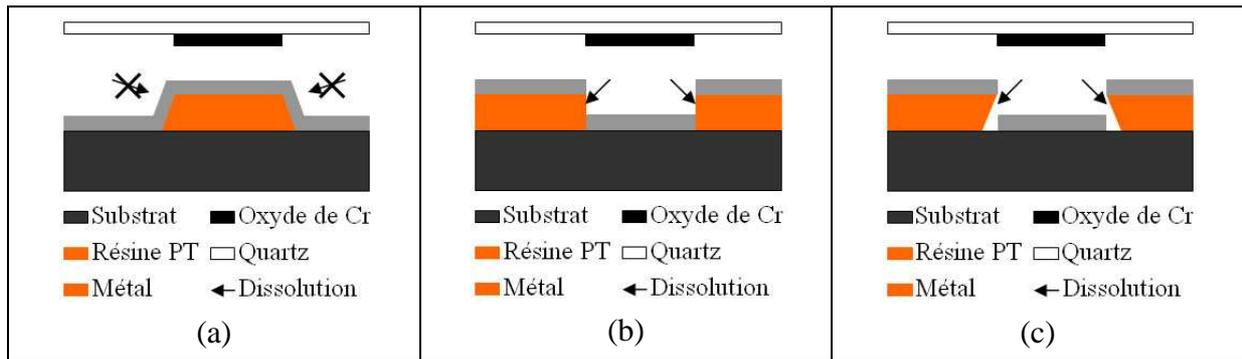


Figure 50 : Possibilités de dissolution des résines positives (a), négatives (b) et positives inversibles (c)

Vient ensuite la conception de nos microcapteurs dont la finalité serait de pouvoir mesurer les variations de pH cutané ou sanguin. C'est pourquoi ils doivent être de petite taille.

Les capteurs désirés (Figure 51) sont alors dessinés par CAO au moyen du logiciel Cadence.

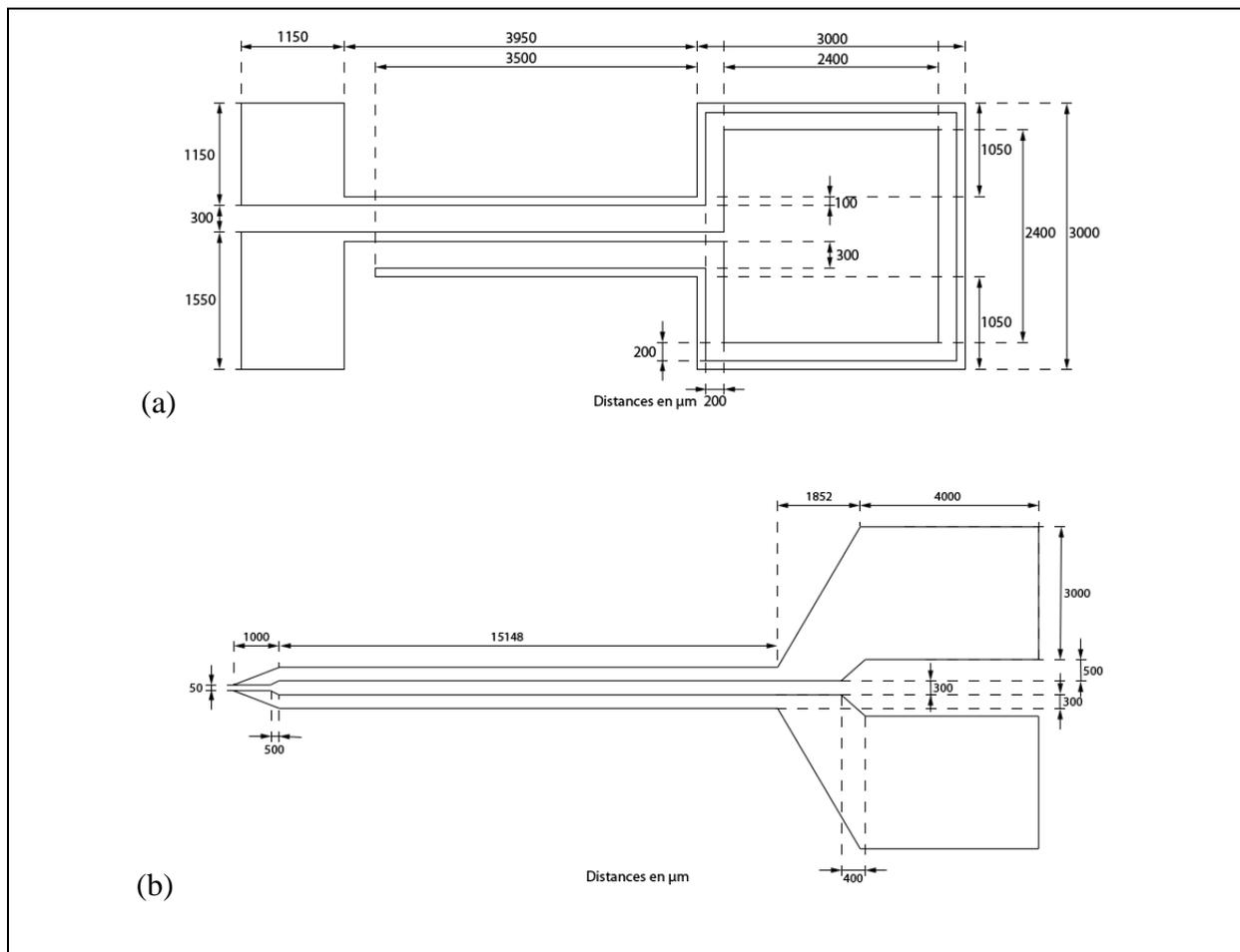


Figure 51 : Plan des capteurs développés, en forme de puce (a) et en forme de seringue (b).

Ces motifs sont ensuite retranscrits en un dépôt de dioxyde de chrome sur une plaque de quartz par un générateur de masque (Electromask Optical Pattern Generator).

Cette plaque de quartz modifiée est alors appelée « masque ».

2 Fabrication des capteurs

2.1 Fabrication des microsystèmes

Les étapes de fabrication de ces microsystèmes se déroulent en salle blanche dans le but d'obtenir une précision de fabrication de l'ordre de $0,8 \mu\text{m}$.

Le substrat sur lequel nous désirons déposer nos paires électrodes doit être un isolant électrique, c'est pourquoi nous utilisons des wafers 3'' en silicium oxydé. Ce type de substrats peut être acheté oxydé pour une couche d'oxyde de $1,3 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une telle couche d'oxyde peut être obtenue par oxydation d'un wafer de silicium 3'' sous vapeur d'eau à 1200°C pendant 10 heures.

Le procédé de fabrication « Lift-Off » compte deux étapes majeures que sont, la photolithographie et la pulvérisation cathodique.

Viendront ensuite les modifications permettant la connexion des deux électrodes constituant les futurs capteurs aux systèmes électroniques extérieurs (potentiostat, voltmètre, impédancemètre, etc...).

- **La photolithographie**

La photolithographie est l'ensemble des opérations qui permet de délimiter les motifs qui deviendront par la suite les zones actives du capteur désiré.

Cette technique consiste à imprégner, à l'aide d'une source de rayonnement UV, l'image du masque sur une résine photosensible thermodurcissable. L'utilisation du quartz est liée à sa transparence aux photons dans le domaine des ultraviolets contrairement au dioxyde de chrome qui est opaque à ce type de rayonnement (Figure 52).

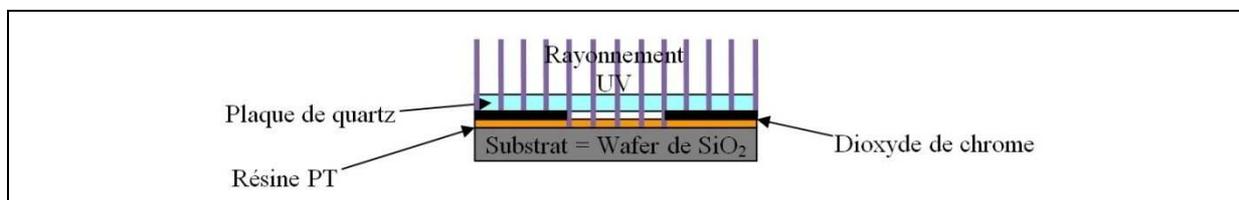


Figure 52 : Principe de la Photolithographie

Avant d'exposer la résine PT aux rayonnements UV, il faut préalablement la déposer à la surface de notre substrat (Figure 54a). Ainsi, notre résine PT positive inversible (AZ 5214 de Clariant Co.) est étalée par centrifugation (Figure 53). Pour cela, nous utilisons une tournette

(RC-8 Karlsuss) maintenant le substrat en place par dépression et permettant de contrôler l'épaisseur du dépôt par des réglages de vitesse, de rotation, d'accélération de rotation et de temps de travail (Figure 54b). L'homogénéité et l'uniformité de nos couches de résines ont été systématiquement contrôlées après dépôt par profilométrie.

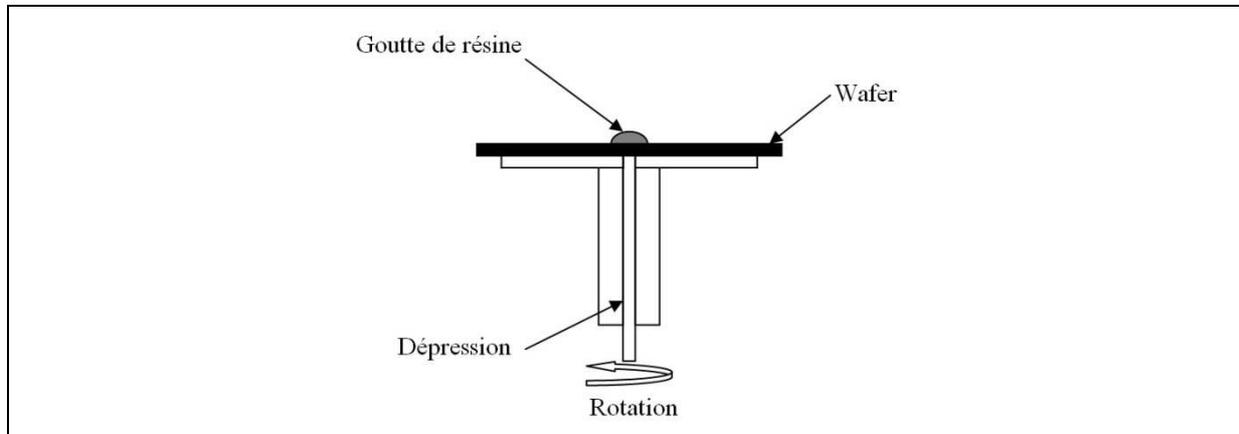


Figure 53 : Mécanisme de centrifugation (Spin-coating)

Une fois la résine déposée, nous recuison le tout 2 minutes à 120°C (Figure 54c) afin de la solidifier (évaporation du solvant). Une fois la résine refroidie, le masque est déposé à sa surface (Figure 54d) et nous insolons le tout aux UV pour une puissance transmise de $36 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (Figure 54e). Nous recuison le tout une seconde fois à la même température pendant 90 secondes (Figure 54f). Une dernière exposition du wafer à ces rayonnements sans le masque est nécessaire pour une puissance transmise de $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (Figure 54g). Nous immergeons le tout 30 secondes dans le révélateur (Figure 54h), puis nous le rinçons jusqu'à obtenir une résistivité des eaux de rinçage supérieure à $10 \text{ M}\Omega$. Les substrats sont ensuite séchés sous un flux d'argon sec (Figure 54i).

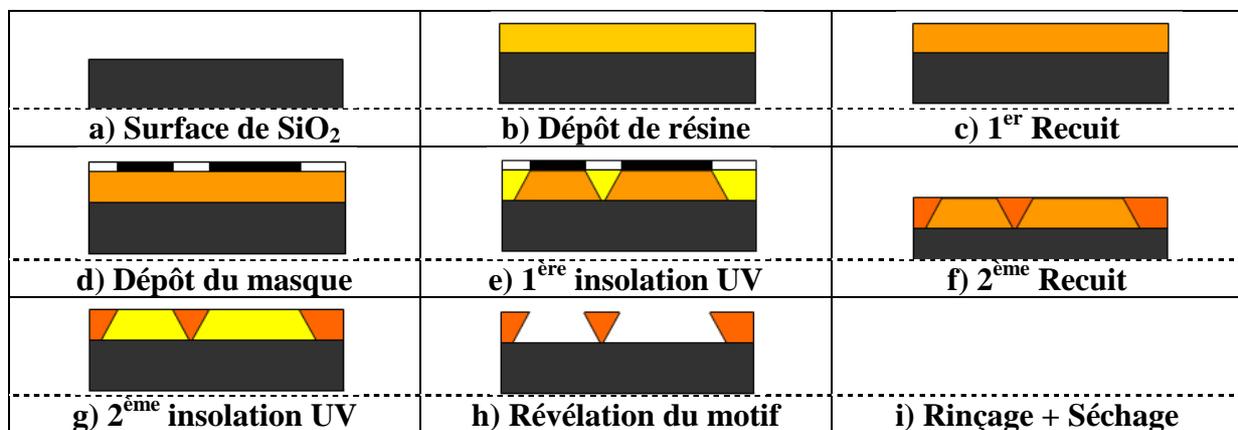


Figure 54 : Etapes photolithographiques d'un procédé dit « Lift-Off »

- **La pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est une technique permettant de sublimer les atomes d'une cible métallique et de les projeter sur un substrat (dans ce cas, notre wafer recouvert de résine travaillée par photolithographie).

Le pulvérisateur cathodique radiofréquence utilisé (ALCATEL SCM 441) (Figure 55) est constitué d'une chambre étanche permettant d'abaisser sa pression (environ 10^{-12} Bar) par le biais d'un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire couplée à une turbo pompe. Afin de préserver le groupe de pompage pendant la mise sous atmosphère, une vanne de laminage le sépare de la chambre étanche. La composition et la pression de l'atmosphère dans l'enceinte étanche sont contrôlées par des régulateurs de débit. Nos travaux nécessitent uniquement l'utilisation d'argon.

Cette chambre étanche contient deux électrodes : une cathode, devant laquelle est positionnée la cible du matériau à pulvériser (environ à 3 mm) et l'anode, devant laquelle est positionné le substrat qui accumule le matériau pulvérisé.

La mise sous haute tension et la basse pression du système permettent une ionisation en cascade des atomes d'argon qui sont par conséquent accélérés par le champ électrique pour finalement percuter la cible métallique et projeter ses atomes sur le substrat.

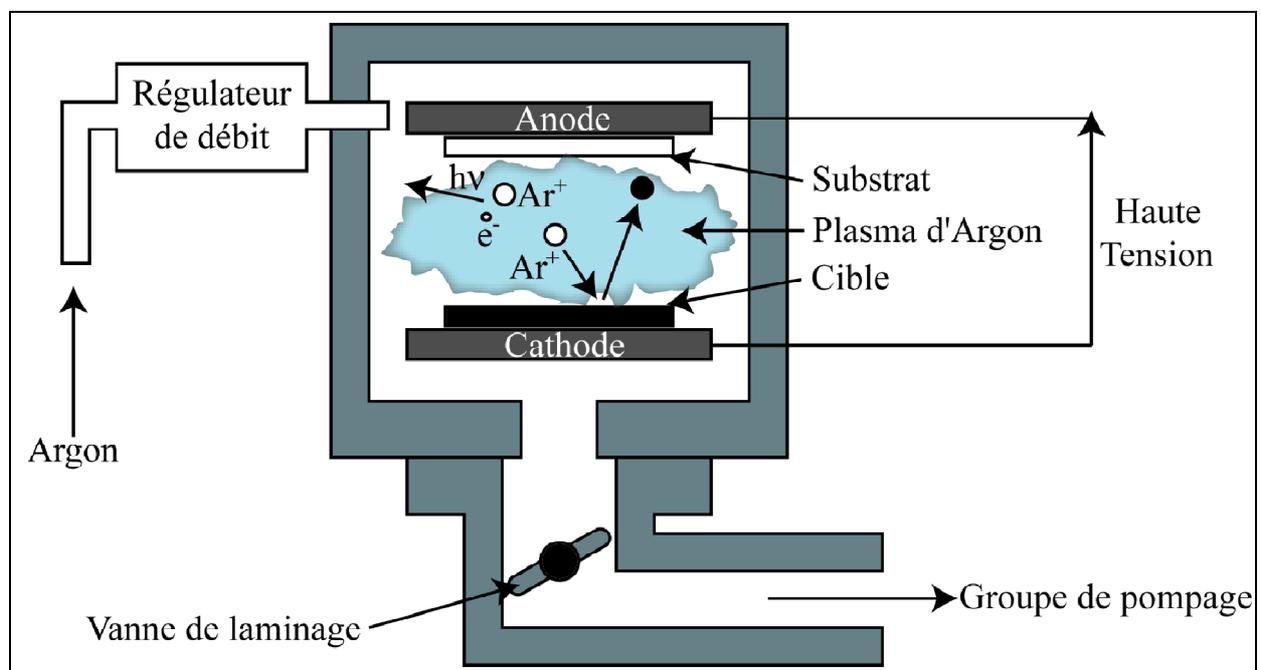


Figure 55 : Schéma d'un pulvérisateur cathodique

Initialement, la création d'une différence de potentiel induit la création d'un champ électrique qui provoque un passage d'électrons de la cathode vers l'anode. Un nombre

suffisant de ces électrons entre en collision avec les atomes d'argon présents dans l'enceinte étanche (Figure 56a). Cette collision engendre une diffraction des électrons incidents ainsi que l'ionisation des atomes d'argon avec l'émission d'électrons dits secondaires de ses couches électroniques internes.

L'excès d'énergie électronique des atomes ionisés et excités, engendre un réarrangement de leurs électrons dans les couches électroniques internes, provoquant une émission lumineuse dans les tons bleu-vert (Figure 56b). Une cascade d'ionisation est ainsi perpétuée par interaction entre les électrons primaires et secondaire du plasma et les atomes d'argon. Ces atomes possédant alors une charge positive, ils sont accélérés de l'anode vers la cathode (Figure 56c), jusqu'à l'impact avec la surface de la cible située devant la cathode. Cette collision a pour effet, une projection purement mécanique par transfert de quantité de mouvement des atomes la constituant ainsi que l'émission d'un ou plusieurs électrons secondaires (Figure 56d). Ce principe est celui des cibles dites à « diode simple » et utilise uniquement un champ électrique pour générer et perpétuer le plasma d'argon. Ce type de cible fonctionne sous des pressions d'argon comprises entre 0,1 et 0,2 mBar à température ambiante comme c'est le cas pour notre cible de titane (Figure 56).

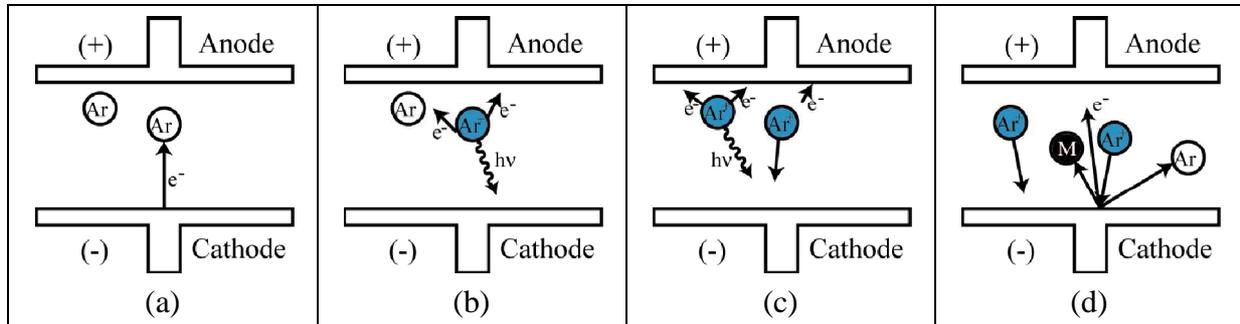


Figure 56 : Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique

La cible de platine, est quant à elle, une cible dite à « diode magnétron », ce qui signifie que l'effet d'un champ magnétique s'ajoute au principe de la « diode simple ». Ce couplage permet la concentration des électrons à proximité de la surface en leur imposant des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ du champ magnétique (Figure 57).

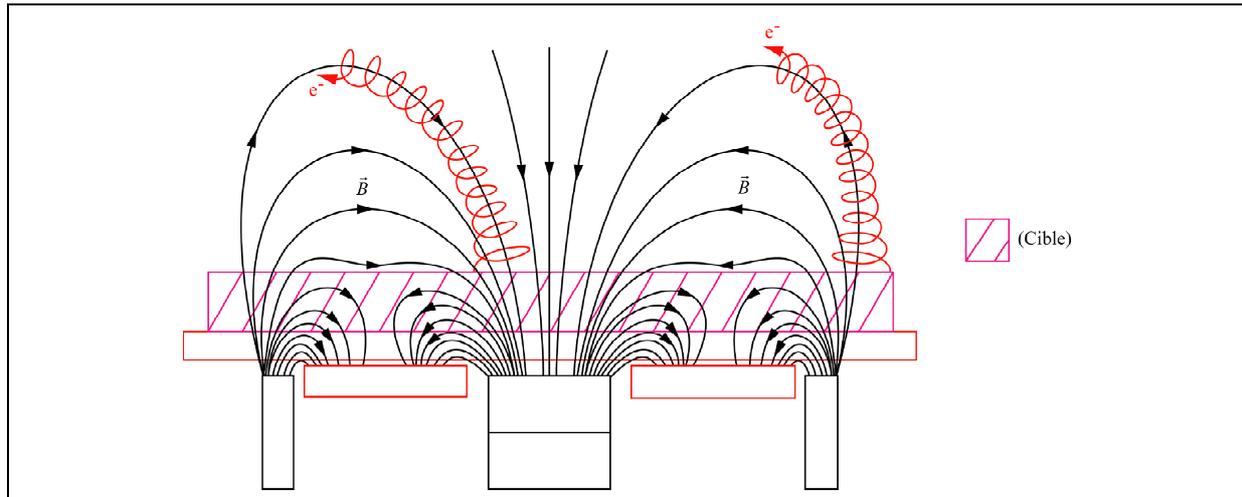


Figure 57 : Principe de fonctionnement d'une cible à diode magnétron.

Dans un premier temps, nous abaissons au mieux la pression de la chambre étanche en-dessous de 10^{-10} bar. La seconde étape consiste à injecter un flux d'argon constant puis nous ajustons la pression avec la vanne de laminage ($1,5 \cdot 10^{-5}$ bar pour le titane et $5,5 \cdot 10^{-6}$ bar pour le platine). Nous imposons alors une puissance transmise de 200 W lorsque nous utilisons la cible de titane et de 300 W avec la cible de platine. Nous pulvérisons successivement du titane pendant 3 minutes (Figure 58a) puis du platine pendant 5 minutes (Figure 58b) et nous obtenons ainsi des épaisseurs respectives de titane et de platine d'environ 50 et 150 nm. Cette étape terminée, nous sortons le substrat du pulvérisateur et nous dissolvons la résine restante à l'acétone (Figure 58c). Celle-ci emporte avec elle les dépôts métalliques qui ne sont pas en contact direct avec le wafer de silicium oxydé. La fabrication des microsystemes est alors terminée (Figure 59).



Figure 58 : Etapes de la pulvérisation cathodique

Remarque : nous utilisons le titane comme couche intermédiaire car il adhère très bien à la fois sur l'oxyde de silicium et sur le platine, alors que le platine adhère faiblement sur le SiO_2 .

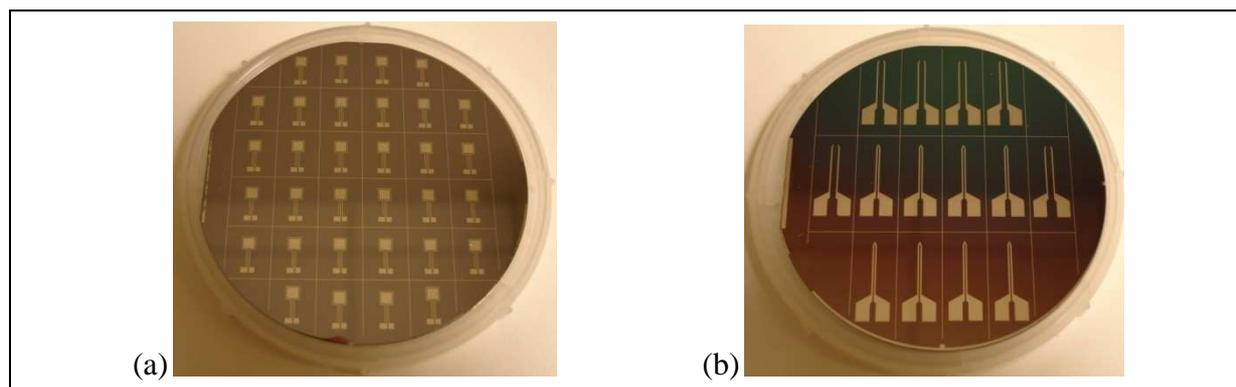


Figure 59 : Photographie d'un wafer de SiO_2 après « Lift-Off » de microsystemes en forme de puce (a) et de seringue (b).

Le wafer doit être coupé avec une scie circulaire (disque à pâte de diamant) pour séparer les microsystemes et pouvoir les utiliser séparément. Un wafer de 3'' contient 32 microsystemes en forme de puces (Figure 60a) ou 14 en forme de seringues.

Nous soudons ensuite la connectique à nos microsystemes (Figure 60b), protégeons les contacts avec une pâte de silicone (Figure 60c) et les laissons sécher dans une étuve à 60°C pendant 10 heures. Les microsystemes étant terminés, nous pouvons procéder à leur modification de surface.

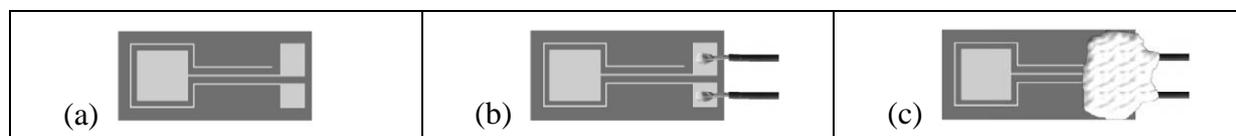


Figure 60 : Etapes de connexion et de protection des contacteurs des microsystemes en forme de puce. Microsysteme après sciage (a), soudures des fils électriques sur les contacteurs (b) et protection du tout avec une pâte de silicone (c).

2.2 Modifications des électrodes des microsystemes par électrochimie

Les électrodes de travail des capteurs sont ensuite modifiées par électrochimie pour former des électrodes sensibles aux variations de pH. Elles ont été mises au point suivant un mode opératoire et des conditions expérimentales similaires à celles déterminées dans le chapitre « étude électrochimie » : seuls les domaines de potentiels d'oxydation sont modifiés. Nous procédons alors à des balayages sur une gamme de potentiel d'oxydation allant de $-0,3$ à $1,5$ V/Ag partant de $-0,3$ V/Ag (potentiel d'équilibre) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Nous avons choisi ces valeurs pour ne pas dégrader nos revêtements de polypyrrole comme cela peut être le cas lorsque que nous imposons des potentiels d'oxydation trop élevés.

Les conditions expérimentales concernant les électrolytes contenant de l'EDA ne sont pas modifiées car aucune dégradation des dépôts électrochimiques n'a été reportée dans la

littérature avec ces paramètres : domaine de potentiel allant de 0 à 3 V/Ag partant de 0 V/Ag avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Par conséquent, nous utilisons des modifications de surface par voltamétrie cyclique avec comme électrode de travail : l'électrode de travail du microsysteme à modifier, une contre-électrode en platine massif ayant une surface plus de dix fois supérieure à celle de l'électrode de travail et enfin un fil d'argent massif utilisé comme électrode de référence.

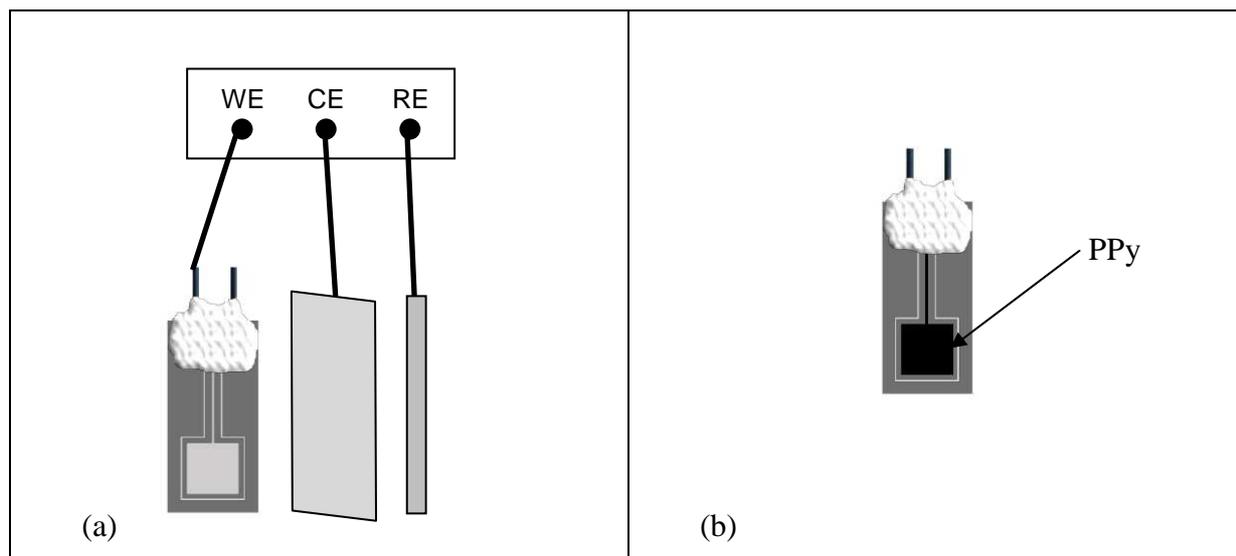


Figure 61 : Montage expérimental utilisé pour la modification électrochimique de l'électrode de travail du capteur en platine (a). Electrode de travail du capteur modifiée par électrochimie (b).

- **Électrolytes d'acétonitrile anhydre contenant du pyrrole**

D'après les observations que nous avons faites dans le chapitre « électrochimie », la composition des électrolytes contenant du LiClO_4 et du pyrrole, nous pouvons choisir l'une des deux compositions particulières de ce mélange. C'est pourquoi, nous avons décidé d'utiliser un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de LiClO_4 et 0,5 M de pyrrole.

Les électrolytes d'acétonitrile anhydre permettent la formation de films de polypyrrole aussi bien sur les électrodes de travail des puces que sur celles des seringues. En effet, nous remarquons sur les courbes de voltamétrie cyclique que les courants mesurés pour des valeurs de potentiel inférieures à 0,8 V/Ag augmentent d'un cycle à l'autre. Ceci est caractéristique d'une croissance du film polymère avec le nombre de cycles (Figure 62).

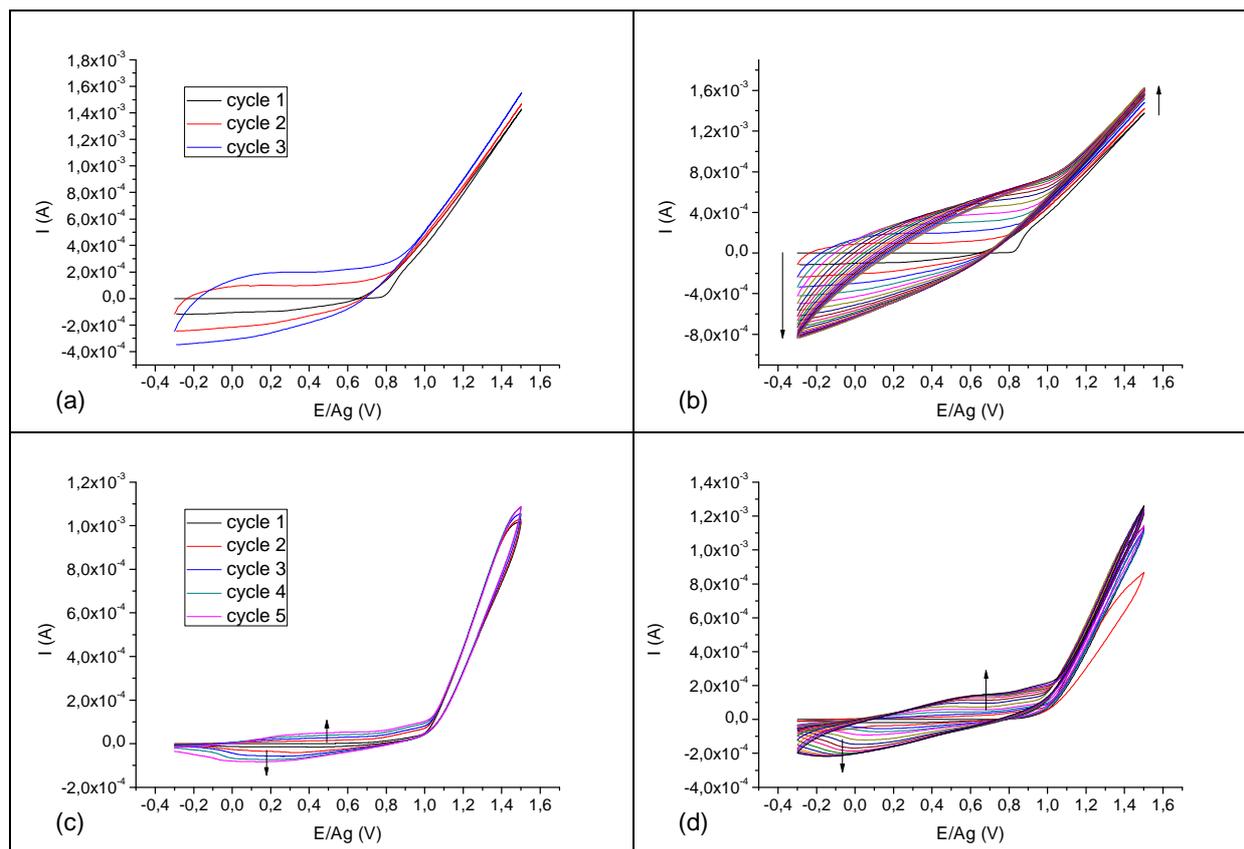


Figure 62 : Courbes $I = f(E)$ obtenues pendant l'oxydation d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,1 M de LiClO_4 et 0,5 M de Py sur des puces en platine pour 3 cycles (a) ou 20 cycles (b) et sur des seringues en platine pour 5 cycles (c) ou 15 cycles (d). WE : microsystème ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Électrolytes d'acétonitrile hydraté contenant du pyrrole**

L'ajout d'eau dans l'acétonitrile permet d'avoir un domaine de concentration possible plus large. Nous avons pris des valeurs de concentrations raisonnables à la fois pour LiClO_4 (0,1 M) et pour le pyrrole (0,1 M).

Comme dans le cas de l'acétonitrile, nous observons une augmentation de l'intensité d'un cycle à l'autre pour des potentiels inférieurs à 0,8 V/Ag. De plus, les valeurs d'intensités mesurées sont supérieures à celles mesurées dans l'acétonitrile anhydre. Par conséquent, les électrolytes à base d'acétonitrile hydraté permettent également la formation de films de polypyrrole sur les électrodes de travail des microsystèmes en forme de puce et de seringue (Figure 63) et mènent à des films polymères plus épais qu'avec les électrolytes d'acétonitrile anhydre.

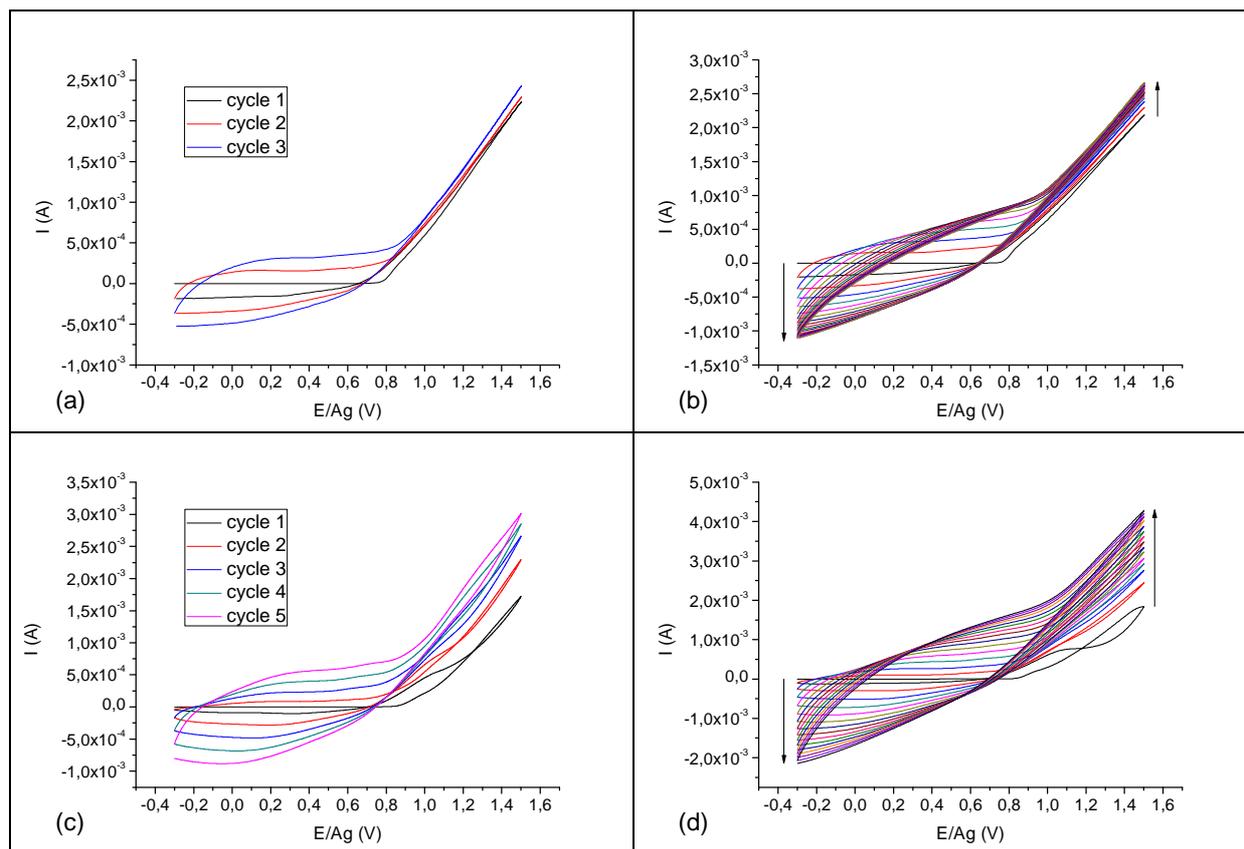


Figure 63 : Courbes $I = f(E)$ obtenues pendant l'oxydation d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté (1% v. /v. d'eau) contenant 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de Py avec des puces de platine pour 3 cycles (a) ou 20 cycles (b) et sur des seringues en platine pour 5 cycles (c) ou 15 cycles (d). WE : microsysteme ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Electrolytes aqueux contenant du pyrrole**

Il est très difficile d'observer des différences majeures avec les variations des paramètres, c'est pourquoi, nous avons choisi également des concentrations de 0,1 M en LiClO_4 et en pyrrole. Les courbes obtenues dans l'eau sont moins régulières que dans le cas des électrolytes à base d'acétonitrile. Ce phénomène est dû à l'hydrolyse de l'eau. Ceci induit une formation et un dégagement de bulles de dioxygène à l'anode et de dihydrogène à la cathode. Ce phénomène a pour conséquence de faire fluctuer les courants mesurés lors des réactions. Les dépôts de polypyrrole partant d'électrolytes aqueux se fixent très bien sur les puces et ne tiennent pas du tout à la surface des électrodes en forme de seringue. Nous supposons que ce phénomène est la conséquence d'une électrode très étroite de forme allongée qui ne permet pas une croissance du film en 3 dimensions, à quoi il faut ajouter une adhésion plus faible (déterminée précédemment dans le chapitre « électrochimie »). Nous remarquons tout de même que les intensités des courants mesurés pour des potentiels inférieurs à 0,7 V/Ag augmentent nettement après le premier cycle, ce qui confirme la formation de PPy à la surface des électrodes de travail des puces. Malgré tout, l'évolution du courant en fonction du nombre de cycles n'est pas monotone (Figure 64).

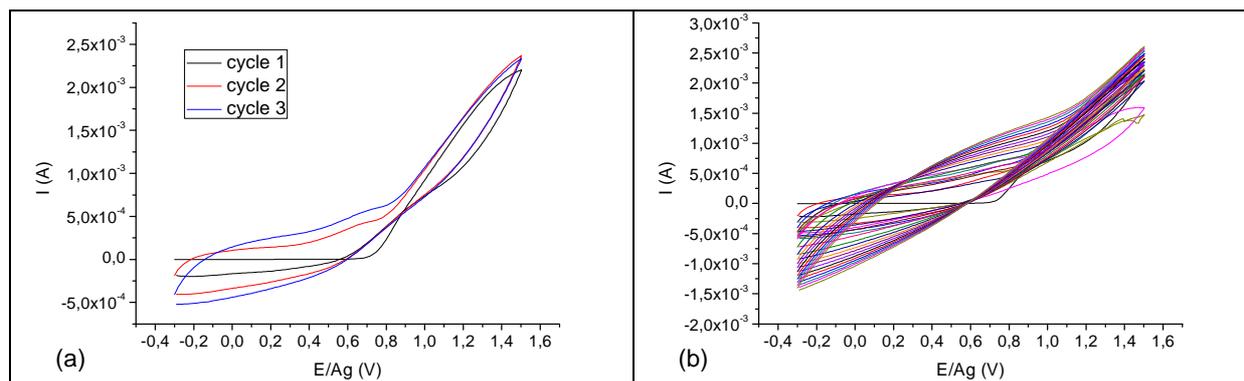


Figure 64 : Courbes $I = f(E)$ obtenues pendant l'oxydation d'un électrolyte aqueux contenant 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de Py sur des puces en platine pour 3 cycles (a) ou 20 cycles (b). WE : microsystème ; CE : Pt ; RE : Ag.

• Électrolytes d'acétonitrile contenant de l'éthylènediamine

Les électrolytes d'acétonitrile anhydre contenant 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 présentent deux vagues d'oxydation (environ 1,2 et 2,1 V/Ag) caractéristiques de l'oxydation des groupements amines de l'EDA. Le phénomène de passivation est également présent sur les électrodes de travail des microsystèmes puisque nous observons une diminution de l'intensité de réaction pour chaque cycle supplémentaire (Figure 65).

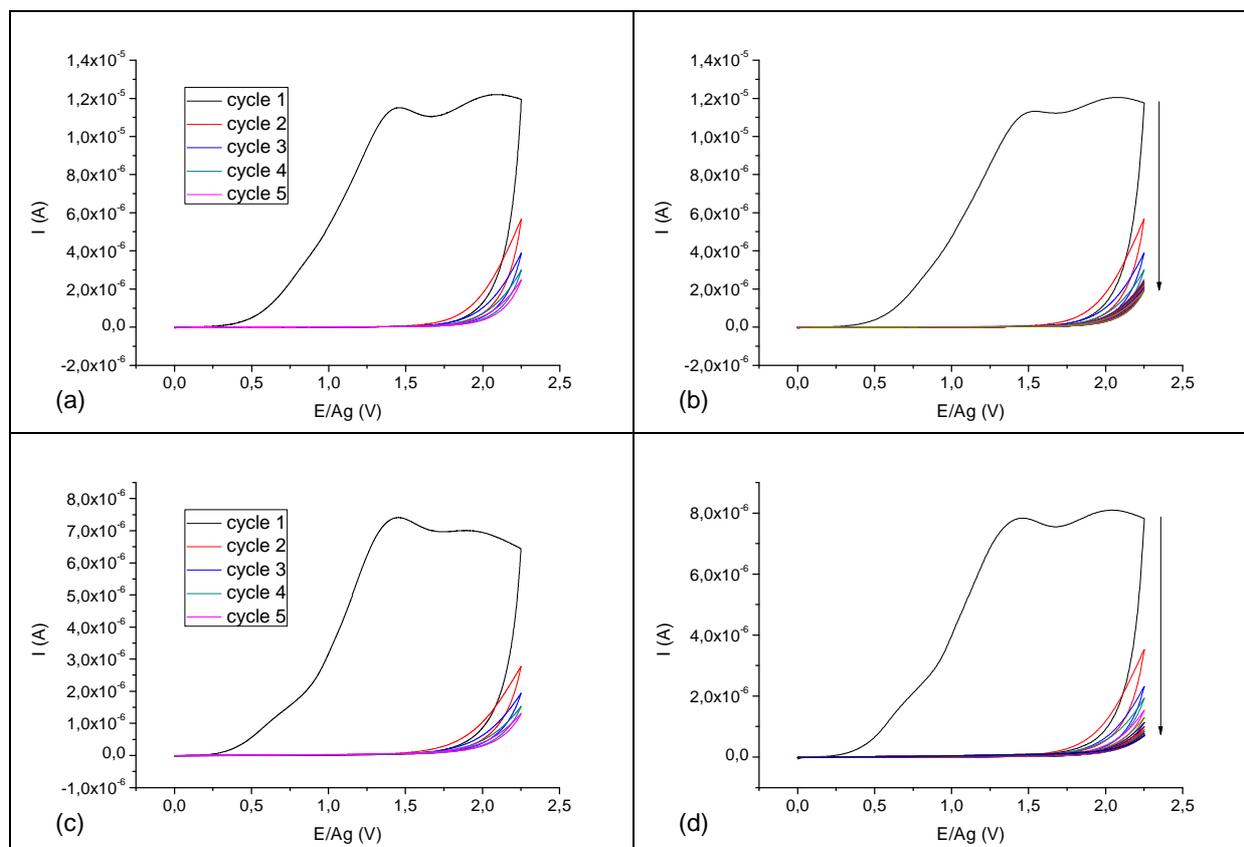


Figure 65 : Courbes $I = f(E)$ obtenues pendant l'oxydation d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant 0,01 M de LiCF_3SO_3 et 0,5 M d'EDA sur des puces en platine pour 5 cycles (a) ou 20 cycles (b) et sur des seringues de platine pour 5 cycles (c) ou 20 cycles (d). WE : microsystème ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Electrolytes d'acétonitrile hydraté contenant de l'éthylènediamine**

Les électrolytes d'acétonitrile hydraté contenant 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 présentent la même allure générale que dans le cas des électrolytes d'acétonitrile anhydre avec deux vagues d'oxydation sensiblement décalées (environ 1,25 et 1,80 V/Ag) caractéristiques de l'oxydation des groupements amines de l'EDA. La passivation de surface semble moins importante dans ce cas car l'intensité mesurée diminue moins rapidement d'un cycle à l'autre (Figure 66).

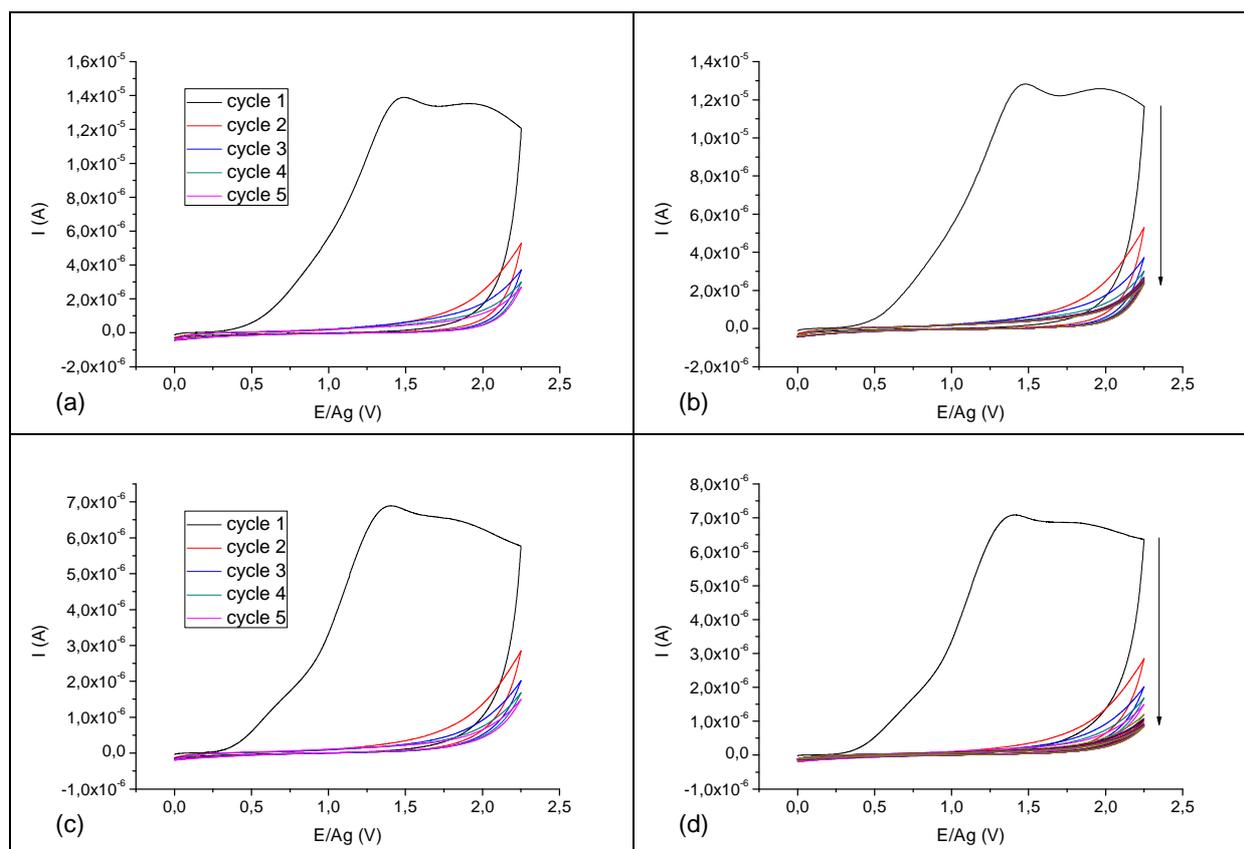


Figure 66 : Courbes $I = f(E)$ obtenues pendant l'oxydation d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté contenant 0,01 M de LiCF_3SO_3 et 0,5 M d'EDA sur des puces en platine pour 5 cycles (a) ou 20 cycles (b) et sur des seringues de platine pour 5 cycles (c) ou 20 cycles (d). WE : microsystème ; CE : Pt ; RE : Ag.

- **Electrolytes d'éthylènediamine**

Les électrolytes d'EDA pure contenant 0,01 M LiSF_3SO_3 présentent des courbes dont l'allure est identique durant le premier cycle avec les deux vagues d'oxydations des groupements amine de l'EDA, mais la passivation de surface paraît moins efficace sur les électrodes de travail des microsystèmes que sur les électrodes de platine utilisées dans le chapitre « électrochimie » (Figure 67).

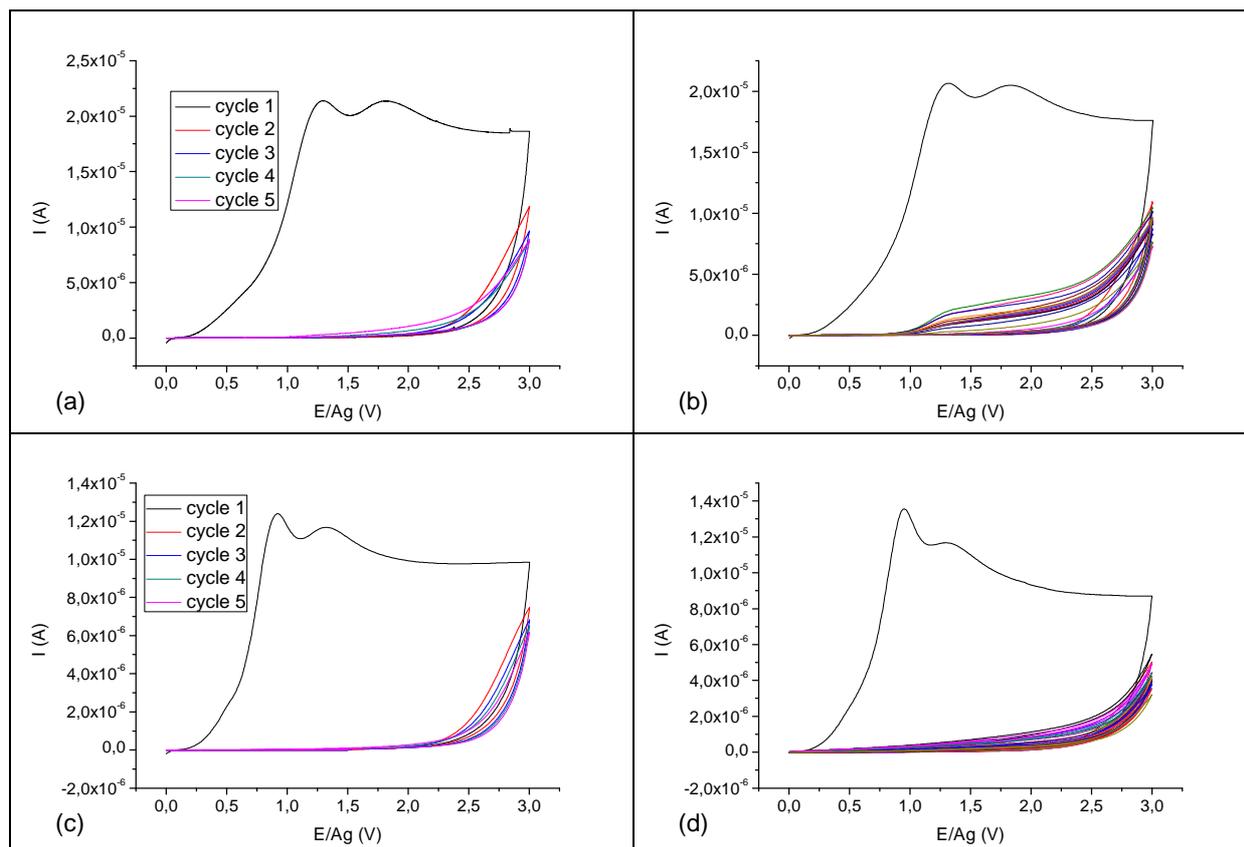


Figure 67 : Courbes $I = f(E)$ obtenues pendant l'oxydation d'un électrolyte d'EDA contenant 0,01 M de LiCF_3SO_3 sur des puces en platine pour 5 cycles (a) ou 20 cycles (b) et sur des seringues de platine pour 5 cycles (c) ou 20 cycles (d). WE : microsystème ; CE : Pt ; RE : Ag.

PARTIE II : TESTS DES CAPTEURS DE pH

Nous allons tout d'abord présenter le principe de fonctionnement de nos capteurs de pH et définir les grandeurs caractérisant leurs propriétés.

Ces capteurs sont des capteurs potentiométriques. Ils sont constitués de deux électrodes, une électrode de travail qui est l'électrode sensible aux variations de pH en solution et une électrode de référence. Ces deux électrodes sont reliées à un millivoltmètre à haute impédance dans le but de mesurer la différence de potentiel qui se crée entre elles en fonction du pH de la solution analysée.

Nous réalisons ensuite une régression linéaire de l'ensemble des points mesurés. La linéarité de la réponse potentiométrique est contrôlée par la valeur du coefficient de corrélation R qui doit être supérieur à 0,98.

La sensibilité du capteur (notée s) est définie comme étant la valeur absolue du coefficient directeur des droites de régression dont l'unité est exprimée en mV par unité de pH (que nous notons mV/pH). Plus la valeur de la sensibilité est élevée, plus le capteur est sensible aux variations de pH.

La réversibilité est testée par une alternance de mesures de la différence de potentiel entre les deux électrodes pour des variations de pH tantôt croissantes tantôt décroissantes. Son unité s'exprime également en mV/pH et nous la notons Δs . Elle traduit la différence de sensibilité du capteur en fonction du sens d'évolution du pH. Plus cette valeur est faible, plus la réponse du capteur sera réversible.

Dans le but d'alléger la présentation des résultats obtenus, nous utilisons les notations « Py » pour pyrrole, « EDA » pour l'éthylènediamine, « Acéto » pour acétonitrile, « Eau » pour l'eau. Ainsi les électrolytes à base d'acétonitrile anhydre contenant du pyrrole sont notés « Acéto-Py », les électrolytes d'acétonitrile hydraté d'1% d'eau en volume et contenant du pyrrole sont notés « AcétoEau-Py ». Si le pyrrole est dilué dans l'eau nous noterons l'électrolyte « Eau-Py ». Pour obtenir les électrolytes à base d'EDA, il suffit de remplacer dans les expressions précédentes « Py » par « EDA ». Les abréviations seront suivies d'un chiffre pouvant aller de 1 à 30 qui correspond au nombre de cycles de voltamétrie cyclique appliqués à l'électrolyte. Ainsi, une surface de platine modifiée par oxydation électrochimique durant 15 cycles d'acétonitrile hydraté d'un pourcent d'eau en volume et d'EDA sera noté « AcétoEau-EDA15 ».

1 Etude préliminaire

Initialement, nous avons entrepris une modification des deux électrodes constituant nos futurs capteurs de pH en forme de seringue. Ainsi, l'électrode de travail du microsystème était modifiée par oxydation électrochimique d'un électrolyte d'EDA pour former notre électrode sensible au pH alors que la seconde électrode était revêtue d'une couche d'argent électrodéposée pour former l'électrode de référence. La sensibilité et la linéarité des réponses de nos capteurs sont dans ce cas peu élevées. C'est pourquoi, nous avons décidé de tester la sensibilité de nos électrodes de pH par rapport à l'électrode de référence du capteur et également par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Les résultats obtenus montrent une perte de sensibilité de nos capteurs d'environ 10 mV par unité de pH lorsque nous utilisons comme électrode de référence une couche d'argent électrodéposée (Tableau 11). Ce phénomène indique que le revêtement d'argent ne confère pas à cette électrode d'argent un rôle d'électrode de référence. En effet, une électrode de référence doit posséder un potentiel fixe et stable et ce indépendamment des variations de concentration des espèces chimiques en solution et plus particulièrement des variations de pH donc des variations de concentration des protons. Cette observation nous a donc incités à tester impérativement la sensibilité de nos capteurs aux variations de pH (de pH 4,5 à pH 9) par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

Electrode		Pur-EDA15	
		Mesures	
		E / ECS	E / Ag
Capteur 1	E ⁰	437,7	367,7
	R	0,99607	0,98975
	s	44,7	36,9
Capteur 2	E ⁰	460,5	350,2
	R	0,99263	0,95945
	s	38,7	19,2
Capteur 3	E ⁰	348,8	286,2
	R	0,99289	0,96229
	s	29,8	16,3
Capteur 4	E ⁰	308,0	151,3
	R	0,97456	0,94345
	s	27,0	20,5
Capteur 5	E ⁰	367,2	206,1
	R	0,98813	0,98738
	s	31,9	26,2

Tableau 11 : Comparaison de la sensibilité de 5 capteurs Pur-EDA15 par rapport aux variations de pH en fonction de l'électrode de référence utilisée : électrode de référence au calomel saturé (ECS) ou électrode revêtue d'une couche d'argent. E⁰ (potentiel à pH=0) : en mV, s : sensibilité (coefficient directeur) en mV/pH, R : coefficient de corrélation.

2 Les capteurs de pH en forme de seringue

2.1 Capteurs à base d'électrolytes contenant de l'EDA

Nous avons utilisé trois électrolytes contenant de l'EDA pour former des couches sensibles de capteurs de pH. Le premier électrolyte utilise l'EDA comme solvant (noté Pur-EDA), le second est composé d'acétonitrile et d'EDA (noté Acéto-EDA), et le dernier est constitué d'acétonitrile hydraté d'un pourcent d'eau en volume auquel nous ajoutons de l'EDA (noté AcétoEau-EDA).

- **Sensibilité et réversibilité des capteurs**

Tous les capteurs obtenus avec des électrolytes contenant de l'EDA présentent des réponses potentiométriques linéaires en fonction des variations de pH (coefficients de corrélation supérieurs à 0,98) (Tableaux en Annexes page 205).

Toutefois, les sensibilités et les réversibilités de nos capteurs dépendent des paramètres utilisés (nombre de cycles d'oxydation électrochimique et composition de l'électrolyte).

Seulement deux capteurs présentent initialement une réponse potentiométrique inférieure à 50 mV/pH (Figure 69c, d et e). Le premier est obtenu par oxydation électrochimique d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant de l'EDA pendant 15 cycles (Acéto-EDA15) tandis que le second est obtenu par oxydation d'un électrolyte d'acétonitrile hydraté contenant de l'EDA durant 15 cycles (AcétoEau-EDA15). Le capteur Pur-EDA10 montre une sensibilité proche de 60 mV/pH, les autres voient leur sensibilité comprise entre 50 et 60 mV/pH.

Parmi ces capteurs, uniquement Pur-EDA15, AcétoEau-EDA5 et AcétoEau-EDA10 possèdent des réponses réversibles en fonction des variations de pH (écarts à la réversibilité inférieurs à 6 mV/pH) (Figure 68d). Le capteur Pur-EDA10 est proche du domaine de réversibilité (écart à la réversibilité faiblement supérieur à 6 mV/pH).

Ainsi, nous remarquons que les capteurs présentant les sensibilités les plus fortes sont obtenus par oxydation électrochimique de l'EDA diluée dans un solvant d'acétonitrile anhydre. Malheureusement, cet électrolyte ne permet pas la mise au point de capteurs réversibles.

Globalement, les sensibilités et les réversibilités des capteurs varient en fonction du nombre de cycles d'oxydation pour tous les électrolytes sans tendance apparente.

Seuls les capteurs Pur-EDA15, AcétoEau-EDA5 et AcétoEau-EDA10 présentent simultanément des sensibilités et des réversibilités correctes.

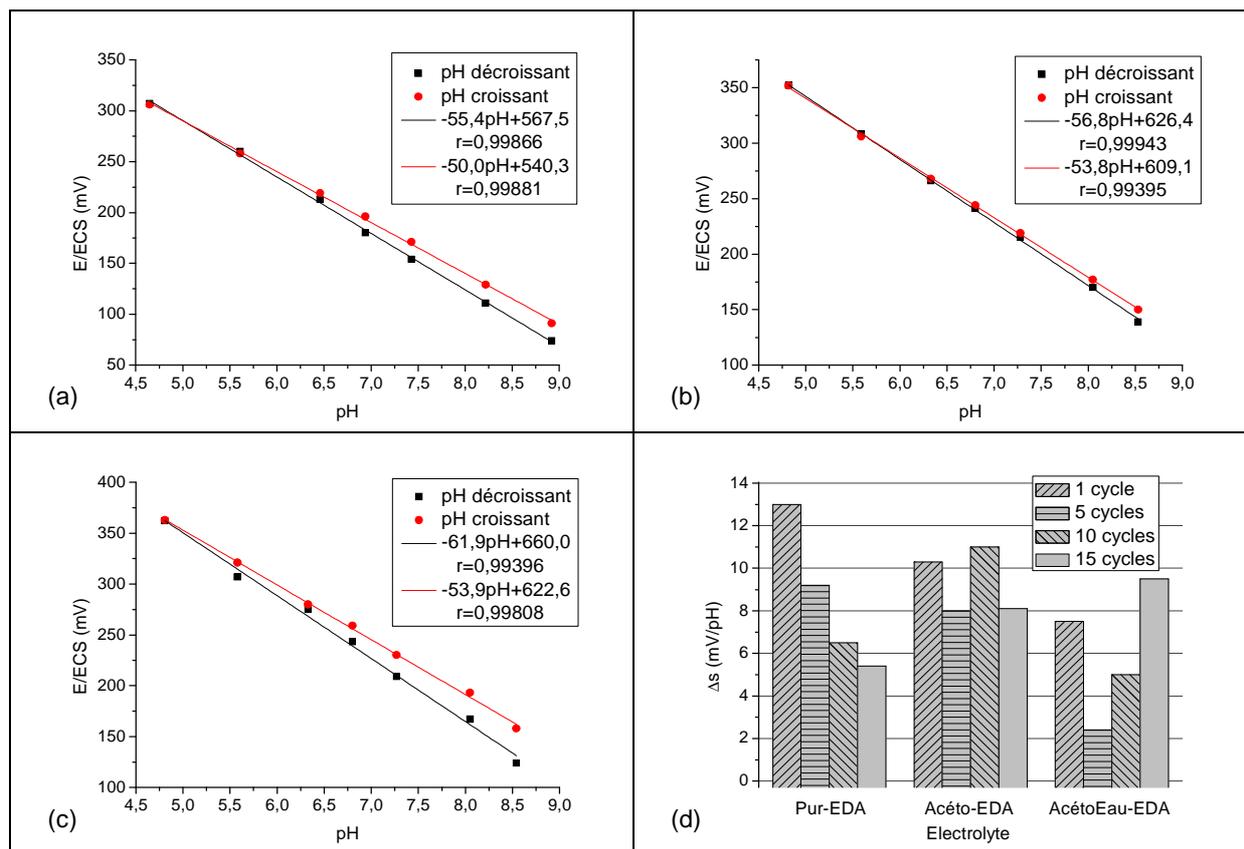


Figure 68 : Sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs à base d'EDA pour 15 cycles (Pur-EDA15) (a), à base d'acétonitrile anhydre pour 1 cycle (Acéto-EDA1) (b) et d'acétonitrile hydraté pour 5 cycles (AcétoEau-EDA5) (c). Réversibilité des capteurs en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique (d).

• Stabilité des capteurs

Toutes les réponses potentiométriques des capteurs sont linéaires en fonction des variations de pH ($R > 0,97$) pendant toute la période de tests (30 jours) et ce pour chaque temps d'oxydation (Tableaux en Annexes page 207).

Six capteurs présentent des stabilités dans le temps convenables (sensibilité supérieure à 50 mV/pH au 30^{ème} jour) : un capteur provenant de l'EDA utilisé comme solvant (Pur-EDA15) (Figure 69d), trois capteurs provenant de l'EDA dilué dans l'acétonitrile anhydre (Acéto-EDA1, Acéto-EDA5 et Acéto-EDA10) (Figure 69e) et deux capteurs provenant de l'EDA dissout dans l'acétonitrile hydraté (AcétoEau-EDA5 et AcétoEau-EDA10) (Figure 69f).

Notons également que les capteurs Pur-EDA10 et AcétoEau-EDA1 présentent des sensibilités faiblement inférieures à 50 mV/pH au 30^{ème} jour.

Les autres capteurs montrent des sensibilités bien inférieures à 50 mV/pH et ne sont par conséquent pas stables dans le temps.

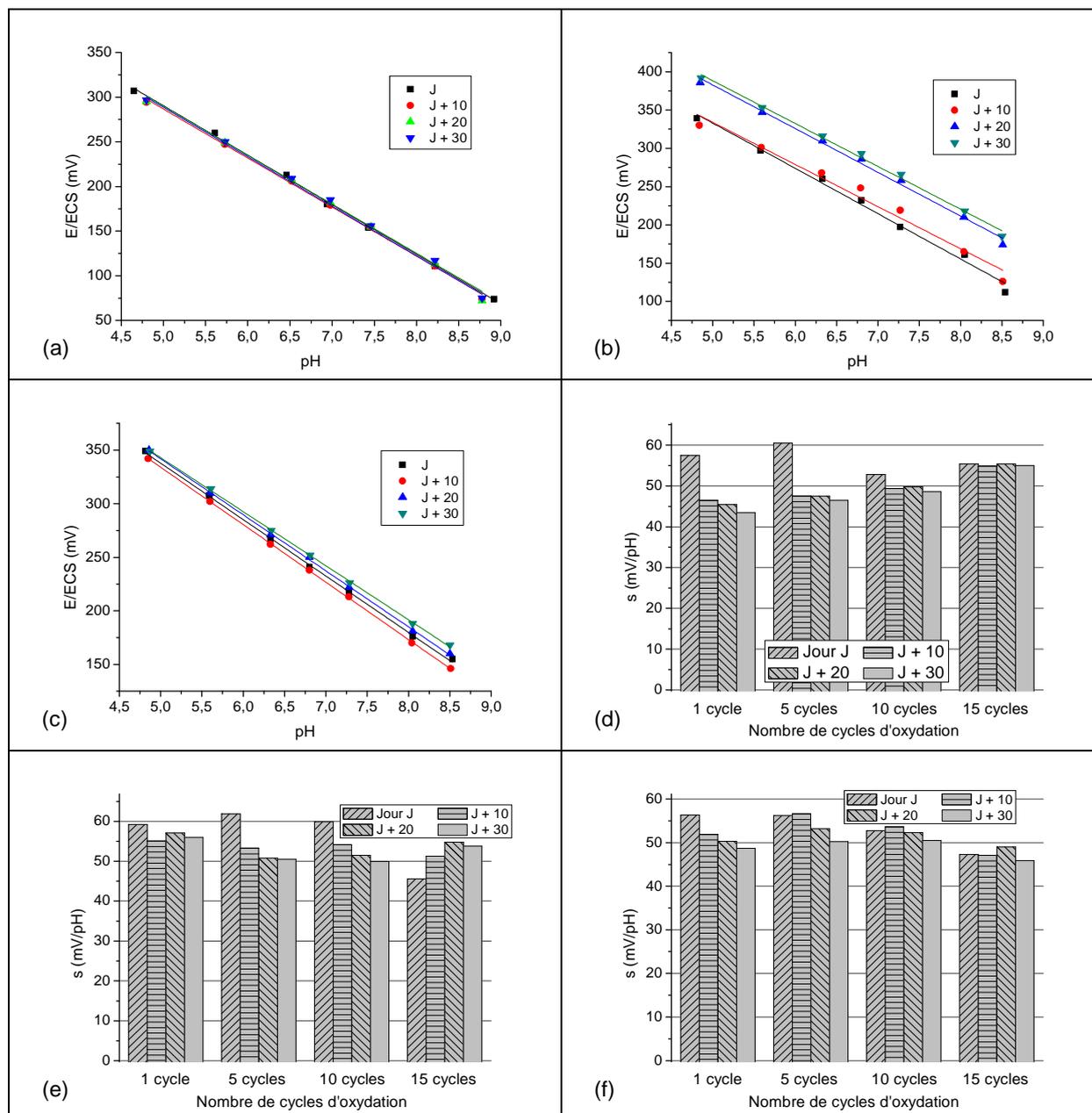


Figure 69: Stabilité dans le temps ($E=f(\text{pH})$) des capteurs à base de Pur-EDA15 (a), Acéto-EDA1 (b), AcétoEau-EDA10 (c). Evolution de la sensibilité dans le temps en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique des capteurs à base de Pur-EDA (d), Acéto-EDA (e) et AcétoEau-EDA (f).

Bilan des capteurs à base d'EDA : Ces capteurs présentent des réponses linéaires, de bonnes sensibilités et des réversibilités correctes. Nous ne notons aucune tendance concernant les réponses des capteurs que ce soit en fonction de la composition de l'électrolyte ou du nombre de cycles d'oxydation. Chaque électrolyte permet d'obtenir un capteur stable dans le temps puisque les capteurs Pur-EDA15, Acéto-EDA1, Acéto-EDA5, AcétoEau-EDA5 et AcétoEau-EDA10 présentent des sensibilités supérieures à 50 mV/pH après trente jours

d'utilisation. Seul l'électrolyte Acéto-EDA semble ne pas être adapté à la fabrication de capteurs de pH puisque les capteurs ne sont pas réversibles.

Des réponses potentiométriques réversibles et stables dans le temps sont obtenues pour les capteurs Pur-EDA15, AcétoEau-EDA5 et AcétoEau-EDA10.

Les performances des capteurs retenus sont les suivantes :

Capteur Pur-EDA15 : $\Delta s = 5,4$ mV/pH ; $s = 55,4$ mV/pH (jour J), $54,9$ mV/pH (jour J+10), $55,4$ mV/pH (jour J+20), $55,0$ mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-EDA5 : $\Delta s = 2,4$ mV/pH ; $s = 56,2$ mV/pH (jour J), $56,6$ mV/pH (jour J+10), $53,2$ mV/pH (jour J+20), $50,2$ mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-EDA10 : $\Delta s = 5,0$ mV/pH ; $s = 52,7$ mV/pH (jour J), $53,6$ mV/pH (jour J+10), $52,3$ mV/pH (jour J+20), $50,5$ mV/pH (jour J+30).

2.2 Capteurs à base d'électrolytes contenant du pyrrole

Nous avons ensuite utilisé trois électrolytes contenant du pyrrole pour élaborer d'autres couches sensibles de capteurs de pH. Le premier électrolyte est composé d'un mélange d'acétonitrile et de pyrrole (noté Acéto-Py), le second est constitué d'acétonitrile hydraté d'un pourcent d'eau en volume auquel nous ajoutons du pyrrole (noté AcétoEau-Py). Le dernier se compose de pyrrole et d'eau (noté Eau-Py).

• Sensibilité et réversibilité des capteurs

Les capteurs développés à partir d'électrolytes à base de pyrrole ne présentent pas tous une réponse potentiométrique linéaire en fonction des variations de pH (Tableaux en Annexes page 213). En effet les capteurs obtenus à partir d'électrolytes de pyrrole dilué dans l'acétonitrile anhydre ou hydraté et oxydés durant 15 cycles (Acéto-Py15 et AcétoEau-Py15) ne présentent pas une réponse linéaire. Surtout, les électrolytes de pyrrole dilué dans l'eau ne permettent pas l'adhésion du polypyrrole à la surface de nos électrodes en platine : ce phénomène est certainement dû à la forme anisotrope et aux faibles dimensions de celles-ci.

Aussi, deux capteurs sur trois provenant de ces électrolytes affichent des réponses potentiométriques inférieures à 40 mV/pH (Figure 71d, e et f). Seuls les capteurs Acéto-Py1, Acéto-Py5 et AcétoEau-Py1 possèdent des sensibilités supérieures à 50 mV/pH et un seul capteur a une sensibilité proche de cette valeur (Acéto-Py10). Nous avons obtenu un nombre plus important de capteurs sensibles avec les électrolytes à base d'EDA, qui possèdent de surcroît des sensibilités plus élevées (Figure 69).

Au contraire, les réversibilités des capteurs à base de pyrrole sont plus satisfaisantes que celles obtenues pour les capteurs à base d'EDA (Figure 68d). En effet, quatre des capteurs à base de pyrrole présentent des écarts à la réversibilité inférieurs à 6 mV/pH (Acéto-Py1, AcétoEau-Py1, AcétoEau-Py5 et AcétoEau-Py10) et un capteur est proche du domaine de réversibilité (Acéto-Py5) (Figure 70d).

Les électrolytes Acéto-Py permettent d'électrodéposer pendant presque 10 cycles alors que pour les électrolytes AcétoEau-Py, le film polymère ne permet plus une mesure des variations de pH suffisante après seulement un cycle.

Aussi, il est préférable de former de fines couches de polypyrrole à la surface des électrodes pour obtenir des capteurs sensibles et réversibles puisque la réversibilité et la sensibilité diminuent lorsque le nombre de cycles augmente.

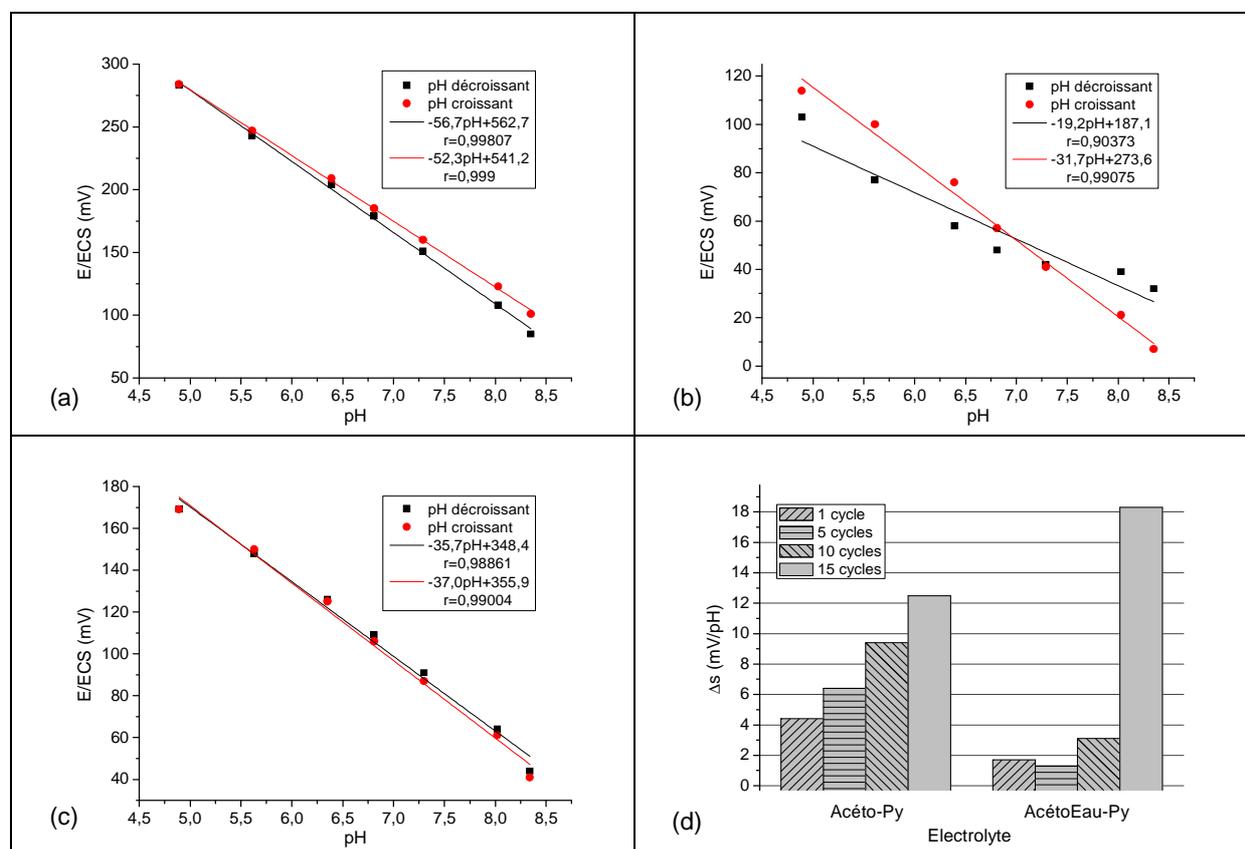


Figure 70 : Sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs à base de pyrrole dans l'acétonitrile anhydre pour 1 (a) et 15 cycles (b) et d'acétonitrile hydraté pour 5 cycles (c). Réversibilité des capteurs pour chaque solvant en fonction du nombre de cycles d'oxydation électrochimique (d).

• Stabilité des capteurs

Les réponses potentiométriques de ces capteurs présentent des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98 durant toute la période de tests excepté pour les premiers tests des capteurs Acéto-Py15 et AcétoEau-Py15 (Tableaux en Annexes page 213).

Le nombre de capteurs stables dans le temps est moins important dans le cas des électrolytes à base de pyrrole que dans le cas des électrolytes à base d'EDA. Toutefois, les variations de sensibilité dans le temps sont moindres lorsque les surfaces sont modifiées avec du polypyrrole. Il ressort de ce groupe de capteurs que seuls les capteurs Acéto-Py1 et AcétoEau-Py1 possèdent une sensibilité supérieure à 50 mV/pH au 30^{ème} jour. Le capteur AcétoEau-Py1 présente une sensibilité quasi-stable de 55 mV/pH durant toutes les séries de mesures. Par ailleurs, le capteur Acéto-Py5 est très proche du domaine de stabilité puisque sa sensibilité au 30^{ème} jour atteint presque 50 mV/pH (Figure 71c et d).

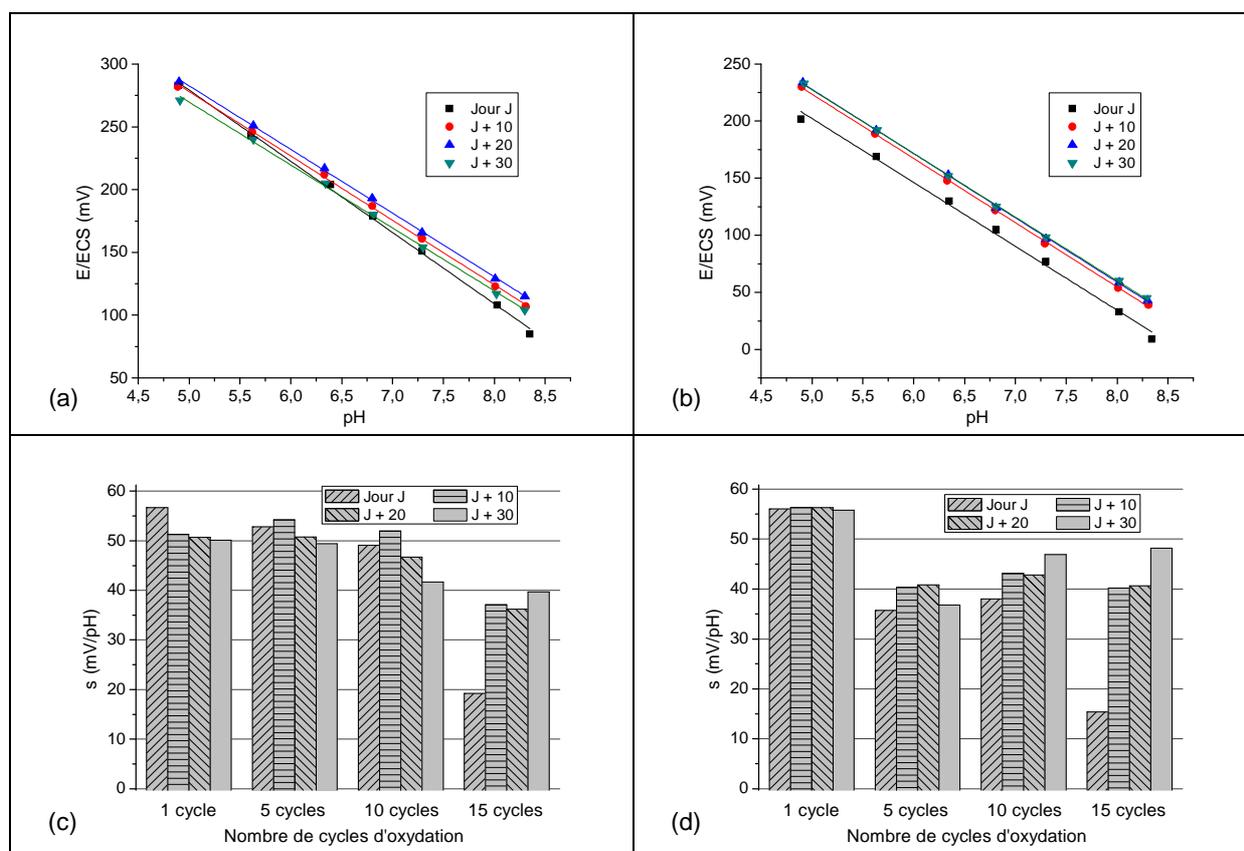


Figure 71 : Stabilité dans le temps ($E=f(\text{pH})$) des capteurs à base de Acéto-Py1 (a) et AcétoEau-Py1 (b). Evolution de la sensibilité dans le temps en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique des capteurs à base de Acéto-Py (c) et AcétoEau-Py (d).

Les capteurs formés à base de pyrrole permettent de mettre au point des capteurs plus stables lorsque le polypyrrole est électrodéposé en couche mince sur des électrodes de platine en forme de seringue.

Bilan des capteurs à base de pyrrole : le polypyrrole n'adhère pas à la surface des électrodes en forme de seringue s'il est synthétisé dans l'eau. La sensibilité et la réversibilité des films de polypyrrole augmentent lorsque leur épaisseur diminue. La sensibilité des

capteurs obtenus à partir d'électrolytes de pyrrole est inférieure à celle obtenue avec des électrolytes d'EDA. Seules les couches minces de polypyrrole permettent une bonne mesure des variations de pH alors que les capteurs à base d'EDA ne présentaient aucune tendance.

Toutefois, les meilleures performances des capteurs à base de pyrrole sont obtenues via les électrodes modifiées par les électrolytes Acéto-Py oxydés durant 1 et 5 cycles (Acéto-Py1 et Acéto-Py5) et l'électrolyte AcétoEau-Py oxydé pendant un cycle (AcétoEau-Py1). Ce dernier constitue un très bon capteur puisqu'il présente une forte sensibilité (56 mV/pH au 1^{er} jour), une très bonne stabilité de sa réponse potentiométrique dans le temps (55,8 mV/pH au 30^{ème} jour) ainsi qu'une bonne réversibilité des mesures ($\Delta s < 1,7$ mV/pH).

Les performances des capteurs retenus sont les suivantes :

Capteur Acéto-Py1 : $\Delta s = 4,4$ mV/pH ; $s = 56,7$ mV/pH (jour J), 51,3 mV/pH (jour J+10), 50,7 mV/pH (jour J+20), 50,1 mV/pH (jour J+30).

Capteur Acéto-Py5 : $\Delta s = 6,4$ mV/pH ; $s = 52,8$ mV/pH (jour J), 54,2 mV/pH (jour J+10), 50,8 mV/pH (jour J+20), 49,4 mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-Py1 : $\Delta s = 1,7$ mV/pH ; $s = 56,0$ mV/pH (jour J), 56,3 mV/pH (jour J+10), 56,3 mV/pH (jour J+20), 55,8 mV/pH (jour J+30).

2.3 Capteurs à base d'électrolytes contenant du pyrrole utilisant une sous-couche d'accroche

A la vue de la faible adhésion du polypyrrole à la surface des électrodes en forme de seringue, nous avons décidé d'oxyder initialement durant 1 cycle, une solution d'EDA utilisée comme solvant (Pur-EDA1). Le dépôt résultant sert de sous-couche d'accroche sur laquelle nous électrodéposons ensuite le polypyrrole (Figure 72). Les capteurs ainsi formés sont notés par exemple Pur-EDA1/Acéto-Py5 lorsque nous électrodéposons un film de polypyrrole à partir d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant du pyrrole sur une sous-couche d'accroche formée par oxydation électrochimique d'une solution d'EDA.

Nous avons ensuite envisagé la mise au point d'une sous-couche d'accroche à partir d'électrolytes composés d'EDA et d'acétonitrile anhydre durant 1 cycle (Acéto-EDA1).

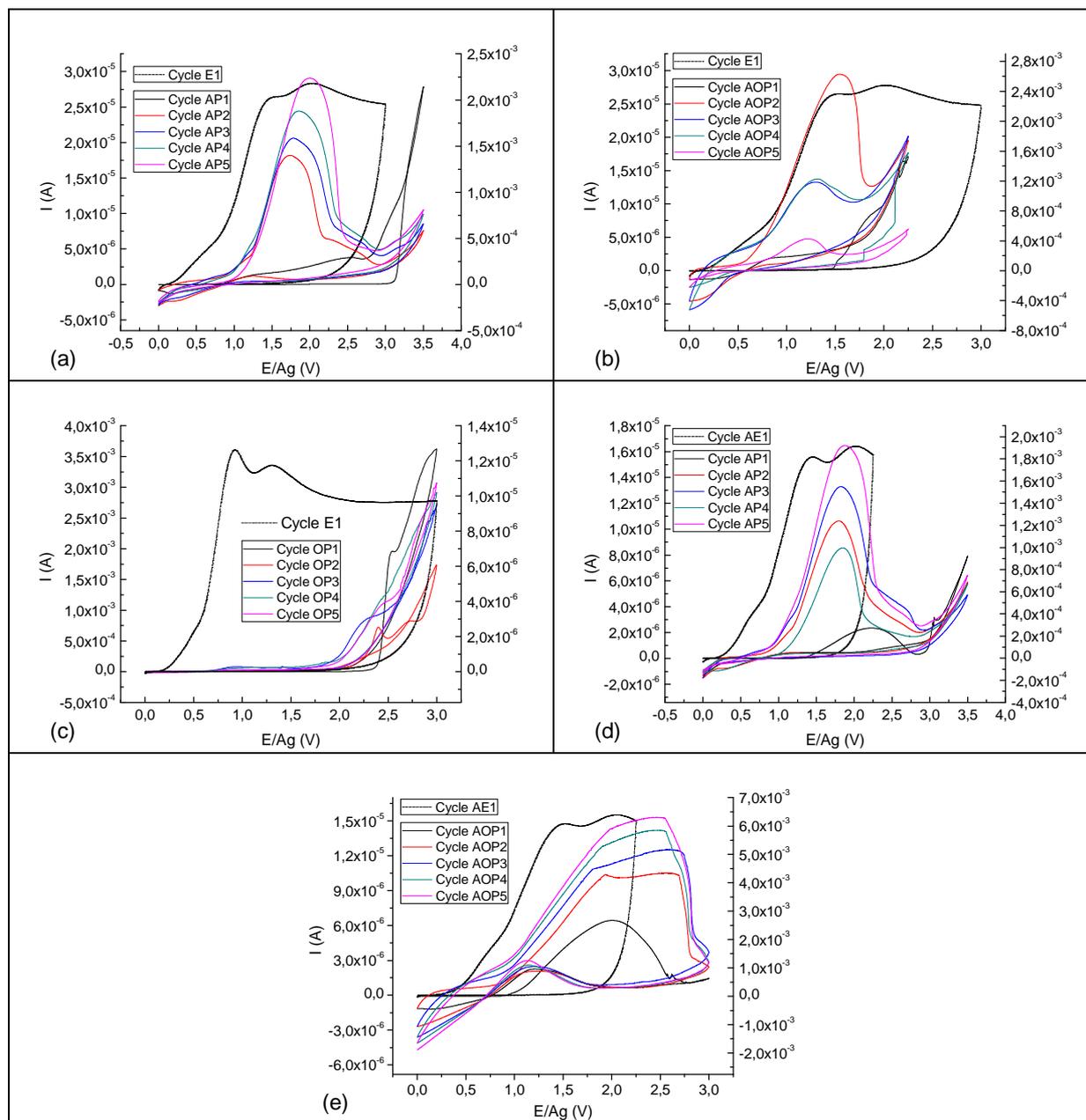


Figure 72 : Voltammogrammes Pur-EDA1/Acétopyridine (a), Pur-EDA1/Acétopyridine Eau (b), Pur-EDA1/Eau-Py5 (c), Acétopyridine-EDA1/Acétopyridine (d), Acétopyridine-EDA1/Acétopyridine Eau (e).

- **Sensibilité et réversibilité des capteurs**

Dans un premier temps, nous étudions la sensibilité et la réversibilité des capteurs utilisant une couche d'accroche obtenue par oxydation électrochimique d'une solution Pur-EDA durant un cycle. Ce procédé permet d'électrodéposer du polypyrrole sur la surface des électrodes en forme de seringue avec chacun des trois électrolytes de pyrrole utilisés (Acéto-Py, AcétoEau-Py et Eau-Py). Sans cette sous-couche d'accroche, ces dépôts Eau-Py n'étaient pas réalisables.

Toutefois, les dépôts de polypyrrole obtenus après 15 cycles d'électropolymérisation sont trop épais pour être maintenus à la surface des électrodes recouvertes de cette sous-couche (Pur-EDA1/Acéto-Py15 et Pur-EDA1/AcétoEau-Py15).

Toutes les réponses potentiométriques de ces capteurs sont linéaires en fonction des variations de pH ($R > 0,99$) excepté dans le cas du capteur Pur-EDA1/Eau-Py15 (Tableaux en Annexes page 208).

Trois de ces capteurs présentent initialement des réponses supérieures à 50 mV/pH (Pur-EDA1/Acéto-Py5, Pur-EDA1/Eau-Py5 et Pur-EDA1/AcétoEau-Py10), un capteur présente une sensibilité proche de 45 mV/pH (Pur-EDA1/Eau-Py1) et tous les autres montrent des sensibilités inférieures à 40 mV/pH (Figure 75d, e et f).

Les capteurs possédant des écarts à la réversibilité inférieurs à 6 mV/pH sont nombreux : capteurs Pur-EDA1/Acéto-Py5, Pur-EDA1/AcétoEau-Py1, Pur-EDA1/AcétoEau-Py5, Pur-EDA1/Eau-Py1, Pur-EDA1/Eau-Py5 et Pur-EDA1/Eau-Py10 (Figure 73d).

Ainsi, les capteurs ayant à la fois une bonne sensibilité et une bonne réversibilité sont les capteurs Pur-EDA1/Acéto-Py5, Pur-EDA1/Eau-Py5 et Pur-EDA1/Eau-Py10. Les capteurs formés à partir d'électrolyte de pyrrole dissout dans l'acétonitrile hydraté ne sont pas de bons candidats à la détection de variations de pH.

Ce procédé est uniquement attractif pour la mise au point de capteurs à base de solutions de pyrrole dilué dans l'eau puisque nous obtenions de meilleurs résultats avec des capteurs formés à partir d'électrolytes Acéto-Py et AcétoEau-Py sans sous-couche d'accroche.

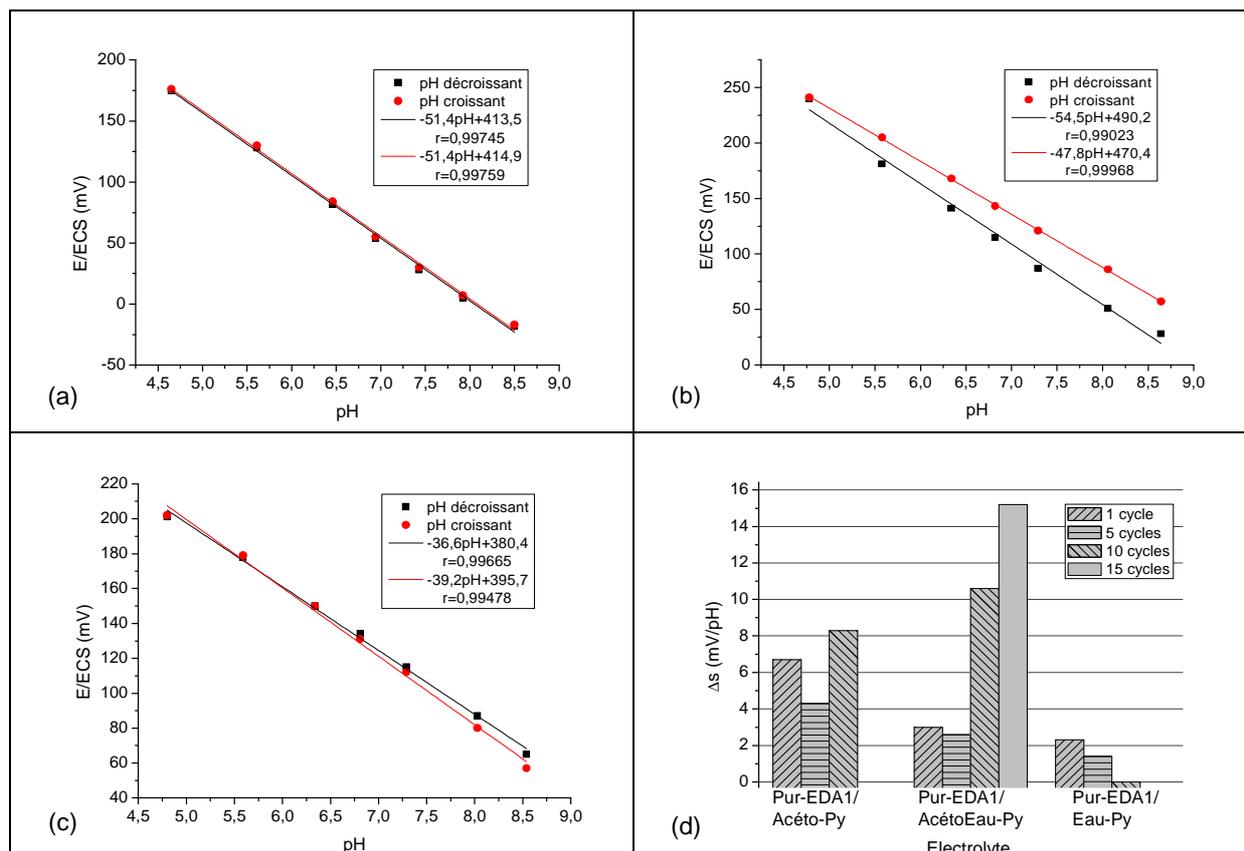


Figure 73 : Sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs utilisant une sous-couche d'accroche et une couche à base de pyrrole dilué dans l'eau pour 10 cycles (Pur-EDA1/Eau-Py15) (a), dilué dans l'acétonitrile anhydre pour 1 cycle (Pur-EDA1/Acétopyr1) (b) et dilué dans l'acétonitrile hydraté pour 5 cycles (Pur-EDA1/Acétopyr5) (c). Réversibilité des capteurs en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique (d).

Dans un second temps, nous avons étudié la réversibilité des capteurs avec une couche d'accroche obtenue par oxydation électrochimique d'une solution Acéto-EDA durant un cycle. Ce procédé ne permet pas d'obtenir des dépôts de polypyrrole à base de pyrrole dilué dans l'eau : ceux-ci ne se fixent pas sur la sous-couche d'accroche.

Les deux autres électrolytes étudiés mènent à une réponse des variations de pH linéaire puisque les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,98. Seuls les capteurs Acéto-EDA1/Acétopyr10 et Acéto-EDA1/Acétopyr15 ne présentent pas une réponse potentiométrique linéaire (Tableaux en Annexes page 209).

Les systèmes utilisant des sous-couches d'accroche à base d'électrolytes Acéto-EDA montrent de meilleures sensibilités que ceux obtenus avec des sous-couches Pur-EDA. En effet, deux capteurs présentent des sensibilités supérieures à 50 mV/pH (Acéto-EDA1/Acétopyr1 et Acéto-EDA1/Acétopyr5) et trois supérieures à 60 mV/pH (Acéto-EDA1/Acétopyr1, Acéto-EDA1/Acétopyr10 et Acéto-EDA1/Acétopyr15). Tous les autres capteurs ont des sensibilités inférieures à 45 mV/pH (Figure 76d, e et f).

A contrario, les écarts à la réversibilité sont moindres lorsque la sous-couche d'accroche est formée à partir d'un électrolyte d'EDA anhydre. En effet, les électrolytes d'EDA dilués dans l'acétonitrile ne permettent d'obtenir que trois capteurs réversibles : Acéto-EDA1/Acéto-Py5, Acéto-EDA1/AcétoEau-Py1 et Acéto-EDA1/AcétoEau-Py5 (Figure 74d).

Les capteurs Acéto-Py et AcétoEau-Py présentent des sensibilités inférieures et des écarts à la réversibilité sensiblement meilleurs.

Seuls les capteurs Acéto-EDA1/AcétoEau-Py1 et Acéto-EDA1/AcétoEau-Py5 montrent des écarts à la réversibilité inférieurs à 6 mV/pH ainsi que des sensibilités supérieures à 50 mV/pH.

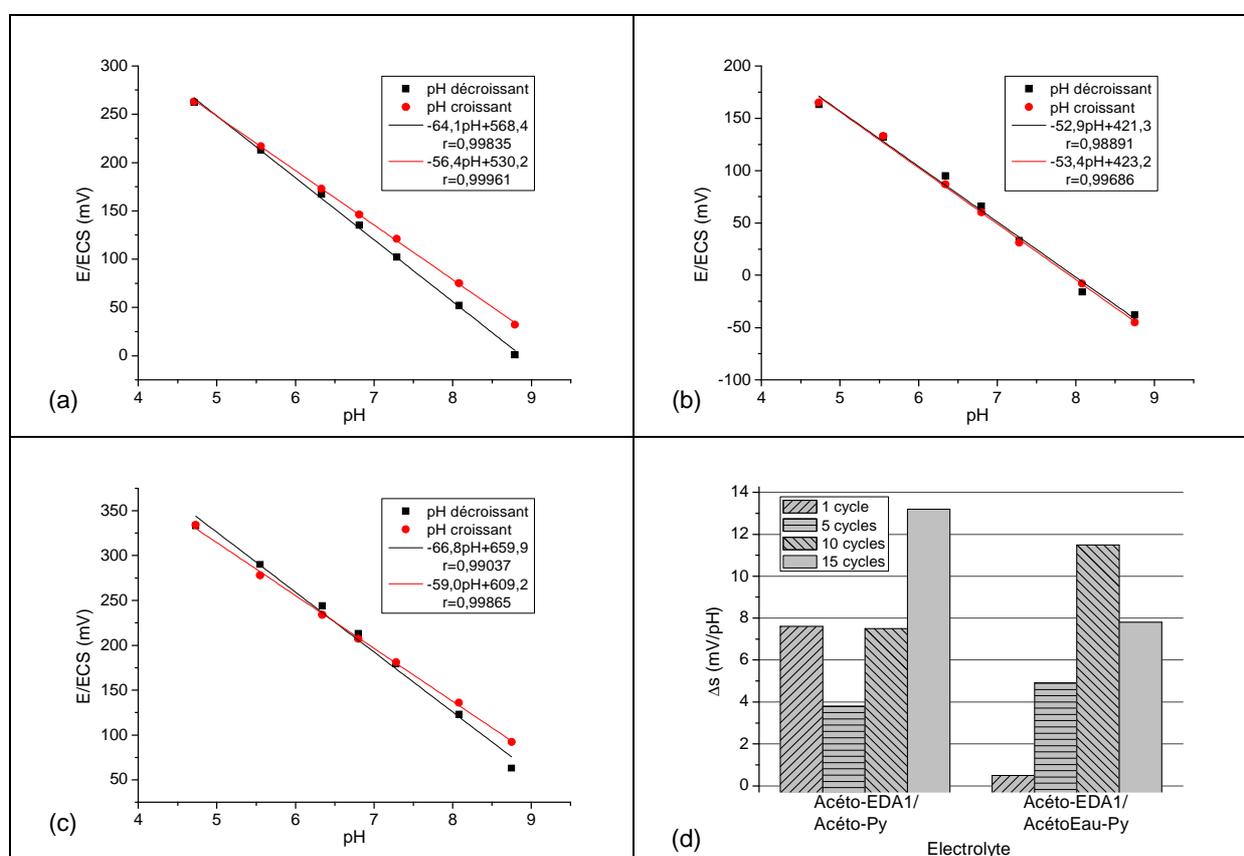


Figure 74 : Sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs utilisant une sous-couche d'accroche et une couche à base de pyrrole dilué dans l'acétonitrile anhydre pour 1 cycle (Acéto-EDA1/Acéto-Py1) (a), dilué dans l'acétonitrile hydraté pour 1 cycle (Acéto-EDA1/AcétoEau-Py1) (b) et dilué dans l'acétonitrile hydraté pour 15 cycles (Acéto-EDA1/AcétoEau-Py15) (c). Réversibilité des capteurs en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique (d).

• Stabilité des capteurs

Il vient de cette étude que les capteurs partant d'une sous-couche à base d'EDA anhydre montrent des réponses potentiométriques linéaires en fonction des variations de pH ($R > 0,98$)

pendant toute la période de tests excepté pour le capteur Pur-EDA1/AcétEau-Py15 (Tableaux en Annexes page 208).

Trois de ces capteurs voient leur sensibilité supérieure à 50 mV/pH du 1^{er} au 30^{ème} jour. Les capteurs Pur-EDA1/Eau-Py5 et Pur-EDA1/Eau-Py10 montrent des sensibilités quasi-constantes de 51 mV/pH alors que le capteur Pur-EDA1/Acét-Py1 présente une sensibilité d'environ 55 mV/pH (Figure 75d et e). Les électrolytes AcétEau-Py électro-oxydés sur des sous-couches Pur-EDA sont sans doute les capteurs possédant la plus mauvaise stabilité tant la sensibilité et son évolution au cours du temps sont aléatoires (Figure 75f).

En comparaison avec les capteurs Acét-Py, les capteurs Pur-EDA1/Acét-Py montrent une meilleure stabilité dans le temps (Figure 71): leur variation de sensibilité au cours du temps est faible.

La stabilité dans le temps des capteurs formés d'une sous-couche partant d'un électrolyte d'EDA ensuite recouverte d'un dépôt de polypyrrole à base d'électrolyte d'acétonitrile anhydre ou hydraté présente les mêmes propriétés de stabilité dans le temps que les capteurs précédents : plus le film de polypyrrole est épais, plus la stabilité dans le temps diminue.

Les électrolytes AcétEau-Py ne permettent pas de mettre au point des capteurs stables dans le temps via ce procédé bicouches.

Les capteurs composés d'une sous-couche à base d'EDA anhydre montrent des réponses potentiométriques linéaires en fonction des variations de pH ($R > 0,98$) pendant toute la période de tests excepté pour les capteurs Acét-EDA1/Acét-Py10 et Acét-EDA1/Acét-Py15 (Tableau en Annexes page 216). Ce dernier capteur est totalement dégradé après 10 jours d'utilisation et l'oxydation des électrolytes Eau-Py sur les sous-couches Acét-EDA1 ne permet pas l'adhésion du polypyrrole à la surface de l'électrode.

Toutefois, l'utilisation des sous-couches Acét-EDA1 est favorable à la création de capteurs stables dans le temps puisque nous obtenons trois capteurs dont la réponse potentiométrique est supérieure à 50 mV/pH au 30^{ème} jour (Acét-EDA1/Acét-Py1, Acét-EDA1/AcétEau-Py1 et Acét-EDA1/AcétEau-Py15) et deux dont la sensibilité est supérieure à 60 mV/pH à la fin de cette période (Acét-EDA1/AcétEau-Py5 et Acét-EDA1/AcétEau-Py10) (Figure 76c et d). Ces stabilités dans le temps sont bien supérieures à celles obtenues pour les capteurs Acét-Py et AcétEau-Py (Figure 71). Le capteur Acét-EDA1/AcétEau-Py15 est lui, proche du domaine de stabilité.

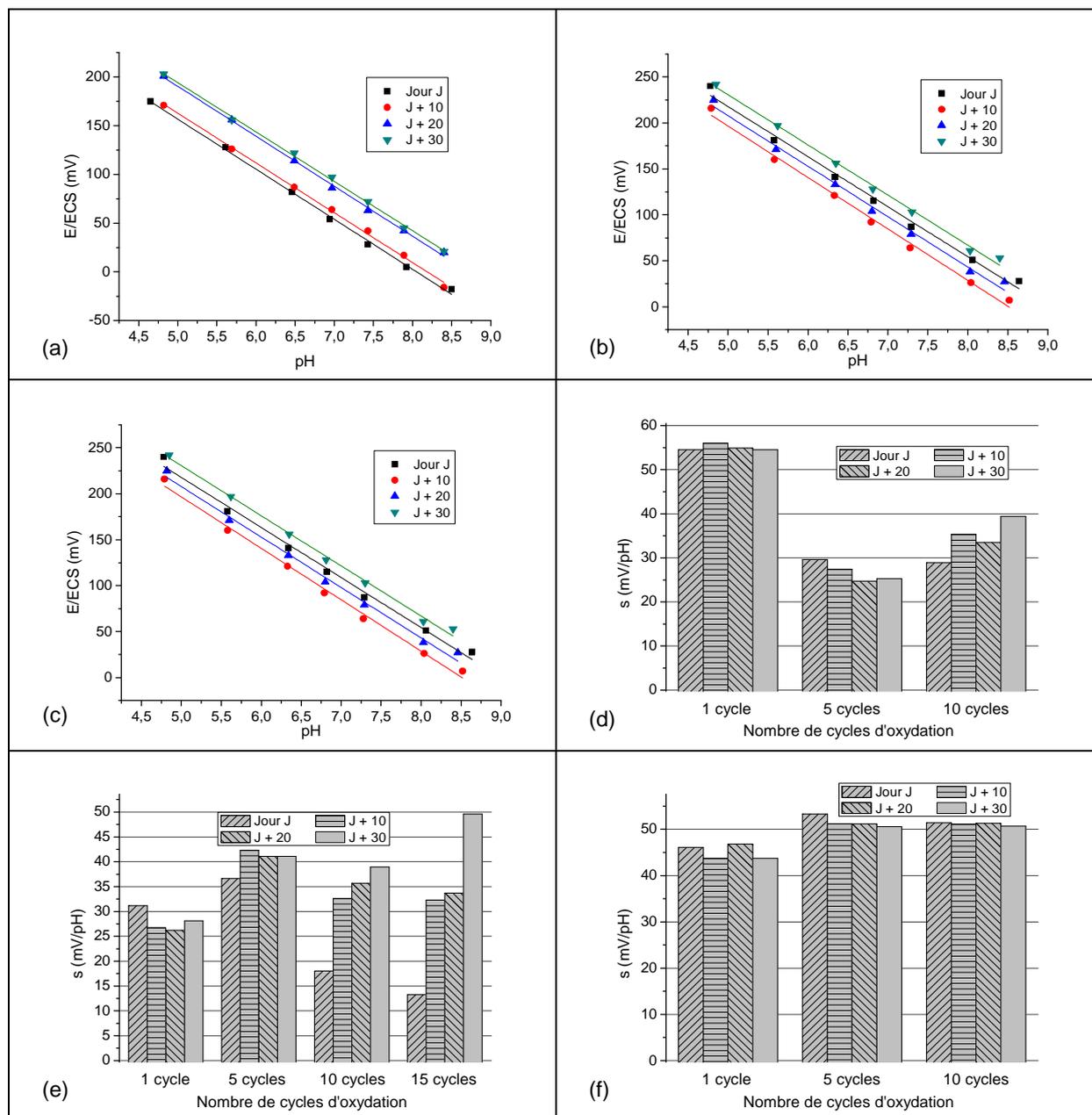


Figure 75 : Stabilité dans le temps ($E=f(\text{pH})$) des capteurs utilisant une sous-couche d'accroche et une couche à base de pyrrole, Pur-EDA1/Eau-Py10 (a), Pur-EDA1/Acétopy1 (b) et Pur-EDA1/Acétopy1 (c). Evolution de la sensibilité dans le temps en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique des capteurs à base de Pur-EDA1/Eau-Py (d) Pur-EDA1/Acétopy (e) et Pur-EDA1/Acétopy (f).

Après avoir analysé les propriétés de détection de ces capteurs, nous pouvons dénombrer deux capteurs aptes à la détection des variations de pH : Acéto-EDA1/Acétopy1 et Acéto-EDA1/Acétopy5 puisque les capteurs Acéto-EDA1-Acétopy ne sont pas assez performants.

Globalement ces résultats sont équivalents à ceux obtenus dans le cas des capteurs Acétopy et meilleurs que ceux des capteurs Acétopy.

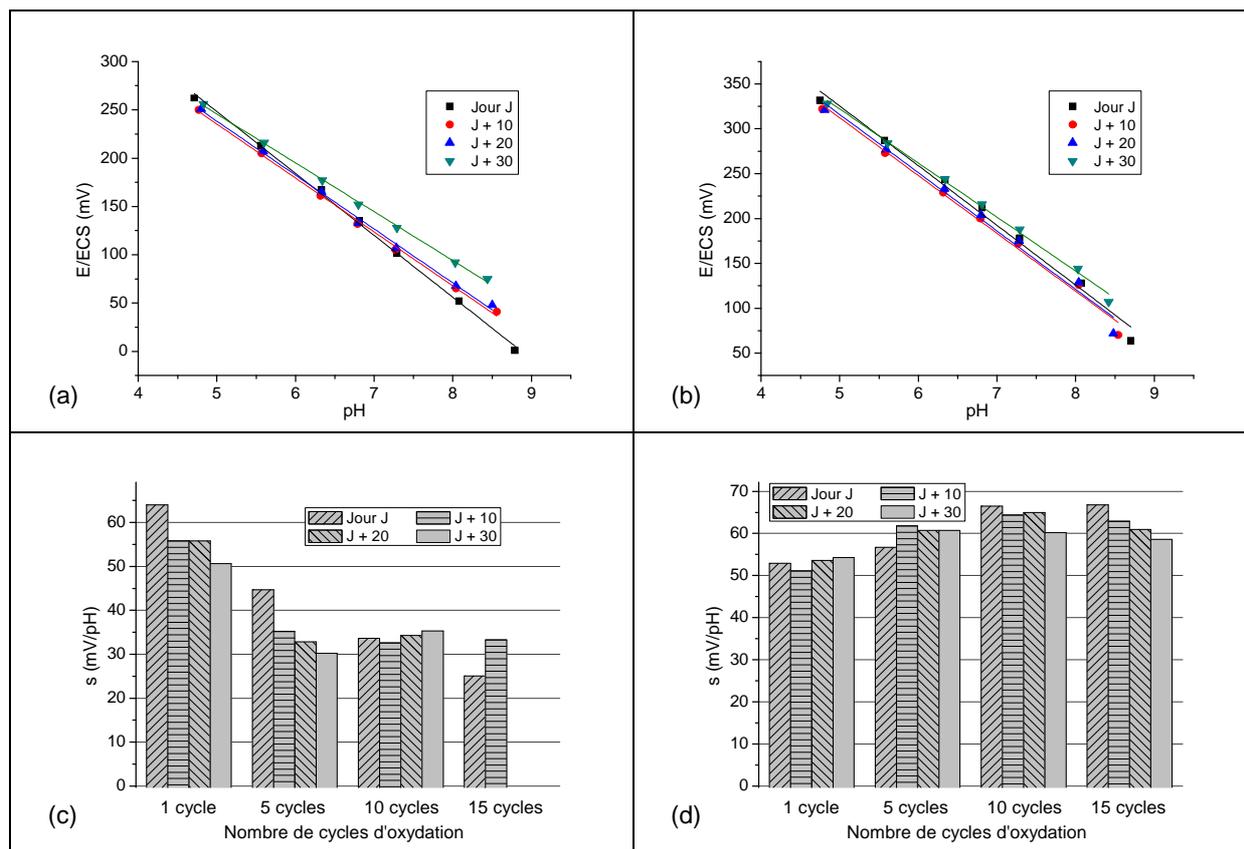


Figure 76 : Stabilité dans le temps ($E=f(\text{pH})$) des capteurs utilisant une sous-couche d'accroche et une couche à base de pyrrole, Acéto-EDA1/Acéto-Py1 (a) et Acéto-EDA1/AcétoEau-Py10 (b). Evolution de la sensibilité dans le temps en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique des capteurs à base de Acéto-EDA1/Acéto-Py (c) et Acéto-EDA1/AcétoEau-Py (d).

Bilan des capteurs utilisant des sous-couches d'accroche : l'utilisation d'une sous-couche Pur-EDA1 permet d'électrodéposer du polypyrrole à partir d'un électrolyte de pyrrole dilué dans l'eau alors que ces dépôts ne sont pas réalisables sans sous-couche d'accroche et avec une sous-couche Acéto-EDA1.

Les sous-couches Pur-EDA1 permettent d'obtenir des capteurs possédant de meilleures stabilités dans le temps que celles obtenues pour les capteurs Acéto-Py et AcétoEau-Py. A contrario, les sensibilités sont plus faibles et les écarts à la réversibilité sont plus élevés.

Les sous-couches Acéto-EDA1 procurent aux capteurs des sensibilités et des écarts à la réversibilité plus importants que ceux obtenus pour les capteurs Acéto-Py et AcétoEau-Py. Par ailleurs, les stabilités dans le temps sont équivalentes.

Les performances des capteurs retenus sont les suivantes :

Capteur Pur-EDA1/Eau-Py5 : $\Delta s = 1,4 \text{ mV/pH}$; $s = 53,3 \text{ mV/pH}$ (jour J), $51,2 \text{ mV/pH}$ (jour J+10), $51,2 \text{ mV/pH}$ (jour J+20), $50,6 \text{ mV/pH}$ (jour J+30).

Capteur Pur-EDA1/Eau-Py10 : $\Delta s = 0,0 \text{ mV/pH}$; $s = 51,4 \text{ mV/pH}$ (jour J), $51,1 \text{ mV/pH}$ (jour J+10), $51,3 \text{ mV/pH}$ (jour J+20), $50,7 \text{ mV/pH}$ (jour J+30).

Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py1 : $\Delta s = 0,5$ mV/pH ; $s = 52,9$ mV/pH (jour J), 51,1 mV/pH (jour J+10), 53,6 mV/pH (jour J+20), 54,3 mV/pH (jour J+30).

Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py5 : $\Delta s = 4,9$ mV/pH ; $s = 56,7$ mV/pH (jour J), 61,8 mV/pH (jour J+10), 60,7 mV/pH (jour J+20), 60,7 mV/pH (jour J+30).

3 Les capteurs en forme de puce

3.1 Capteurs à base d'électrolytes contenant de l'EDA

- **Sensibilité et réversibilité des capteurs**

Nous remarquons que ce type d'électrodes modifiées par des électrolytes à base d'EDA permet d'obtenir des capteurs possédant tous des réponses potentiométriques linéaires en fonction des variations de pH ($R > 0,97$) (Tableaux en Annexes page 211). Nous obtenions des résultats équivalents avec des électrodes en forme de seringues modifiées par oxydation électrochimique de ces mêmes électrolytes.

Ainsi, toute cette série de capteurs (Pur-EDA, Acéto-EDA et AcétoEau-EDA) montre des sensibilités supérieures à 50 mV/pH (Figure 78d, e et f). Il faut ajouter à cette observation que les capteurs Pur-EDA1, AcétoEau-EDA30 et tous les capteurs Acéto-EDA affichent des sensibilités supérieures à 60 mV/pH mais aussi que le capteur Acéto-EDA1 voit sa sensibilité dépasser les 70 mV/pH. Ce comportement « super nernstien » a déjà été observé que ce soit pour des mesures de pH^{1,2} ou d'ions^{3,4}. Les sensibilités observées avec ces microsystèmes sont nettement supérieures à celles obtenues sur les électrodes en forme de seringue (Figure 69).

Il en est de même concernant la réversibilité des capteurs puisque dans le cas de ces nouvelles électrodes en forme de puce, douze capteurs sont réversibles alors que nous n'en obtenions que trois avec les électrodes en forme de seringue (Figure 68d). Les capteurs Pur-EDA5 à Pur-EDA30 et AcétoEau-EDA10 à AcétoEau-EDA30 montrent des écarts à la réversibilité inférieurs à 2 mV/pH, les capteurs Acéto-EDA10, Acéto-EDA20 et AcétoEau-EDA5 présentent des écarts à la réversibilité inférieurs à 4 mV/pH et les capteurs Acéto-EDA30 et AcétoEau-EDA1, des écarts inférieurs à 6 mV/pH (Figure 77d).

¹ M. Ammam, B. Keita, L. Nadjo, et al., *Sensors and Actuators B* (In Press).

² T. Lindfors et A. Ivaska, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **531**, 43 (2002).

³ J. M. C. Garridoa, M. A. Ureñaa et B. Arcondo, *Journal of Alloys and Compounds* (In Press).

⁴ A. Michalska, Marcin Wojciechowski, E. Bulska, et al., *Talanta* **79**, 1247 (2009).

Les électrodes en forme de puce modifiées à partir d'électrolytes contenant de l'EDA sont plus sensibles et réversibles aux variations de pH que les électrodes en forme de seringue modifiées avec ces mêmes électrolytes.

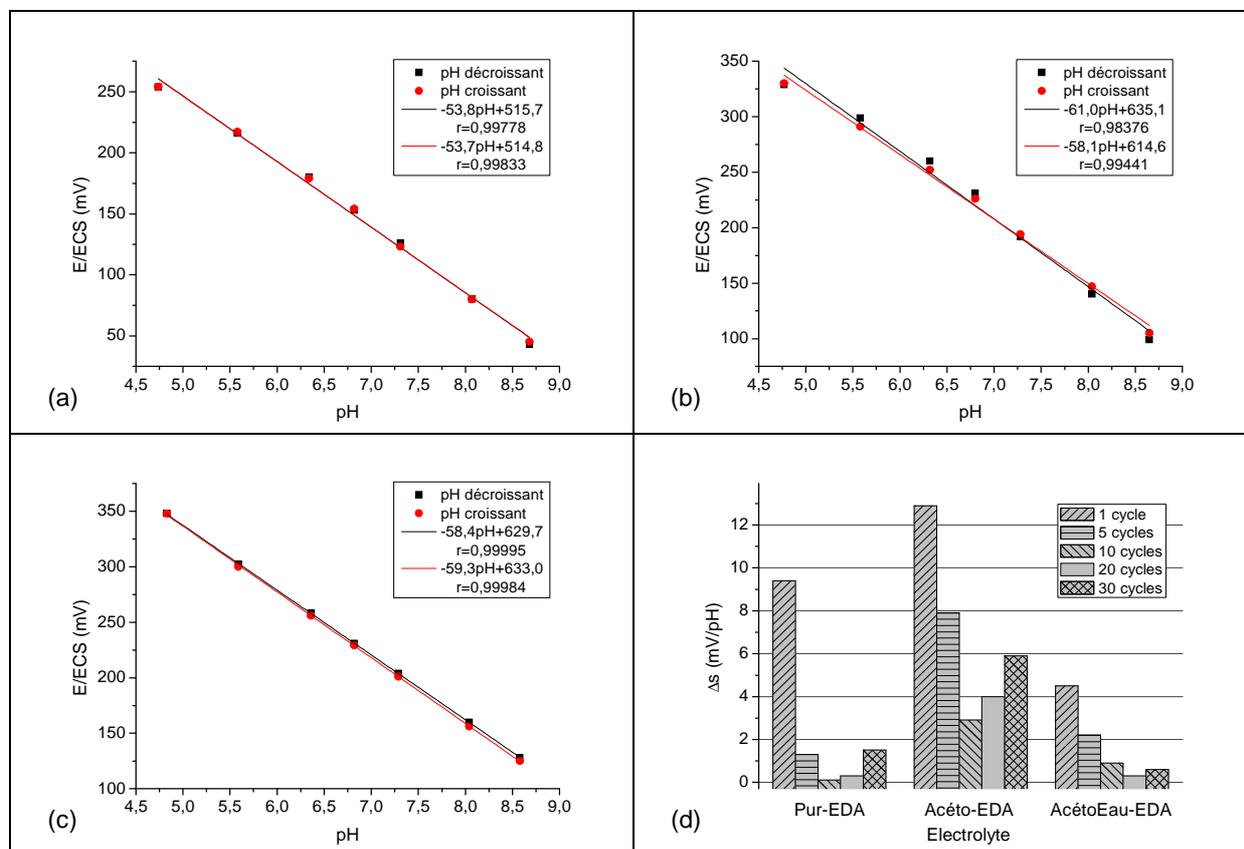


Figure 77 : Sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs à base d'EDA pour 10 cycles (Pur-EDA10) (a), à base d'acétonitrile anhydre pour 10 cycles (Acéto-EDA10) (b) et d'acétonitrile hydraté pour 10 cycles (AcétoEau-EDA10) (c). Réversibilité des capteurs en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique (d).

• Stabilité des capteurs

Les tests effectués durant 30 jours sur ces capteurs démontrent que leurs réponses potentiométriques sont linéaires en fonction des variations de pH puisque les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99 pour les capteurs Pur-EDA, 0,96 pour les capteurs Acéto-EDA et 0,98 pour les capteurs AcétoEau-EDA excepté pour le capteur AcétoEau-EDA30 au 30^{ème} jour (Tableaux en Annexes page 211). Ces résultats sont similaires à ceux observés dans le cas des électrodes en forme de seringue modifiées à partir d'électrolytes contenant de l'EDA.

Parmi tous ces capteurs, seuls quatre possèdent une stabilité dans le temps correcte. En effet, seuls les capteurs Pur-EDA1, Acéto-EDA1, AcétoEau-EDA5 et AcétoEau-EDA15 affichent des sensibilités supérieures à 50 mV/pH au 30^{ème} jour (Figure 78d, e et f). Par

ailleurs, les capteurs Acéto-EDA5 et AcétoEau-EDA10 sont très proches du domaine de stabilité puisque leurs sensibilités sont proches de 50 mV/pH. Bien que les sensibilités initiales des capteurs en forme de puce soient supérieures à celles des capteurs en forme de seringue (Figure 69), leurs stabilités dans le temps sont sensiblement inférieures.

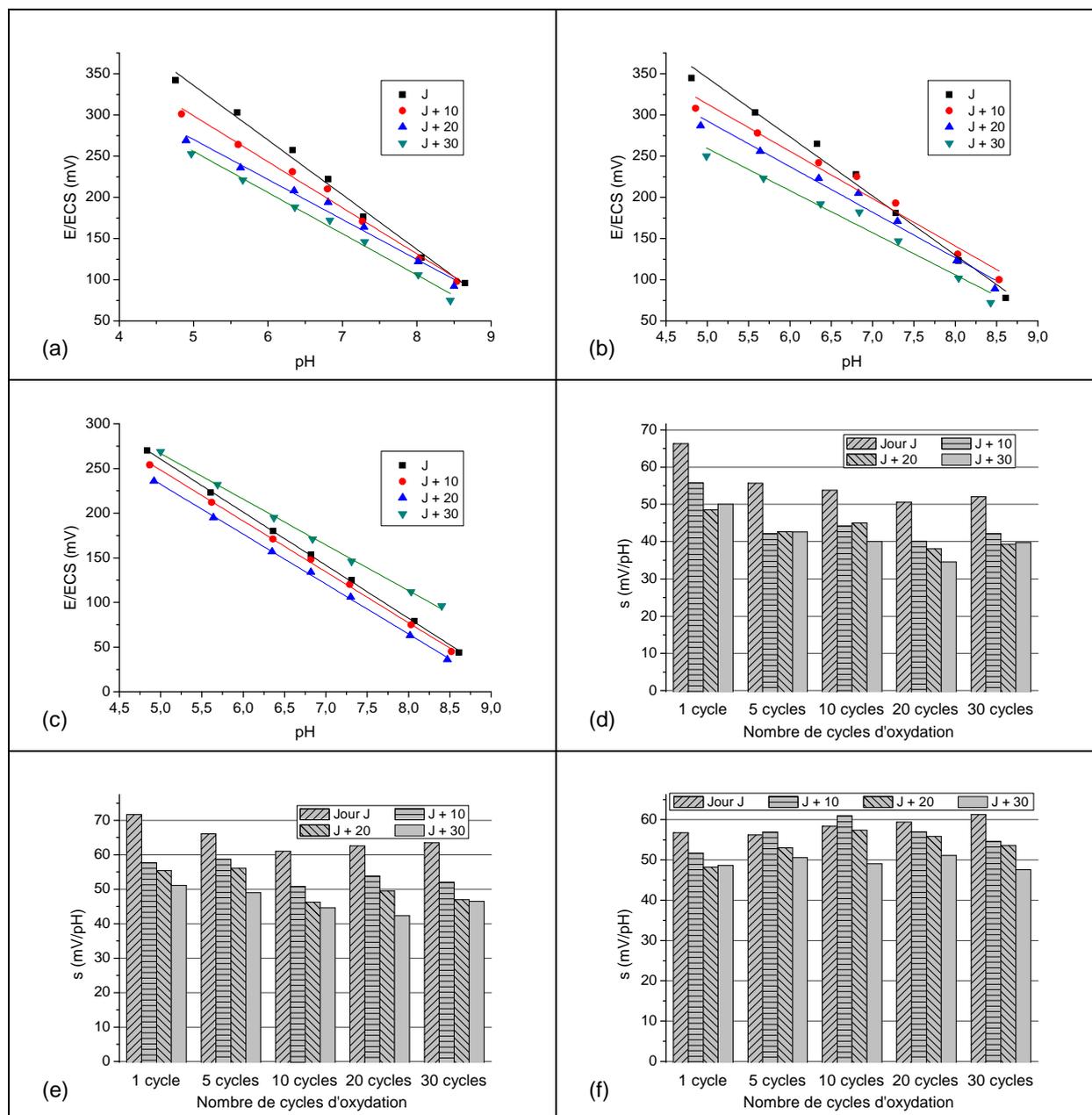


Figure 78 : Stabilité dans le temps ($E=f(\text{pH})$) des capteurs à base de Pur-EDA1 (a), Acéto-EDA1 (b) et AcétoEau-EDA20 (c). Evolution de la sensibilité dans le temps en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique des capteurs à base de Pur-EDA (d), Acéto-EDA (e) et AcétoEau-EDA (f).

Bilan des capteurs à base d'EDA : ces capteurs présentent de bonnes propriétés de détection des variations de pH : réponses linéaires, bonnes sensibilités, réversibilités correctes et bonnes stabilités dans le temps. La forme et les dimensions des électrodes semblent présenter une influence modérée sur les capacités de détection du pH puisque nous observons une meilleure sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs en forme de puce alors que leur stabilité dans le temps est meilleure dans le cas des électrodes en forme de seringue. De tous les capteurs à puce modifiés par des électrolytes à base d'EDA, les capteurs AcétoEau-EDA sont sans aucun doute ceux qui présentent les meilleures performances. En effet, même si leur réponse potentiométrique n'est pas la plus élevée initialement, ils présentent une plus importante stabilité de leur réponse potentiométrique dans le temps. Le capteur AcétoEau-EDA20 voit sa sensibilité diminuer de seulement 8,3 mV/pH après trente jours de test pour finalement montrer une sensibilité de 51,1 mV/pH. Rappelons que ce capteur présente également une bonne réversibilité puisque son écart à la réversibilité n'excède pas 0,3 mV/pH.

D'autres capteurs qui montrent de bonnes propriétés de détection aux variations de pH sont les capteurs AcétoEau-EDA5 et AcétoEau-EDA15. Les capteurs Acéto-EDA5 et AcétoEau-EDA10 sont proches du domaine de stabilité. Les électrolytes Pur-EDA et Acéto-EDA ne sont pas favorables à la mise au point de capteurs de pH performants. Les électrodes en forme de seringue sont plus favorables à la fabrication d'électrodes de pH par oxydation électrochimique d'électrolytes contenant de l'EDA.

Les performances des capteurs retenus sont les suivantes :

Capteur Acéto-EDA5 : $\Delta s = 7,9$ mV/pH ; $s = 66,1$ mV/pH (jour J), 58,7 mV/pH (jour J+10), 56,1 mV/pH (jour J+20), 49,0 mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-EDA5 : $\Delta s = 2,2$ mV/pH ; $s = 56,2$ mV/pH (jour J), 56,9 mV/pH (jour J+10), 53,0 mV/pH (jour J+20), 50,6 mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-EDA10 : $\Delta s = 0,9$ mV/pH ; $s = 58,4$ mV/pH (jour J), 60,6 mV/pH (jour J+10), 57,4 mV/pH (jour J+20), 49,1 mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-EDA15 : $\Delta s = 0,3$ mV/pH ; $s = 59,4$ mV/pH (jour J), 57,0 mV/pH (jour J+10), 55,9 mV/pH (jour J+20), 51,1 mV/pH (jour J+30).

3.2 Capteurs à base d'électrolytes contenant du pyrrole

- **Sensibilité et réversibilité des capteurs**

Ces capteurs présentent des réponses linéaires en fonction des variations de pH puisque nous observons des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98 pour chacun d'eux, mis à part pour les capteurs Acéto-Py30 et AcétoEau-Py30 qui présentent un coefficient de corrélation toutefois supérieur à 0,96 (Tableaux en Annexes page 213). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas des capteurs en forme de seringue qui présentent des réponses linéaires en fonction des variations de pH pour un nombre de cycles d'oxydation électrochimique plus élevé.

Les électrodes en forme de puce modifiées avec des électrolytes à base de pyrrole permettent d'obtenir douze capteurs atteignant des sensibilités supérieures à 50 mV/pH dont trois présentant des réponses potentiométriques supérieures à 60 mV/pH : Acéto-Py3, AcétoEau-Py3 et AcétoEau-Py5 (Figure 80d, e et f). Seuls les capteurs Acéto-Py10, Acéto-Py30, AcétoEau-Py20, AcétoEau-Py30, Eau-Py1 et Eau-Py30 ne présentent pas des sensibilités aux variations de pH suffisantes ($s < 50$ mV/pH). Ce type d'électrodes est plus favorable au développement de capteurs de pH via des dépôts de polypyrrole sur des surfaces de platine en forme de puce que sur des électrodes en forme de seringue (Figure 71).

De plus, ces électrodes possèdent une très bonne réversibilité de leur réponse potentiométrique en fonction des variations de pH puisque les trois électrolytes (Acéto-Py, AcétoEau-Py et Eau-Py) oxydés durant 1 à 10 cycles montrent des écarts à la réversibilité inférieurs à 6 mV/pH (Figure 79d). Lorsque ces dépôts étaient réalisés sur des électrodes en forme de seringue, nous n'obtenions que quatre capteurs réversibles (Figure 70d).

Nous obtenons donc dix capteurs à la fois sensibles et réversibles : Acéto-Py1, Acéto-Py3, Acéto-Py5, AcétoEau-Py1, AcétoEau-Py3, AcétoEau-Py5, AcétoEau-Py10, Eau-Py3, Eau-Py5 et Eau-Py10.

Les capteurs Acéto-Py et AcétoEau-Py en forme de puce ont des réversibilités équivalentes aux capteurs en forme de seringue pour un temps de dépôt d'un cycle. Ces écarts sont inférieurs dans le cas des capteurs en forme de puce pour des temps de dépôt supérieurs à un cycle.

Tous les électrolytes à base de pyrrole étudiés permettent d'obtenir des capteurs dont la réversibilité est inférieure à 6 mV/pH pour des temps de dépôt de 1, 3, 5 et 10 cycles.

Les meilleurs capteurs en forme de puce recouverts de polypyrrole sont les capteurs Acéto-Py3, AcétoEau-Py3 et Eau-Py3 qui présentent respectivement des sensibilités de 64,5 ; 66,7 et 58,3 mV/pH et des écarts à la réversibilité de 1,6 ; 1,5 et 1,7 mV/pH.

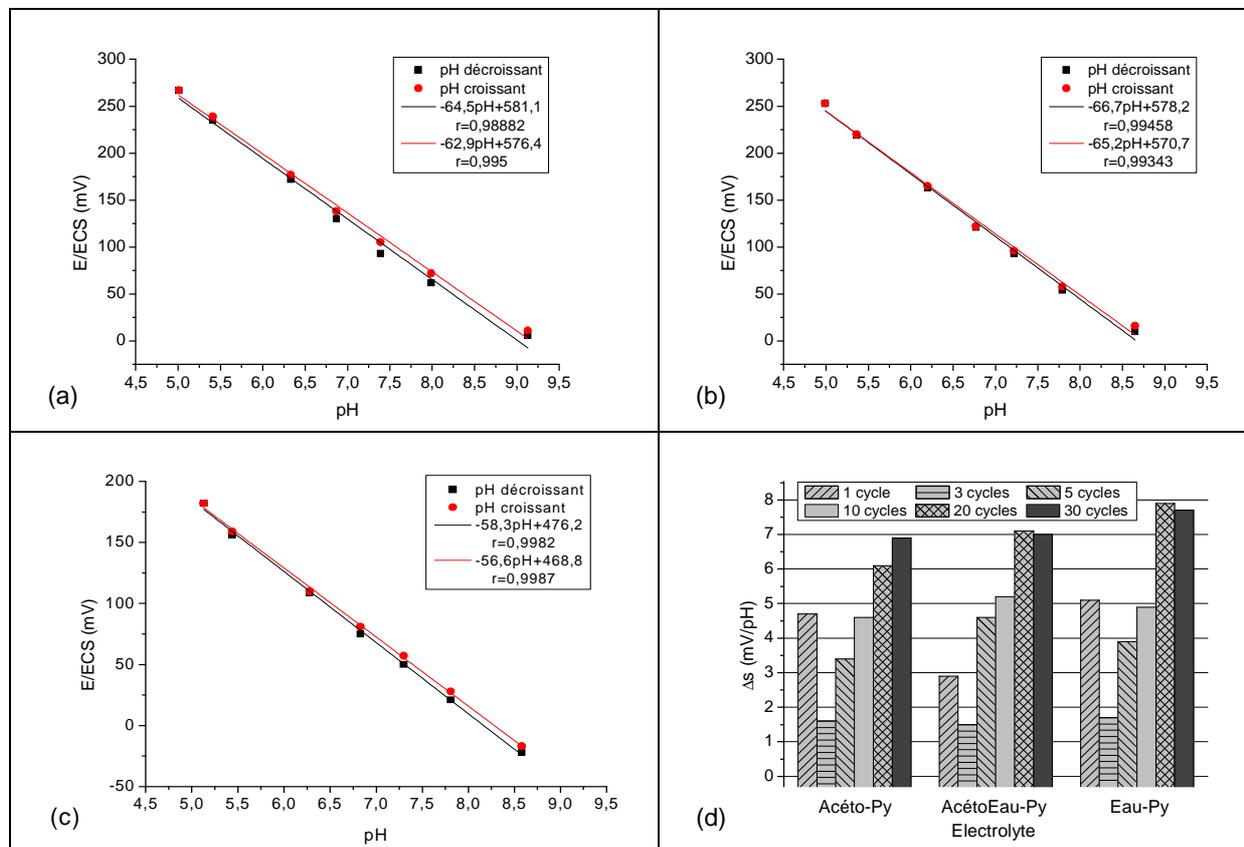


Figure 79 : Sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs à base de pyrrole dans l'acétonitrile anhydre pour 3 cycles (a), dans l'acétonitrile hydraté pour 3 cycles (b) et dans l'eau pour 3 cycles (c). Réversibilité des capteurs pour chaque solvant en fonction du nombre de cycles d'oxydation électrochimique (d).

• Stabilité des capteurs

Tout au long de la période de tests, ces capteurs présentent des réponses potentiométriques linéaires en fonction des variations de pH puisque les capteurs Acéto-Py et AcétoEau-Py ont des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 excepté dans le cas du capteur AcétoEau-Py30. Ce coefficient est de 0,97 pour les capteurs Eau-Py (Tableaux en Annexes page 213).

Les revêtements de polypyrrole sur des électrodes en forme de puce semblent former de bons capteurs potentiométriques aux variations de pH.

Chaque électrolyte présente les mêmes tendances puisque les capteurs possédant les sensibilités les plus élevées après trente jours de tests ont été fabriqués pour des temps de dépôt de trois et cinq cycles (Figure 80d, e et f). En effet, les capteurs Acéto-Py3, Acéto-Py5,

AcétoEau-Py3 et AcétoEau-Py5 présentent des réponses encore supérieures à 50 mV/pH au trentième jour. Seuls les capteurs Eau-Py3 et Eau-Py5, n'excèdent pas 45 mV/pH après trente jours de tests. Les capteurs Acéto-Py1 et AcétoEau-Py1 sont proches du domaine de stabilité (sensibilité sensiblement inférieure à 50 mV/pH au 30^{ème} jour).

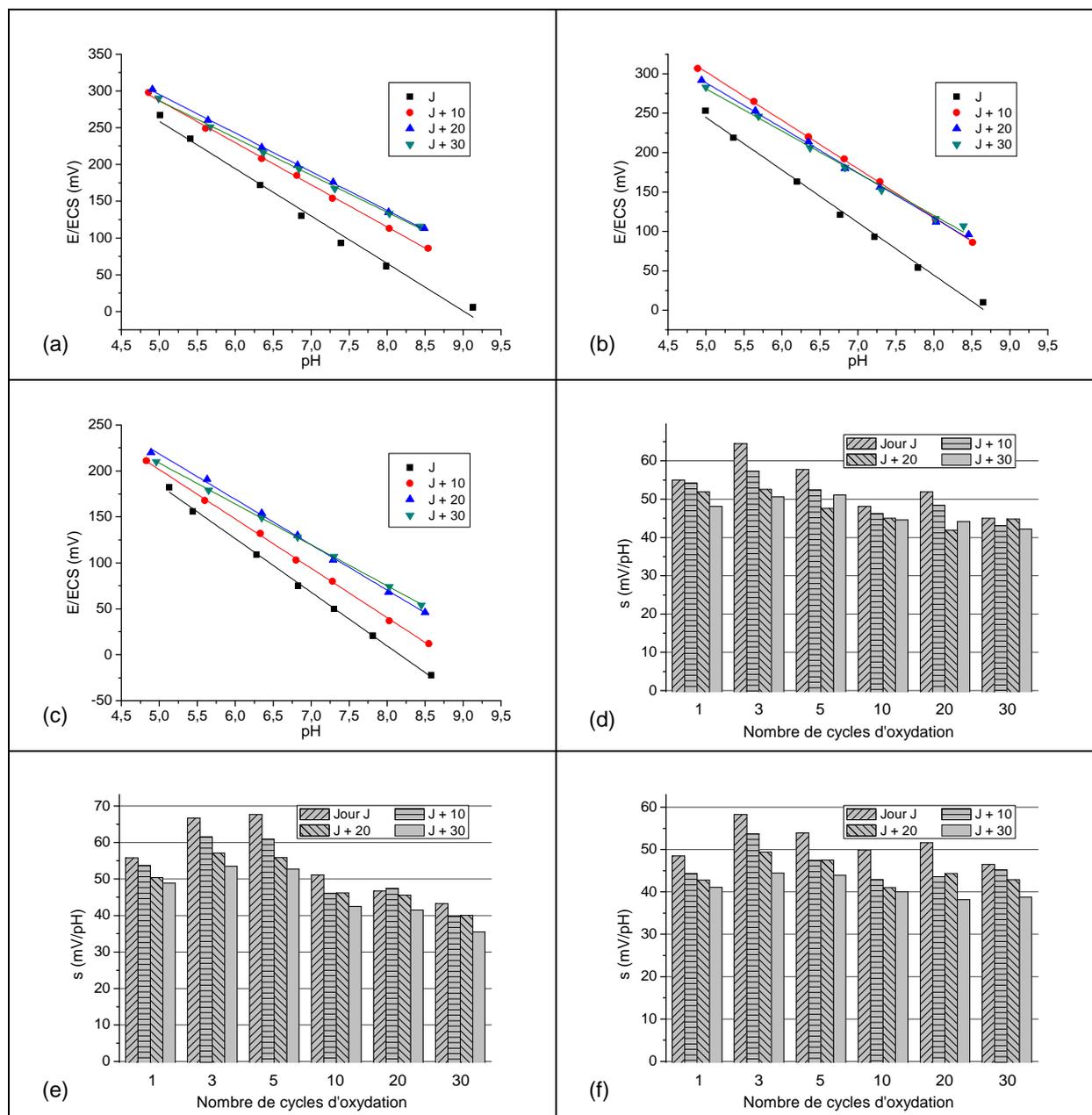


Figure 80 : Stabilité dans le temps ($E=f(\text{pH})$) des capteurs à base de Acéto-Py3 (a), AcétoEau-Py3 (b) et Eau-Py3 (c). Evolution de la sensibilité dans le temps en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique des capteurs à base de Acéto-Py (d), AcétoEau-Py (e) et Eau-Py (f).

Tous les autres capteurs présentent des sensibilités bien inférieures à 45 mV/pH après trente jours. Bien que les capteurs Acéto-Py et AcétoEau-Py en forme de puce montrent des

sensibilités supérieures ou égales à celles des capteurs en forme de seringue, celles-ci diminuent plus rapidement au cours du temps dans le cas des capteurs en forme de puce.

Ces capteurs présentent de meilleures performances que les capteurs formés à partir des électrolytes Pur-EDA et Acéto-EDA pour de faibles temps de dépôt (Figure 78). Les capteurs AcétoEau-EDA sont plus performants.

Seuls les capteurs Acéto-Py5, Acéto-Py10, AcétoEau-Py5, AcétoEau-Py10 ont des réponses potentiométriques stables dans le temps.

Bilan des capteurs à base de pyrrole : ces capteurs permettent une bonne détection des variations de pH que ce soit avec des électrodes en forme de puce ou de seringue. Les réponses sont linéaires dans tous les cas étudiés avec des électrodes en forme de seringue mais présentent des performances inférieures aux capteurs à base d'EDA. Cette tendance est inversée dans le cas des capteurs en forme de puce. Les meilleurs capteurs sont constitués par des films de polypyrrole à partir des mélanges d'acétonitrile anhydre ou hydraté et de pyrrole oxydé durant trois cycles (Acéto-Py3 et AcétoEau-Py3), les mélanges d'eau et de pyrrole (Eau-Py) présentant des performances bien inférieures.

Les résultats obtenus pour les capteurs formés à partir de mélanges d'acétonitrile anhydre et de pyrrole (Acéto-Py) avec des électrodes en forme de puce et de seringue sont sensiblement différents. En effet les dimensions des électrodes semblent avoir une influence sur la réponse des capteurs (effet de bords à faible échelle) : les seringues présentent des réponses moins réversibles et plus stables dans le temps que les capteurs en forme de puce. Malgré tout, grâce à de plus fortes sensibilités initiales, les capteurs en forme de puce conservent des sensibilités plus importantes que les capteurs en forme de seringue au 30^{ème} jour. Concernant les capteurs formés à partir de mélanges d'acétonitrile hydraté et de pyrrole (AcétoEau-Py), les capteurs en forme de puce présentent une meilleure sensibilité dans le temps que leurs homologues en forme de seringue. La hiérarchie est inversée en ce qui concerne la réversibilité.

Les électrolytes contenant de l'eau et du pyrrole (Eau-Py) ne sont pas favorables à la fabrication d'électrodes de pH à la fois sensibles, réversibles et stables dans le temps. A contrario, les capteurs Acéto-Py5, Acéto-Py10, AcétoEau-Py5 et AcétoEau-Py10 présentent toutes ces propriétés.

Les performances des capteurs retenus sont les suivantes :

Capteur Acéto-Py1 : $\Delta s = 4,7$ mV/pH ; $s = 55,8$ mV/pH (jour J), 55,0 mV/pH (jour J+10), 51,9 mV/pH (jour J+20), 48,1 mV/pH (jour J+30).

Capteur Acéto-Py3 : $\Delta s = 1,6$ mV/pH ; $s = 64,5$ mV/pH (jour J), 57,3 mV/pH (jour J+10), 52,6 mV/pH (jour J+20), 50,6 mV/pH (jour J+30).

Capteur Acéto-Py5 : $\Delta s = 3,4$ mV/pH ; $s = 57,8$ mV/pH (jour J), 52,4 mV/pH (jour J+10), 47,6 mV/pH (jour J+20), 51,1 mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-Py1 : $\Delta s = 2,9$ mV/pH ; $s = 55,8$ mV/pH (jour J), 53,7 mV/pH (jour J+10), 50,4 mV/pH (jour J+20), 48,9 mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-Py3 : $\Delta s = 1,5$ mV/pH ; $s = 66,7$ mV/pH (jour J), 61,5 mV/pH (jour J+10), 57,1 mV/pH (jour J+20), 53,5 mV/pH (jour J+30).

Capteur AcétoEau-Py5 : $\Delta s = 4,6$ mV/pH ; $s = 67,7$ mV/pH (jour J), 60,9 mV/pH (jour J+10), 55,9 mV/pH (jour J+20), 52,7 mV/pH (jour J+30).

3.3 Capteurs à base d'électrolytes contenant du pyrrole utilisant une sous-couche d'accroche

- **Sensibilité et réversibilité des capteurs**

Ces capteurs présentent majoritairement des réponses potentiométriques sigmoïdales en fonction des variations de pH. Seuls cinq capteurs présentent des réponses linéaires ($R > 0,98$) : Pur-EDA1/Acéto-Py1, Pur-EDA1/Acéto-Py5, Pur-EDA1/AcétoEau-Py1, Pur-EDA1/AcétoEau-Py5 et Pur-EDA1/Eau-Py1 (Tableaux en Annexes page 216).

Parmi ces capteurs, trois présentent des sensibilités supérieures à 60 mV/pH (Pur-EDA1/Acéto-Py1, Pur-EDA1/AcétoEau-Py1 et Pur-EDA1/Acéto-Py5), les autres ne dépassant pas 45 mV/pH (Figure 83d, e et f).

Concernant la réversibilité, quatre capteurs présentent des écarts à la réversibilité inférieurs à 6 mV/pH (Pur-EDA1/Acéto-Py1, Pur-EDA1/AcétoEau-Py1, Pur-EDA1/AcétoEau-Py5 et Pur-EDA1/AcétoEau-Py10) et deux capteurs sont très proches du domaine de réversibilité (Pur-EDA1/Eau-Py1 et Pur-EDA1/Eau-Py5) (Figure 81d). Globalement, ces résultats sont en-dessous de ceux obtenus avec des électrodes en forme de seringue, tant en quantité de capteurs réversibles qu'en termes d'écarts à la réversibilité (Figure 73d). Les capteurs en forme de puce à base de pyrrole montraient également de meilleures réversibilités (Figure 79d).

Comparativement à leurs homologues en forme de seringue (avec une sous-couche d'accroche), ces capteurs présentent de très bonnes propriétés de détection aux variations de pH lorsque le polypyrrole est électrosynthétisé durant un seul cycle. Les trois électrolytes permettent d'obtenir des capteurs ayant des sensibilités supérieures à 60 mV/pH avec des écarts à la réversibilité inférieurs à 6 mV/pH. Ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus pour des capteurs en forme de seringue (Figure 73 et Figure 75) et équivalents aux capteurs en forme de puce à base de pyrrole (Figure 79 et Figure 80).

Deux capteurs présentent une réponse potentiométrique sensible et réversible en fonction des variations de pH : Pur-EDA1/Acétó-Py1 et Pur-EDA1/AcétóEau-Py1. Un capteur présente une bonne sensibilité et une quasi-réversibilité : Pur-EDA1/Eau-Py1.

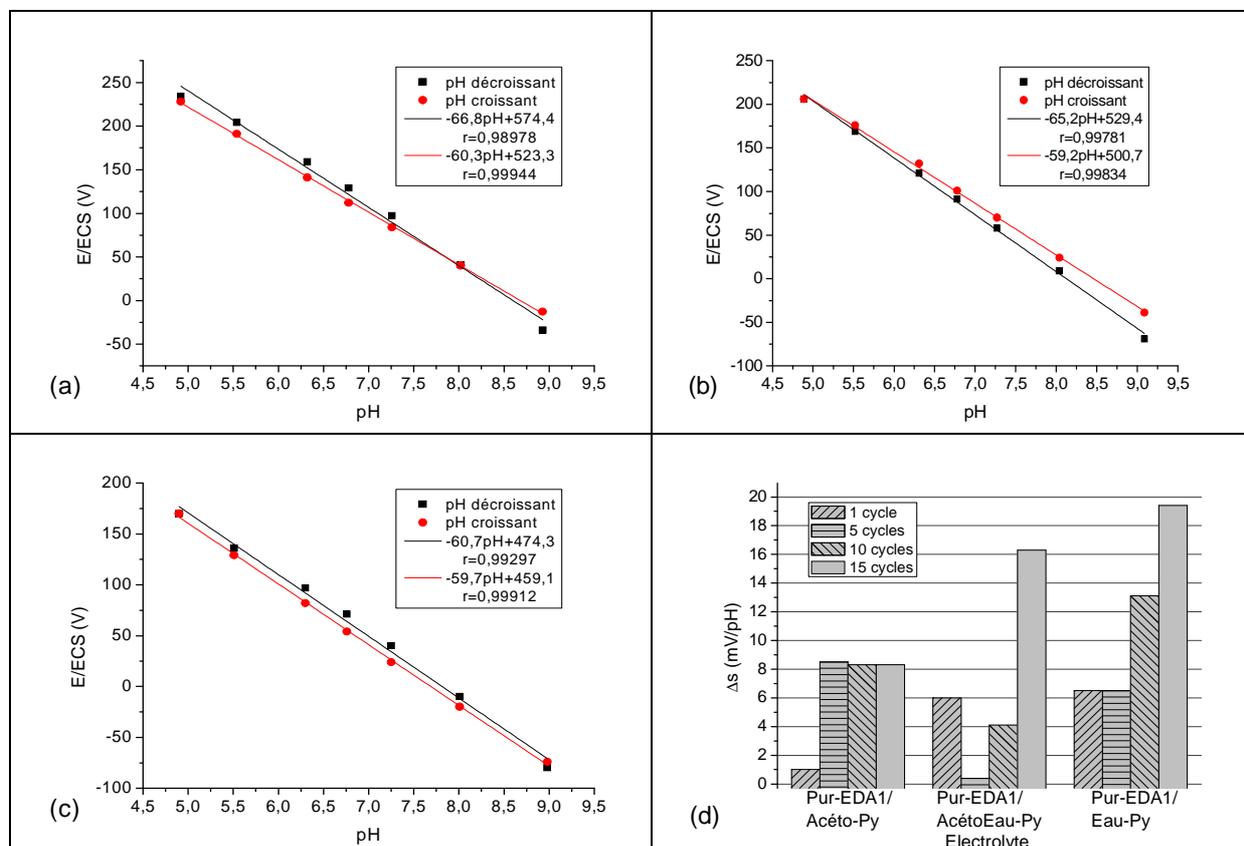


Figure 81 : Sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs utilisant une sous-couche d'accroche et une couche à base de pyrrole dilué dans l'eau pour 1 cycle (Pur-EDA1/Eau-Py1) (a), dilué dans l'acétonitrile anhydre pour 1 cycle (Pur-EDA1/Acétó-Py1) (b) et dilué dans l'acétonitrile hydraté pour 1 cycle (Pur-EDA1/AcétóEau-Py1) (c). Réversibilité des capteurs en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique (d).

Lorsque la sous-couche d'accroche est développée à partir d'un électrolyte d'acétonitrile anhydre contenant de l'EDA, nous obtenons de moins bons résultats que ceux obtenus au moyen d'une sous-couche d'accroche composée d'un électrolyte d'EDA seule.

En effet, nous dénombrons uniquement trois capteurs présentant des réponses potentiométriques linéaires en fonction des variations de pH ($R > 0,99$) : Acéto-EDA1/Acétopy1, Acéto-EDA1/Acétopy1 et Acéto-EDA1/Acétopy1. Les autres capteurs développés montrent des réponses sigmoïdales (Tableaux en Annexes page 217).

Seul un capteur possède un écart à la réversibilité inférieur à 6 mV/pH (Acéto-EDA1/Acétopy5) et deux sont très proches du domaine de réversibilité (Acéto-EDA1/Acétopy1 et Acéto-EDA1/Acétopy5) (Figure 82d).

Trois capteurs présentent des sensibilités supérieures à 60 mV/pH (Acéto-EDA1/Acétopy1, Acéto-EDA1/Acétopy1 et Acéto-EDA1/Acétopy1). Tous les autres cas voient leur sensibilité bien inférieure à 45 mV/pH (Figure 84d, e et f).

Parmi cette série de capteurs, seul le capteur Acéto-EDA1/Acétopy1 présente une bonne sensibilité et une quasi-réversibilité de sa réponse potentiométrique en fonction des variations de pH.

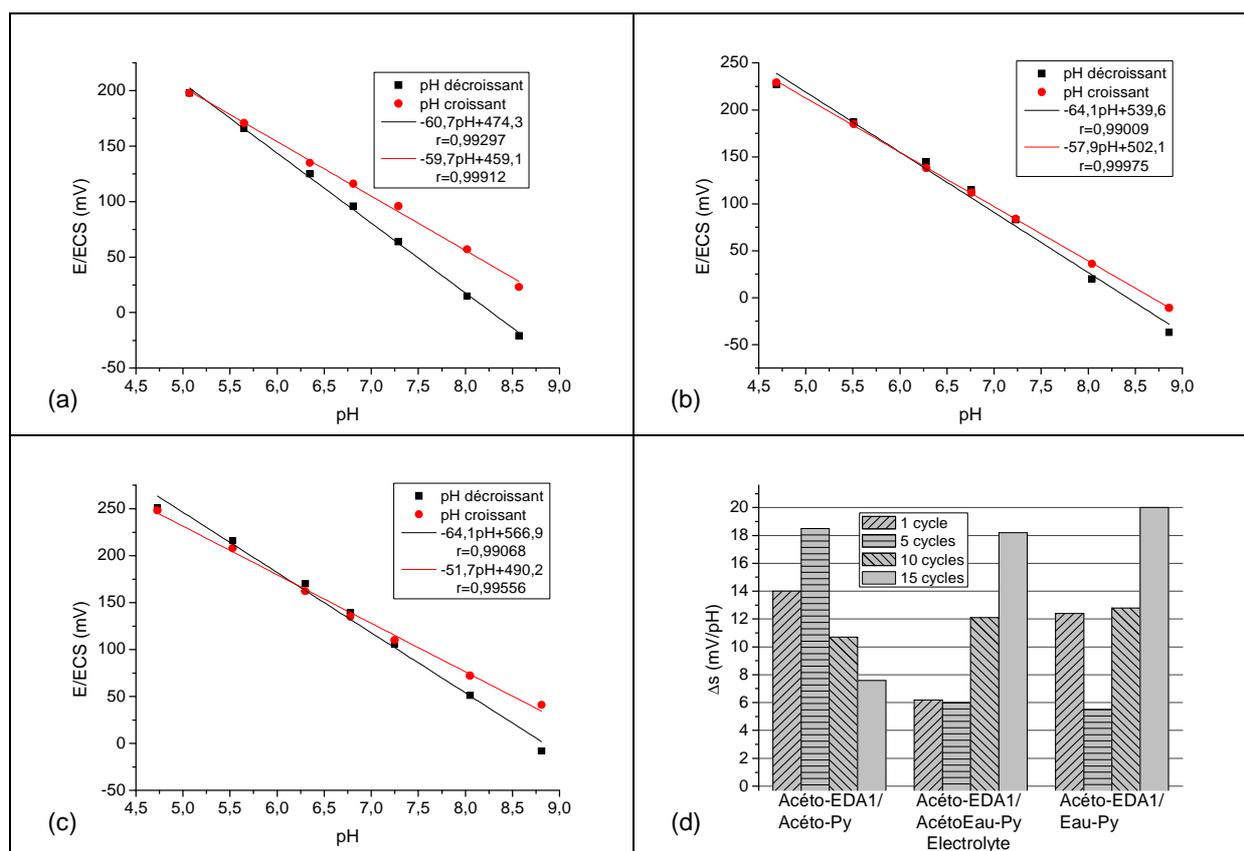


Figure 82 : Sensibilité et réversibilité des réponses potentiométriques des capteurs utilisant une sous-couche d'accroche et une couche à base de pyrrole dilué dans l'acétonitrile anhydre pour 1 cycle (Acéto-EDA1/Acétopy1) (a), dilué dans l'acétonitrile hydraté pour 1 cycle (Acéto-EDA1/Acétopy1) (b) et dilué dans l'eau pour 1 cycle (Acéto-EDA1/Acétopy1) (c). Réversibilité des capteurs en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique (d).

- **Stabilité des capteurs**

La majorité de ces capteurs testés durant trente jours présentent des réponses potentiométriques sigmoïdales en fonction des variations de pH tandis que quatre capteurs seulement présentent une réponse linéaire : Pur-EDA1/Acétopy1, Pur-EDA1/Acétopy1, Pur-EDA1/Acétopy5 et Pur-EDA1/Eau-Py1 ($R > 0,98$).

Seuls trois des capteurs présentant une réponse linéaire montrent des sensibilités supérieures (Pur-EDA1/Acétopy1 et Pur-EDA1/Eau-Py1) ou égales (Pur-EDA1/Acétopy1) à 60 mV/pH au 30^{ème} jour (Tableaux en Annexes page 216). Malgré tout, ces capteurs affichent les plus importantes sensibilités recensées durant toute la période de tests (Figure 83d, e et f).

Leurs homologues en forme de seringue (Figure 73) présentaient des stabilités dans le temps équivalentes avec des sensibilités réduites de 5 à 10 mV/pH dans le cas des capteurs Pur-EDA1/Acétopy et Pur-EDA1/Eau-Py, le capteur Pur-EDA1/Acétopy est lui bien moins performant. Toutefois ces capteurs présentaient des écarts à la réversibilité inférieurs à 6 mV/pH (Pur-EDA1/Acétopy) ou inférieurs à 3 mV/pH (Pur-EDA1/Acétopy et Pur-EDA1/Eau-Py) (Figure 73d).

Ces capteurs à puce semblent donc être de meilleurs candidats aux mesures de pH que leurs équivalents en forme de seringue malgré des écarts à la réversibilité d'environ 6 mV/pH.

Lorsque nous remplaçons la sous-couche d'accroche obtenue à partir d'un électrolyte d'EDA par une sous-couche obtenue à partir d'un électrolyte d'acétonitrile contenant de l'EDA, les résultats observés sont sensiblement moindres.

En effet, seuls trois capteurs voient leurs sensibilités rester linéaires en fonction des variations de pH ($R > 0,97$), les autres possèdent des réponses sigmoïdales (Tableaux en Annexes page 217).

De plus, un capteur affiche encore 60 mV/pH (Acétopy1/Acétopy1) et un autre 50 mV/pH (Acétopy1/Eau-Py1) au 30^{ème} jour. Les sensibilités des autres capteurs de cette série ne dépassent pas 45 mV/pH durant toute la période de tests (Figure 84d, e et f).

Par conséquent, les sous-couches obtenues à partir d'électrolytes Pur-EDA sont plus adaptées à la mise au point de capteurs performants que les sous-couches obtenues à partir d'électrolyte Acétopy-EDA.

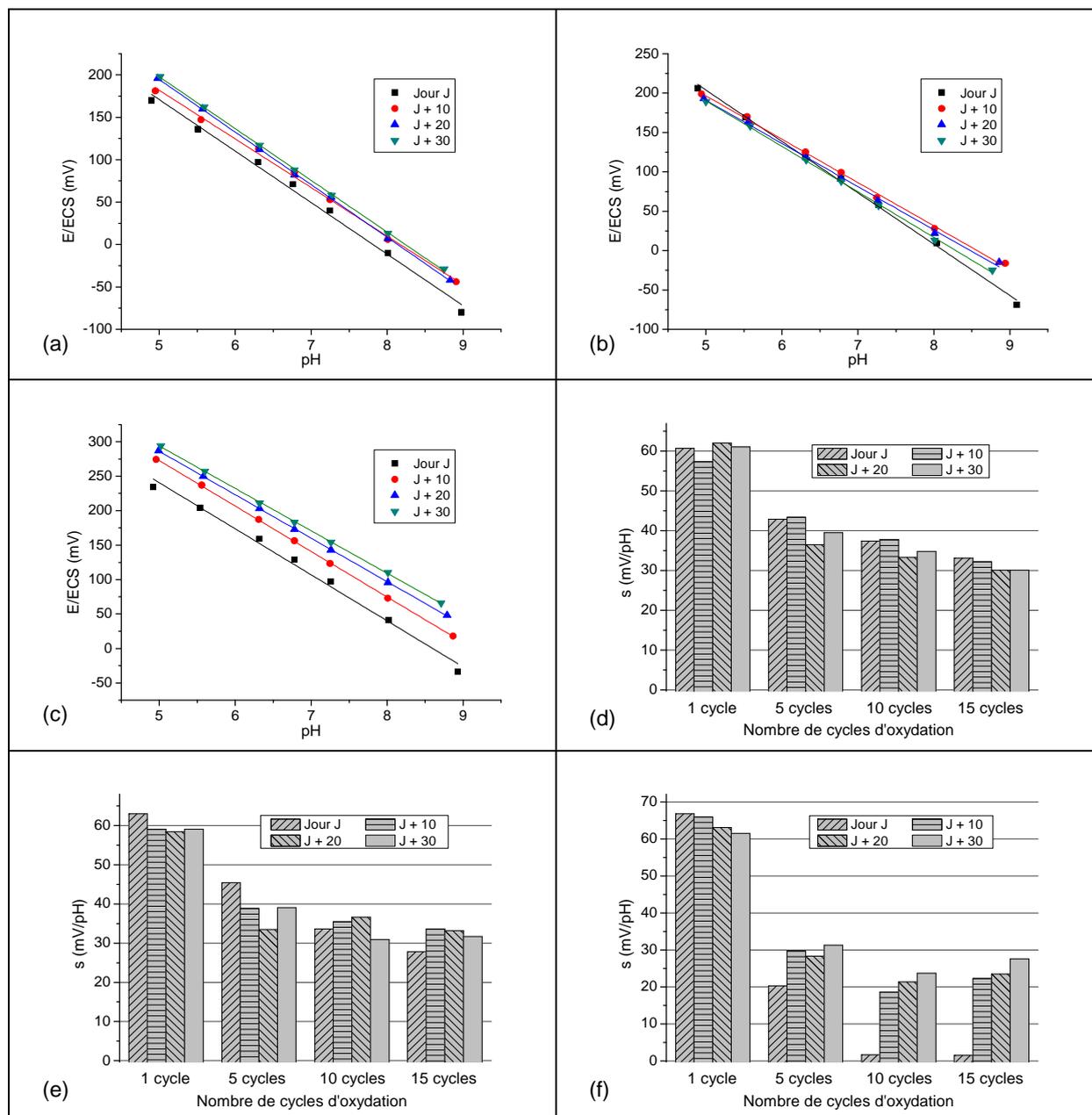


Figure 83 : Stabilité dans le temps ($E=f(\text{pH})$) des capteurs utilisant une sous-couche d'accroche et une couche à base de Acéto-Py10 (a), AcétoEau-Py1 (b) et Eau-Py1 (c). Evolution de la sensibilité dans le temps en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique des capteurs à base de Acéto-Py (d) AcétoEau-Py (e) et Eau-Py (f).

Il faut ajouter à ceci des capteurs présentant dans le meilleur des cas, des écarts à la réversibilité d'environ 6 mV/pH : Acéto-EDA1/AcétoEau-Py1, Acéto-EDA1/Eau-Py1 et Acéto-EDA1/AcétoEau-Py5 (Figure 82d).

Les performances des capteurs Acéto-EDA1/Acéto-Py sont inférieures de quelques millivolts aux performances de leurs homologues en forme de seringue (sensibilité et réversibilité) (Figure 74d et Figure 76). Les capteurs Acéto-EDA1/AcétoEau-Py1 sont moins performants avec des électrodes en forme de puce qu'avec des électrodes en forme de

seringue et les capteurs Acéto-EDA1/AcétEau-Py5/10/15 sont plus performants avec des électrodes en forme de seringue qu'en forme de puce.

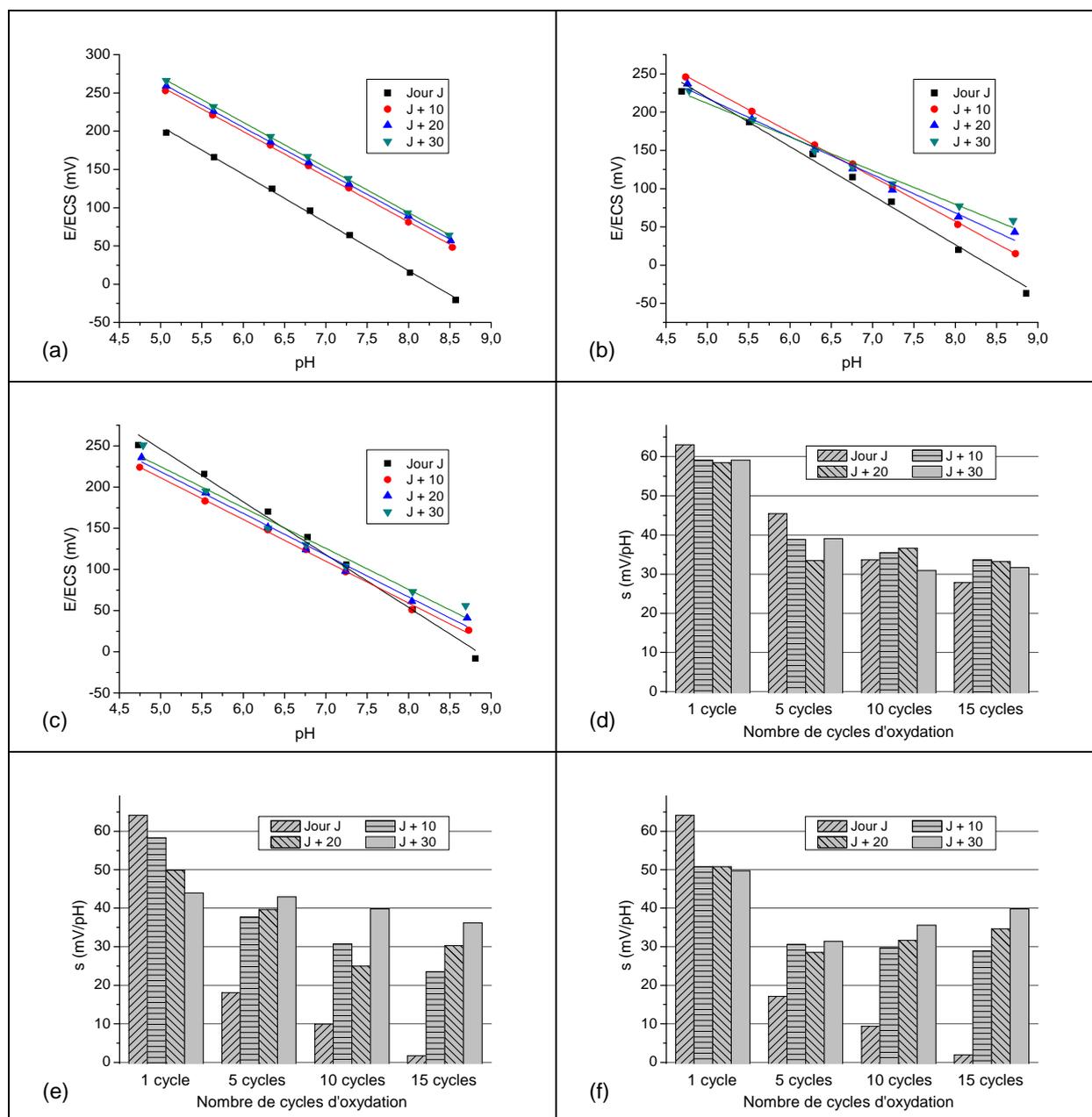


Figure 84 : Stabilité dans le temps ($E=f(\text{pH})$) des capteurs utilisant une sous-couche d'accroche et une couche à base de pyrrole, Acéto-EDA1/AcétEau-Py1 (a), Acéto-EDA1/AcétEau-Py10 (b) et Acéto-EDA1/Eau-Py1 (c).

Evolution de la sensibilité dans le temps en fonction du solvant et du nombre de cycles d'oxydation électrochimique des capteurs à base de Acéto-EDA1/AcétEau-Py (d) Acéto-EDA1/AcétEau-Py (e) et Acéto-EDA1/Eau-Py1 (f).

Bilan des capteurs utilisant des sous-couches d'accroche : Les meilleurs compromis sont obtenus pour les capteurs Acéto-EDA1/AcétEau-Py1 et Acéto-EDA1/AcétEau-Py1 dans le cas des électrodes en forme de seringue. Les électrodes en forme de puce ne permettent pas la mise au point de capteurs de pH efficaces avec ce procédé.

Par conséquent le capteur Pur-EDA1/Eau-Py1 utilisant des électrodes en forme de puce constitue le capteur affichant la plus importante sensibilité au trentième jour. Malheureusement, la réversibilité de ce capteur est d'environ 14 mV/pH, **ce qui ne permet pas de constituer à la fois un capteur sensible, réversible et stable dans le temps.**

Les performances des capteurs retenus sont les suivantes :

Capteur Pur-EDA1/Acétopy1 : $\Delta s = 1,0$ mV/pH ; $s = 60,7$ mV/pH (jour J), $57,3$ mV/pH (jour J+10), $62,0$ mV/pH (jour J+20), $61,0$ mV/pH (jour J+30).

Capteur Pur-EDA1/Acétopy1 : $\Delta s = 6,0$ mV/pH ; $s = 63,0$ mV/pH (jour J), $59,1$ mV/pH (jour J+10), $58,5$ mV/pH (jour J+20), $59,1$ mV/pH (jour J+30).

Capteur Pur-EDA1/Eau-Py1 : $\Delta s = 6,5$ mV/pH ; $s = 66,8$ mV/pH (jour J), $66,0$ mV/pH (jour J+10), $63,1$ mV/pH (jour J+20), $61,5$ mV/pH (jour J+30).

4 Sélectivité des capteurs aux protons, capteur Pur-EDA1/Eau-Py10 en forme de seringue

Afin d'étudier l'influence d'interférents sur le signal potentiométrique des capteurs de pH, nous avons décidé d'utiliser le capteur Pur-EDA1/Eau-Py10 en forme de seringue. En effet celui-ci montre les meilleures performances parmi tous les capteurs développés dans ces travaux.

Pour estimer la sélectivité de nos capteurs aux protons, nous avons aussi procédé initialement à des mesures de leur réponse potentiométrique dans des solutions de tampon phosphate pour des pH allant d'environ 5 à 9. Puis, nous avons renouvelé ces mesures après avoir ajouté dans les solutions tampons soit 1 M de KCl, 1 M de NaCl, 1M de K_2CO_3 ou 0,5 M de $K_4Fe(CN)_6$ (Figure 85a). Les résultats démontrent que les ions sodium, potassium et chlorures interfèrent très peu avec la sensibilité des capteurs de protons (Figure 85d et Tableau 12). Toutefois, les réponses potentiométriques sont sensiblement déplacées vers des potentiels supérieurs à raison d'environ +20 mV dans le cas de KCl, +40 mV pour NaCl. Ces résultats indiquent qu'il est tout à fait possible de mesurer des valeurs de pH en présence de ces ions mais qu'un étalonnage dans des conditions similaires est nécessaire. En présence de K_2CO_3 , la sensibilité est diminuée d'approximativement 10 mV/pH, ce qui indique que les ions CO_3^{2-} interfèrent de manière plus significative avec le signal potentiométrique des protons. De plus la globalité du signal est également translatée de +50 mV. Nous remarquons que les anions peuvent interférer avec le signal potentiométrique de nos capteurs. Toutefois, le but de cette étude était d'observer et de mettre en évidence l'affinité des amines vis-à-vis

d'autres cations monovalents (similaires aux protons). Enfin, lorsque nous ajoutons dans la solution un couple oxydo-réducteur, nous remarquons que le capteur devient totalement inefficace puisque la réponse potentiométrique semble aléatoire (Figure 85b). Le signal présente alors une sensibilité aux protons quasiment nulle ($s < 0,7$ mV/pH) avec une linéarité de la réponse très faible ($R < 0,25$) (Figure 85d).

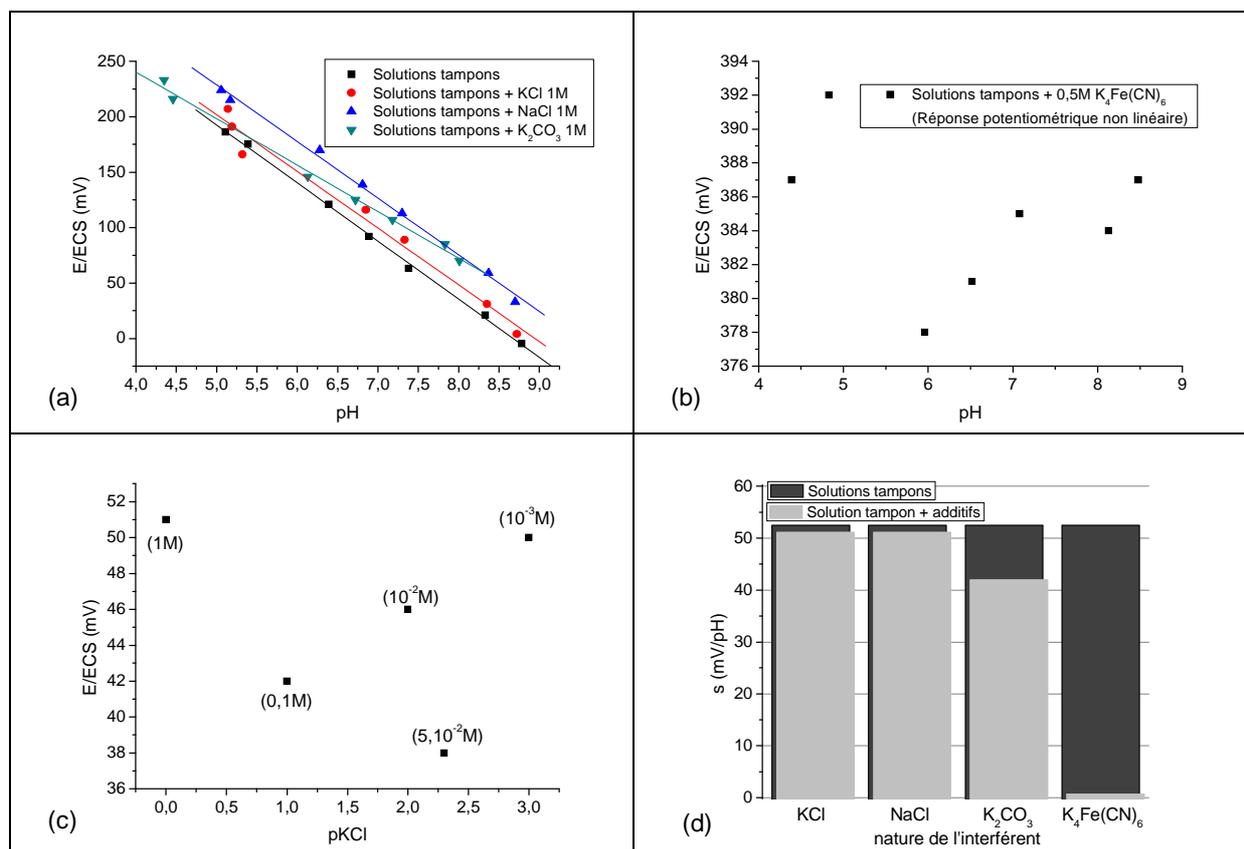


Figure 85 : Réponse potentiométrique du capteur Pur-EDA1/Eau-Py10 en fonction du pH pour différents interférents (a). Réponse potentiométrique du capteur en fonction du pH en présence d'une espèce oxydo-réductrice (b). Réponse potentiométrique du capteur en fonction de $pKCl$ (c). Sensibilité du capteur au pH pour différents interférents comparée à la sensibilité sans interférent (d).

Notons que ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de Shiu et al.⁵ qui indiquaient que la présence d'un agent oxydant ou réducteur dans l'analyte modifie considérablement la réponse potentiométrique liée aux protons, pouvant le rendre inutilisable contrairement à des ions minéraux dont l'influence est, pour la majorité des espèces, négligeable.

⁵ K.-K. Shiu, F.-Y. Song et K.-W. Lau, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **476**, 109 (1999).

Sensibilité aux variations de pH d'un capteur Pur-EDA1/Eau-Py10 en présence d'espèces ioniques supplémentaires dans des solutions pH tampons	Sel ionique	s	R
	Aucun	53	0,99790
	+ KCl (1M)	52	0,99037
	+ NaCl (1M)	52	0,99792
	+ K ₂ CO ₃ (1M)	42	0,99707
	+ K ₄ Fe(CN) ₆ (0,5M)		Non-linéaire

Tableau 12 : Récapitulatif des performances des capteurs aux variations de pH pour différents additifs.

5 Choix du capteur en fonction de son utilisation

Parmi tous les capteurs développés précédemment, certains permettent des mesures de pH avec des capteurs à usage unique. Les dimensions et la forme des capteurs permettent également de différencier deux types d'usage : les mesures de pH dans des milieux très confinés (systèmes de petites tailles : les seringues) et les mesures de pH dans des milieux dont les dimensions sont supérieures au centimètre (seringues ou puces).

5.1 Les capteurs à usage unique

Si nous désirons procéder à un nombre de mesures de pH peu important et sur des périodes d'utilisation brèves, le capteur doit posséder uniquement une réponse potentiométrique linéaire en fonction des variations de pH et un écart à la réversibilité inférieur à 6 mV/pH. La stabilité dans le temps n'est pas pour cette utilisation un facteur limitant puisque le capteur sera étalonné par une série de mesures avant chaque utilisation (tout comme un pH-mètre traditionnel). Il est toutefois préférable d'utiliser un capteur possédant une importante sensibilité.

- **Mesures en milieu confiné**

Nous entendons par mesures en milieu confiné, des mesures de pH dans des milieux de petites tailles (2-3 mm de diamètre). Le capteur doit par conséquent présenter des dimensions moindres pour intégrer le milieu à analyser : les capteurs en forme de seringue présentent toutes les caractéristiques requises.

Parmi tous les capteurs développés en forme de seringue, uniquement 16 d'entre eux présentent des écarts à la réversibilité n'excédant pas 6 mV/pH. Ainsi, nous pouvons choisir l'un de ces capteurs mais il est préférable de choisir un capteur à forte sensibilité.

- **Mesures en milieu étendu**

Nous entendons par milieu étendu un volume d'analyte dont toutes les dimensions sont supérieures au centimètre. Bien évidemment, il est tout à fait possible d'utiliser soit les capteurs en forme de seringue sélectionnés précédemment soit d'utiliser les capteurs en forme de puce. Ces derniers permettent d'augmenter le nombre de capteurs utilisables de 22 unités. Nous pourrions alors choisir parmi 38 capteurs. Dans un souci de performances, il est toujours préférable de choisir un capteur dont la sensibilité est la plus élevée.

5.2 Les capteurs à usage prolongé

Les capteurs à usage prolongé doivent présenter une bonne stabilité dans le temps afin de pouvoir être utilisés en continu. En effet, ces capteurs sont sélectionnés parmi les capteurs à usage unique puisqu'ils possèdent une sensibilité suffisante et un écart à la réversibilité inférieur à 6 mV/pH, à quoi, il faut ajouter une perte de sensibilité maximum de 5 mV/pH après 30 jours d'utilisation.

Malheureusement, un grand nombre de capteurs voient leur sensibilité aux variations de pH fortement diminuer au cours des dix premiers jours même s'ils possèdent des sensibilités supérieures à 50 mV/pH après 30 jours de tests.

- **Mesures en milieu confiné**

Pour effectuer des mesures localisées, nous utilisons les capteurs dont les électrodes sensibles aux variations de pH ont la forme d'une seringue.

Après avoir exploré l'ensemble des résultats correspondant aux capteurs de pH en forme de seringue, seuls les 9 capteurs AcétoEau-EDA10, AcétoEau-Py1, AcétoEau-Py5, Pur-EDA1/Eau-Py1, Pur-EDA1/Eau-Py5, Pur-EDA1/Eau-Py10, Pur-EDA1/Acétopy5, Pur-EDA1/Acétopy5, et Acéto-EDA1/Acétopy5 présentent à la fois une très bonne sensibilité, une très bonne réversibilité et une très bonne stabilité dans le temps de leur réponse potentiométrique en fonction des variations de pH.

Trois de ces capteurs présentent des propriétés très attractives. Le **capteur AcétoEau-Py1** montre une sensibilité de 56 mV/pH, un écart à la réversibilité de 1,7 mV/pH et une variation de sensibilité de 0,3 mV/pH au 30^{ème} jour. Le **capteur Pur-EDA1/Eau-Py5** possède une sensibilité légèrement plus faible (55,3 mV/pH), une meilleure réversibilité (1,4 mV/pH) et une variation de sensibilité supérieure au capteur AcétoEau-Py1 (4,7 mV/pH) après 30 jours de tests. Reste le **capteur Pur-EDA1/Eau-Py10** qui lui, montre une sensibilité de 51,4

mV/pH, pas d'écart à la réversibilité ainsi qu'une variation de sa sensibilité après 30 jours de 0,7 mV/pH.

- **Mesures en milieu étendu**

Les capteurs en forme de puce présentent des réponses potentiométriques en fonction des variations de pH bien moins stables dans le temps que les capteurs en forme de seringue. En effet nous constatons que seulement deux types de capteurs à puce permettent des mesures sur des périodes très longues : le capteur Acéto-Py10 et le capteur Pur-EDA1/Acéto-Py1.

Le **capteur Acéto-Py10** présente une sensibilité initiale de 48,1 mV/pH pour un écart à la réversibilité de 4,6 mV/pH et une diminution de sensibilité de 3,5 mV/pH après 30 jours de tests. Les résultats observés concernant le **capteur Pur-EDA1/Acéto-Py1** sont tout de même meilleurs : la sensibilité initiale s'élève à 60,7 mV/pH, l'écart à la réversibilité n'excède pas 1 mV/pH à quoi, il faut ajouter une sensibilité au 30^{ème} jour, supérieure à la sensibilité initiale de 0,3 mV/pH.

6 Modification des microsystèmes par des méthodes électrochimiques statiques

L'ensemble des travaux concernant les capteurs sensibles aux variations de pH ont été effectués par voltamétrie cyclique (méthode électrochimique dynamique), c'est pourquoi nous avons décidé d'approfondir ces travaux en utilisant des méthodes électrochimiques statiques.

Deux méthodes ont été utilisées. La première méthode est la chronoampérométrie qui a été utilisée pour former des capteurs Pur-EDA, la seconde est la chronopotentiométrie utilisée pour mettre au point des capteurs Eau-Py. Initialement, nous désirions imposer un potentiel constant d'électrosynthèse supérieur au potentiel d'oxydation des monomères (chronoampérométrie) mais cette méthode s'est avérée inadaptée au pyrrole. En effet, nous observons des phénomènes de surtension entre l'électrode de travail et la contre-électrode : nous avons finalement décidé d'imposer un courant de réaction constant (chronopotentiométrie).

La mise au point des capteurs Pur-EDA est effectuée pour différents potentiels d'oxydation supérieurs au potentiel des vagues d'oxydation de l'EDA (environ 1,2 et 1,8 V/Ag). Par conséquent, nous choisissons des potentiels d'oxydation électrochimique allant de 2 à 4 V/Ag par paliers de 0,5 V/Ag pour un temps de dépôt supérieur à celui d'une voltamétrie cyclique de 15 cycles : 5000 secondes (Figure 86a).

Les résultats des capteurs Pur-EDA obtenus présentent des propriétés de détection aux variations de pH équivalentes aux capteurs Pur-EDA modifiés par voltamétrie cyclique. Ces capteurs présentent des réponses potentiométriques sensibles (Figure 86b et d), réversibles (Figure 86c et Tableau 13) et stables dans le temps (Figure 86e et f).

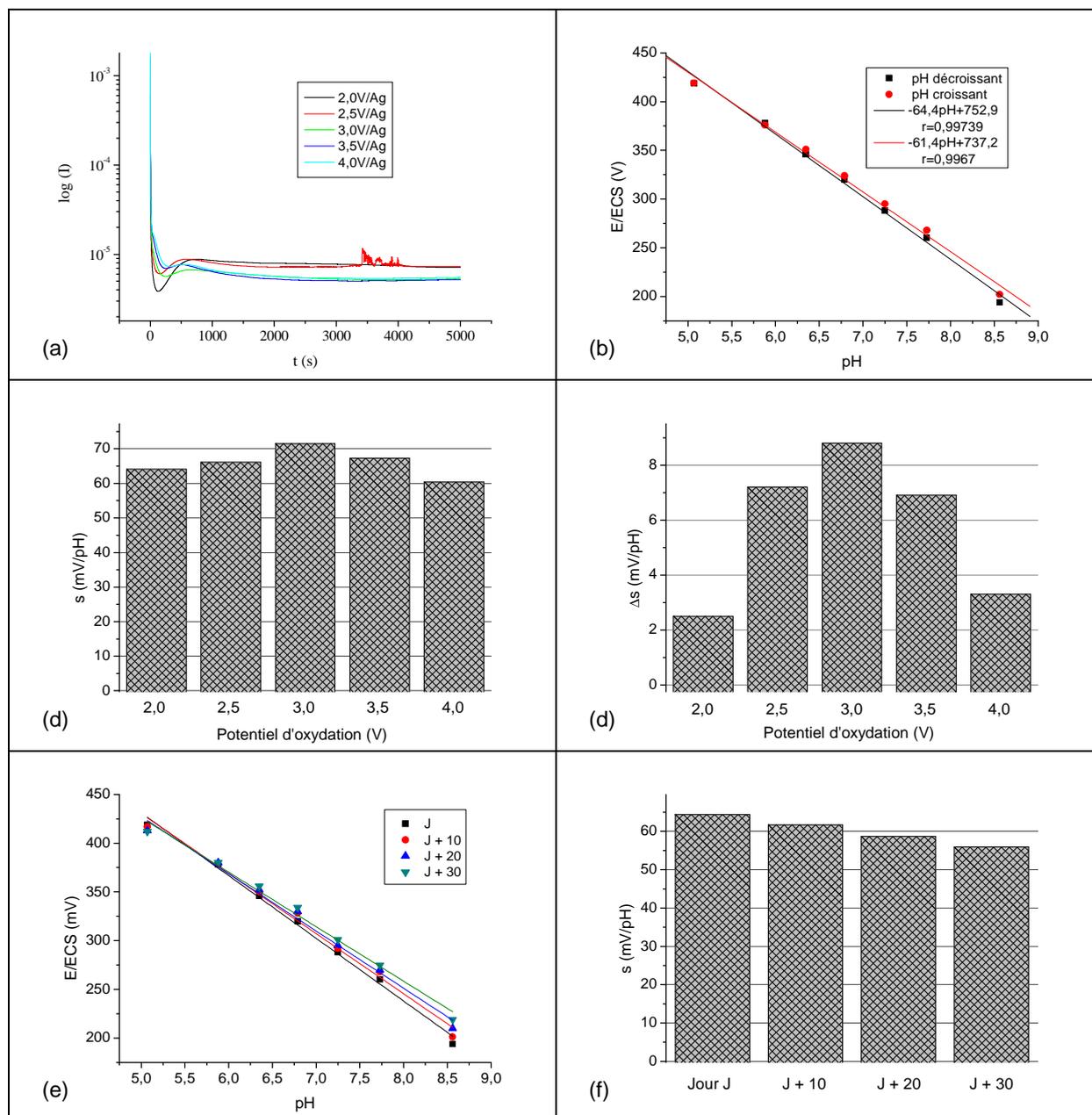


Figure 86 : Chronoampérométrie de l'oxydation d'un électrolyte Pur-EDA en fonction du potentiel d'oxydation (a). Courbes $E=f(pH)$ d'un capteur à base d'un électrolyte Pur-EDA oxydé durant 5000 s pour un potentiel de 2,0 V/Ag (b). Sensibilités des capteurs à base de Pur-EDA en fonction du potentiel d'oxydation pendant 5000 s (c). Réversibilités des capteurs à base de Pur-EDA en fonction du potentiel d'oxydation pendant 5000 s (d). Courbes $E=f(pH)$ en fonction du temps d'un capteur à base de Pur-EDA oxydé durant 5000 s pour une tension de 2,0 V/Ag (e). Evolution de la sensibilité de capteur Pur-EDA en fonction du temps oxydé durant 5000 s à un potentiel de 2,0 V/Ag (f).

	Capteur Pur-EDA 2,0V-5000s		Capteur Pur-EDA 2,5V-5000s		Capteur Pur-EDA 3,0V-5000s		Capteur Pur-EDA 3,5V-5000s		Capteur Pur-EDA 4,0V-5000s	
	pH \searrow	pH \nearrow								
s	64,1	61,6	66,1	58,9	71,5	62,7	67,3	60,4	60,4	57,1
R	0,99739	0,99670	0,99294	0,98896	0,99455	0,99082	0,99573	0,99907	0,99466	0,99336

Tableau 13 : Récapitulatif de la réversibilité des capteurs Pur-EDA.

Dans le but de mettre au point nos capteurs Eau-Py, nous déterminons alors par voltamétrie cyclique (Figure 87a) la gamme d'intensité qu'il est possible d'imposer pour rester à des potentiels d'électropolymérisation les plus faibles possibles. Cette condition nous limite à une intensité de réaction n'excédant pas environ les 2/3 de l'intensité maximale du pic d'oxydation du pyrrole. Une intensité supérieure à cette limite engendre des potentiels d'oxydation très supérieurs aux potentiels d'oxydation localisés dans le pic d'oxydation du pyrrole (saut de potentiel dans le mur d'oxydation). C'est pourquoi nous avons décidé de nous limiter à une intensité de réaction de 500 μ A.

Dans un premier temps, nous avons procédé aux tests de capteurs formés avec des charges de réaction allant de 30 à 120 mC par paliers de 30 mC (Figure 87b). Les résultats démontrent que la sensibilité diminue progressivement lorsque la charge de réaction augmente. Par conséquent, nous décidons de poursuivre les expériences en conservant une charge de réaction de 30 mC.

Puis, nous avons électropolymérisé le polypyrrole en modulant les intensités de réaction pour des valeurs allant de 30 à 500 μ A (Figure 87c). Les résultats démontrent que les sensibilités maximales sont obtenues pour une intensité de 30 μ A (Figure 87d).

Malheureusement, cette méthode d'électropolymérisation ne permet pas d'obtenir des capteurs réversibles (Figure 87e et f et Tableau 14) et stables dans le temps puisqu'ils perdent environ 50% de leur sensibilité entre le premier et le dixième jour (Figure 87g et h).

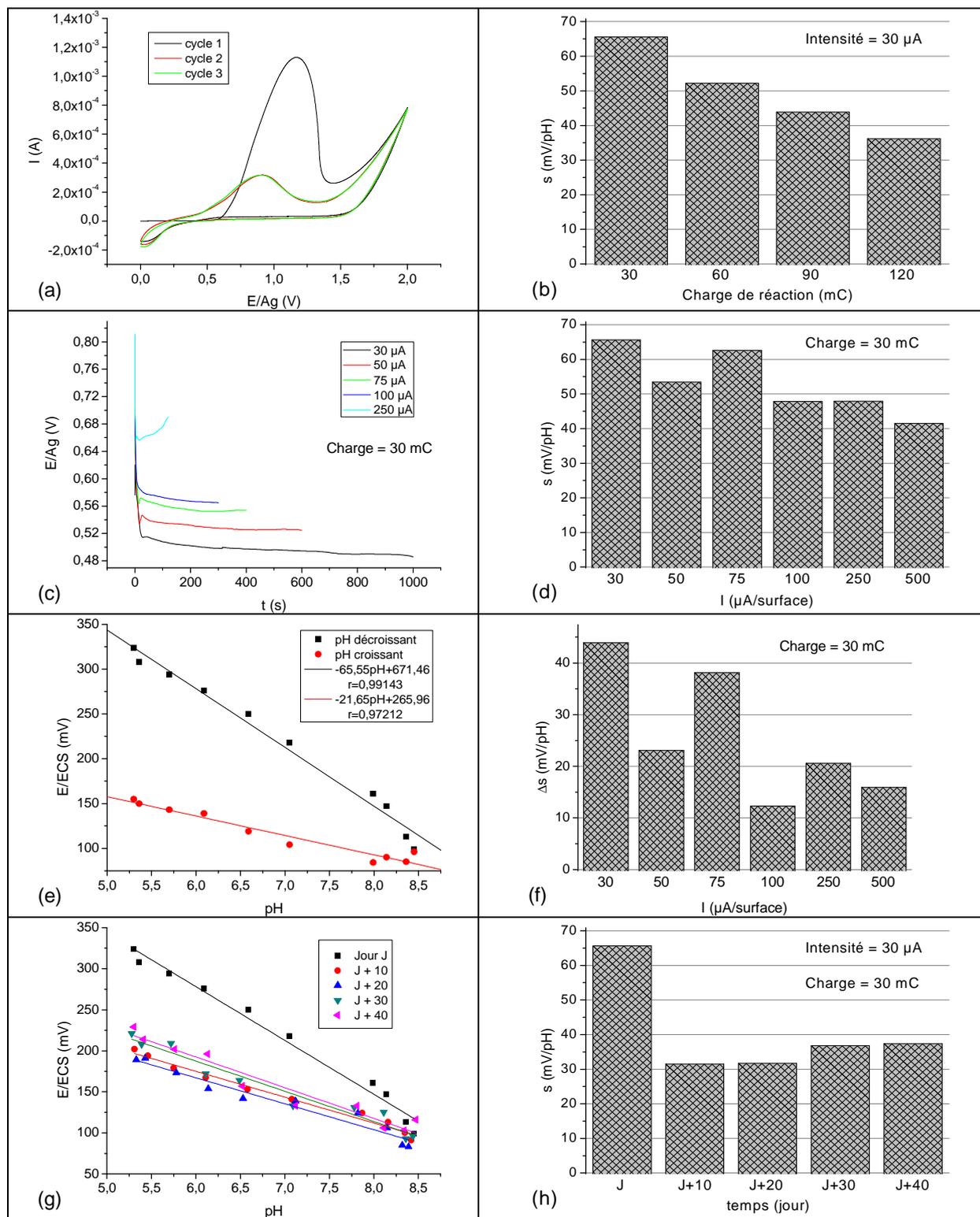


Figure 87 : Voltamogramme d'un électrolyte Eau-Py (a). Evolution de la sensibilité d'un capteur Eau-Py en fonction de la charge de réaction avec $I=30\mu A$ (b). Chronoampérogramme d'un électrolyte Eau-Py en fonction du courant de réaction avec $C=30$ mC (c). Evolution de la sensibilité des capteurs Eau-Py en fonction du courant de réaction avec $C=30$ mC (d). Courbes $E=f(pH)$ d'un capteur à base d'un électrolyte Eau-Py oxydé avec $I=30$ μA et $C=30$ mC (e). Evolution de la réversibilité des capteurs Eau-Py en fonction du courant de réaction avec $C=30$ mC (f). Courbes $E=f(pH)$ en fonction du temps d'un capteur à base d'un électrolyte Eau-Py oxydé avec $I=30$ μA et $C=30$ mC (g). Evolution de la sensibilité d'un capteur à base d'un électrolyte Eau-Py oxydé avec $I=30$ μA et $C=30$ mC (h).

	Capteur Eau-Py 30µA-30mC		Capteur Eau-Py 50µA-30mC		Capteur Eau-Py 75µA-30mC		Capteur Eau-Py 100µA-30mC		Capteur Eau-Py 250µA-30mC		Capteur Eau-Py 500µA-30mC	
	pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↗
S	65,6	21,7	53,4	30,3	62,6	24,5	47,8	35,5	47,9	27,3	41,5	25,6
R	0,991 4	0,972 1	0,967 6	0,982 2	0,982 0	0,992 1	0,9770	0,9914	0,9913	0,9923	0,9907	0,9940

Tableau 14 : Récapitulatif de la réversibilité des capteurs Eau-Py.

7 Discussion du mécanisme de détection des capteurs aux variations de pH

Nous avons procédé à la mise au point de capteurs de pH en remplaçant les molécules aminées par des molécules soufrées (les molécules soufrées sont beaucoup plus difficiles à protoner). Par conséquent, l'éthylènediamine est remplacée par l'éthanedithiol et le pyrrole est remplacé par le thiophène. Ces nouveaux capteurs montrent alors des réponses potentiométriques en fonction des variations de pH inférieures à 10 mV/pH. Cette observation permet d'affirmer que les réponses des capteurs sont bien liées au phénomène de protonation des groupements amines.

Le mécanisme de détection des capteurs potentiométriques aux variations de pH faisant intervenir des polymères aminés est lié à la capacité des groupements $-NH$ à capter des protons ($-NH_2^+$). Or la fraction de polymère protoné à la surface de l'électrode dépend du pK_a des groupements amine et de la valeur du pH de l'analyte.

La littérature⁵ présente la modélisation de cette réponse potentiométrique en fonction des variations de pH comme une adaptation de l'équation de Nernst intégrant le pK_a du polymère.

Dans le cas du polypyrrole (PPy) la constante d'acido-basicité s'exprime :

$$K_A = \frac{[PPy-(H^+)]}{[PPy][H^+]}$$

Cette constante intégrée dans l'équation de Nernst est alors développée par les étapes suivantes :

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[PPy-(H^+)]}{[PPy][H^+]} \right) = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[PPy-(H^+)]}{[PPy]} \right) - 0,06 pH$$

Il apparaît dans la littérature que :

$$E_0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[PPy-(H^+)]}{[PPy]} \right) = E'_0$$

Mais, si l'expression de la différence de potentiel entre notre électrode sensible aux variations de pH et une électrode de référence au calomel saturé était de la forme $E = E'_0 - 0,06 \text{ pH}$, alors nous devrions mesurer à tout moment une sensibilité de 60 mV/pH.

Or, ces travaux présentent des sensibilités très variables et très souvent différentes de 60 mV/pH. C'est pourquoi nous supposons que la réponse de ces capteurs est due à une charge de surface qui est liée à la protonation des groupements amines des électrodes sensibles au pH.

Par ailleurs, nous avons exposé précédemment que certains capteurs Pur-EDA1/Acétopy/Acétopy/Acétopy/Acétopy et Acétopy-EDA1/Acétopy/Acétopy/Acétopy/Acétopy en forme de puce avaient des réponses potentiométriques non linéaires en fonction des variations de pH. En fait, ces réponses sont sigmoïdales (Figure 88), ce qui amène à l'hypothèse d'une réponse liée à la protonation et déprotonation des groupements amines contenus dans la structure du polymère. Les équations contenant les paramètres ajustés aux points expérimentaux correspondent à l'Équation 11 pour des variations de pH décroissantes et à l'Équation 12 pour des variations de pH croissantes.

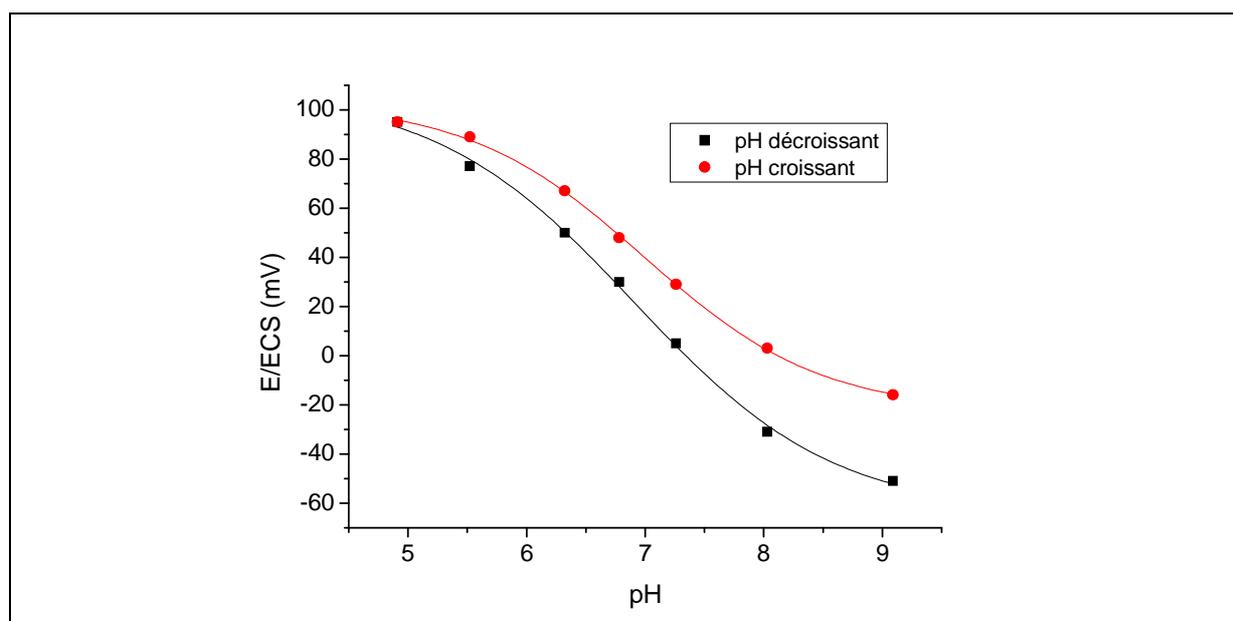


Figure 88 : régression sigmoïdale (Boltzmann, Équation 10) de la réponse potentiométrique du capteur Pur-EDA1/Acétopy10 en fonction des variations de pH.

L'équation générale d'une sigmoïde (Boltzmann) est la suivante :

$$\text{Équation 10 : } y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)}$$

L'analogie aux grandeurs physico-chimiques est les suivantes :

$y = \text{ordonnées} \Leftrightarrow E = \text{différence de potentiel mesurée entre les 2 électrodes du capteur.}$

$x = \text{abscisses} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{quantité de protons en solution.}$

$x_0 = \text{abscisse du point d'inflexion} \Leftrightarrow \text{pKa} = \text{valeur du pH pour laquelle nous avons autant de sites protonés que de sites déprotonés.}$

$A_1 = \text{limite supérieure de la sigmoïde} \Leftrightarrow E_1 = \text{valeur du potentiel théorique lorsque tous les sites sont protonés.}$

$A_2 = \text{limite inférieure de la sigmoïde} \Leftrightarrow E_2 = \text{valeur du potentiel théorique lorsque tous les sites sont déprotonés.}$

$dx = \text{coefficient de pente} \Leftrightarrow s = \text{coefficient de sensibilité du capteur aux variations de pH.}$

L'exploitation des courbes de la Figure 88 donne les équations suivantes :

$$\text{Équation 11 : } E(mV) = -64,1 + \frac{(107,7 + 64,1)}{1 + \exp\left(\frac{\text{pH} - 6,9}{0,8}\right)} \quad (\text{pH croissant})$$

$$\text{Équation 12 : } E(mV) = -22,8 + \frac{(103,2 + 22,8)}{1 + \exp\left(\frac{\text{pH} - 7,0}{0,7}\right)} \quad (\text{pH décroissant})$$

CONCLUSION

Nous avons exposé dans ce chapitre les performances de deux types de microcapteurs de pH. Ces capteurs ont été développés à partir de microsystèmes fabriqués en salle blanche par un procédé dit « Lift-off » faisant intervenir les procédés de photolithographie et de pulvérisation cathodique. Cette étape permet d'obtenir des paires de microélectrodes de platine déposées sur des substrats isolants.

Ensuite, nous avons modifié l'électrode de travail de ces microsystèmes par électrochimie dans le but de créer des électrodes sensibles au pH. Nous avons fabriqué des capteurs à partir de trois électrolytes contenant du pyrrole et de trois électrolytes contenant de l'éthylènediamine. Chacun de ces électrolytes est alors oxydé électrochimiquement par voltamétrie cyclique pour un nombre de cycles pouvant aller de 1 à 30. Les électrolytes d'éthylènediamine peuvent également former des capteurs de pH via des méthodes électrochimiques statiques contrairement aux électrolytes de pyrrole.

Une fois les électrodes sensibles au pH terminées, nous avons défini et testé les propriétés de détection de ces électrodes de pH en fonction des variations de pH. Il vient de ces résultats que les électrolytes d'éthylènediamine permettent d'obtenir des capteurs de pH en forme de seringue et de puce qui sont sensibles, réversibles et stables dans le temps. Dans le cas des électrolytes à base de pyrrole, seul le mélange eau et pyrrole ne permet pas de déposer du polypyrrole à la surface des électrodes en forme de seringue. C'est pourquoi, nous avons mis au point un procédé original consistant à électrodéposer une sous-couche d'accroche par oxydation électrochimique d'un électrolyte à base d'éthylènediamine. Nous électrodéposons ensuite le polypyrrole sur cette sous-couche d'accroche. Les réponses potentiométriques en fonction des variations de pH de ces capteurs sont alors améliorées dans le cas des capteurs en forme de seringue et sont sigmoïdales dans le cas des capteurs en forme de puce au-delà d'un cycle de voltamétrie cyclique.

Nous avons également exposé des résultats d'expériences montrant que les réponses potentiométriques de ces capteurs en fonction des variations de pH sont plus ou moins sélectives aux protons et que cette détection est liée à la protonation des groupements amines contenus dans nos électro-dépôts.

CONCLUSION GENERALE

Dans un premier chapitre, nous avons fait l'état de l'art des travaux concernant à la fois l'oxydation anodique de l'éthylènediamine et celle du pyrrole. Nous avons remarqué que les conditions expérimentales (nature du solvant, nature et concentration du sel de fond ainsi que la nature et la concentration du monomère) influencent fortement la qualité et la structure chimique de la passivation de surface dans le cas de l'éthylènediamine. A contrario, dans le cas du polypyrrole, la composition du solvant n'influence pas sa structure chimique (mis à part la nature du contre-ion), mais ses propriétés physico-chimiques, notamment sa conductivité intrinsèque, et par conséquent sa vitesse de croissance à la surface de l'électrode, son épaisseur ou sa rugosité de surface. Les réactions électrochimiques envisageables sont alors énoncées. Nous avons également remarqué que ces deux molécules interviennent dans un grand nombre d'applications recouvrant de multiples domaines de recherche.

Puis, nous avons décrit un certain nombre d'applications menant à la détection des variations de pH en milieu liquide. Il apparaît alors que les innovations dans ce domaine d'application sont en pleine expansion tant d'un point de vue technologique que d'un point de vue matériaux. Pour terminer ce chapitre, nous avons axé notre recherche bibliographique sur le développement des capteurs de pH potentiométriques utilisant des surfaces conductrices modifiées électrochimiquement avec du pyrrole et de l'éthylènediamine oxydés.

Dans un second chapitre, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres soit pour la passivation d'électrode à partir d'électrolytes à base d'éthylènediamine soit pour la croissance du polypyrrole à partir d'électrolytes à base de pyrrole. L'oxydation anodique de ces deux molécules a été étudiée en faisant varier la nature du solvant, la nature et la concentration du sel de fond et la concentration du monomère. Nous avons caractérisé la structure chimique des dépôts obtenus par ces réactions d'oxydation électrochimique et nous avons déterminé que pour tous les paramètres étudiés, le pyrrole électropolymérise en polypyrrole et que la nature du revêtement d'électrode est variable lorsque nous oxydons de l'éthylènediamine. En effet, lorsque l'éthylènediamine est utilisée comme solvant pur ou lorsqu'elle est diluée dans de l'acétonitrile anhydre, nous obtenons de la polyéthylèneimine linéaire. Si elle est diluée dans de l'acétonitrile hydraté, nous obtenons alors un revêtement anodique composé statistiquement d'environ deux molécules d'éthanedial pour une molécule

de 2-aminoéthanal. Par la suite, nous avons déterminé la composition de chaque électrolyte permettant une passivation et une électropolymérisation optimales des diverses réactions.

Finalement, dans un troisième chapitre, nous avons développé des microcapteurs de pH après avoir exposé les différentes méthodes photolithographiques que nous avons mis en œuvre. Nous avons ainsi opté pour une méthode de fabrication dite « lift-off » en utilisant une résine positive inversible (photosensible thermodurcissable). Les microsystèmes développés sont alors constitués d'une paire d'électrodes en platine déposées sur un substrat isolant en oxyde de silicium. Deux types de capteurs ont été développés : le premier, présente les formes et les dimensions d'une seringue sous-cutanée tandis que le second, possède des dimensions supérieures, en forme de puce carrée. Ensuite, une des deux électrodes de chaque microsystème est modifiée par électrochimie (réactions optimisées dans le second chapitre) pour constituer l'électrode sensible aux variations de pH. Les microcapteurs sont donc constitués de l'une de ces électrodes sensible au pH ainsi que d'une électrode de référence au calomel saturé, toutes deux reliées à un millivoltmètre à haute impédance. L'étude de la réponse potentiométrique des microcapteurs en fonction des variations de pH nous a permis de déterminer les différentes conditions expérimentales menant à des capteurs affichant des capacités de détection convenables. Les capteurs retenus présentent alors des sensibilités supérieures à 50 mV/pH pour chaque série de mesure durant une période de 30 jours. De surcroît, quelques capteurs affichent des écarts de sensibilité entre des mesures de variations de pH croissantes et décroissantes qui ne sont pas supérieurs à 5 mV/pH. De plus, nous avons constaté que nos capteurs sont sélectifs vis-à-vis d'autres espèces électroactives comme le sodium ou le potassium. A contrario, les capteurs sont inutilisables en présence de substances oxydo-réductrices. Finalement, nous avons remarqué qu'il est également possible de mettre au point des capteurs de pH efficaces par des méthodes stationnaires d'oxydation électrochimique statique (potentiométrie ou ampérométrie) dans le cas des électrolytes à base d'éthylènediamine, contrairement à ceux obtenus avec des électrolytes à base de pyrrole qui présentent des performances relativement faibles.

Dans la mesure où certains de nos capteurs ont permis de montrer que des électrodes de platine modifiées par oxydation anodique d'électrolytes à base d'éthylènediamine ou de pyrrole peuvent servir de capteurs de pH, nous étudions actuellement un procédé permettant de diminuer l'usure des dépôts anodiques. Ceci pourrait limiter la dégradation des électrodes sensibles au pH et ainsi augmenter leur fiabilité et leur longévité. Un second projet de

développement serait de déterminer l'évolution des performances des capteurs en fonction des dimensions et de la forme des surfaces de platine à modifier. Ainsi, il serait possible d'augmenter la miniaturisation de ce procédé de détection du pH, ce qui élargirait les applications de ce procédé de détection et permettrait de développer, par exemple, des capteurs enzymatiques. Finalement, pour achever la mise au point de microcapteurs, nous devons penser à développer une électrode de référence en procédant à une modification électrochimique de la seconde électrode de platine, qui, de plus, est déjà incorporée dans les microsystèmes que nous avons étudiés.

LISTE DES AUTEURS

-A-

- ❖ S. Aeiyaeh, B. Zaid et P. C. Lacaze, *Electrochimica Acta* **44**, 2889 (1999).
- ❖ M. Ammam, B. Keita, L. Nadjjo, et al., *Sensors and Actuators B* (In Press).
- ❖ C. P. Andrieux et J. M. Savéant, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 4671 (1968).
- ❖ C. P. Andrieux et J. M. Savéant, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 1254 (1969).
- ❖ C. P. Andrieux et J. Pincon, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 14801 (2003).
- ❖ Argun, A. Cirpan et J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **15**, 1338 (2003).
- ❖ E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, et al., *Corrosion Science* **50**, 721 (2008).

-B-

- ❖ S. B. Bambot, J. Sipior, J. R. Lakowicz, et al., *Sensors and Actuators B* **22-3**, 181 (1994).
- ❖ B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, et al., *Journal of Electrochemical Society* (1990).
- ❖ W. D. Bare, N. H. Mack, W. Xu, et al., *Analytical Chemistry* **74**, 2198 (2002).
- ❖ J. Bargon, S. Mohmand et R.J. Waltman, *IBM Journal of Research and Development*, 27, 330 (1983).
- ❖ K. A. Barnes et C. K. Mann, *Journal of Organic Chemistry* **32**, 1474 (1967).
- ❖ R.G. Bates, In: The determination of pH. Theory and Practice John Wiley & Sons, New York (1973).
- ❖ R. Bashir, *Applied Physics Letters* **81**, 3091 (2002).
- ❖ M. Bazzaoui, J. I. Martins, E. A. Bazzaoui, et al., *Electrochimica Acta* **52**, 3568 (2007).
- ❖ F. Beck, M. Oberst et R. Jansen, *Electrochimica Acta* **35**, 1841 (1990).
- ❖ F. Beck, *Electrochimica Acta* **33**, 839 (1988).
- ❖ F. Beck et M. Oberst, *Synthetic Metals* **28**, 43 (1989).
- ❖ G. Bereket et E. Hür, *Progress in Organic Coatings* **65**, 116 (2009).
- ❖ P. Bergveld, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* **17**, 70 (1970).
- ❖ P. Bergveld, *Sensors and Actuators B* **88**, 1 (2003).

- ❖ M. Blumentritt, K. Melhorn, J. Flachsbarth, et al., *Sensors and Actuators B* **131**, 504 (2008).
- ❖ H. Bock, I. Goebel, Z. Havlas, et al., *Angew Chemistry* **30**, 187 (1991).
- ❖ L. Bousse, H. H. Van Den Vlekkert et N. F. De Rooij, *Sensors and Actuators B* **2**, 103 (1990).
- ❖ M. Brie, R. Turcu, C. Neamtu, et al., *Sensors and Actuators B* **37**, 119 (1996).
- ❖ D. Briggs et M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Wiley, New York (1988).
- ❖ C. Brunold, *Chimie générale et métalloïdes*, Masson et C^{ie} Eds., Paris, 314 (1952).
- ❖ R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, et al., *Pure and Applied Chemistry* **74**, 2169 (2002).
- ❖ D. A. Buttry et M. D. Ward, *Chemical Reviews* **92**, 1355 (1992).

-C-

- ❖ J. F. Callan, A. P. De Silva et D. C. Magri, *Tetrahedron* **61**, 8551 (2005).
- ❖ Y. D. Cao, Q. Y. Zheng, C. F. Chen, et al., *Tetrahedron Letters* **44**, 4751 (2003).
- ❖ S. Carquigny, J.-B. Sanchez, F. Berger, et al., *Talanta* **78**, 199 (2009).
- ❖ R. Cervini, R. J. Fleming, B. J. Kennedy, et al., *Journal of Materials Chemistry* **41**, 87 (1994).
- ❖ D. Centonze, C. Malitesta, F. Palmisano, et al., *Electroanalysis* **6**, 423 (1994).
- ❖ G. Charlot, *Analyse Quantitative et Réactions en Solutions*, Masson Ed., Paris (1957).
- ❖ N. Chattopadhyay, A. Mallick et S. Sengupta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **177**, 55 (2006).
- ❖ G. Chen, Z. Guan, C. T. Chen, et al., *Nature Biotechnology* **15**, 354 (1997).
- ❖ C.K. Chiang, C.R. Fischer, Y.W. Park, et al., *Physical Review Letters* **39**, 1058 (1977).
- ❖ P. A. Christensen et A. Hamnett, *Electrochimica Acta* **36**, 1263 (1991).
- ❖ E. R. Churchill et al., *pH Scale*, 365 *Simple Science Experiments with Everyday Materials*, Black Dog & Leventhal Publishers, New York, 259 (1997).
- ❖ Y. Clarke, W. Xu, J. N. Demas, et al., *Analytical Chemistry* **72**, 3468 (2000).
- ❖ B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin, et al., *Nature* **403**, 521 (2000).
- ❖ Y. Cui, Q. Wei, H. Park, et al., *science* **293**, 1289 (2001).
- ❖ X. Cui, J. Wiler, M. Dzaman, et al., *Biomaterials* **24**, 777 (2003).

-D-

- ❖ A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacco, et al., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Chimie* **267**, 433 (1968).
- ❖ J. Davis, D. Huw Vaughan et M.F. Cardosi, *Electrochimica Acta* **43**, 291 (1998).
- ❖ R. S. Deinhammer, M. Ho, J. W. Anderegg, et al., *Langmuir* **10**, 1306 (1994).
- ❖ A. Deronzier et J.-C. Moutet, *Coordination Chemistry Reviews* **147**, 339 (1996).
- ❖ A.F. Diaz, Organic Electrochemistry, H. Lund et M.M. Baizer Eds., Marcel Dekker, New York, 1363 (1991).
- ❖ A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **129**, 115 (1981).
- ❖ A.F. Diaz et K.K. Kanazawa, Extended Linear Chain Compounds, J.S. Miller Eds., Plenum, New York, 417 (1982).
- ❖ F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles*, 635 (1979).
- ❖ F. Diaz, *Chemica Scripta* **17**, 142 (1981).
- ❖ Diaz AF, Bargon J. Electrochemical synthesis of conducting polymers. In: Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymers, vol. I. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 81–115.
- ❖ F. Diaz et B. Hall, *IBM Journal of Research and Development* **27**, 342 (1983).
- ❖ C. R. Dick et G. E. Ham, *Journal of Macromolecular Science A* **4**, 1301 (1970).
- ❖ C. D. Dimitrakopoulos et P. R. L. Malenfant, *Advanced Materials* **14**, 99 (2002).
- ❖ J. Downard et D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **206**, 139 (1986).
- ❖ A. J. Downard, *Electroanalysis* **12**, 1085 (2000).
- ❖ S. Draxler et M. E. Lippitsch, *Sensors and Actuators B* **29**, 199 (1995).
- ❖ Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, et al., *Applied Physics Letters* **73**, 108 (1998).

-E-

- ❖ A. D. Eaton, L. S. Clesceri et A. E. Greenberg, *19th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, D.C., Section 2580, Oxidation–Reduction Potential* (1995).
- ❖ D. Elothmani, G. Le Guillanton et J. Simonet, *European Polymer Journal* **32**, 1 (1996).

- ❖ G.P. Evans, *Advance in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 1, H. Gerischer and C. W. Tobias, Eds., VCH, Weiheim, 1990.

-F-

- ❖ WJ. Feast Synthesis of conducting polymers. In: Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymers, vol. I. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 1–43.
- ❖ C. A. Ferreira, S. Aeiyaich, J. J. Aaron, et al., *Electrochimica Acta* **41**, 1801 (1996).
- ❖ S. Fujii, A. Aichia, K. Akamatsub, et al., Supplementary material (ESI) for Journal of Materials Chemistry, Journal of The Royal Society of Chemistry 2007 (2007).

-G-

- ❖ J. Gan, K. C. Chen, C. P. Chang, et al., *Dyes Pigment* **57**, 21 (2003).
- ❖ R. Gangopadhyay et A. De, *Sensors and Actuators B* **77**, 326 (2001).
- ❖ J. W. Gardner et P. N. Bartlett, *Sensors and Actuators A* **A51**, 57 (1995).
- ❖ B. Garner, A. Georgevich, A. J. Hodgson, et al., *Journal of Biomedical Materials Research* **44**, 121 (1999).
- ❖ F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, et al., *science* **265**, 1684 (1994).
- ❖ J. M. C. Garridoa, M. A. Ureña et B. Arcondo, *Journal of Alloys and Compounds* (In Press).
- ❖ F. Geneste, C. Moinet et G. Jezequel, *New Journal of Chemistry* **26**, 1539 (2002).
- ❖ P. Gimmel, K. D. Shierbaum, W. Gopel, et al., *Sensors and Actuators B* **1**, 345 (1990).
- ❖ J. Goicoechea, C. R. Zamarreño, I. R. Matías, et al., *Sensors and Actuators B* **132**, 305 (2008).
- ❖ N. Guernion, R. J. Ewen, K. Pihlainen, et al., *synthetic Metals* **126**, 301 (2002).
- ❖ A. Guiseppi-Elie, G. G. Wallace et T. Matsue, *Handbook of conductive polymers (2nd ed.)*, Marcel Dekker, New York **34**, 963 (1996).

-H-

- ❖ C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange, et al., *Nature* **414**, 293 (2001).
- ❖ S. Hamilton, M. J. Hephher et J. Sommerville, *Sensors and Actuators B* **107**, 424 (2005).

- ❖ D.-H. Han, H. J. Lee et S.-M. Park, *Electrochimica Acta* **50**, 3085 (2005).
- ❖ W. S. Han, M. Y. Park, D. H. Cho, et al., *Analytical Sciences* **17**, 727 (2001).
- ❖ M. A. Hayes et W. G. Kuhr, *Analytica Chemistry* **71**, 1720 (1999).
- ❖ A. J. Heeger, *Angew Chemistry International Edition* **40**, 2591 (2001).
- ❖ J. Heinze, *Topics in current chemistry* **152**, 1 (1990).
- ❖ J. Heinze, K. Hinkelmann et M. Land, *Ed. DECHEMA Monogr.* **112**, 75 (1988).
- ❖ G. Herlem, Biocapteur de glucose à base de polyéthylènimine, Brevet Français N°FR000469O du 12/04/2000, CIB : G01N-027/327.
- ❖ G. Herlem, Biocapteur de glucose à base de polyéthylènimine, Brevet PCT N°WOFR0101133 du 12/04/2001, CIB : C12Q-001/00, G01N-033/487.
- ❖ G. Herlem, T. Gharbi et P. Humbert, Bio-nez : système de détection d'au moins une substance chimique, FR2842604 du 18/07/2002.
- ❖ G. Herlem, T. Gharbi et P. Humbert, Bio-nez : système de détection d'au moins une substance chimique, PCT WO2004010137 du 10/07/2003.
- ❖ G. Herlem, C. Goux, B. Fahys, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **435**, 259 (1997).
- ❖ G. Herlem, K. Reybier, A. Trokourey, et al., *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 597 (2000).
- ❖ M. Herlem, B. Fahys, G. Herlem, et al., *Electrochimica Acta* **47**, 2597 (2002).
- ❖ S. Y. Hong et D. S. Marnick, *Macromolecules* **25**, 4652 (1992).
- ❖ G. Horowitz, *Advanced Materials* **10**, 365 (1998).
- ❖ A. Hozumi, M. Inagaki et N. Shirahata, *Applied Surface Science* **252**, 6111 (2006).
- ❖ A. Hozumi, M. Inagaki et N. Shirahata, *Surface Science* **600**, 4044 (2006).
- ❖ G. F. Huang et M. K. Guo, *Proc. Natl. Sci. Counc. (R.O.C.) B* **24**, 187 (2000).
- ❖ M. Hughes, M. S. P. Shaffer, A. C. Renouf, et al., *Advanced Materials* **14**, 382 (2002).
- ❖ H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. V. D. Putten, et al., *Nature* **414**, 599 (2001).
- ❖ W. U. Huynh, J. J. Dittmer et A. P. Alivisatos, *Sciences* **295**, 2425 (2002).

-I-

- ❖ IBM. <http://www.zurich.ibm.com>.
- ❖ K. Imanishi, M. Satoh, Y. Yasuda, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **260**, 469 (1989).

- ❖ M. D. Ingram, H. Staesche et K. S. Ryder, *Solid State Ionics* **169**, 51 (2004).

-K-

- ❖ H. Kaden, H. Jahn et M. Berthold, *Solid State Ionics* **169**, 129 (2004).
- ❖ K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, et al., *Synthetic Metals* **1**, 329 (1979/1980).
- ❖ H. K. Kim, M. S. Kim, S. Y. Chun, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **405**, 161 (2003).
- ❖ T. Komura, M. Ishihara, T. Yamaguchi et K. Takahashi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 493, 84 (2000).
- ❖ U. Kosch, I. Klimant, T. Werner, et al., *Analytical Chemistry* **70**, 3892 (1998).
- ❖ D. Kowalczyk, S. Slomkowski, M. M. Chehimi, et al., *International Journal of Adhesion and Adhesives* **16**, 227 (1996).
- ❖ Kraft, A. C. Grimsdale et A.B.Holmes, *Angew Chem. Int. Ed.* **37**, 402 (1998).
- ❖ K. Kreider, *Sensors and Actuators B* **5**, 165 (1991).
- ❖ K. G. Kreider, M. J. Tarlov et J. P. Cline, *Sensors and Actuators B* **28**, 167 (1995).
- ❖ C. P. Kulatilleke, S. A. De Silva et Y. Eliav, *Polyhedron* **25**, 2593 (2006).
- ❖ K. Kundu et D. Giri, *American Institute of Physics* **105**, 11075 (1996).

-L-

- ❖ B. Lakard, G. Herlem et B. Fahys, *Journal of Chemical Physics* **115**, 7219 (2001).
- ❖ B. Lakard, G. Herlem et B. Fahys, *Journal of Molecular Structure* **584**, 15 (2002).
- ❖ B. Lakard, G. Herlem et B. Fahys, *Journal of Molecular Structure* **593**, 584 (2002).
- ❖ B. Lakard, G. Herlem et B. Fahys, *Journal of Molecular Structure* **638**, 177 (2003).
- ❖ B. Lakard, G. Herlem, M. De Labachellerie, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **19**, 595 (2004).
- ❖ B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **19**, 1641 (2004).
- ❖ B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, et al., *Polymer* **46**, 12233 (2005).
- ❖ S. Lakard, G. Herlem, A. Propper, et al., *Bioelectrochemistry* **62**, 19 (2004).
- ❖ S. Lakard, G. Herlem, N. Valles-Villareal, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **20**, 1946 (2005).

- ❖ S. Lakard, N. Morrand-Villeneuve, E. Lesniewska, et al., *Electrochimica Acta* **53**, 1114 (2007).
- ❖ U. Lange, N. V. Roznyatovskaya et V. M. Mirsky, *Analytica Chimica Acta* **614**, 1 (2008).
- ❖ S. W. Lee, H. Grebel, A. Kornblit, et al., *synthetic Metals* **159**, 262 (2009).
- ❖ C. L. Li, B. R. Huang, S. Chattopadhyay, et al., *Applied Physics Letters* **84**, 2676 (2004).
- ❖ C. M. Li, C. Q. Sun, W. Chen, et al., *Surface and Coatings Technology* **198**, 474 (2005).
- ❖ Z.-Z. Li, C.-G. Niu, G.-M. Zeng, et al., *Sensors and Actuators B* **114**, 308 (2006).
- ❖ W. Liang, J. Lei et C. R. Martin, *Synthetic Metals* **52**, 227 (1992).
- ❖ Y. Lin et G. G. Wallace, *Electrochimica Acta* **39**, 1409 (1994).
- ❖ T. Lindfors et A. Ivaska, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **531**, 43 (2002).
- ❖ Y. H. Liu, T. H. Dam et P. Pantano, *Analytica Chimica Acta* **419**, 215 (2000).
- ❖ D. De Longchamp et P. T. Hammond, *Advanced Materials* **13**, 1455 (2001).
- ❖ J.P. Lowy, K. McAteer, S.S. Atrash., et al., *Analytical Chemistry* **66**, 1754 (1994).

-M-

- ❖ D. S. Maddison et J. Unsworth, *Synthetic Metals* **30**, 47 (1989).
- ❖ C. K. Mann et K. K. Barnes, *Electrochemical Reaction in Nonaqueous Systems Marcel Dekker New York* **8**, 259 (1970).
- ❖ S. De Marco and O. S. Wolfbeis, *Analytica Chimica Acta* **334**, 149 (1996).
- ❖ H. N. McMurray, P. Douglas et D. Abbot, *Sensors and Actuators B* **28**, 9 (1995).
- ❖ E. Mazzotta, R. A. Picca, C. Malitesta, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **23**, 1152 (2008).
- ❖ Y. Q. Miao, J. G. Guan et J. R. Chen., *Biotechnology Advances* **21**, 527 (2003).
- ❖ A. Michalska, A. Hulanicki et A. Lewenstam, *Analyst* **119**, 2417 (1994).
- ❖ A. Michalska, Marcin Wojciechowski, E. Bulska, et al., *Talanta* **79**, 1247 (2009).
- ❖ X. Mo, J. Wang, Z. Wang, et al., *Sensors and Actuators B* **96**, 533 (2003).
- ❖ J.F Mopulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol et K.D. Boben, *Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Chastain Ed., Perkin Elmer Corp. Eden Prairie, MN (1992).
- ❖ B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani, et al., *Journal of Power Sources* **158**, 25 (2006).

-N-

- ❖ S. Na'il, A. A.-S. Yaseen, and M. N. Werner, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **71**, 818 (2008).
- ❖ H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Chichester (1997).
- ❖ S. Nomura, Y. Kitasako, N. Hiraishi, et al., *Analytical Sciences* **17**, i539 (2001).
- ❖ W. B. Norwall, D. O. Wipf et W. G. Kuhr, *Analytica Chemistry* **70**, 2601 (1998).

-O-

- ❖ M. Ogamasawara, K. Funahashi, T. Demyra, et al., *Synthetic Metals* **14**, 61 (1986).
- ❖ T. F. Otero et M. T. Cortés, *Sensors and Actuators B* **96**, 152 (2003).
- ❖ T. F. Otero et J. Rodriguez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **379**, 513 (1994).
- ❖ J. Ouyang et Y. Li, *Polymer* **38**, 1971 (1997).

-P-

- ❖ S. N. R. Pakalopati, B. N. Popov et R. E. White, *Journal of The Electrochemical Society* **143**, 1636 (1996).
- ❖ M.-A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, E. M. Girotto, et al., *Electrochimica Acta* **44**, 2983 (1999).
- ❖ S. M. Park, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Chichester (1997).
- ❖ A.C. Partridge, P. Harris et M.K. Andrews, *Analyst* **121**, 1349 (1996).
- ❖ S. Paul, N. N. Chavan, and S. Radhakrishnan, *synthetic Metals* **159**, 415 (2009).
- ❖ L. Pause, M. Robert et J. M. Savéant, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4886 (2001).
- ❖ R. Poddar et C. Luo, *solid-State Electronics* **50**, 1681 (2006).
- ❖ L. C. Portis, V. V. Bhat et C. K. Mann, *Journal of Organic Chemistry* **35**, 2175 (1970).
- ❖ W. Prissanaroon-Ouajai, P. J. Pigram, R. Jones, et al., *Sensors and Actuators B* **138**, 504 (2009).

- ❖ W. Prissanaroon-Ouajai, P. J. Pigram, R. Jones, et al., *Sensors and Actuators B* **135**, 366 (2008).

-Q-

- ❖ R. Qian et J. Qiu, *Polymer Journal* **19**, 157 (1987).
- ❖ L. Qu, S. Xia, C. Bian, et al., *Biosensors and Bioelectronics* **24**, 3419 (2009).

-R-

- ❖ S. U. Rahman, M. A. Abul-Hamayel et B. J. A. Aleem, *Surface and Coatings Technology* **200**, 2948 (2006).
- ❖ B. Rezek, J. Čermák, A. Kromka, et al., *Diamond and Related Materials* **18**, 249 (2009).
- ❖ J. Rick et T.-C. Chou, *Biosensors and Bioelectronics* **22**, 329 (2006).
- ❖ J. Riga, J. J. Verbist, and Perkin II, *Chemical Society*, 1545 (1983).
- ❖ S. D. Ross, *Tetrahedron Letters*, 1237 (1973).
- ❖ C. Ruan, K. Zeng et C. A. Grimes, *Analytica Chimica Acta* **497**, 123 (2003).
- ❖ M. Rudolf et S. W. Feldberg, Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette (1996).
- ❖ A. G. Ryder, S. Power et T. J. Glynn, *Applied Spectroscopy* **57-1**, 73 (2003).
- ❖ A. G. Ryder, S. Power et T. J. Glynn, *Proceedings of SPIE* **4876**, 827 (2003).

-S-

- ❖ J. R. Sandifer et J. J. Voycheck, *Mikrochimica Acta* **131**, 91 (1999).
- ❖ P. Santhosh, N. S. Kumar, M. Renukadevi, et al., *Analytical Sciences* **23**, 457 (2007).
- ❖ G. Z. Sauerbrey, *z Physics* **155**, 206 (1959).
- ❖ J. M. Savéant, *Advances in Physical Organic Chemistry* **35**, 17 (2000).
- ❖ J. B. Schlenoff et H. Xu, *Journal of The Electrochemical Society* **139**, 2397 (1992).
- ❖ C. E. Schmidt, V. R. Shastri, J. P. Vacanti, et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **94**, 8948 (1997).
- ❖ M. J. Schöning, A. Simonis, C. Ruge, et al., *Sensors* **2**, 11 (2002).
- ❖ Sensirox. <http://www.sensirox.com>.
- ❖ S. P. L. Sfrekson, *Biochem Z* **21**, 131 (1909).

- ❖ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, et al., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles*, 578 (1977).
- ❖ H. Shirakawa, *Angew Chem. Int. Ed.* **40**, 2574 (2001).
- ❖ K.-K. Shiu, F.-Y. Song et K.-W. Lau, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **476**, 109 (1999).
- ❖ A. P. De Silva, S. S. K. De Silva, N. C. W. Goonesekera, et al., *Journal of the American Chemical Society* **129**, 3050 (2007).
- ❖ T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer et J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, New York (1997).
- ❖ P. J. Smith et C. K. Mann, *Journal of Organic Chemistry* **33**, 316 (1968).
- ❖ P. J. Smith et C. K. Mann, *Journal of Organic Chemistry* **34**, 1821 (1969).
- ❖ H. K. Song, B. Toste, K. Ahmann, et al., *Biomaterials* **27**, 473 (2006).
- ❖ W. R. Stauffer et X. T. Cui, *Biomaterials* **27**, 2405 (2006).
- ❖ E. Stechan, *Organic Electrochemistry*, H. Lund et M.M. Baizer Eds., Marcel Dekker, New York, 581 (1991).
- ❖ G. B. Street, S. E. Lindsey, S. E. Nazzari, et al., *Molecular crystals and liquid crystals* **118**, 137 (1985).
- ❖ Street GB. Polypyrrole: from powders to plastics. In: Skotheim TA, editor. *Handbook of conducting polymers*, vol. I. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 265–91.
- ❖ B. Sun, E. Marx et N. C. Greenham, *Nano Letters* **3**, 961 (2003).
- ❖ B. Sun et D. P. Schweinsberg, *Synthetic Metals* **68**, 49 (1994).
- ❖ S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, et al., *surface & Coatings Technology* **200**, 494 (2005).

-T-

- ❖ A. Talaie, J. Y. Lee, Y. K. Lee, et al., *Thin Solid Films* **363**, 163 (2000).
- ❖ J. Tietje-Girault, C. Ponce de León et F. C. Walsh, *Surface and Coatings Technology* **201**, 6025 (2007).
- ❖ S. Toita et K. Inoue, *Journal of Power Sources* **164**, 905 (2007).
- ❖ M. Trojanowicz, O. Geschke, T. Krawczynski vel Krawczyk, et al., *Sensors and Actuators B* **28**, 191 (1995).
- ❖ M. Turel, M. Čajlaković, E. Austin, et al., *Sensors and Actuators B* **131**, 247 (2008).

-V-

- ❖ P. Viel, C. Bureau, G. Deniau, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **470**, 14 (1999).
- ❖ V. Vrkoslav, I. Jelínek, G. Broncová, et al., *Materials Science and Engineering: C* **26**, 1072 (2006).

-W-

- ❖ J. Wang, Y. Xu, X. Chen, et al., *Journal of Power Sources* **163**, 1120 (2007).
- ❖ J. Wang, Y. Xu, X. Chen, et al., *Acta Physico-Chimica Sinica* **23**, 299304 (2007).
- ❖ J.-Z. Wang, S.-L. Chou, J. Chen, et al., *Electrochemistry Communications* **10**, 1781 (2008).
- ❖ L. F. Warren et D. P. Anderson, *Journal of The Electrochemical Society* **134**, 101 (1987).
- ❖ S. Wawzonek et T.W. McIntyre, *Journal of Electrochemistry Society* **114**, 1025 (1967).
- ❖ H. S. White, G. P. Kittlesen et M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 5375 (1984).
- ❖ O. S. Wolfbeis, I. Klimant, T. Werner, et al., *Sensors and Actuators B* **51**, 17 (1998).

-X-

- ❖ J. Xu, X. Sun, B. Liu, et al., *Analytical Sciences* **17**, i1363 (2001).

-Y-

- ❖ K. Yamada, K. Seya et G. Kimura, *synthetic Metals* **159**, 188 (2009).
- ❖ S. Yao, M. Wang et M. Madou, *Journal of The Electrochemical Society* **148**, H29 (2001).
- ❖ S. Yao et M. Wang, *Journal of The Electrochemical Society* **149**, H28 (2002).
- ❖ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, et al., *Sciences* **270**, 1789 (1995).
- ❖ F. Yue, T. S. Ngin et G. Hailin, *Sensors and Actuators B* **32**, 33 (1996).

-Z-

- ❖ B. Zaid, S. Aeiach, P. C. Lacaze, et al., *Electrochimica Acta* **43**, 2331 (1998).
- ❖ T. Zama, S. Hara, W. Takashima, et al., *Bulletin of the chemical society of Japan* **78**, 506 (2005).
- ❖ H. Zhao, W. E. Price et G. G. Wallace, *Journal of Membrane Science* **148**, 161 (1998).
- ❖ G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, et al., *Electrochimica Acta* **34**, 881 (1989).

ANNEXES

RESULTATS DE SPECTROSCOPIE

1 Spectroscopie XPS – Partie pyrrole

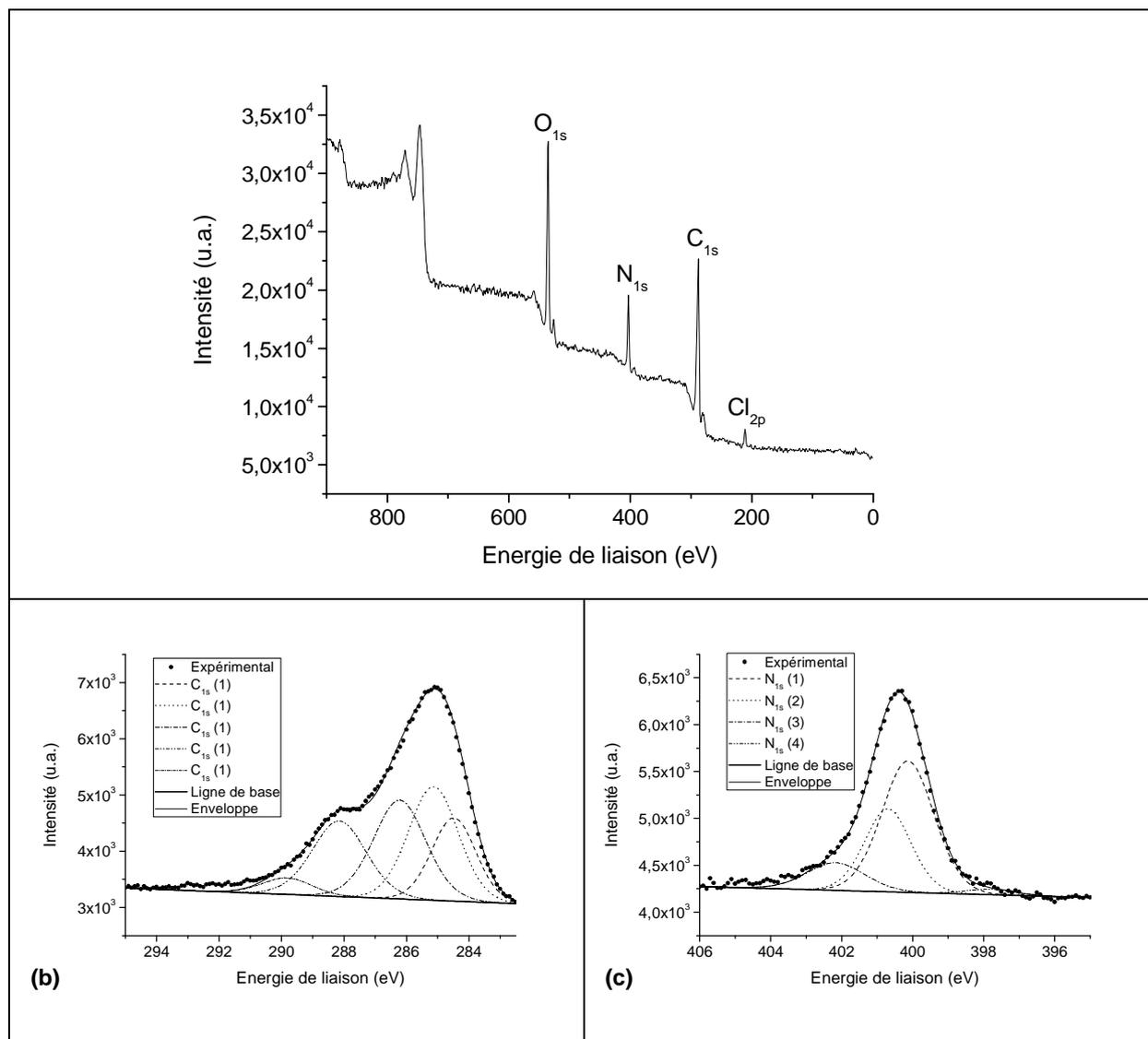


Figure A - 1 : Spectres XPS de surfaces modifiées par oxydation électrochimique du pyrrole dilué dans l'acétonitrile anhydre contenant 0,1M de LiClO₄ (a), agrandissements des pics C_{1s} (b) et N_{1s} (c).

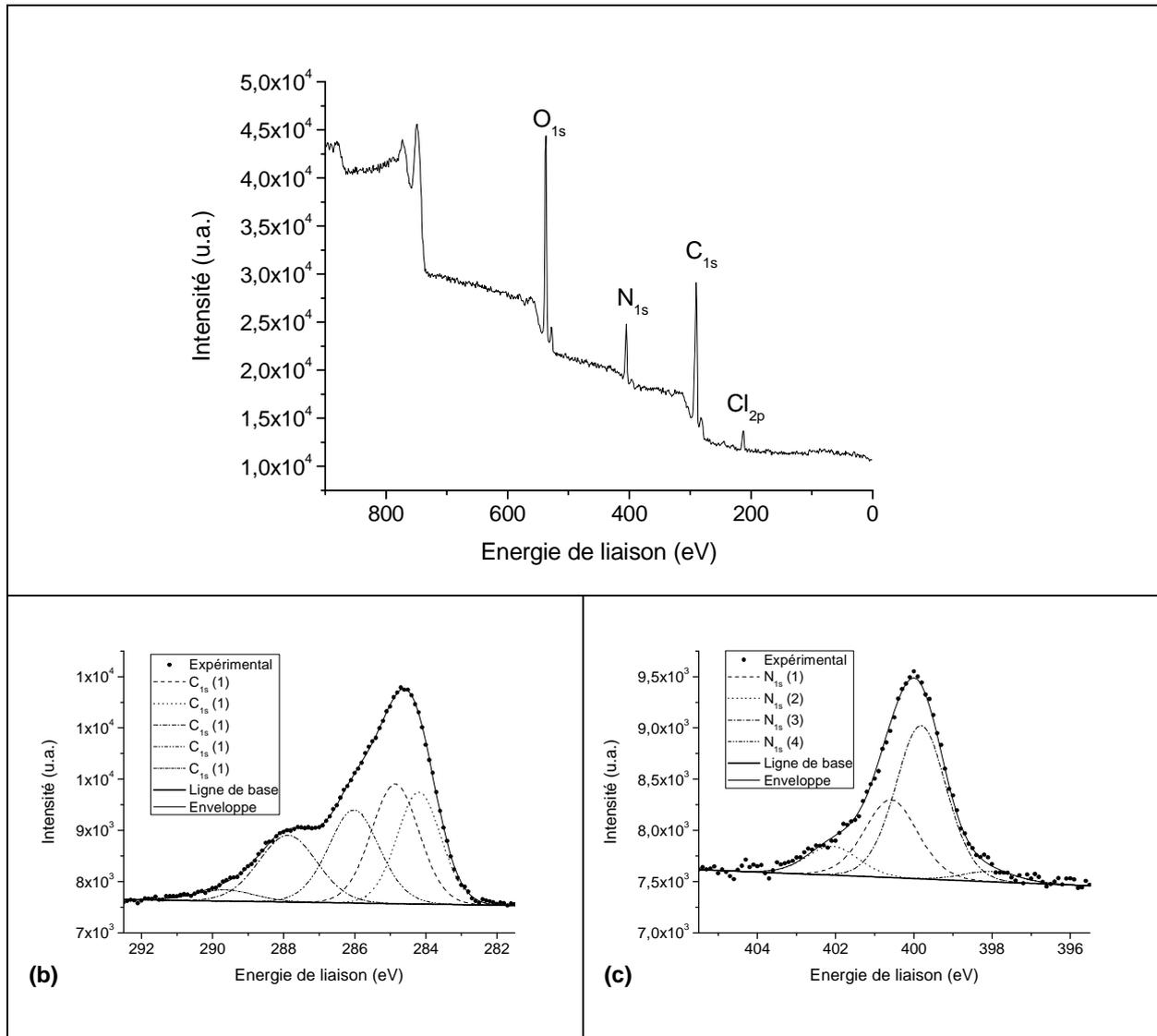


Figure A - 2 : Spectres XPS de surfaces modifiées par oxydation électrochimique du pyrrole dilué dans l'acétonitrile hydraté contenant 0,1M de $LiClO_4$ (a), agrandissements des pics C_{1s} (b) et N_{1s} (c).

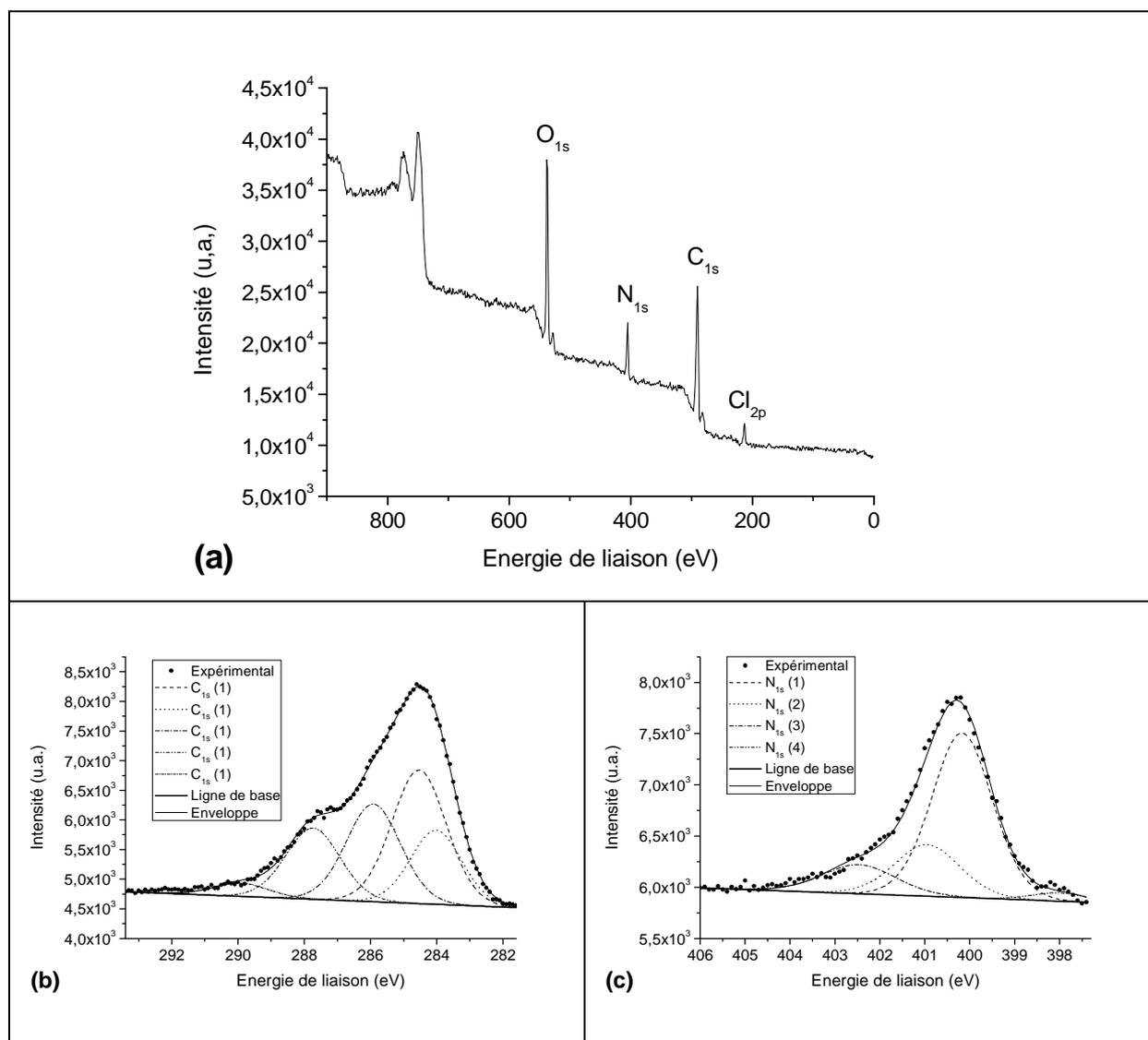


Figure A - 3 : Spectres XPS de surfaces modifiées par oxydation électrochimique du pyrrole dilué dans l'eau contenant 0,1M de LiClO_4 (a), agrandissements des pics C_{1s} (b) et N_{1s} (c).

2 Spectroscopie IR – Partie pyrrole

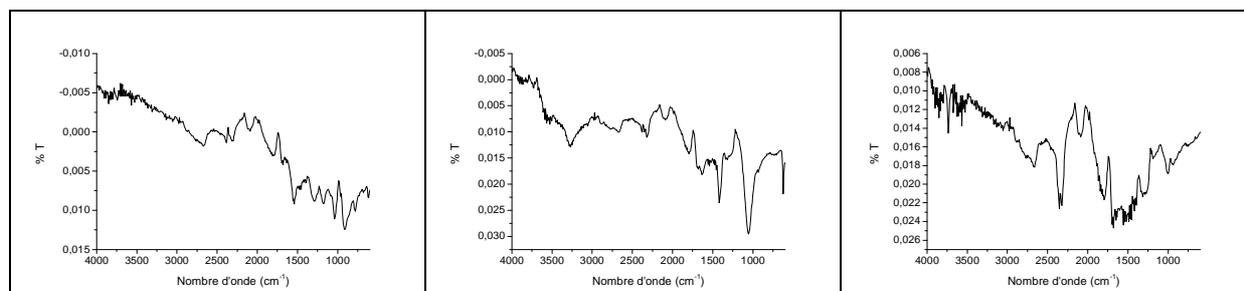


Figure A - 4 : Spectres IR-ATR, d'une surface de platine recouverte d'un dépôt obtenu par oxydation électrochimique du pyrrole diluée dans l'acétonitrile anhydre (a) dans l'acétonitrile hydraté (b), dans l'eau (c).

3 Spectroscopie XPS – Partie éthylènediamine

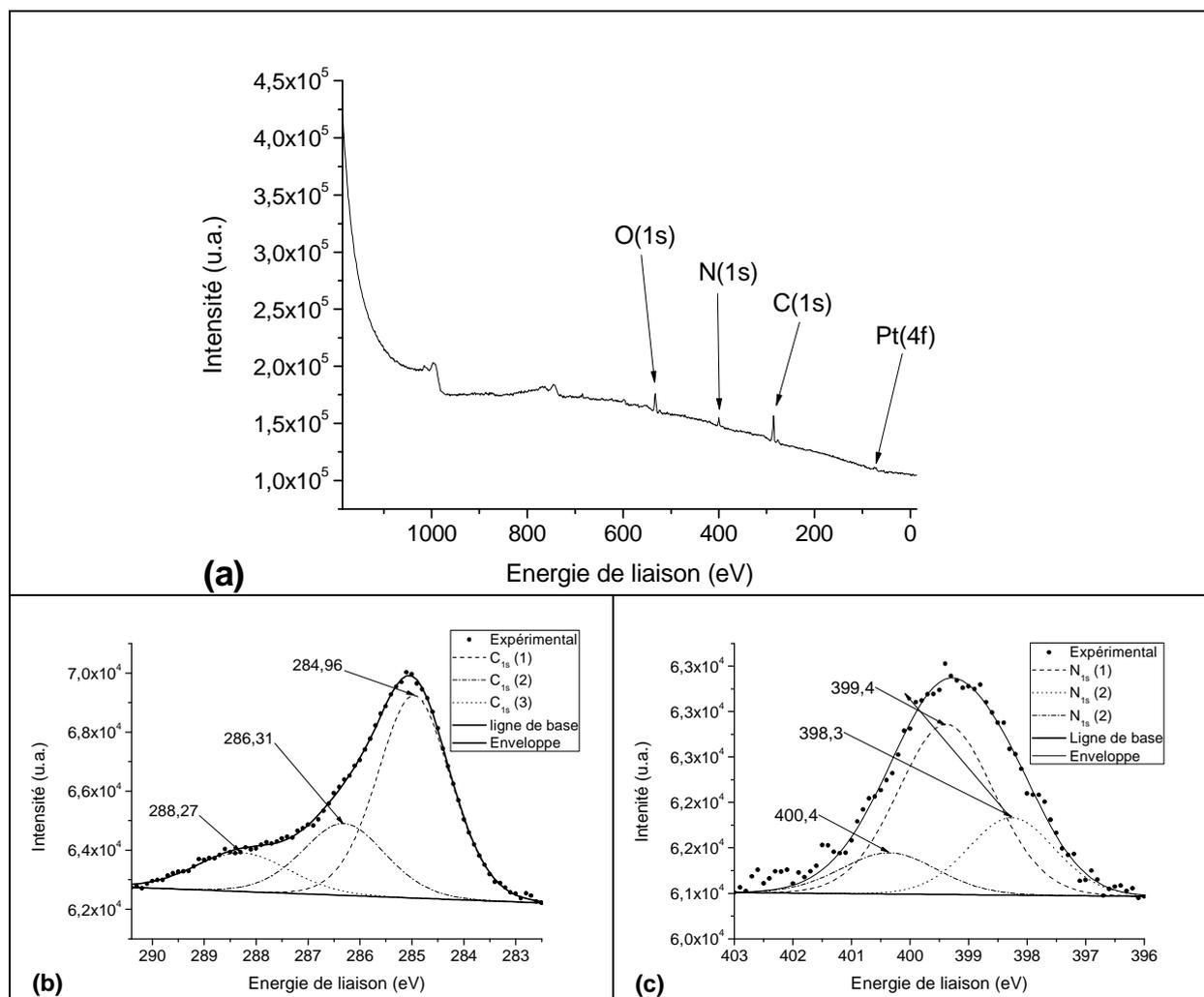


Figure A - 5 : Spectres XPS de surfaces modifiées par oxydation électrochimique de solutions contenant 0,1M de LiClO_4 dilué dans, un solvant d'EDA anhydre (a), agrandissements des pics C_{1s} (b) et N_{1s} (c).

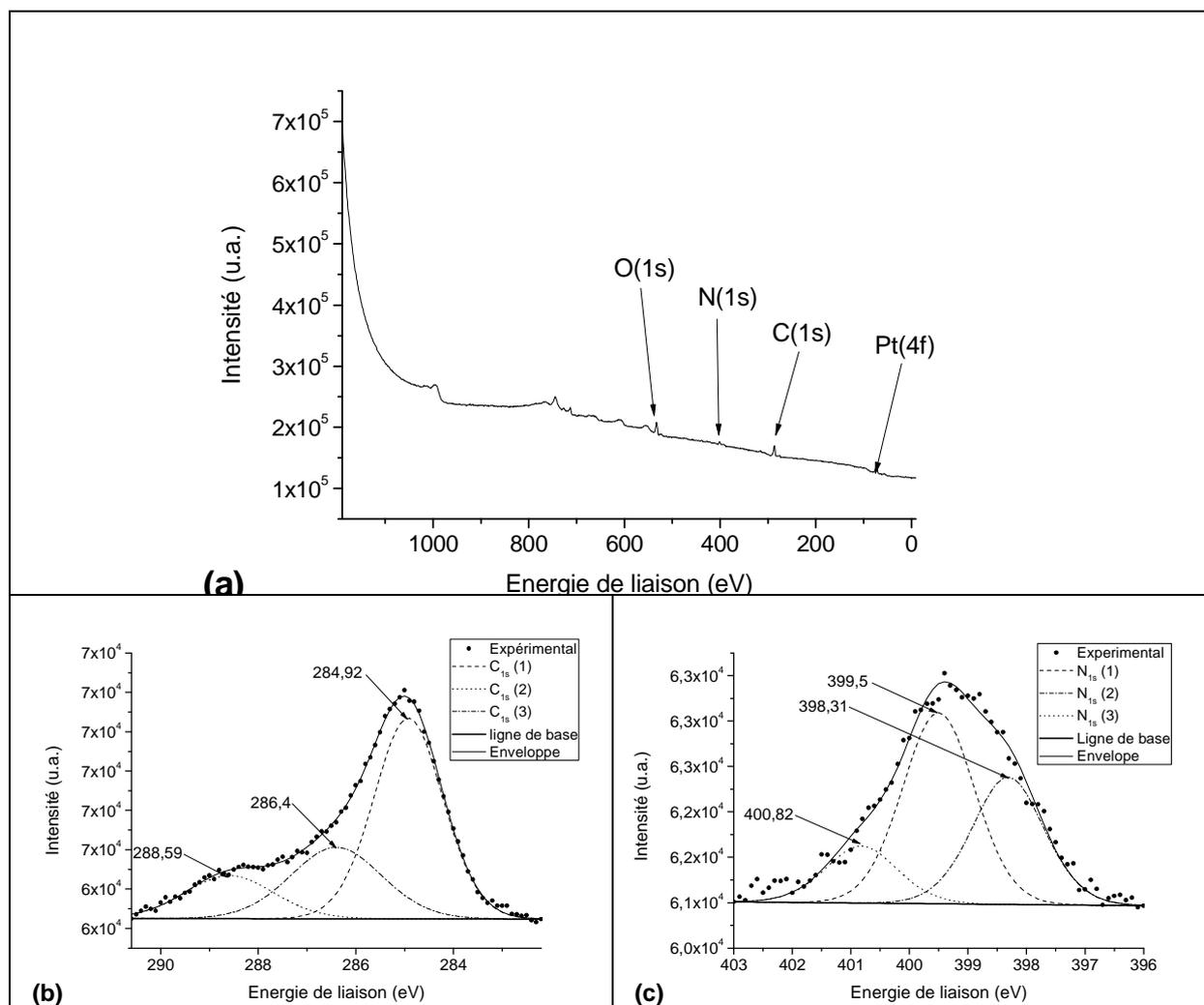


Figure A - 6 : Spectres XPS de surfaces modifiées par oxydation électrochimique de l'EDA dans une solution d'acétonitrile anhydre contenant 0,1M de LiClO₄ (a), agrandissements des pics C_{1s} (b) et N_{1s} (c).

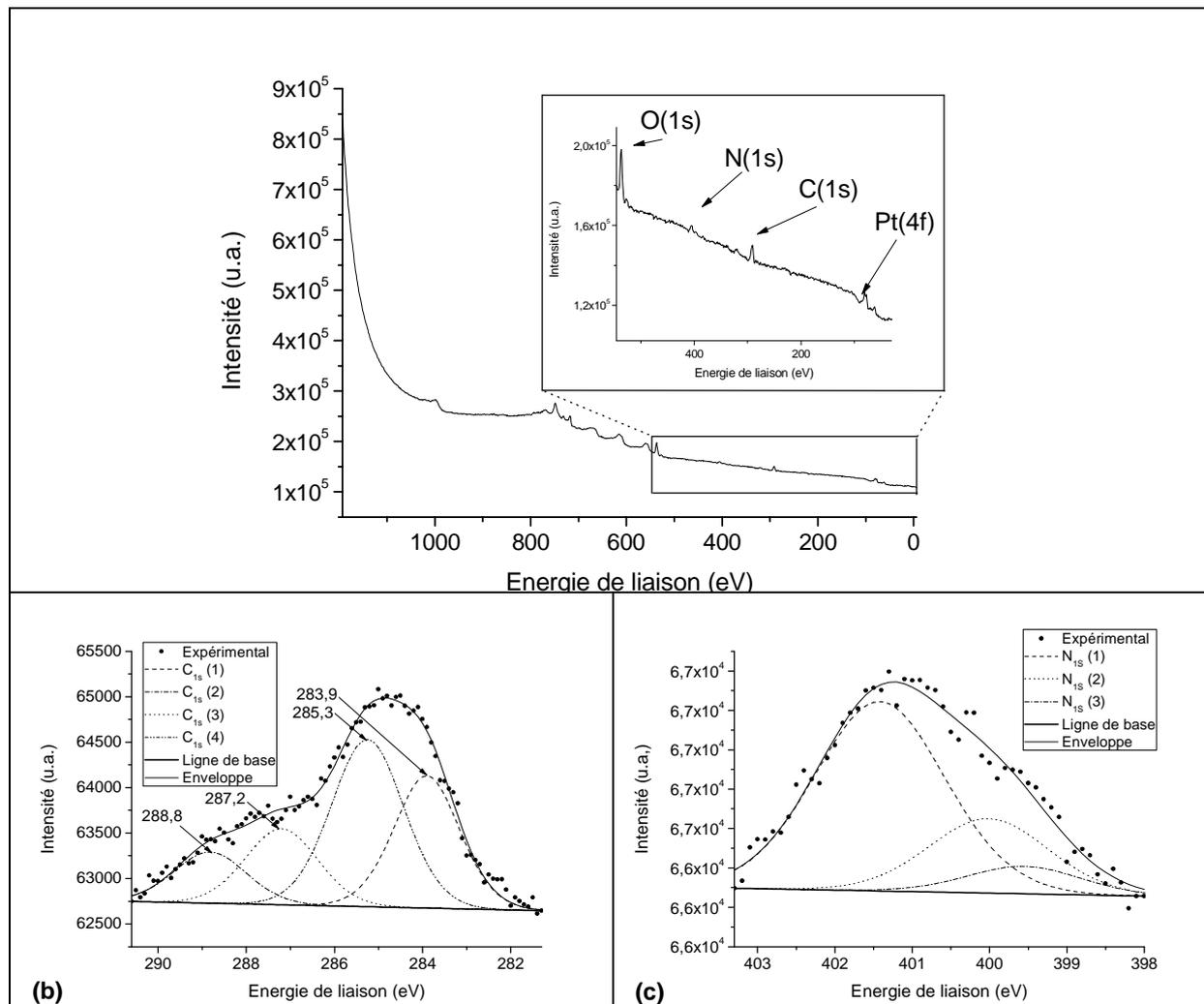


Figure A - 7 : Spectres XPS de surfaces modifiées par oxydation électrochimique de l'EDA dans une solution d'acétonitrile hydraté contenant 0,1M de LiClO_4 (a), agrandissements des pics C_{1s} (b) et N_{1s} (c).

4 Spectroscopie IR – Partie éthylènediamine

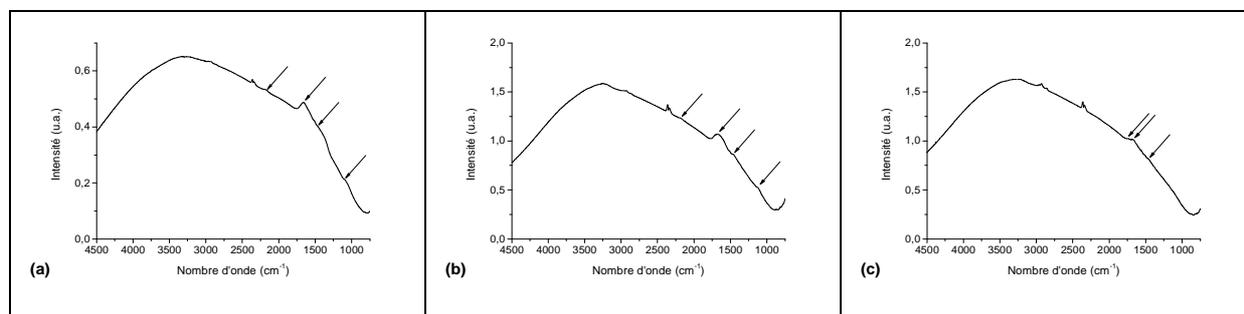
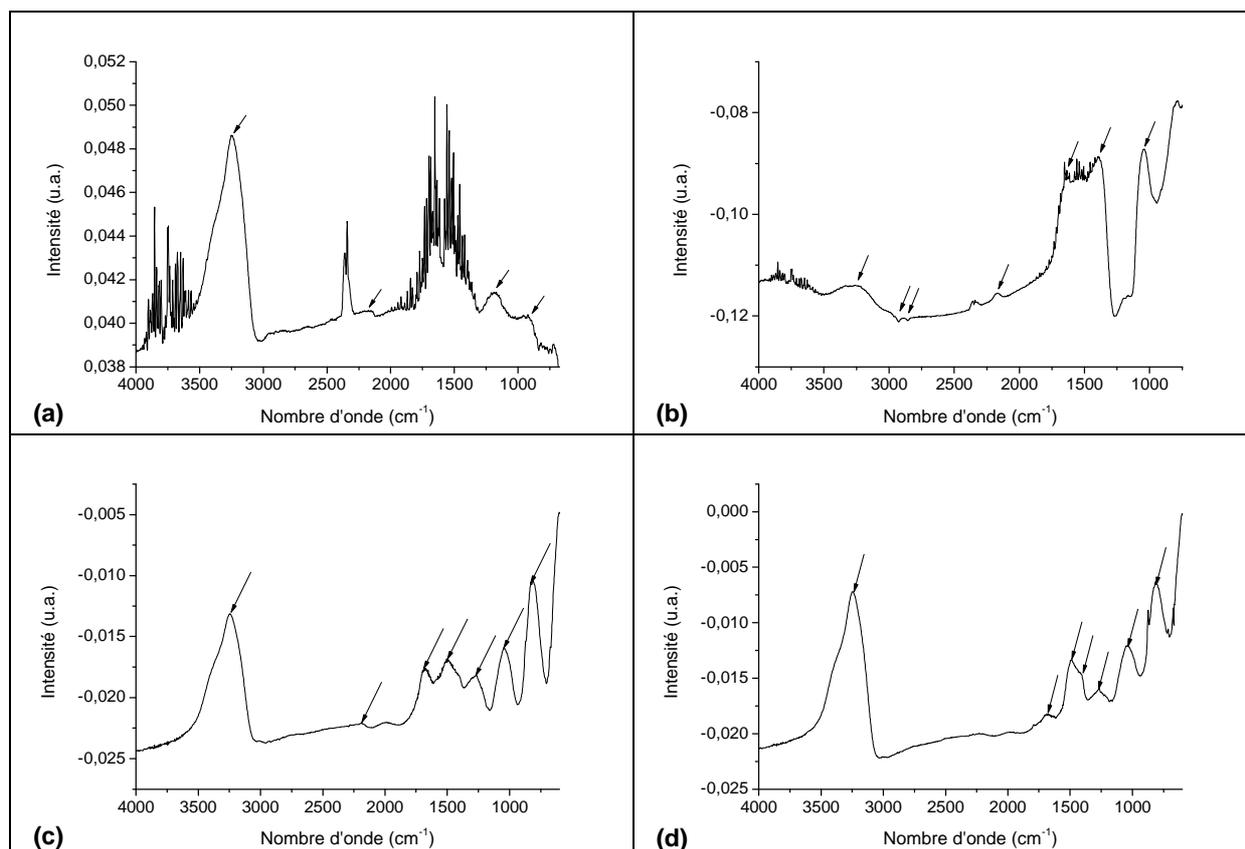


Figure A - 8 : Spectres PM-IRRAS, d'une surface de platine recouverte d'un dépôt obtenu par oxydation électrochimique de l'EDA utilisée comme solvant (a), diluée dans l'acétonitrile anhydre (b), diluée dans l'acétonitrile hydraté (c).



RESULTATS DES CAPTEURS DE PH

Abréviations :

Acéto = acétonitrile anhydre

AcétoEau = acétonitrile hydraté

Eau = eau pure

EDA = éthylènediamine diluée

Pur-EDA = éthylènediamine pure

Py = pyrrole.

1 Capteurs en forme de seringue

1.1 Capteurs à base d'électrolytes Pur-EDA

Electrolyte Pur-EDA avec 0,01 M LiSF_3SO_3 .

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Pur-EDA1	Sensibilité	57,5	44,5	46,6	45,5	43,5
	Origine	462,3	404,0	504,3	495,9	487,3
	R	0,99867	0,99856	0,99980	0,99791	0,99792
Capteur Pur-EDA5	Sensibilité	60,5	51,3	47,5	47,5	46,5
	Origine	615,7	568,6	509,8	509,2	500,0
	R	0,98886	0,99578	0,99901	0,99776	0,99854
Capteur Pur-EDA10	Sensibilité	52,8	46,3	49,1	49,8	48,6
	Origine	556,4	527,0	437,3	440,1	435,9
	R	0,99709	0,99021	0,99673	0,99696	0,99693
Capteur Pur-EDA15	Sensibilité	55,4	50,0	54,9	55,4	55,0
	Origine	567,5	540,3	561,2	565,6	564,9
	R	0,99866	0,99881	0,99788	0,99643	0,99633

Tableau A - 1 : Résultats obtenus pour les capteurs à base d'EDA pure ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.2 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-EDA

Electrolyte Acéto-EDA avec 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 .

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Acéto-EDA1	Sensibilité	59,2	48,9	55,1	57,1	56,0
	Origine	629,1	580,4	609,3	668,3	668,5
	R	0,99025	0,99179	0,99399	0,99363	0,99482
Capteur Acéto-EDA5	Sensibilité	61,9	53,9	53,3	50,8	50,5
	Origine	660,0	622,6	603,1	611,6	613,3
	R	0,99396	0,99808	0,98213	0,97673	0,98044
Capteur Acéto-EDA10	Sensibilité	59,9	48,9	54,2	51,5	49,9
	Origine	649,0	588,8	615,1	617,8	614,0
	R	0,98093	0,98962	0,97748	0,98351	0,97748
Capteur Acéto-EDA15	Sensibilité	45,6	37,5	51,3	54,8	53,8
	Origine	513,5	478,8	573,7	647,9	649,0
	R	0,99212	0,98030	0,98204	0,99710	0,99561

Tableau A - 2 : Résultats obtenus pour les capteurs à base d'EDA dans l'acétonitrile anhydre ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.3 Capteurs à base d'électrolytes AcétoEau-EDA

Electrolyte AcétoEau-EDA avec 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 .

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur AcétoEau-EDA1	Sensibilité	56,3	48,8	51,9	50,3	48,7
	Origine	633,3	591,5	604,4	612,7	601,7
	R	0,98819	0,99704	0,98181	0,98352	0,98122
Capteur AcétoEau-EDA5	Sensibilité	56,2	53,8	56,6	53,2	50,2
	Origine	626,4	609,2	614,9	612,8	597,5
	R	0,99943	0,99944	0,99897	0,99858	0,99874
Capteur AcétoEau-EDA10	Sensibilité	52,7	57,7	53,6	52,3	50,5
	Origine	601,5	626,2	602,2	603,7	595,5
	R	0,99904	0,99972	0,99986	0,99951	0,99955
Capteur AcétoEau-EDA15	Sensibilité	47,3	56,8	47,1	49,0	45,9
	Origine	570,5	617,5	550,5	564,3	547,9
	R	0,99479	0,99903	0,99503	0,99844	0,99920

Tableau A - 3 : Résultats obtenus pour les capteurs à base d'EDA dans l'acétonitrile hydraté ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.4 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-Py

Electrolyte Acéto-Py avec 0,1 M de LiClO₄ et 0,5 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↘	pH ↘
Capteur Acéto-Py1	Sensibilité	56,7	52,3	51,3	50,7	50,1
	Origine	562,7	541,2	534,5	536,1	520,0
	R	0,99807	0,99900	0,99943	0,99947	0,99880
Capteur Acéto-Py5	Sensibilité	52,8	46,4	54,2	50,8	49,4
	Origine	480,5	437,9	516,5	501,8	488,5
	R	0,99641	0,99376	0,99727	0,99879	0,99700
Capteur Acéto-Py10	Sensibilité	49,1	39,7	52,0	46,7	41,7
	Origine	395,8	351,5	449,6	418,1	382,7
	R	0,99407	0,99580	0,98560	0,99222	0,98946
Capteur Acéto-Py15	Sensibilité	19,2	31,7	37,1	36,2	39,7
	Origine	187,1	273,6	324,1	323,1	351,7
	R	0,90373	0,99075	0,99432	0,99644	0,99873

Tableau A - 4 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de pyrrole dans l'acétonitrile anhydre ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.5 Capteurs à base d'électrolytes AcétoEau-Py

Electrolyte AcétoEau-Py avec 0,1 M de LiClO₄ et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↘	pH ↘
Capteur AcétoEau-Py1	Sensibilité	56,0	54,3	56,3	56,3	55,8
	Origine	482,0	463,3	505,0	509,1	506,2
	R	0,99490	0,99925	0,99970	0,99960	0,99968
Capteur AcétoEau-Py5	Sensibilité	35,7	37,0	40,3	40,8	36,8
	Origine	348,4	355,9	394,9	388,9	357,4
	R	0,98861	0,99004	0,99946	0,99625	0,99958
Capteur AcétoEau-Py10	Sensibilité	38,0	34,9	43,1	42,8	46,9
	Origine	293,2	291,7	395,2	387,5	427,5
	R	0,99231	0,94509	0,99528	0,99264	0,99867
Capteur AcétoEau-Py15	Sensibilité	15,4	33,7	40,2	40,6	48,2
	Origine	193,7	300,7	388,1	377,2	449,9
	R	0,86640	0,95935	0,98878	0,98565	0,99811

Tableau A - 5 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de pyrrole dans l'acétonitrile hydraté ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.6 Capteurs à base d'électrolytes Pur-EDA1/Acétopyrrole

Sous-couche avec un électrolyte Pur-EDA avec 0,01 M LiSF_3SO_3 et couche avec un électrolyte Acétopyrrole avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,5 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J + 10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Pur-EDA1/Acétopyr1	Sensibilité	54,5	47,8	56,0	54,9	54,5
	Origine	490,2	470,4	476,4	482,2	503,3
	R	0,99023	0,99968	0,99357	0,99214	0,99539
Capteur Pur-EDA1/Acétopyr5	Sensibilité	29,6	25,3	27,4	24,7	25,3
	Origine	262,1	253,2	265,9	261,2	2803,0
	R	0,99279	0,99170	0,99385	0,99488	0,99153
Capteur Pur-EDA1/Acétopyr10	Sensibilité	28,9	37,2	35,3	33,5	39,4
	Origine	313,1	353,9	353,9	346,6	389,3
	R	0,99237	0,99960	0,99225	0,99155	0,98673
Capteur Pur-EDA1/Acétopyr15	Dépôt de polypyrrole trop épais : il ne se maintient pas à la surface de l'électrode.					

Tableau A - 6 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA pure et une couche à base de pyrrole dans l'acétonitrile anhydre ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.7 Capteurs à base d'électrolytes Pur-EDA1/AcétopyrroleEau

Sous-couche avec un électrolyte Pur-EDA avec 0,01 M LiSF_3SO_3 et couche avec un électrolyte AcétopyrroleEau avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J + 10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Pur-EDA1/Acétopyr1Eau	Sensibilité	31,2	28,2	26,7	26,2	28,1
	Origine	284,5	275,6	273,1	276,9	293,0
	R	0,99950	0,99691	0,99797	0,99744	0,99576
Capteur Pur-EDA1/Acétopyr5Eau	Sensibilité	36,6	39,2	42,3	41,1	41,1
	Origine	380,4	395,7	451,7	439,7	452,3
	R	0,99665	0,99478	0,99627	0,99549	0,99616
Capteur Pur-EDA1/Acétopyr10Eau	Sensibilité	18,0	28,6	32,6	35,7	38,9
	Origine	329,2	384,2	419,2	428,9	456,7
	R	0,99147	0,99477	0,99762	0,99670	0,99738
Capteur Pur-EDA1/Acétopyr15Eau	Sensibilité	13,3	28,5	32,3	33,7	49,6
	Origine	282,8	363,3	406,8	402,2	520,0
	R	0,83918	0,99593	0,98951	0,98576	0,98001

Tableau A - 7 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA pure et une couche à base de pyrrole dans l'acétonitrile hydraté ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.8 Capteurs à base d'électrolytes Pur-EDA1/Eau-Py

Sous-couche avec un électrolyte Pur-EDA avec 0,01 M LiSF_3SO_3 et couche avec un électrolyte Eau-Py avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J + 10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Pur-EDA1/Eau-Py1	Sensibilité	46,1	43,8	43,7	46,8	43,7
	Origine	461,2	450,4	449,3	460,9	439,1
	R	0,99857	0,99899	0,99827	0,99666	0,99926
Capteur Pur-EDA1/Eau-Py5	Sensibilité	55,3	56,7	51,2	51,2	50,6
	Origine	501,7	508,7	416,6	436,6	492,0
	R	0,99884	0,99881	0,98936	0,99302	0,99554
Capteur Pur-EDA1/Eau-Py10	Sensibilité	51,4	51,4	51,1	51,3	50,7
	Origine	413,5	414,9	418,3	446,8	447,7
	R	0,99745	0,99759	0,99769	0,99818	0,99814
Capteur Pur-EDA1/Eau-Py15	Dépôt de polypyrrole trop épais : il ne se maintient pas à la surface de l'électrode.					

Tableau A - 8 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA pure et une couche à base de pyrrole dans l'eau ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.9 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-EDA1/Acéto-Py

Sous-couche avec un électrolyte Acéto-EDA avec 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 et couche avec un électrolyte Acéto-Py avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,5 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J + 10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Acéto-EDA1/Acéto-Py1	Sensibilité	64,0	56,4	55,8	55,8	50,6
	Origine	568,4	530,2	514,3	517,1	498,4
	R	0,99835	0,99961	0,99819	0,99734	0,99879
Capteur Acéto-EDA1/Acéto-Py5	Sensibilité	44,7	40,9	35,2	32,8	30,2
	Origine	377,7	365,1	324,6	311,8	312,5
	R	0,98942	0,99740	0,98203	0,97395	0,97499
Capteur Acéto-EDA1/Acéto-Py10	Sensibilité	33,6	41,1	32,6	34,3	35,3
	Origine	323,6	369,3	330,8	341,2	360,9
	R	0,95764	0,99560	0,98722	0,99119	0,99419
Capteur Acéto-EDA1/Acéto-Py15	Sensibilité	25,1	38,3	33,3	Matériau sensible Trop dégradé	
	Origine	294,4	368,4	333,2		
	R	0,88106	0,99681	0,98024		

Tableau A - 9 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA dans l'acétonitrile anhydre et une couche à base de pyrrole dans l'acétonitrile anhydre ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

1.10 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-EDA1/AcétoEau-Py

Sous-couche avec un électrolyte Acéto-EDA avec 0,5 M d'EDA* et 0,01 M de LiCF₃SO₃ et couche avec un électrolyte AcétoEau-Py avec 0,1 M de LiClO₄ et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↘	pH ↘
Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py1	Sensibilité	52,9	53,4	51,1	53,6	54,3
	Origine	421,3	423,2	441,1	461,7	476,1
	R	0,98891	0,99686	0,99447	0,99570	0,99451
Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py5	Sensibilité	56,7	51,8	61,8	60,7	60,7
	Origine	493,5	474,0	567,8	560,6	573,6
	R	0,99431	0,99002	0,99543	0,99650	0,99698
Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py10	Sensibilité	66,5	55,0	64,4	65,0	60,2
	Origine	657,9	595,1	634,1	640,7	623,0
	R	0,98822	0,99794	0,99009	0,98429	0,99504
Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py15	Sensibilité	66,8	59,0	62,9	61,0	58,6
	Origine	659,9	609,2	587,5	584,0	583,3
	R	0,99037	0,99865	0,99477	0,99749	0,99851

Tableau A - 10 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA dans l'acétonitrile anhydre et une couche à base de pyrrole dans l'acétonitrile hydraté ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2 Capteurs en forme de puce

2.1 Capteurs à base d'électrolytes Pur-EDA

Electrolyte Pur-EDA avec 0,01 M LiSF_3SO_3 .

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Acéto-EDA1	Sensibilité	66,3	56,9	55,8	48,5	50,0
	Origine	667,1	622,4	578,1	512,5	505,5
	R	0,99083	0,99314	0,99040	0,98492	0,99085
Capteur Acéto-EDA5	Sensibilité	55,7	54,4	42,1	42,7	42,6
	Origine	491,3	484,0	459,1	454,6	437,7
	R	0,99516	0,99620	0,96868	0,98505	0,98028
Capteur Acéto-EDA10	Sensibilité	53,8	53,7	44,2	45,0	40,0
	Origine	515,7	514,8	434,8	433,4	384,0
	R	0,99492	0,99598	0,99653	0,99560	0,99316
Capteur Acéto-EDA20	Sensibilité	50,6	50,9	40,1	38,1	34,6
	Origine	470,1	473,1	364,4	352,5	317,1
	R	0,99916	0,99940	0,99884	0,99969	0,99962
Capteur Acéto-EDA30	Sensibilité	52,1	53,6	42,1	39,3	39,7
	Origine	487,3	494,0	378,7	365,1	358,3
	R	0,99873	0,99928	0,99841	0,99924	0,99931

Tableau A - 11 : Résultats obtenus pour les capteurs à base d'EDA pure ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.2 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-EDA

Electrolyte Acéto-EDA avec 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 .

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Acétonitrile EDA 1	Sensibilité	71,7	58,8	57,7	55,4	51,1
	Origine	703,4	637,5	600,3	569,5	514,8
	R	0,98598	0,99395	0,98342	0,98104	0,97225
Capteur Acétonitrile EDA 5	Sensibilité	66,1	58,2	58,7	56,1	49,0
	Origine	680,6	636,1	621,9	581,3	551,9
	R	0,97882	0,99328	0,97146	0,96791	0,96048
Capteur Acétonitrile EDA 10	Sensibilité	61,0	58,1	50,8	46,3	44,6
	Origine	635,1	614,6	556,9	496,4	468,3
	R	0,98376	0,99441	0,97375	0,98718	0,99215
Capteur Acétonitrile EDA 20	Sensibilité	62,6	58,6	53,8	49,5	42,3
	Origine	664,0	642,4	588,9	453,6	463,5
	R	0,99252	0,99688	0,97837	0,97267	0,96943
Capteur Acétonitrile EDA 30	Sensibilité	63,5	57,6	52,0	47,0	46,5
	Origine	639,9	609,4	545,5	494,5	473,7
	R	0,99408	0,99407	0,97485	0,99145	0,98205

Tableau A - 12 : Résultats obtenus pour les capteurs à base d'EDA dans l'acétonitrile anhydre ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.3 Capteurs à base d'électrolytes AcétoEau-EDA

Electrolyte AcétoEau-EDA avec 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 .

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur AcétoEau- EDA1	Sensibilité	56,8	52,3	51,7	48,2	48,6
	Origine	614,0	584,6	569,7	526,3	550,4
	R	0,98727	0,99818	0,98671	0,98686	0,99803
Capteur AcétoEau- EDA5	Sensibilité	56,2	54,0	56,9	53,0	50,6
	Origine	595,8	583,4	592,1	553,9	556,0
	R	0,99771	0,99966	0,99897	0,99840	0,99985
Capteur AcétoEau- EDA10	Sensibilité	58,4	59,3	60,9	57,4	49,1
	Origine	629,7	633,0	613,8	573,6	578,8
	R	0,99995	0,99984	0,99995	0,99904	0,99936
Capteur AcétoEau- EDA20	Sensibilité	59,4	59,1	57,0	55,9	51,1
	Origine	557,8	552,3	533,2	512,0	522,5
	R	0,99968	0,99928	0,99896	0,99898	0,99859
Capteur AcétoEau- EDA30	Sensibilité	61,3	61,9	54,6	53,6	47,6
	Origine	680,4	682,1	606,3	579,9	623,8
	R	0,99823	0,99954	0,99957	0,99970	0,63088

Tableau A - 13 : Résultats obtenus pour les capteurs à base d'EDA dans l'acétonitrile hydraté ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.4 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-Py

Electrolyte Acéto-Py avec 0,1 M de LiClO₄ et 0,5 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↘	pH ↘
Capteur Acéto-Py1	Sensibilité	55,0	50,3	54,2	51,9	48,1
	Origine	503,6	481,4	537,4	537,8	516,0
	R	0,99104	0,99245	0,99359	0,99599	0,99795
Capteur Acéto-Py3	Sensibilité	64,5	62,9	57,3	52,6	50,6
	Origine	581,1	576,4	573,2	558,4	539,4
	R	0,98882	0,99500	0,99882	0,99940	0,99850
Capteur Acéto-Py5	Sensibilité	57,8	54,4	52,4	47,6	51,1
	Origine	620,9	603,5	635,3	597,7	641,7
	R	0,99204	0,99394	0,99752	0,99868	0,99964
Capteur Acéto-Py10	Sensibilité	48,1	43,5	46,2	45,0	44,6
	Origine	561,8	541,4	600,8	581,6	590,1
	R	0,99394	0,99943	0,99964	0,99875	0,99876
Capteur Acéto-Py20	Sensibilité	51,9	45,8	48,4	41,9	44,1
	Origine	628,8	599,1	652,4	608,6	612,5
	R	0,99930	0,99901	0,99859	0,99913	0,99897
Capteur Acéto-Py30	Sensibilité	45,0	38,1	43,1	44,8	42,2
	Origine	628,0	594,2	663,5	661,2	640,6
	R	0,99399	0,99501	0,99874	0,99855	0,99911

Tableau A - 14 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de pyrrole dans l'acétonitrile anhydre ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.5 Capteurs à base d'électrolytes AcétoEau-Py

Electrolyte AcétoEau-Py avec 0,1 M de LiClO₄ et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↘	pH ↘
Capteur AcétoEau-Py1	Sensibilité	55,8	52,9	53,7	50,4	48,9
	Origine	515,6	503,6	541,3	529,3	532,2
	R	0,99166	0,99402	0,99974	0,99970	0,99934
Capteur AcétoEau-Py3	Sensibilité	66,7	65,2	61,5	57,1	53,5
	Origine	578,2	570,7	609,9	574,0	548,5
	R	0,99458	0,99343	0,99954	0,99744	0,99487
Capteur AcétoEau-Py5	Sensibilité	67,7	63,1	60,9	55,9	52,7
	Origine	642,1	619,1	636,7	625,0	623,7
	R	0,99584	0,99704	0,99914	0,99939	0,99699
Capteur AcétoEau-Py10	Sensibilité	51,1	45,9	46,1	46,2	42,5
	Origine	607,1	581,0	615,1	602,0	610,4
	R	0,99852	0,99964	0,99860	0,99850	0,99874
Capteur AcétoEau-Py20	Sensibilité	46,7	39,6	47,4	45,6	41,5
	Origine	560,9	523,7	601,6	609,5	581,5
	R	0,99185	0,99663	0,99848	0,99898	0,99857
Capteur AcétoEau-Py30	Sensibilité	43,3	36,3	39,8	40,1	35,5
	Origine	618,0	584,0	662,7	673,3	645,0
	R	0,96089	0,98149	0,99482	0,99688	0,99634

Tableau A - 15 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de pyrrole dans l'acétonitrile hydraté ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.6 Capteurs à base d'électrolytes Eau-Py

Electrolyte Eau-Py avec 0,1 M de LiClO₄ et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH ↘	pH ↗	pH ↘	pH ↘	pH ↘
Capteur Eau-Py1	Sensibilité	48,5	43,4	44,3	42,8	41,1
	Origine	475,6	451,9	491,9	470,8	469,3
	R	0,99641	0,99643	0,99889	0,99847	0,99456
Capteur Eau-Py3	Sensibilité	58,3	56,6	53,7	49,4	44,5
	Origine	476,2	468,8	469,8	465,3	431,0
	R	0,99820	0,99870	0,99943	0,99786	0,99982
Capteur Eau-Py5	Sensibilité	53,9	50,0	47,4	47,5	43,9
	Origine	578,7	463,0	575,6	607,0	574,6
	R	0,99693	0,99861	0,99313	0,99859	0,99758
Capteur Eau-Py10	Sensibilité	49,9	45,0	42,9	41,0	40,0
	Origine	589,3	568,9	673,2	685,0	666,0
	R	0,99398	0,99487	0,98666	0,99214	0,99019
Capteur Eau-Py20	Sensibilité	51,6	43,7	43,6	44,3	38,2
	Origine	580,8	543,7	595,4	592,0	562,4
	R	0,98713	0,99710	0,99178	0,99355	0,98797
Capteur Eau-Py30	Sensibilité	46,5	38,8	45,2	42,9	38,8
	Origine	611,5	577,9	663,9	662,8	643,2
	R	0,97799	0,98309	0,98840	0,98858	0,98933

Tableau A - 16 : Résultats obtenus pour les capteurs à base de pyrrole dans l'eau ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.7 Capteurs à base d'électrolytes Pur-EDA1/Acétopy

Sous-couche avec un électrolyte Pur-EDA avec 0,01 M LiSF_3SO_3 et couche avec un électrolyte Acétopy avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,5 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Pur-EDA1/Acétopy1	Sensibilité	60,7	59,7	57,3	62,0	61,0
	Origine	474,3	459,1	468,2	504,2	502,5
	R	0,99297	0,99912	0,99664	0,99971	0,99972
Capteur Pur-EDA1/Acétopy5	Sensibilité	42,9	34,4	43,4	36,5	39,5
	Origine	328,9	288,2	366,4	319,3	342,9
	R	0,99379	0,99031	0,94638	0,94782	0,94746
Capteur Pur-EDA1/Acétopy10	Sensibilité	37,4	29,1	37,7	33,3	34,8
	Origine	280,7	243,8	336,8	306,6	320,9
	R	0,98177	0,97678	0,94872	0,95006	0,94427
Capteur Pur-EDA1/Acétopy15	Sensibilité	33,1	24,8	32,2	30,1	30,1
	Origine	240,1	205,6	307,9	292,2	298,1
	R	0,96129	0,95592	0,94637	0,95284	0,94376

Tableau A - 17 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA pure et une couche à base de pyrrole dans l'acétonitrile anhydre ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.8 Capteurs à base d'électrolytes Pur-EDA1/AcétopyEau-Py

Sous-couche avec un électrolyte Pur-EDA avec 0,01 M LiSF_3SO_3 et couche avec un électrolyte AcétopyEau-Py avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Pur-EDA1/AcétopyEau-Py1	Sensibilité	65,2	59,2	55,0	54,8	57,8
	Origine	529,4	500,7	471,3	464,9	478,8
	R	0,99781	0,99834	0,99758	0,99697	0,99910
Capteur Pur-EDA1/AcétopyEau-Py5	Sensibilité	36,7	37,1	41,7	43,8	45,3
	Origine	288,1	294,5	367,4	379,3	388,6
	R	0,98891	0,97797	0,99431	0,99608	0,99428
Capteur Pur-EDA1/AcétopyEau-Py10	Sensibilité	25,9	30,0	35,0	38,9	40,7
	Origine	212,2	241,6	328,7	354,9	366,8
	R	0,91371	0,96580	0,98328	0,98175	0,98823
Capteur Pur-EDA1/AcétopyEau-Py15	Sensibilité	6,4	22,7	26,3	29,1	35,7
	Origine	151,5	234,9	321,1	322,9	361,7
	R	0,54560	0,97117	0,96990	0,97593	0,99077

Tableau A - 18 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA pure et une couche à base de pyrrole dans l'acétonitrile hydraté ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.9 Capteurs à base d'électrolytes Pur-EDA1/Eau-Py

Sous-couche avec un électrolyte Pur-EDA avec 0,01 M LiSF_3SO_3 et couche avec un électrolyte Eau-Py avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Pur-EDA1/Eau-Py1	Sensibilité	66,8	60,3	66,0	63,1	61,5
	Origine	574,4	523,3	602,6	601,4	601,2
	R	0,98978	0,99944	0,99981	0,99994	0,99972
Capteur Pur-EDA1/Eau-Py5	Sensibilité	20,3	26,8	29,7	28,3	31,3
	Origine	211,0	255,6	303,3	291,1	310,6
	R	0,93435	0,99067	0,99142	0,98432	0,98860
Capteur Pur-EDA1/Eau-Py10	Sensibilité	1,6	14,7	18,6	21,3	23,7
	Origine	111,2	185,4	264,6	268,9	280,4
	R	0,11295	0,97567	0,98534	0,99498	0,99272
Capteur Pur-EDA1/Eau-Py15	Sensibilité	1,5	17,9	22,3	23,5	27,6
	Origine	206,2	303,9	354,9	327,5	347,8
	R	0,06385	0,99706	0,99246	0,98982	0,99292

Tableau A - 19 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA pure et une couche à base de pyrrole dans l'eau ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.10 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-EDA1/Acéto-Py

Sous-couche avec un électrolyte Acéto-EDA avec 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 et couche avec un électrolyte Acéto-Py avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,5 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Acéto-EDA1/Acéto-Py1	Sensibilité	63,0	49,0	59,1	58,5	59,1
	Origine	521,9	448,2	554,1	555,9	566,1
	R	0,99983	0,99652	0,99921	0,99987	0,99972
Capteur Acéto-EDA1/Acéto-Py5	Sensibilité	45,4	26,9	38,9	33,5	39,1
	Origine	282,9	190,9	323,5	272,4	332,3
	R	0,99334	0,97088	0,99182	0,97055	0,96748
Capteur Acéto-EDA1/Acéto-Py10	Sensibilité	33,6	22,9	35,5	36,6	30,9
	Origine	178,9	132,4	289,3	290,2	276,0
	R	0,98371	0,95849	0,98617	0,97714	0,99264
Capteur Acéto-EDA1/Acéto-Py15	Sensibilité	27,8	20,2	33,6	33,2	31,7
	Origine	121,6	99,6	290,9	277,6	277,8
	R	0,98221	0,85175	0,97031	0,98752	0,98742

Tableau A - 20 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA dans l'acétonitrile anhydre et une couche à base de pyrrole dans l'acétonitrile anhydre ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.11 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-EDA1/AcétoEau-Py

Sous-couche avec un électrolyte Acéto-EDA avec 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 et couche avec un électrolyte AcétoEau-Py avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py1	Sensibilité	64,1	57,9	58,3	49,9	44,0
	Origine	539,6	502,1	523,9	467,7	431,5
	R	0,99009	0,99975	0,99955	0,98902	0,98621
Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py5	Sensibilité	18,1	24,1	37,7	39,7	43,0
	Origine	158,0	194,0	310,8	339,2	375,5
	R	0,92027	0,95149	0,92027	0,98668	0,99266
Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py10	Sensibilité	9,9	22,0	30,7	35,0	39,8
	Origine	123,7	190,1	268,7	309,5	356,8
	R	0,75204	0,94275	0,97231	0,98170	0,98809
Capteur Acéto-EDA1/AcétoEau-Py15	Sensibilité	1,7	19,9	23,5	30,3	36,2
	Origine	88,8	186,1	224,2	279,2	335,3
	R	0,09698	0,93314	0,93348	0,96035	0,98044

Tableau A - 21 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA dans l'acétonitrile anhydre et une couche à base de pyrrole dans l'acétonitrile hydraté ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

2.12 Capteurs à base d'électrolytes Acéto-EDA1/Eau-Py

Sous-couche avec un électrolyte Acéto-EDA avec 0,5 M d'EDA et 0,01 M de LiCF_3SO_3 et couche avec un électrolyte Eau-Py avec 0,1 M de LiClO_4 et 0,1 M de pyrrole.

Mesures		Jour J		J +10	J + 20	J + 30
		pH \searrow	pH \nearrow	pH \searrow	pH \searrow	pH \searrow
Capteur Acéto-EDA1/Eau-Py1	Sensibilité	64,1	51,7	50,8	50,8	49,7
	Origine	566,9	490,2	465,4	472,7	473,4
	R	0,99068	0,99556	0,99740	0,99014	0,96972
Capteur Acéto-EDA1/Eau-Py5	Sensibilité	17,1	22,6	30,6	28,6	31,4
	Origine	175,2	215,2	296,7	293,9	326,1
	R	0,90391	0,96820	0,97959	0,99157	0,98930
Capteur Acéto-EDA1/Eau-Py10	Sensibilité	9,4	22,2	29,7	31,7	35,6
	Origine	196,1	265,2	330,8	334,3	374,6
	R	0,74485	0,98981	0,99075	0,99579	0,99607
Capteur Acéto-EDA1/Eau-Py15	Sensibilité	1,9	21,9	28,9	34,7	39,8
	Origine	217,0	315,2	365,6	394,0	422,8
	R	0,06348	0,99939	0,98826	0,99257	0,99456

Tableau A - 22 : Résultats obtenus pour les capteurs avec une sous-couche à base d'EDA dans l'acétonitrile anhydre et une couche à base de pyrrole dans l'eau ; Réversibilité du signal au jour J et stabilité dans le temps aux jours J + 10, J + 20 et J + 30.

COMPTE RENDU DES RAPPORTEURS DU JURY

Rapport de Thèse

de Madame **Zineb MEKHALIF**

qualité : **Professeur au Département de Chimie**

Lieu d'exercice : **Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix.**

sur la Thèse présentée par Monsieur : **Olivier SEGUT**

ayant pour sujet : **Etude électrochimique de molécules aminées aliphatiques et hétéroatomiques. Application aux microcapteurs de pH.**

Le mémoire rédigé par Monsieur Olivier SEGUT, en vue de sa présentation sous forme de thèse de l'Université de Franche-Comté, a pour but d'étudier le comportement électrochimique de molécules aminées aliphatiques et hétéroatomiques en vue de développement de microcapteurs de pH basés sur ces molécules.

Le mémoire de l'auteur comporte trois parties :

-Dans le premier chapitre, l'auteur fait état de l'art dans le domaine de l'électropolymérisation du pyrrole et du comportement électrochimique de l'éthylènediamine. Ces deux systèmes étant prévus pour une application par le candidat dans le domaine des capteurs à pH l'ont amené à faire une bonne synthèse que j'ai beaucoup appréciée.

Cette synthèse bibliographique, qui a le petit défaut d'être un peu longue, présente l'avantage d'être clairement présentée.

-Dans le chapitre 2, Le candidat fait l'étude du comportement électrochimique du pyrrole et de l'EDA. Nombreuses sont les études qui ont montré l'étroite relation entre les conditions de synthèse électrochimique du polypyrrole (solvant, sels dopants, la concentration, le potentiel ou le courant appliqués,...) et les propriétés du film obtenu (conductivité, morphologie, adhérence, propriétés mécaniques,...). Bien que les résultats acquis dans cette partie soient prévisibles si on se réfère à la littérature, cette partie est nécessaire pour bien établir les conditions expérimentales de base en vue de leur transposition vers les microsystèmes. Les méthodes électrochimiques et spectroscopiques est bien exploitées.

-Le chapitre 3 Le candidat a développé des microsystèmes afin de mesurer le pH. Cette partie est particulièrement très appréciable car elle implique à la fois un développement technique que scientifique et mets en applications directe les études préalables du candidat.

Appréciation :

A travers ce travail, l'auteur a pu réaliser un travail de recherche dans un domaine scientifique d'actualité et de pointe. Tout en partant de molécules classiques comme le pyrrole et l'EDA, l'auteur a pu donner une originalité à sa recherche par une approche méthodique et rigoureuse. J'ai apprécié tout particulièrement le cheminement de son travail du fondamental vers l'appliqué par la réalisation de microsystèmes. C'est un travail de recherche très appréciable témoignant d'une grande qualité du candidat et de son environnement de travail. La quantité comme la qualité des résultats sont simultanément présentes.

J'ai trouvé son travail remarquable, sa méthodologie est bien décrite, ses parties bibliographiques, un peu longues mais bien documentées.

Je considère le manuscrit acceptable dans son état, je réserve certaines remarques et questions pour la discussion avec Monsieur SEGUT lors de la défense orale.

En conclusion :

L'adéquation des moyens, l'encadrement par une équipe compétente ainsi que la qualité pédagogique et la rigueur scientifique du candidat (ces deux dernières ressortant de la rédaction et de la démarche suivie) ont contribué à la réalisation d'un excellent travail. Celui-ci est original et a produit une option prometteuse pour les microcapteurs.

Je donne **un avis très favorable** à la commission des thèses pour qu'elle autorise Monsieur Olivier SEGUT à la soutenance de son mémoire devant le jury de l'Université de Franche-Comté.

Namur, le 28 octobre 2009

Zineb MEKHALIF



Institut LAVOISIER de Versailles

UMR CNRS/ UVSQ -8180

Arnaud Etcheberry
Directeur de Recherche CNRS
Directeur Adjoint de l'ILV

Versailles, le :

Objet : Rapport de thèse Mr Olivier Segut

Titre de la thèse : Etude électrochimique de molécules aminées aliphatiques et hétéro-aromatiques. Application aux micro-capteurs de pH.

Université de rattachement : Université de Franche-Comté

Le travail présenté par Olivier Segut s'inscrit dans une thématique articulée sur le concept d'électrode modifiée pour l'obtention de réponses spécifiques, dans son cas une sensibilité au pH. L'activité de recherche s'est donc naturellement répartie entre une partie conception et une partie réalisation de « composant sonde de pH ». C'est cette dualité qui donne le socle scientifique sur lequel le sujet a été construit. Le travail est caractéristique d'un aboutissement de thème avec un caractère multidisciplinaire affirmé associant les compétences techniques de deux laboratoires LUTINAM et FEMTO-ST. Pour avoir officié il y a quelques années dans un autre type d'évaluation sur le site de Besançon j'ai apprécié ce souci de croiser les compétences qui ressort nettement du manuscrit soumis.

Mon impression générale est que manuscrit soumis est assez bien écrit avec un double chapitre introductif qui pose bien les bases et le contexte dans lequel il faut situer le travail produit. La bibliographie est fournie, bien structurée et permet à un lecteur non averti d'entrer efficacement dans une thématique « capteur » très spécifique. Concernant le corps de texte on peut regretter la longueur excessive de certains passages qui rend un peu fastidieuse la lecture. On peut voir là un souci de précision et de transcription détaillée d'un très gros travail expérimental mais il ne justifie pas à mon sens ce réel travers d'écriture.



Le sujet de thèse est bâti sur la mise en œuvre puis l'utilisation de films de polymères obtenus par électro-polymérisation. Les deux matériaux sont le polypyrrole et la polyéthylèneimine. La mise en œuvre de ces deux supports d'électrodes modifiées n'est pas propre à cette thèse, le laboratoire et l'équipe d'accueil de la thèse avaient déjà un solide passé sur ce point dans un contexte de recherche très dynamique et concurrentiel. Ce qui constitue l'originalité du travail présenté, réside dans la recherche d'une optimisation et un souci d'obtention de supports reproductibles et performants pour passer à la seconde mission de la thèse à savoir un travail quantitatif sur la réalisation de microélectrodes de pH. C'est cet enchaînement qui fait l'essence de la thèse plus que l'originalité des supports déjà bien explorés quant à leurs potentialités. Logiquement le manuscrit est donc divisé en deux parties, l'une traite de la phase d'électrodépôt de deux types de films, la seconde traite de la l'aptitude à un comportement Nernstien de chaque film pour une intégration réelle sur capteur.

Sur la partie électrochimique on doit d'abord remarquer la quantité et la qualité des résultats expérimentaux. Le candidat a procédé à une exploration systématique des conditions possibles de dépôt. La voltampérométrie cyclique est l'outil de base et la comparaison des évolutions en fonction des accumulations des cycles est la clé de la réflexion. Les résultats électrochimiques et les évolutions systématiques qui diffèrent selon la nature du précurseur (pyrrole ou éthylènediamine) permettent des affirmations sur la croissance des films qui pour moi sont avérées mais insuffisamment étayées par une discussion sur les évolutions des cycles. Les concepts de dopage et les notions de « conducteur ou d'isolant » qui en découlent sont considérés comme connus, c'est à mon avis trop « optimiste » et je pense que ce manque d'explication et d'argumentation constitue une légère faiblesse de la présentation. Il faut être un spécialiste de voltampérométrie cyclique pour avoir une opinion allant dans le sens de ce qui est proposé, c'est dommage pour les futurs jeunes lecteurs (une thèse sert aussi à cela). La partie quantitative des dépôts est traitée uniquement sur la base d'un couplage entre des analyses de prises de masse et des observations par microscopie. La prise de masse, est mesurée sur micro-balance à quartz en configuration électrochimique. C'est la voie la plus adaptée pour détecter les séquences de prises de matière à l'interface. Les résultats présentés sont convaincants tant pour le pyrrole que pour l'éthylènediamine. On suit bien les évolutions de masse au cours des accumulations de cycles avec cependant des différences très notables selon que l'on considère l'une ou l'autre catégorie de polymère.

Intuitivement on comprend bien les différences observées en corrélant les évolutions de cycles très différentes selon le système mais il faut que le lecteur fasse un effort de lecture pour y parvenir. Un très joli résultat réside dans la détection de pertes d'adhérence qui seront au cœur de la seconde partie du travail. Je ne comprends pas pourquoi ces résultats ne sont pas mieux exploités : association sur le même graphe du voltampérogramme et du cycle de variation de fréquence qui permettrait une lecture beaucoup plus simple de la phase de dépôt du polymère surtout pour le polypyrrole. Une autre chose manque c'est la corrélation de ces prises de masse avec les intensités de courant et les charges électriques consommées la loi de Faraday est une valeur sûre des sciences chimiques et physiques pourquoi ne pas l'exploiter pour donner une discussion quantitative des phénomènes détectés et des mécanismes supposés. Sur ce dernier point, et là c'est une critique, on reste plus que sur sa faim sur la partie description des mécanismes ; on peut argumenter que le chapitre d'introduction renvoie à des publications d'explication qui peuvent satisfaire la curiosité du lecteur et l'amener à une meilleure appréhension de résultats expérimentaux de qualité (ce rappel est fait volontairement). Mais moi cela ne me satisfait pas. J'aborderai donc ce point directement en soutenance orale.

Un autre point fort de la partie électrochimie réside dans l'utilisation de l'XPS comme caractérisation du film. Là encore les résultats sont convaincants mais insuffisamment discutés. Je peux adhérer aux explications d'attributions proposées, dites « en accord avec la littérature ». On peut se contenter de cette approche mais à mon avis les ambitions affichées demandent d'aller plus en avant. Les surveys montrent pour PPy une contribution O1s extrêmement importante qui n'est pas discutée, pourquoi ? L'absence de signal Pt n'est pas non plus exploitée. Elle pourrait être la source d'une jolie discussion rapide élégante en accord avec les observations en microscopie et les variations de masse. Autre question pour moi celle de la forme du fond continu sur le film EDA. Pour terminer la vision « un peu critique » de la présentation électrochimie par la partie résolument positive de mon jugement je dirai qu'en contrepartie il y a une collection de résultats structurés autour de variation des conditions expérimentale qui donne toute sa puissance au travail et crée les conditions pour une exploitation des films avec une reproductibilité indispensable dans le cadre d'une mise en application.

L'application constitue le second volet du travail et là la situation est beaucoup plus claire. Le travail repose en premier lieu sur de petits dispositifs simples mais performants qui ont permis au candidat de mener un travail d'estimation de performance complet et rigoureux. C'est là que réside l'intérêt d'un croisement de compétence dont je parlais plus haut. Les travaux de corrélation entre les conditions de croissance et la qualité de l'équilibre acido-basique associé à l'obtention de l'équilibre de l'interface sont convaincants avec un souci manifeste de détecter la reproductibilité, les petits écarts aux 60mV/u pH, la capacité au vieillissement, etc. Il y a aussi des données intéressantes sur une ingénierie en multi-structure.

Un point fort est sans nul doute la partie traitant de la sélectivité des capteurs aux protons qui présente des effets de perturbation très conséquents lorsqu'on introduit des agents oxydants ou réducteurs. A nouveau dans ce chapitre je considère que le point faible réside dans le manque de discussion finale, il y a dans le travail présenté matière à discuter plus en profondeur sur la structure de l'interface pour aller au-delà de l'objectif de la thèse : la finalisation de capteurs de pH. C'est dommage.

En conclusion je considère que le travail présenté est intéressant et prend appui sur un support expérimental riche. Les objectifs sont atteints. J'ai émis quelques critiques sur l'exploitation finale de l'ensemble qui aurait pu être poussée au-delà de ce qui a été présenté. Ces critiques doivent être remises à leur niveau c'est-à-dire celui de l'exercice d'un travail critique de rapporteur. Sur le fond je pense que le travail présenté est de bon niveau et mérite d'être soutenu.

Je donne donc un avis favorable pour la soutenance orale



Arnaud Etcheberry

RAPPORT DE SOUTENANCE ORALE

UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
U.F.R. Sciences et Techniques

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
Spécialité Chimie

RAPPORT DE SOUTENANCE

Nom et prénom du candidat : SEGUT Olivier

N° INE : 0393008949R

Date et lieu de naissance : 11 janvier 1981 à CHENÔVE (CÔTE D'OR)

Date de soutenance : 16 novembre 2009

Nom du Président du jury : MARTIN Nicolas


L'exposé oral de Monsieur Olivier SEGUT a été clair, didactique et bien structuré. Il a su mettre en valeur la grande quantité de travaux et résultats expérimentaux produits au cours de ses années de thèse. Il a également montré une bonne aisance dans cet exercice oral. Il a su donner des réponses adéquates aux questions soulevées démontrant ainsi une certaine maturité et des qualités pédagogiques.

Outre une bonne synthèse bibliographique qui lui a permis de mettre en exergue les faits marquants de l'état de l'art sur l'oxydation électrochimique menant à des films polymères et à des applications comme capteurs de pH, le jury a apprécié la qualité du travail qui ouvre des perspectives intéressantes dans le domaine. De plus, les membres du jury ont constaté que le candidat a fait preuve d'une ouverture d'esprit lui permettant de s'investir dans des thématiques très variées pour mener à bien son étude.


Enfin, les membres du jury ont tenu à féliciter le candidat à titre personnel pour la qualité de son travail et de sa présentation.

Après délibération, le jury a décidé d'attribuer à Monsieur Olivier SEGUT le grade de Docteur de l'Université de Franche-Comté dans la spécialité « Chimie-Physique » avec la mention très honorable.

B. VILLETIER




N. MARTIN



G. HERLEM



V. BLONDEAU-PATISSIER



Le Conseil Scientifique de l'École Doctorale Louis Pasteur a décidé que les félicitations du jury ne seraient plus attribuées

Mironel ENESCU,
Directeur École Doctorale.