

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SACLAY

Spécialité : **Chimie**

Ecole doctorale **Sciences chimiques** : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB). ED n°571 (NNT : 2015SACLE010)

Présentée par :

Jean-Philippe JASMIN

Thèse dirigée par le Professeur **Annie CHAUSSE**
et co-encadrée par le Docteur **Caroline CANNIZZO**

Préparée au sein du Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (**LAMBE**)

à l'**Université d'Evry-Val d'Essonne**

Élaboration de capteurs nanostructurés pour la détection de polluants métalliques à l'état de traces

Soutenue publiquement le 26 novembre 2015
devant un jury composé de :

Président

M. M. CHEHIMI *Directeur de recherche, CNRS,
Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est*

Rapporteurs

Mme. H. REMITA *Directrice de recherche, CNRS,
Université Paris-Sud*

M. G. DENIAU *Directeur de recherche,
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies
alternatives*

Examineur

M. J. PINSON *Professeur,
Université Paris Diderot*

Directrice de thèse

Mme A. CHAUSSE *Professeur,
Université d'Evry Val d'Essonne*

Co-encadrante de thèse

Mme C. CANNIZZO *Maître de conférences,
Université d'Evry Val d'Essonne*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Université d'Évry Val d'Essonne dans le Laboratoire d'Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE), unité mixte de recherche CNRS/UEVE/Commissariat à l'Énergie Atomique/Université de Cergy-Pontoise.

*Je souhaite remercier **J. Tortajada** directrice du LAMBE pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire ainsi que **J.Y. Salpin** qui a pris sa relève entre temps.*

*Je suis extrêmement reconnaissant à l'égard de **H. Remita** et **G. Deniau**, pour avoir accepté de mobiliser leur temps et leurs compétences afin de juger ce travail, ainsi qu'à **J. Pinson** et **M. Chehimi** d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.*

*Je tiens à remercier **J. Pinson**, **G. Deniau** et **J. Pelta** qui ont accepté sans hésitation d'être membres de mon comité de thèse et qui ont largement outre passé leurs fonctions en me proposant des moyens matériels pour l'accomplissement de cette thèse. Je vous suis également reconnaissant pour tous vos conseils sur le plus long terme.*

*Je remercie **A. Chaussé** qui a dirigé ce travail de thèse et qui a su faire preuve de diplomatie, de sang-froid et de patience tout au long de ces années et surtout pendant la dernière ligne droite où vos corrections et commentaires ont été particulièrement appréciés.*

*Je tiens à témoigner mon extrême gratitude à **C. Cannizzo** pour son encadrement de choix. **Caroline**...par souci de place (et mise en page) je me dois d'être bref, tu n'auras donc pas les deux pages de remerciements que tu mérites. **Caroline**...ton optimisme, ta fraîcheur, ta bonne humeur, ta diplomatie, ta rigueur, ton professionnalisme associés à tes qualités managériales ont été déterminants pour cette thèse. Tu as toujours su me montrer les bons côtés de certaines situations assez « tendues ». Tu ne m'as jamais pris pour un fou avec mes analogies ou mes concepts, parfois même, tu t'es prêtée au jeu. Tu n'as jamais douté de moi et je t'en remercie.*

*Un grand merci à **E. Dumas** de l'Université de Versailles St-Quentin, avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer et qui s'est montré d'une aide précieuse tout au long de cette thèse. Merci beaucoup Eddy.*

*Je remercie également **F. Miserques** autre collaborateur du CEA, pour son expertise et son soutien. Tu t'es toujours montré enthousiaste pour essayer de nouvelles choses et tu as su me ralentir quand le « feeling » était trop puissant en moi. Merci pour ton aide à la finalisation du manuscrit.*

*Je tiens à remercier les physiciens de l'Université Pierre et Marie Curie et tout particulièrement **J.J. Ganem** et **I. Vickridge** pour leur collaboration et leur intérêt à ce travail. **J.J. Ganem**, malgré son statut et son emploi du temps s'est toujours montré extrêmement abordable et concerné tout au long de cette thèse.*

*Je tiens à remercier **K. Ouhenia-Ouadahi** qui a beaucoup œuvré pour cette thèse et dont les travaux représentent une part importante du manuscrit.*

*Je remercie également **C. Longin** (INRA, Jouy en Josas) et **J. Leroy** (CEA) d'avoir eu la gentillesse d'analyser nos échantillons.*

*Un grand merci à **S. Bouden**, qui m'a beaucoup appris tout au long de ces années. Merci pour ta bonne humeur, pour ton aide et tes compliments que je qualifierais de « sortis de nulle part ».*

*Merci à l'« équipe de choc » composée de **S. Peulon-Page** et **A. Pensel** avec qui j'ai passé de vrais bons moments et qui m'ont fait prendre conscience qu'il ne faut jamais sous-estimer l'ambiance sur un lieu de travail. **Anne** et **Sophie** ont également su me booster quand nécessaire. Merci pour vos conseils qui me seront utiles pour ma vie professionnelle future.*

*Je remercie aussi **L. Legrand** pour sa sympathie.*

*Je remercie tous les membres de l'équipe Matériaux Polymères aux Interfaces, notamment **C. Huin**, **O. Maciejak**, **R. Renia**, **I. Faye**, **G. Pereira** et **J. Bensemhoun** pour leur aide.*

*Je remercie également **Afef**, **Sondra**, **Emna**, **Julien**, **Pierre-Edouard**, **Anna**, **Aziz**, **Sacha**, **Morgane**, **Jennifer**, **Kahina**, **Ilham**, **Hajar**, **Jean**, **Alan** les doctorants du labo pour votre sympathie.*

*Je voudrais également adresser mes remerciements à **K. Fixot**, qui a su voir le désespoir dans mon regard face à certaines tâches administratives et qui m'a été d'une grande aide, ainsi qu'à **S. Vignalalon** pour sa sympathie et sa réactivité.*

Je dédie ce travail à ma famille et en particulier à mes parents et à mon frère qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans tout ce que j'ai entrepris.

*Enfin, je tiens à remercier **Aurélie Mouka** qui me montre tous les jours un soutien indéfectible et qui a joué non pas un, mais plusieurs rôles durant ces trois ans (confidente, agente administratif, correctrice, garde du corps parfois, etc.). Je suis extrêmement chanceux de t'avoir à mes côtés (si, si, je le pense) même si je ne te le dis pas tous les jours. Cette thèse aurait été toute autre sans ta présence et celle de **Miou** le chat (j'espère que je ne fais pas de faute sur le nom) qui m'a porté compagnie pendant la rédaction du manuscrit. Merci Aurélie.*

Table des matières

Table des matières	5
Liste des abréviations et symboles	9
Introduction générale	13
Chapitre I: Étude bibliographique	17
I.1. Introduction	19
I.2. Micropolluants métalliques	19
I.2.1. Généralités	19
I.2.2. Spéciation	20
I.2.3. Origine de la pollution, toxicité et législation	20
I.3. Analyse de micropolluants métalliques.....	22
I.3.1. Techniques d'analyses en laboratoire.....	22
I.3.2. Capteurs électrochimiques	25
I.4. Électrodes usuelles	30
I.4.1. Électrodes métalliques.....	30
I.4.2. Électrodes carbonées	31
I.5. Modification d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique de micropolluants métalliques	36
I.5.1. Définition.....	36
I.5.2. Fonctionnalisation par des films métalliques	37
I.5.3. Fonctionnalisation par des ligands organiques.....	37
I.6. Nanostructuration d'électrodes carbonées	42
I.6.1. Généralités et intérêt de la nanostructuration	42
I.6.2. Nanomatériaux utilisés pour la nanostructuration	44
I.6.3. Procédés de nanostructuration d'électrodes carbonées par des nanoparticules d'or	51

I.7. Fonctionnalisation d'électrodes nano-composites carbone-AuNPs par des ligands pour des applications de capteurs électrochimiques	59
I.7.1. Fonctionnalisation par interaction d'affinité chimique sur les nanoparticules d'or	59
I.7.2. Fonctionnalisation par greffage covalent de ligands sur les nanoparticules d'or	61
I.8. Conclusion.....	62
Références	64
Chapitre II: Fonctionnalisation d'électrodes de carbone sérigraphiées par des ligands macrocycliques sélectifs	77
II.1. Introduction.....	79
II.2. Principe général de la détection	80
II.3. Choix des ligands et des cibles correspondantes	81
II.3.1. <i>p</i> -aminocarboxyphényle.....	81
II.3.2. Cyclam	82
II.3.3. Aza-éther couronne	84
II.3.4. Calix[6]arène.....	85
II.3.5. Conclusion	87
II.4. Synthèse et caractérisation de précurseurs porteurs de groupements complexants. 88	
II.4.1. Synthèse du dérivé aza-éther couronne.....	89
II.4.2. Synthèse du dérivé cyclam.....	90
II.4.3. Synthèse du dérivé calix[6]arène	91
II.4.4. Conclusion	94
II.5. Étude préliminaire de complexation	94
II.5.1. Dérivé cyclam	95
II.5.2. Dérivé aza-éther couronne	96
II.5.3. Conclusion	98
II.6. Réduction des dérivés sels de diazonium des ligands sur électrodes sérigraphiées 99	
II.6.1. Conclusion	105
II.7. Paramétrage des conditions de greffage	105

II.7.1. Greffage du groupement carboxyphényle.....	106
II.7.2. Greffage du dérivé cyclam.....	106
II.7.3. Greffage du dérivé aza-éther couronne.....	111
II.7.4. Conclusion.....	115
II.8. Optimisation des conditions de détection.....	116
II.8.1. SPE-cyclam.....	116
II.8.2. SPE-aza-éther couronne.....	120
II.8.3. Conclusion.....	120
II.9. Détermination des caractéristiques des capteurs élaborés.....	121
II.9.1. SPE-Ph-COOH.....	121
II.9.2. SPE-cyclam.....	122
II.9.3. SPE-aza-éther couronne.....	127
II.10. Conclusion.....	131
Références.....	133
Chapitre III: Élaboration d'électrodes nanostructurées avec des nanoparticules d'or	139
III.1. Introduction.....	141
III.2. Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de nanoparticules d'or.....	143
III.2.1. Synthèse des nanoparticules d'or.....	143
III.2.2. Caractérisations des nanoparticules d'or synthétisées.....	145
III.2.3. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or.....	149
III.3. Synthèse et stabilité des surfaces diazotées.....	155
III.3.1. Synthèse et caractérisation des surfaces diazotées.....	156
III.3.2. Stabilité des surfaces diazotées.....	166
III.4. Elaboration d'électrodes nanostructurées à partir de nanoparticules d'or nues ...	167
III.4.1. Greffage des nanoparticules d'or nues.....	168
III.4.2. Influence de la voie de greffage de nanoparticules d'or.....	168
III.4.3. Influence de la nature des suspensions de nanoparticules d'or sur le greffage	175

III.4.4. Post-fonctionnalisation de nanoparticules greffées	184
III.4.5. Conclusion	189
III.5. Elaboration de capteurs nanostructurés à partir de nanoparticules d'or fonctionnalisées	190
III.5.1. Caractérisation des électrodes nanostructurées selon la voie 2	190
III.5.2. Conclusion	192
III.6. Conclusion	192
Références	194
Chapitre IV: Détection de micropolluants métalliques avec des électrodes nanostructurées	199
IV.1. Introduction	201
IV.2. Détection du plomb et du cuivre avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles	201
IV.2.1. Détection du plomb avec les électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles.....	202
IV.2.2. Détection du cuivre avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles.....	209
IV.3. Détection du plomb avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne.....	211
IV.3.1. Détermination des caractéristiques des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne	212
IV.3.2. Influence de la présence d'autres éléments sur la réponse des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne	214
IV.4. Conclusion.....	215
Références	216
Conclusion générale.....	219
Annexes.....	225

Liste des abréviations et symboles

A

AcNH ₄	Acétate d'ammonium
ACN	Acétonitrile
AuNPs	Nanoparticules d'or
4-APD	<i>p</i> -aminophényle diazonium

B

BzCl	Chlorure de Benzyle
------	---------------------

C

C	Coulombs
CPD	Carboxyphényldiazonium
CPS	Coups par secondes

D

DLS	Diffusion dynamique de la lumière
-----	-----------------------------------

E

E	Potentiel
E _{liaison}	Energie de liaison
ECS	Électrode au calomel saturé
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
ENH	Électrode normale à Hydrogène
ETM	Élément Trace Métallique
ESI+	Spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray en mode positif

G

GC	Carbone vitreux
----	-----------------

H

Hz	Hertz
----	-------

I

I	Intensité
I _p	Intensité de pic

M

m	mètres
min	minutes
M	mol.L ⁻¹
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission

MNPs	Nanoparticules métalliques
MWNTs	Nanotubes de carbone multi-parois
N	
NaCl	Chlorure de sodium
NRA	Analyse par réaction nucléaire
P	
PS	Polystyrène choc
Q	
Q	Quantité de charge
R	
RBS	Analyse par rétrodiffusion
RMN	Resonance magnétique nucléaire
S	
s	secondes
SPEs	Electrodes sérigraphiées
SPE-Ph-COOH	SPEs fonctionnalisée par des groupements carboxyphényles
SPE-cyclam	SPEs fonctionnalisée par le dérivé cyclam
SPE-calix	SPEs fonctionnalisée par le dérivé calix[6]arène
SPE-aza-éther couronne	SPEs fonctionnalisée par le dérivé aza-éther couronne
SPE-Ph-NH ₂	SPEs fonctionnalisée par des groupements aminophényles
SPE-Ph-N ₂ ⁺	SPEs fonctionnalisée par des groupements aryles diazoniums (surfaces diazotées)
SPE-Ph-AuNPs	SPEs nanostructurées
SPE-Ph-AuNPs-COOH	SPEs nanostructurées fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles
SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne	SPEs nanostructurées fonctionnalisées par l'aza-éther couronne
SWNT	Nanotubes de carbone mono-parois
SWV	Voltampérométrie à vague carrée
SW-ASV	Voltampérométrie à vague carrée par redissolution anodique
T	
t	Temps
TOF	Temps de vol
U	
US	Ultrasons
UV-visible	Ultra violet dans le domaine du visible
V	
V	Volt

V/ECS	Potentiel par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée
VC	Voltampérométrie cyclique
X	
XPS	Spectroscopie de photoélectrons
n	nano-
μ	micro-
m	milli-
Ω	Ohms
δ	Déplacement chimique en ppm
λ	Longueur d'onde
ν	Nombre d'onde

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à toute forme de vie, qu'elle soit végétale ou animale. Elle est également essentielle au développement des activités anthropiques, qu'elles soient agricoles, minières, industrielles ou tout simplement domestiques. Malheureusement, ces activités sont à l'origine d'une raréfaction et surtout d'une dégradation de l'eau entraînées par l'accumulation de polluants et de leurs dérivés, en grande quantité ou à l'état de traces (micropolluants).

Bien que présents à de faibles concentrations dans les milieux naturels, les micropolluants peuvent représenter un danger toxique. Ils sont classés selon deux grandes familles : les micropolluants organiques parmi lesquels on trouve notamment les composés organo-halogénés, les phtalates, les pesticides, les médicaments et les micropolluants minéraux dont les micropolluants métalliques. Ces micropolluants métalliques ne sont pas biodégradables ce qui induit leur accumulation dans les milieux naturels. Leur toxicité dépend non seulement de leur concentration mais aussi de leur spéciation, qui gouverne leur mobilité et leur biodisponibilité.

L'eau douce ne représente que 3 % de l'eau présente sur la terre et la prise de conscience sociétale des risques liés à l'accumulation de polluants dans les milieux aquatiques naturels a conduit à la mise en place de plusieurs réglementations dont la directive sur la qualité de l'eau de consommation érigée par l'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS). Cette directive définit entre autre les seuils à ne pas dépasser pour atteindre un bon état chimique et écologique des eaux potables. Ces seuils sont actualisés régulièrement en fonction des effets néfastes constatés et la liste des substances prioritaires est aussi revue périodiquement pour prendre en compte, notamment, les nouveaux polluants ou dérivés qui apparaissent dans l'environnement.

Pour répondre au bon état chimique et biologique des eaux, la démarche conventionnelle consiste à prélever des échantillons dans les milieux surveillés et à les analyser en laboratoire, à l'aide de techniques très sensibles et sélectives. Cependant, ces techniques nécessitent des appareillages lourds et une technicité associée. Lorsque les analyses montrent une bonne qualité des eaux, on part souvent du principe qu'entre deux campagnes d'analyses, l'état des eaux est acceptable. Si cette démarche est un progrès par rapport à la situation antérieure, elle ne répond pas totalement au cahier des charges de l'OMS qui préconise plutôt des suivis réguliers et une multiplication des opérations de contrôle pour couvrir plus de sites. Dans ce contexte, il est nécessaire de développer de nouvelles solutions de suivis des eaux. Les capteurs électrochimiques, généralement peu coûteux et d'utilisation aisée, permettent de réaliser des mesures directement sur site en s'affranchissant des étapes de prélèvements. De plus, ces capteurs présentent l'avantage d'être sensibles et sélectifs pour la détection de

nombreux cations métalliques. Le principe des capteurs électrochimiques repose sur l'association d'une électrode et d'une méthode d'analyse électrochimique. Le Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement a déjà montré les potentialités des électrodes sérigraphiées à base de carbone fonctionnalisées à l'aide de sels de diazonium pour la détection de micropolluants métalliques comme le Cu(II), le Pb(II), ou U(VI). Ce travail s'inscrit dans la continuité de cette thématique.

Ce document s'articule autour de quatre chapitres dont un relatif à une étude bibliographique et trois autres présentant les données expérimentales.

Après quelques généralités sur les micropolluants métalliques et leurs méthodes usuelles de détection, le Chapitre I est dédié à la présentation des capteurs électrochimiques et des techniques électrochimiques courantes qui leur sont associées pour l'analyse de micropolluants métalliques. La présentation des matériaux d'électrodes utilisés dans ce but ainsi qu'un état de l'art sur la fonctionnalisation et la nanostructuration d'électrodes de carbone clôturent ce chapitre.

Le Chapitre II est consacré à la conception de capteurs sélectifs pour la détection du cuivre, du plomb et de l'uranyle. Pour ce faire, le greffage covalent de macrocycles connus pour leurs sélectivités a été réalisé sur des électrodes sérigraphiées de carbone *via* la chimie des sels de diazonium. Ce chapitre se conclut avec l'étude des performances et de sélectivité de ces électrodes.

Le Chapitre III est focalisé sur la nanostructuration d'électrodes sérigraphiées par des nanoparticules d'or de deux types (Eah et Tukevich), possédant des caractéristiques différentes. Dans un premier temps, la synthèse, la fonctionnalisation et la caractérisation de nanoparticules d'or y sont présentées, puis l'immobilisation covalente des nanoparticules nues ou préalablement fonctionnalisées sur la surface des électrodes sérigraphiées est étudiée. Différentes techniques de caractérisation sont utilisées pour déterminer la meilleure voie de nanostructuration.

Le Chapitre IV concerne la mise au point d'un protocole de détection de micropolluants métalliques avec des électrodes sérigraphiées à la fois nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements complexants. Les performances analytiques avec de telles électrodes sont étudiées et comparées aux systèmes sans nanoparticule afin de mettre en évidence l'apport des nanoparticules d'or.

Enfin, une conclusion générale reprenant les principaux résultats et donnant quelques perspectives à cette étude est faite en fin de document.

Chapitre I: Étude bibliographique

Contenu

I.1. Introduction	19
I.2. Micropolluants métalliques	19
I.2.1. Généralités	19
I.2.2. Spéciation.....	20
I.2.3. Origine de la pollution, toxicité et législation.....	20
I.3. Analyse de micropolluants métalliques.....	22
I.3.1. Techniques d'analyses en laboratoire	22
I.3.2. Capteurs électrochimiques	25
I.4. Electrodes usuelles	30
I.4.1. Electrodes métalliques	30
I.4.2. Électrodes carbonées.....	31
I.5. Modification d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique de micropolluants métalliques	36
I.5.1. Définition	36
I.5.2. Fonctionnalisation par des films métalliques.....	37
I.5.3. Fonctionnalisation par des ligands organiques	37
I.6. Nanostructuration d'électrodes carbonées.....	42
I.6.1. Généralités et intérêt de la nanostructuration.....	42
I.6.2. Nanomatériaux utilisés pour la nanostructuration.....	44
I.6.3. Procédés de nanostructuration d'électrodes carbonées par des nanoparticules d'or..	51
I.7. Fonctionnalisation d'électrodes nano-composites carbone-AuNPs par des ligands pour des applications de capteurs électrochimiques	59
I.7.1. Fonctionnalisation par interaction d'affinité chimique sur les nanoparticules d'or...	59
I.7.2. Fonctionnalisation par greffage covalent de ligands sur les nanoparticules d'or.....	61
I.8. Conclusion.....	62
Références.....	64

I.1. Introduction

Au cours de cette étude bibliographique, après la présentation de quelques généralités sur les micropolluants métalliques et sur leur spéciation, seront plus particulièrement développés les cas du plomb et du cuivre, éléments visés dans ce travail. Les méthodes usuelles de détection en laboratoire des micropolluants métalliques puis les capteurs électrochimiques seront présentés.

Un état de l'art sur les capteurs ampérométriques ainsi que sur les différents matériaux d'électrodes utilisés pour la détection des micropolluants métalliques sera exposé. Enfin, seront présentées les méthodes les plus communes de modification de surfaces d'électrodes (fonctionnalisation et nanostructuration).

I.2. Micropolluants métalliques

I.2.1. Généralités

Les éléments traces métalliques ou micropolluants métalliques (Pb, Hg, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, As et Se) sont généralement définis comme des métaux lourds. Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (exemple du zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde^a). Le terme générique d'élément trace métallique (ETM) désigne donc indistinctement des métaux et métalloïdes réputés toxiques, et est préférable à celui de métaux lourds [1].

Les métaux sont présents naturellement dans le manteau supérieur de la terre (asthénosphère^b, lithosphère), l'hydrosphère^c et l'atmosphère, compartiments entre lesquels des échanges permanents se produisent [2]. Cependant, le développement des sociétés industrielles basé sur la découverte et l'utilisation des métaux est à l'origine d'une pollution supplémentaire des sols et des eaux conduisant à des quantités de micropolluants métalliques dispersées en milieu aqueux de plus en plus importantes [1]. Les micropolluants métalliques sont tous potentiellement polluants ; leur impact environnemental dépend de leur

^a Un métalloïde est un élément chimique semi-métallique, c'est-à-dire dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal. Citons à titre d'exemples les métalloïdes suivants : l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le tellure (Te), le sélénium (Se) et le polonium (Po).

^b Partie ductile du manteau supérieur terrestre. Elle repose sous la lithosphère, plus rigide.

^c Terme désignant l'ensemble des zones d'une planète où l'eau est présente. Elle concerne aussi bien l'eau sous forme liquide, que sous forme solide ou sous forme gazeuse.

concentration dans le milieu considéré (sols, air, eau, sédiments) mais aussi de leur forme chimique (spéciation) [3].

I.2.2. Spéciation

La spéciation d'un élément correspond à sa distribution sous différentes formes physico-chimiques dans un milieu donné [3]. Cette étude s'intéressera principalement au milieu aqueux. Dans ce milieu, les métaux peuvent se trouver sous différents états : l'état particulaire (avec une taille minimale d'environ 0,45 μm), l'état colloïdal (avec une taille comprise entre 1 nm et 1 μm) et l'état dissous. La spéciation dépend à la fois de la nature du métal mais aussi de sa concentration et du milieu, à savoir de la nature des constituants organiques et inorganiques présents, de leurs concentrations et des conditions physicochimiques (pH, force ionique, température, présence ou non d'oxygène, turbidité^d, etc.).

À l'état dissous, les métaux se trouvent sous forme d'ions libres et de complexes labiles. On retrouve ainsi les ions hydratés résultant de la réaction de l'ion libre avec H_2O et des complexes qui peuvent se former en présence de ligands inorganiques (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...), ou organiques (ligands hydrocarbonés présentant des fonctions -OH, -COOH, -NH₂, -SH, alkyles, et phényles) [2]. Le devenir du métal dans le milieu aqueux dépend en fait des réactions de complexation/dissociation, précipitation/dissolution, adsorption/désorption et oxydo/réduction qui se produisent [2].

Cette étude bibliographique a été focalisée sur le cuivre et le plomb car ce sont les deux micropolluants qui seront principalement analysés à l'aide des dispositifs élaborés dans ce travail.

I.2.3. Origine de la pollution, toxicité et législation

I.2.3.1. Origine de la pollution

La pollution par les différents micropolluants métalliques liée aux activités humaines est classée en trois types [1] :

- les pollutions locales correspondant principalement à d'anciens sites industriels qui sont susceptibles d'être réutilisés (friches industrielles),
- les pollutions de proximité liées à des contaminations en provenance de stations d'épuration, des eaux d'inondation ou encore du dragage des sédiments des canaux et ports,
- les pollutions de sites miniers pour lesquels les concentrations en éléments traces métalliques sont localement très élevées.

^d La turbidité désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent (matières en suspension, particules colloïdales, bactéries ou micro-algues)

Dans le cas du cuivre, les principales sources de pollution sont les déchets domestiques et industriels, les mines et le phénomène de lixiviation^e des minéraux, phénomène fréquent dans les zones de décharge ou de sols agricoles pollués par des pesticides [4].

Dans le cas du plomb, la pollution provient essentiellement de l'industrie (fabrication d'alliages servant à l'étanchéité, de batteries, etc.), des activités minières mais aussi du phénomène de lixiviation à l'origine de sa présence dans les eaux de ruissellement et les nappes phréatiques [5].

I.2.3.2. Toxicité

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal car il est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques. Il présente tout de même une toxicité à forte concentration mais les cas d'intoxication aigüe sont très rares. L'intoxication chronique induit une irritation des voies aériennes supérieures, des troubles gastro-intestinaux et une anémie [4]. Une cuprémie^f au-delà de 30 mg.L⁻¹ peut provoquer le décès chez l'adulte [4].

L'intoxication par le plomb est généralement appelée saturnisme [5]. Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par inhalation ou par ingestion. L'intoxication est le plus souvent chronique ; l'intoxication aigüe est plus rare et ne survient que dans le cas d'une ingestion massive. L'intoxication chronique provoque un endommagement du système nerveux, squelettique, circulatoire, enzymatique, endocrinien et immunitaire [5]. Une plombémie^g de 2 mg.L⁻¹ peut provoquer le décès chez l'adulte [5].

I.2.3.3. Législation

Une législation relative à la teneur en micropolluants dans l'eau de consommation a été mise en place dans un cadre national, européen [6] ou dans celui plus large des conventions internationales notamment à travers les recommandations (Guidelines for Drinking-water Quality) de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [7]. Les teneurs maximales préconisées par l'OMS dans les eaux de consommation ont été fixées à 2 mg.L⁻¹ pour le cuivre et 0,01 mg.L⁻¹ pour le plomb [6].

Il est également précisé, dans le cas des eaux de consommation, que la justesse^h et la fidélitéⁱ des mesures sont indispensables et que la limite de détection^j doit être inférieure d'un facteur 10 par rapport aux normes en vigueur. Il est donc nécessaire que les limites de

^e Le phénomène de lixiviation désigne le processus au cours duquel l'eau s'infiltré et percole dans un sol pollué et se charge de matières dangereuses comme les métaux lourds, ou certains métalloïdes toxiques.

^f Taux de cuivre présent dans le sang.

^g Taux de plomb présent dans le sang.

^h Aptitude d'un appareil de mesure à donner des résultats avec le moins d'erreur possible.

ⁱ La fidélité (ou précision) définit la dispersion des résultats.

^j Plus basse concentration analysable avec une fiabilité définie.

détection des techniques d'analyse du cuivre et du plomb soient respectivement inférieures ou égales à $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (soit 0,2 ppm) et $1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (soit 1 ppb).

I.3. Analyse de micropolluants métalliques

Les moyens actuellement mis en œuvre pour l'analyse des micropolluants dans l'eau font appel à des méthodes d'analyse en laboratoire ; les principales seront présentées dans une première partie de ce paragraphe. Puis, dans une seconde partie, seront décrits le principe global des capteurs électrochimiques et les différents types de capteurs électrochimiques susceptibles de permettre, dans un avenir proche, d'améliorer la surveillance des milieux aquatiques.

I.3.1. Techniques d'analyses en laboratoire

Les techniques d'analyse en laboratoire des micropolluants peuvent être classées en quatre catégories différentes :

1/ La première catégorie regroupe les méthodes de spectrométrie atomique optique basées sur l'absorption ou l'émission. L'excitation des atomes induit des radiations dues à des transitions électroniques bien définies et caractéristiques de l'atome considéré. Cette catégorie regroupe les méthodes de spectrométrie d'absorption atomique utilisant une flamme ou un four (F/AAS et GF/AAS) et d'émission atomique parmi lesquelles l'ICP/AES (émission à plasma induit par haute fréquence) est une des techniques majeures en analyse de traces [8].

2/ La seconde catégorie correspond à la fluorescence X basée sur l'émission de rayonnement X. Le principe consiste en une ionisation des couches profondes de l'atome par des rayons X qui va induire une réémission secondaire de rayons X caractéristiques de l'élément lors du retour à l'état fondamental [8]. La fluorescence de rayons X à dispersion d'énergie (EDXRF) peut être utilisée pour l'analyse de métaux traces [8].

3/ Une autre catégorie regroupe les méthodes d'analyse par excitation des noyaux atomiques induite par irradiation d'un faisceau de particules qui peuvent être des neutrons (analyse par activation neutronique ou NAA), des protons (analyse par réaction nucléaire ou NRA), des noyaux d'hélium (spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS) ou des photons d'énergie, suivie par la mesure de la nature des particules émises lors de la désexcitation et de leur nombre [8].

4/ Les méthodes de spectrométrie de masse qui reposent sur la séparation d'ions en fonction de leur masse constituent la dernière catégorie. Des techniques telles que la dilution

isotopique ou l'ICP/MS (spectrométrie de masse utilisant un plasma comme source d'ions) connaissent depuis une décennie une très forte popularité [8].

Ces techniques traditionnelles de laboratoire disponibles pour le contrôle des éléments traces sont très utilisées en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition multi-élémentaire d'échantillons. Elles nécessitent toutes un prélèvement préalable des échantillons sur site et leur acheminement jusqu'au laboratoire. Par ailleurs, ces techniques, bien que très performantes, sont souvent très sensibles aux interférences dues aux matières organiques contenues dans les échantillons naturels. C'est pourquoi il est souvent nécessaire d'effectuer un prétraitement des échantillons, ce qui allonge le temps d'analyse. Le choix de la technique va donc dépendre non seulement de ses performances (limite de détection, précision, exactitude) mais aussi de son accessibilité, sa rapidité, son coût et sa facilité de mise en œuvre. À ces critères, il faut ajouter la prise en compte de la nature de l'échantillon, de sa quantité, du/des polluants à doser. Ainsi, l'objectif de l'analyse n'est pas seulement d'obtenir des résultats fiables, mais aussi de les produire le plus rapidement possible et au moindre coût.

Le Tableau **I-1** présente l'ensemble des techniques d'analyse disponibles en précisant leurs avantages et inconvénients, le coût des appareillages nécessaires, la sélectivité des mesures ainsi que les limites de détection associées.

Tableau I-1: Tableau récapitulatif des principales caractéristiques de quelques méthodes d'analyse de laboratoire les plus utilisées [8].

Technique	Avantages	Inconvénients	Coût appareillage/K€	Sélectivité	Limite de détection/ $\mu\text{g.L}^{-1}$
ICP/AES^k	Préparation simple de l'échantillon	Nécessite de refaire un blanc pour chaque élément	61 à 92	multi élémentaire	Pb : 1,5 Cu : 0,11
F/AAS^l	Large gamme d'analytes	Préparation longue de l'échantillon	28 à 38	mono élémentaire	Pb : 10 Cu : 3
GF/AAS^m	Large gamme d'analytes	Sensible aux chlorures	20 à 40	multi élémentaire	Pb : 2,6 Cd : 0,3
EDXRFⁿ	Large gamme d'analytes	Préparation complexe de l'échantillon	137	multi élémentaire	Pb : 1,8 Cu : 1,8
ICP /MS^o	Large gamme d'analytes	Nécessite un milieu d'analyse très propre	183 à 274	multi élémentaire	Pb : 0,01 Cu : 0,01
NAA^p	Préparation simple de l'échantillon	Durée d'analyse longue	31 à 61	multi élémentaire	Cu : 0,1
ASV^q	Rapidité de l'analyse	Faible gamme d'analytes	7 à 22	mono élémentaire	Pb : 0,006 Cu : 0,02

Même si ces méthodes d'analyse sont généralement très sensibles pour la détection des micropolluants métalliques (limites de détection basses et compatibles avec les normes en vigueur [7]), elles nécessitent des appareillages assez conséquents et coûteux, des durées d'analyse relativement longues (1 à 2 jours) entre le prélèvement sur site de l'échantillon et le résultat de l'analyse, conduisant à un nombre de contrôles effectués limités.

Afin d'améliorer la vigilance sur l'eau de consommation, en assurant à la fois une bonne couverture géographique des sites de prélèvement et des analyses plus fréquentes, il est nécessaire de développer des méthodes d'analyse en continu ou en semi-continu et pilotées à distance avec des méthodes moins coûteuses et plus simples.

^k Couplage torche à plasma-émission atomique.

^l Spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

^m Spectrométrie d'absorption atomique à four graphite.

ⁿ Fluorescence X à dispersion d'énergie.

^o Couplage plasma-MS.

^p Analyse par activation neutronique.

^q Voltampérométrie de redissolution anodique.

I.3.2. Capteurs électrochimiques

Un capteur chimique (Figure I-1) est un dispositif simple qui transforme une information chimique (nature et concentration d'une espèce spécifique) en un signal facilement exploitable pour l'analyse [9].

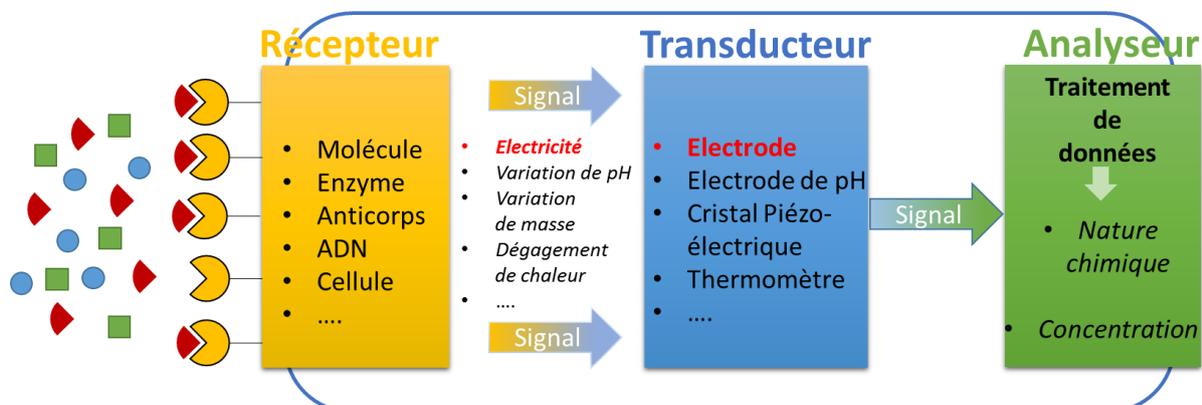


Figure I-1: Schéma du principe général d'un capteur chimique.

Un capteur est constitué de trois unités fonctionnelles de base :

- un système récepteur qui est généralement une couche sélective permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit. Cette couche réceptrice peut être composée de différents types de récepteurs : molécules synthétiques, enzymes, anticorps, cellules, etc.
- un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique [10]. La transduction peut être reliée à des phénomènes de nature différente : piézoélectrique, optique, thermique ou électrochimique [9].
- un système analyseur qui transforme (conversion, amplification) le signal obtenu du transducteur en un signal exploitable par l'opérateur.

Les principaux avantages des capteurs chimiques sont : leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur faible coût (achat et entretien), leur temps de réponse relativement court (inférieur à 15 minutes). Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédés en ligne. Les performances des capteurs sont caractérisées par les paramètres suivants : la sensibilité^r, la limite de détection, la sélectivité^s, la sensibilité vis-à-vis des interférents^t.

^r Paramètre exprimant la variation du signal de sortie d'un appareil de mesure en fonction de la variation du signal d'entrée. On considère généralement qu'il s'agit de la pente de la droite d'étalonnage associée.

^s Aptitude d'un appareil de mesure à détecter une espèce au détriment d'autres présentes.

^t Aptitude d'un appareil de mesure à conserver une intensité de signal d'une espèce même en présence d'autres espèces.

Dans le cas des capteurs électrochimiques, le récepteur est l'électrode de travail et le potentiostat joue à la fois le rôle de transducteur et d'analyseur. Le signal exploité correspond donc aux processus électrochimiques de l'analyte qui se produisent à la surface de l'électrode. Ces capteurs sont particulièrement intéressants en raison de leur sensibilité élevée, de leur sélectivité, de leur simplicité de mise en œuvre (pas de main-d'œuvre qualifiée nécessaire comparée aux techniques de laboratoire précédemment citées) et de leur faible coût [11]. Ils font partie des premiers capteurs à avoir atteint le stade commercial avec un vaste domaine d'applications (médicales, industrielles, environnementales et agricoles) [11]. L'électrochimie offre en effet des perspectives intéressantes quant à la miniaturisation et à l'industrialisation à faible coût de capteurs simples, fiables et robustes. Afin d'accéder à des niveaux de sensibilité comparables à ceux atteints par les techniques de laboratoire, de nombreuses recherches pour l'amélioration des capteurs électrochimiques sont en cours. Ces capteurs électrochimiques se répartissent en trois types.

I.3.2.1. Capteurs potentiométriques

Dans le cas de ce type de capteurs électrochimiques, un équilibre local s'établit à l'interface électrode-électrolyte et l'information sur la concentration de l'échantillon en analyte est obtenue à partir de la différence de potentiel mesurée entre l'électrode de travail (récepteur) et l'électrode de référence [11].

Le dispositif potentiométrique le plus couramment utilisé est l'électrode de pH [12]. Ce type de capteurs a également déjà été utilisé pour la détection de micropolluants métalliques. Néanmoins, sans fonctionnalisation préalable, le signal ne donne aucune information sur la nature de l'espèce analysée et dans l'éventualité d'un mélange de micropolluants, seule la concentration totale sera accessible sans distinction des espèces. Des exemples d'élaboration d'électrodes de Pb(II) [13], et de Cu(II) [14] ont déjà été proposés par fonctionnalisation de dispositifs potentiométriques par des films organiques permettant la complexation sélective du micropolluant considéré à la surface de l'électrode.

I.3.2.2. Capteurs conductimétriques

Ce type de capteurs est basé sur des variations de conductivité électrique d'un film ou d'un matériau, générées par la présence de l'analyte en solution [11, 12]. Tout comme les capteurs potentiométriques, les capteurs conductimétriques sont fondamentalement non sélectifs et ce n'est qu'avec une fonctionnalisation de surface judicieuse que la sélectivité de ces capteurs s'est considérablement améliorée [11]. L'application la plus courante est le suivi de la qualité de l'eau dans les systèmes de production d'eau déminéralisée à partir de lits échangeurs

d'ions, où l'augmentation importante de la conductivité signale une augmentation de la concentration en ions et donc l'apparition d'ions indésirables dans l'eau [10].

I.3.2.3. Capteurs ampérométriques

Dans le cas des capteurs ampérométriques, c'est une relation entre l'intensité du courant (en ampères) et la concentration de l'analyte en solution qui est exploitée [12]. Les informations inhérentes à l'analyte considéré sont obtenues par l'application d'un potentiel à l'électrode de travail qui provoque l'oxydation ou la réduction de l'analyte (à condition qu'il soit électroactif) avec apparition d'un courant qui est mesuré. Ce type de capteurs présente une bonne sélectivité intrinsèque étant donné que les processus redox des analytes électroactifs se font à des potentiels caractéristiques bien définis et l'intensité du signal du pic de réduction ou d'oxydation de l'analyte considéré est proportionnelle à sa concentration [15]. L'utilisation de ces capteurs est associée à un protocole analytique reposant sur une technique électrochimique ampérométrique pour laquelle le traitement électrochimique imposé et le traitement du signal induit peuvent faire l'objet d'un certain nombre de variantes que le manipulateur pourra choisir.

Le paragraphe suivant décrit ces techniques. Les techniques polarographiques, bien que présentant de faibles limites de détection et une facilité de mise en œuvre pour des analyses *in-situ*, ne seront pas présentées ici car elles font appel au mercure, élément faisant lui-même partie des micropolluants prioritaires [3].

La voltampérométrie classique est une méthode ampérométrique largement utilisée pour diverses applications. Il est possible d'envisager cette méthode pour la détection de micropolluants métalliques. Cependant, cette méthode présente une gamme de détection comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} M (de l'ordre de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$), insuffisante pour détecter le cuivre et le plomb conformément aux gammes fixées par la législation concernant les eaux de consommation [6, 7].

La limite de détection dépend essentiellement du rapport entre le courant faradique et le courant capacitif, ainsi que de la présence d'un courant résiduel [15]. Le courant faradique résulte du processus de changement de l'état d'oxydation des espèces électroactives ciblées. Le courant capacitif résulte de l'établissement de la double couche électrique à l'interface solide/liquide, liée à la variation de la charge interfaciale au cours du temps. L'interface électrode/solution agit dans ce cas comme un condensateur et nécessite une certaine quantité d'électricité pour se charger. Le courant résiduel est quant à lui lié à la présence d'impuretés électroactives (des précautions opératoires, visant à éviter ou à éliminer ces impuretés, permettent de le minimiser) [15].

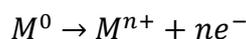
L'amélioration des limites de détection passe alors par la diminution du courant capacitif, et/ou l'augmentation du courant faradique par accumulation de substances électroactives à la surface de l'électrode de travail [15]. Ces approches ont ainsi donné naissance à la voltampérométrie impulsionnelle et à la voltampérométrie de redissolution [15].

La redissolution anodique (ASV) est une technique qui consiste à pré-concentrer les ions métalliques sur la surface de l'électrode avant leur dosage ; l'analyse s'effectue alors en deux étapes principales:

La première étape est une électrodéposition ; un potentiel cathodique est imposé afin d'accumuler l'espèce étudiée à la surface de l'électrode :



La seconde étape est une redissolution anodique : un balayage continu du potentiel vers les valeurs positives permet la ré-oxydation du dépôt métallique précédemment généré et le courant d'oxydation du métal est alors mesuré. Le voltampérogramme obtenu présente un pic dont le potentiel au maximum d'intensité est caractéristique de l'espèce métallique à doser :



Le type de balayage employé lors de la redissolution anodique (ASV) permet de distinguer plusieurs techniques voltampérométriques dont :

- La voltampérométrie à redissolution anodique différentielle pulsée (DP-ASV): Il s'agit d'appliquer des impulsions d'amplitude fixe, surimposées à une rampe linéaire de variation de potentiels à l'électrode de travail (Tableau **I-2**). Le courant est mesuré à deux reprises, juste avant l'application de l'impulsion puis lors de l'impulsion (après ~40 ms, soit le temps nécessaire pour que le courant capacitif devienne suffisamment faible). Le premier courant est soustrait du second, et la différence [$i = i(t_2) - i(t_1)$] est tracée en fonction du potentiel appliqué. Le voltampérogramme obtenu se présente sous la forme d'un pic de courant, la hauteur du pic est directement proportionnelle à la concentration des analytes correspondants.

- La voltampérométrie à redissolution anodique à vague carrée (SW-ASV) : La redissolution est basée sur la combinaison d'une modulation d'ondes carrées avec une rampe de potentiel en escalier. Le signal mesuré correspond à la différence des courants [$i = i(t_1) - i(t_2)$] avec $i(t_1)$ mesuré quelques millisecondes avant la fin de l'impulsion de potentiel montante et $i(t_2)$ mesuré quelques millisecondes avant la fin de l'impulsion descendante.

Ces deux techniques de balayage permettent de minimiser le courant capacitif pour obtenir un meilleur rapport signal/bruit mais aussi d'accumuler l'analyte à l'électrode, ce qui permet d'abaisser les limites de détection par rapport aux techniques voltampérométriques classiques [16, 17]. Pour comparaison, le Tableau I-2 regroupe les principales techniques voltampérométriques et les domaines de concentrations des analytes qui leur sont associés.

Tableau I-2: Techniques voltampérométriques et gammes de détection correspondantes [18].

Technique	Fonction imposée	Fonction enregistrée	Gamme de concentration/M
LSV ^u CV ^v (en pointillé)			10 ⁻⁴ -10 ⁻⁶
SWV ^w			10 ⁻⁴ -10 ⁻⁸
DP-ASV ^x SW-ASV ^y (en pointillé)			10 ⁻⁶ -10 ⁻¹⁰

Les méthodes pulsées de redissolution (voltampérométrie de redissolution anodique à balayage linéaire (DP-ASV) et à vague carrée (SW-ASV)), présentent des gammes de détection très faibles, allant jusqu'à 10⁻¹⁰ M (environ 10 ng.L⁻¹), compatibles avec les normes en vigueur [6, 7] pour la détection des micropolluants métalliques [19, 20]. Le principal avantage de la SW-ASV par rapport à la DP-ASV est qu'elle permet de faire varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées et de réduire ainsi le temps de mesure.

Les techniques présentées dans ce paragraphe permettent de limiter le courant capacitif par rapport au courant faradique. Il est à souligner que préalablement à l'analyse une première étape d'accumulation de l'analyte à l'électrode de travail est souvent réalisée. Cette accumulation peut être obtenue *via* divers processus d'interactions (complexation, couplage chimique, interaction π-π, etc.) entre une électrode de travail fonctionnalisée et l'analyte. Aussi, le choix de l'électrode de travail (matériau, géométrie) joue un rôle primordial sur la pertinence et la sensibilité des résultats obtenus [21].

^u Voltampérométrie à balayage linéaire

^v Voltampérométrie cyclique

^w Voltampérométrie à vague carrée

^x Voltampérométrie inverse de redissolution anodique à balayage linéaire

^y Voltampérométrie inverse de redissolution anodique à vague carrée

I.4. Électrodes usuelles

En fonction de l'application et de l'espèce redox à doser, les électrodes utilisées doivent posséder des propriétés de conduction électronique élevées, avoir une bonne résistance mécanique et être inertes chimiquement. Les électrodes de travail sont élaborées à partir de matériaux sélectionnés en fonction de leur robustesse, de leur domaine d'électroactivité, des performances analytiques recherchées, de la justesse des mesures et de la fiabilité souhaitées.

Parmi les critères de choix des matériaux d'électrodes, le domaine d'électroactivité c'est-à-dire la fenêtre de potentiels dans laquelle la réduction ou l'oxydation de l'espèce ciblée peut être observée est une caractéristique importante. En milieu aqueux, la réduction des protons fixe la limite vers les potentiels négatifs (domaine cathodique). L'oxydation de l'eau ou du matériau d'électrode limite la fenêtre de potentiels vers les potentiels positifs (domaine anodique). Les domaines d'électroactivité de différents matériaux d'électrode ainsi que les potentiels standards de quelques métaux sont présentés dans la Figure I-2.

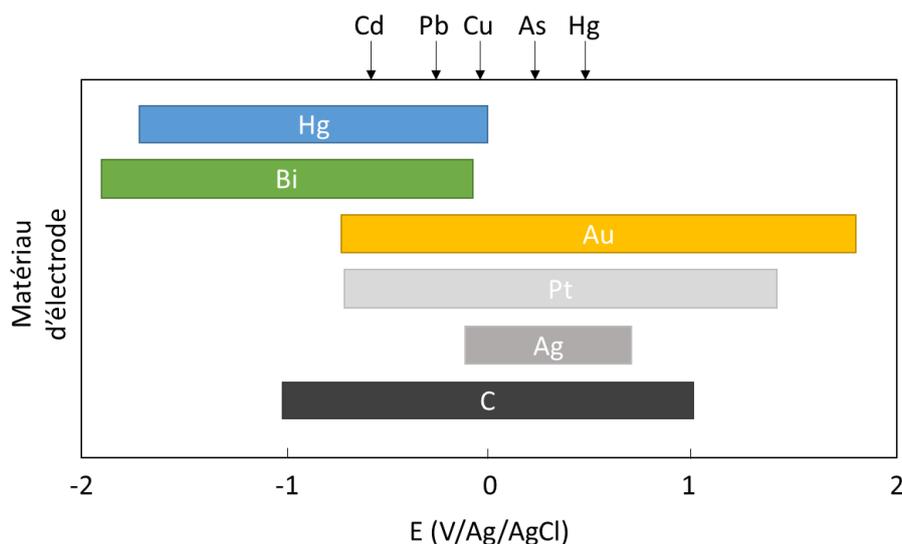


Figure I-2: Domaines d'électroactivité obtenus en milieu aqueux avec différents matériaux d'électrodes et potentiels standards de quelques métaux [22].

I.4.1. Électrodes métalliques

I.4.1.1. Électrodes à goutte de mercure

Pendant longtemps, les électrodes de mercure ont été considérées comme des électrodes de choix en raison de leur large domaine d'électroactivité cathodique, de leur reproductibilité et de leur grande sensibilité permettant la détection d'un nombre élevé d'éléments traces avec des performances longtemps inégalées [23-25]. Toutefois, ces électrodes sont mécaniquement instables ce qui s'avère être très limitant, particulièrement pour les analyses par voltampérométrie par redissolution durant lesquelles elles sont soumises à des forces de convection (agitation, ultrasons, etc.) [26, 27]. Par ailleurs, ces électrodes ont un domaine

anodique restreint ce qui exclut l'analyse de certains métaux dont le mercure lui-même. Mais surtout, considérant la toxicité du mercure, ces électrodes ont été soumises à des restrictions par les organisations de santé et leur utilisation est désormais indésirable, même à des quantités réduites.

I.4.1.2. Électrodes de métaux nobles

Les électrodes d'or occupent actuellement une place importante dans le domaine électroanalytique pour leurs performances électrochimiques [28]. L'or n'est pas le seul métal utilisé pour la détection des métaux lourds ; le platine [29] et l'argent [30, 31] sont aussi beaucoup utilisés.

Toutefois, la plupart des électrodes solides sont moins performantes que l'électrode de mercure notamment à cause de la gamme de potentiel cathodique plus limitée et de la présence d'un courant résiduel [28]. De plus, ces électrodes ont un coût élevé du fait des métaux utilisés.

I.4.2. Électrodes carbonées

Les électrodes de carbone possèdent de nombreux avantages ; elles sont relativement bon marché comparées aux électrodes métalliques d'or ou de platine massives, tout en possédant un domaine d'électroactivité assez large (Figure I-2) et un faible courant résiduel. Elles sont également inertes chimiquement et ne sont pas soumises aux phénomènes d'oxydation que peuvent subir certains métaux tels que l'argent par exemple. De plus, le carbone massif ne présente pas de risque élevé de pollution ou de toxicité comparé au mercure ou au bismuth. Enfin, les surfaces de carbone sont facilement fonctionnalisables [32, 33].

Le carbone se présente sous des formes très variées : graphite, carbone vitreux, diamant, nanotubes de carbone et différents procédés peuvent être mis en œuvre pour élaborer les électrodes (électrodes à pâte de carbone, électrodes sérigraphiées, etc.). Dans cette partie seront présentées les différentes formes carbonées utilisées comme matériaux d'électrode puis, dans un second temps, seront exposées les différentes techniques de mise en œuvre pour obtenir les électrodes carbonées.

I.4.2.1. Électrodes de carbone

A. Graphite et HOPG

Le carbone graphite est un matériau poreux utilisé dans les électrodes à des fins analytiques depuis le milieu du 20^e siècle [89], généralement sous forme granulaire. Cette porosité limite la reproductibilité des mesures et c'est pourquoi il est généralement nécessaire d'utiliser un liant qui permet de colmater les pores pour améliorer les performances

analytiques [90]. À noter que pour l'analyse d'éléments traces, le graphite sert souvent de matériau support pour des électrodes à film de mercure.

Par ailleurs, un certain nombre de technologies se sont développées pour la préparation d'un matériau en graphite « idéal » qui conserve les propriétés intrinsèques du carbone rappelées ci-dessus. Parmi ces techniques, la pyrolyse des composés organiques est la plus commune et la plus efficace. Cette technique a mené, en 1962, à l'élaboration du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG). Ce graphite possède une très forte densité et une pureté très élevée.

B. Carbone vitreux

Cette forme de carbone est dite non-graphitane et combine des propriétés vitreuses et céramiques à celles du graphite conduisant à une résistance aux hautes températures, une bonne conductivité électrique, une inertie chimique ainsi qu'une très faible porosité (qui assure son imperméabilité aux gaz et aux liquides).

Le carbone vitreux est utilisé sous forme massive depuis 1972 comme matériau d'électrode pour des applications électroanalytiques. Ce type d'électrodes possède l'avantage d'être simple d'utilisation. Un traitement par polissage est généralement requis afin d'améliorer ses performances [34].

Dans le domaine de la détection des éléments traces, le carbone vitreux nu (non fonctionnalisé) est très utilisé comme surface active d'électrodes tournantes, pour des analyses en systèmes dynamiques à écoulement (flow analysis) mais aussi pour des analyses par sonde électrochimie [34]. Enfin, le carbone vitreux est aussi un très bon substrat pour l'électrodépôt de films d'or, de platine ou de bismuth [34].

C. Diamant dopé au bore

Le diamant a des propriétés remarquables (dureté mécanique, conductivité thermique élevée, inertie chimique, etc.) qui persistent après dopage avec un donneur de type p tel que le bore ou de type n tel que l'azote. Ce dopage lui confère une conductivité électronique nécessaire à son utilisation comme matériau d'électrode.

Les électrodes de diamant dopées au bore, élaborées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de films minces, sont étudiées depuis 1995 [35] comme solution de substitution aux électrodes de mercure pour la détection de métaux traces. Elles présentent une large fenêtre de potentiel, un faible courant capacitif et une faible sensibilité à l'oxygène dissous [36]. En revanche, pour de faibles taux de dopage, la cinétique de transfert de charge est plus lente que celles obtenues avec d'autres matériaux d'électrode [37].

Les électrodes de diamant dopé au bore ont été utilisées pour détecter des micropolluants par redissolution anodique [36, 38, 39] et leur faible limite de détection est un avantage par rapport à d'autres électrodes.

Le Tableau I-3 résume les principaux avantages et inconvénients des différents matériaux carbonés généralement présentés.

Tableau I-3: Principaux avantages et inconvénients des matériaux carbonés.

<i>Matériau</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Graphite	<i>Faible courant résiduel</i> <i>Faible coût</i>	<i>Présence d'un liant</i> <i>pouvant recouvrir les particules de</i> <i>graphite</i> <i>et affecter la cinétique de transfert</i> <i>de charge</i>
HOPG	<i>Faible courant résiduel</i>	<i>Sensibilité</i> <i>aux impuretés</i> <i>Coût</i>
Carbone vitreux	<i>Grande résistance mécanique</i>	<i>Cinétique de transfert</i> <i>de charge variable</i> <i>Courant résiduel assez élevé</i> <i>Coût</i>
Diamant dopé au bore	<i>Large domaine d'électroactivité</i>	<i>Cinétique de transfert</i> <i>de charge variable</i> <i>en fonction</i> <i>du niveau de dopage</i> <i>Coût</i>

I.4.2.2. Électrodes élaborées à base de carbone

L'élaboration d'électrodes à partir de carbone sous forme divisée (particules, nanotubes, feuillets, etc.) nécessite la présence d'une autre phase dite phase liante (polymère, paraffine, etc.). Deux familles d'électrodes à base de carbone sont beaucoup utilisées dans la littérature : les électrodes à pâte de carbone et les électrodes sérigraphiées.

A. Électrodes à pâte de carbone

Les électrodes à pâte de carbone ont été introduites par Adams en 1958. La pâte de carbone est constituée d'un mélange de poudre de carbone graphite et de différents liants organiques liquides tels que le Nujol, l'huile de paraffine, la graisse de silicone et le bromo-naphtalène.

Ces électrodes composites ont été particulièrement appréciées pour leur simplicité d'élaboration, leur faible coût et leur faible courant résiduel. Elles permettent par ailleurs d'introduire, d'une manière simple, une large gamme de modifiants chimiques (par exemple des ligands sélectifs d'un analyte) sans avoir recours à un greffage covalent. Leur plus gros inconvénient provient du fait qu'une bonne homogénéité de la pâte est primordiale pour assurer une bonne reproductibilité des mesures. De plus, même si leur utilisation est particulièrement facile en laboratoire, elle s'avère être difficile sur site pour des applications en continu ou en semi-continu pour des raisons de robustesse liées à leur friabilité. Ces électrodes ont été largement étudiées pour la détection de micropolluants métalliques [40, 41].

B. Électrodes sérigraphiées

La sérigraphie^z, largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique, a permis la production de nouveaux types de capteurs peu coûteux, reproductibles et fiables. La sérigraphie offre en effet un contrôle précis des dimensions des électrodes, une bonne homogénéité (épaisseur de l'encre déposée, etc.). Par conséquent, l'utilisation de la sérigraphie dans la production en série d'électrodes jetables et de faible coût pour la détection électrochimique d'une large variété de substances connaît actuellement une croissance généralisée [20, 32].

Les électrodes sérigraphiées (ou Screen-Printed Electrodes, SPEs) sont composées d'un support inerte sur lequel est déposée une encre conductrice. Les SPEs peuvent avoir une nature différente (carbone mais aussi or, platine, argent, bismuth), prendre des formes et des dimensions variables et utiliser différents supports (plastique, verre, céramique, tissus) pour s'adapter aux spécificités voulues.

Des SPEs sont déjà disponibles commercialement (Metrohm[®], Dropsens[®], Graphene Thailand[®]) (Figure I-3).

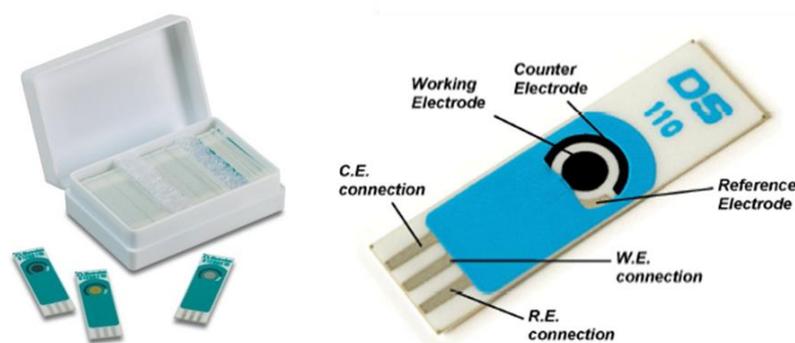


Figure I-3: Électrodes sérigraphiées commerciales de la marque Metrohm[®].

^z Technique d'imprimerie utilisant des pochoirs.

Les trois électrodes nécessaires à l'analyse (électrode de travail, électrode de référence et contre-électrode) sont présentes sur le même support, ce qui permet la réduction des volumes d'analyse et l'analyse directement sur site.

Les SPEs offrent aussi d'autres avantages : possible intégration dans un système automatisé, facilité d'utilisation et portabilité, sans avoir la nécessité de renouveler la surface de travail étant donné qu'elles peuvent être jetables.

Les SPEs utilisées au cours de ce travail sont en carbone et leur fabrication est réalisée manuellement au laboratoire. Le protocole de fabrication ainsi que les spécificités de l'encre de carbone utilisée sont présentés en annexe A4.1. Elles ont une surface de travail (surface géométrique) de 10 mm² (Figure I-4).

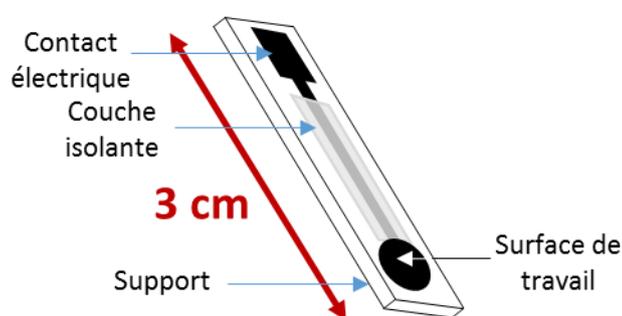


Figure I-4: Schéma d'une électrode de carbone sérigraphiée utilisée au cours de cette étude.

Dans la mesure où un usage unique est envisagé pour ces électrodes, le choix du carbone est judicieux à la fois d'un point de vue économique et d'un point de vue environnemental.

De nombreux exemples d'utilisation de SPEs de carbone nues (non fonctionnalisées) pour la détection de micropolluants tels que le Cu [42, 43], le Pb [43-45], en milieu aqueux, dans les sols [45, 46] voire même dans des extraits de plantes [45] sont décrits dans la littérature. Toutefois, c'est la modification chimique de la surface de ce type d'électrodes qui a ouvert la voie à de nombreux champs d'applications, suscitant ainsi un engouement pour leur intégration dans des capteurs [47-50].

Le paragraphe suivant s'intéressera à la modification d'électrodes carbonées dans le but d'élaborer des capteurs de micropolluants métalliques. Dans certains cas, à défaut d'exemples sur SPEs, certains exemples de modification seront décrits sur d'autres types d'électrodes carbonées.

I.5. Modification d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique de micropolluants métalliques

L'analyse électrochimique d'une ou plusieurs espèces électroactives directement dans un échantillon peut poser certains problèmes : le milieu de l'échantillon peut être incompatible avec les analyses électrochimiques et/ou il peut y avoir interférence d'autres espèces électroactives de l'échantillon sur la mesure.

Ces problèmes peuvent être surmontés en utilisant un protocole expérimental en deux étapes avec changement de milieu [51] :

- une première étape d'accumulation dans le milieu de l'échantillon, visant à une préconcentration de l'analyte à la surface de l'électrode,
- une seconde étape qui peut être conduite dans un milieu différent (exempt d'espèce électroactive) avec électrodéposition de l'analyte accumulé lors de l'étape précédente suivie d'une redissolution (ASV) de l'espèce électrodéposée.

L'utilisation de deux milieux distincts pour l'accumulation et l'analyse électrochimique présente l'avantage de permettre l'optimisation des deux milieux de manière indépendante.

Ce protocole expérimental nécessite cependant une modification chimique de l'électrode pour assurer l'accumulation de l'analyte sur celle-ci. En contrepartie, cette modification, si elle est judicieusement choisie, peut permettre de limiter les interférences d'autres analytes en minimisant leur co-accumulation à la surface de l'électrode ; ceci peut conduire à une meilleure sélectivité des électrodes. Ce protocole a initialement été utilisé par Honeychurch et coll. pour la détection de micropolluants métalliques à l'aide de SPEs à base de carbone chimiquement modifiées [52-54].

I.5.1. Définition

Selon l'IUPAC, on désigne par le terme général d'électrode chimiquement modifiée toute électrode formée d'un matériau conducteur ou semi-conducteur revêtu par un film modificateur chimique pouvant être mono moléculaire, multi moléculaire, ou polymère et qui présente des propriétés chimiques, électrochimiques et/ou optiques. Différents types de matériaux (matériaux inorganiques, organiques, biologiques, etc.) ont été utilisés pour fonctionnaliser des électrodes pour une reconnaissance sélective de micropolluants métalliques [55]. Ce paragraphe sera consacré à répertorier les principaux travaux de la littérature visant une modification d'électrodes à base de carbone pour des applications en tant que capteurs de micropolluants métalliques en milieu aqueux.

I.5.2. Fonctionnalisation par des films métalliques

I.5.2.1. Fonctionnalisation par des films de mercure

Les électrodes à film de mercure déposé chimiquement sur des substrats inertes tels que le carbone ou les métaux montrent une meilleure sensibilité de détection par rapport au substrat seul ainsi qu'une très bonne affinité (par formation d'amalgame) vis-à-vis des micropolluants métalliques, conduisant à des limites de détection allant jusqu'à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'utilisation de SPEs modifiées avec un film de mercure réduit la quantité de mercure utilisée par rapport aux électrodes à goutte de mercure. Un exemple de fonctionnalisation de SPEs par un film de mercure pour la détection de Pb(II) a récemment été décrit par Esteban et coll. [56]. Une limite de détection de $8,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été obtenue avec ce type de SPEs.

I.5.2.2. Fonctionnalisation par des films de bismuth

En 2000, Wang a introduit de nouvelles électrodes constituées d'un film de bismuth à la surface de carbone vitreux, pour des analyses électrochimiques [57]. Ces électrodes offrent des performances similaires à celles des électrodes à film mince de mercure [57]. Leurs principaux avantages sont : une bonne sensibilité, une excellente résolution de pics lors de l'électroanalyse simultanée de plusieurs analytes, une large gamme de potentiel cathodique et une insensibilité à l'oxygène dissous [57]. Pendant ces dix dernières années, un nombre important de travaux ont été publiés sur ce type d'électrodes, notamment pour la détection de micropolluants métalliques [58, 59]. Différents substrats ont été envisagés tels que le carbone vitreux [60] ou des SPEs [61]. À titre d'exemple, Pinilla Gil et coll. ont utilisé ce type de modification sur des SPEs de carbone pour la détection simultanée de Pb(II), Cd(II) et Zn(II) avec une limite de détection allant jusqu'à $0,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour du Pb(II) [61]. Seulement, l'élaboration de ces électrodes par dépôt électrochimique fait appel à des sels de bismuth qui sont toxiques, ce qui complique leur utilisation.

L'utilisation de mercure ou de bismuth, malgré leur bonne affinité pour la plupart des éléments métalliques, ne permet pas d'obtenir de sélectivité particulière. Afin de conférer aux électrodes une sélectivité vis-à-vis d'un seul métal, l'utilisation de molécules organiques comme récepteurs est relativement répandue [55].

I.5.3. Fonctionnalisation par des ligands organiques

I.5.3.1. Les ligands organiques

La reconnaissance spécifique des micropolluants métalliques à l'aide de récepteurs organiques d'origine synthétique ou naturelle aussi appelés ligands ou ionophores est très largement renseignée dans la littérature. Ces ligands présentent deux principaux types de reconnaissances : la reconnaissance par affinité chimique (où la présence d'hétéroatomes

ayant une affinité pour certains métaux est à l'origine de l'interaction), et le piégeage dans une cavité (où la cavité a une certaine taille pour accueillir le métal) [55]. Sera exclue dans ce paragraphe, la présentation de molécules d'origine non synthétique (ADN, protéines, aptamères, etc.).

Les deux principaux types de ligands sont développés ci-dessous [55] :

- Les petites molécules peuvent offrir un moyen simple de développer des capteurs de métaux lourds. Ces petites molécules ont des interactions non spécifiques car ce sont les hétéroatomes présents (N, O et S) qui assurent la complexation. On peut citer les travaux de Geneste et coll. qui fonctionnalisent une surface de carbone vitreux par des groupements méthoxybenzènes pour la détection de Cu(II) [62] (Figure I-5) ou les travaux de notre laboratoire, antérieurs à ce travail de thèse, qui concernent la fonctionnalisation de SPEs par des groupements carboxyphényles pour la détection non spécifique de divers micropolluants métalliques [63-66].

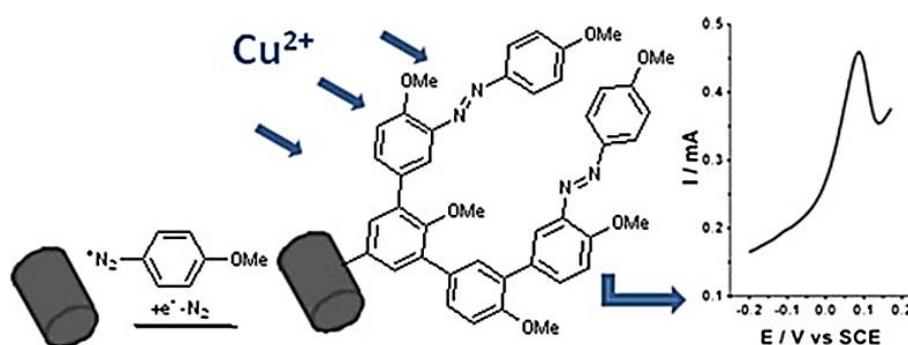


Figure I-5: Fonctionnalisation de carbone vitreux par du méthoxybenzène pour la détection électrochimique de Cu(II) [62].

- Les macromolécules et les cages moléculaires sont *a priori* idéales pour la complexation spécifique d'espèces car en plus de l'affinité offerte par les hétéroatomes des macrocycles, la taille de la cavité peut être adaptée à la taille de l'ion métallique pour un meilleur piégeage. Ainsi, une complexation de l'analyte désiré dans un mélange de plusieurs espèces est possible avec ce type de ligand. De nombreuses familles de macrocycles existent ; des exemples de fonctionnalisation d'électrodes par des éthers couronnes [67-69], du cyclam [70-74], ou des calixarènes [53, 75], pour la détection sélective d'ions métalliques sont déjà décrits dans la littérature. La Figure I-6 illustre un exemple de fonctionnalisation d'électrode par du cyclam, connu pour sa sélectivité pour le Cu(II).

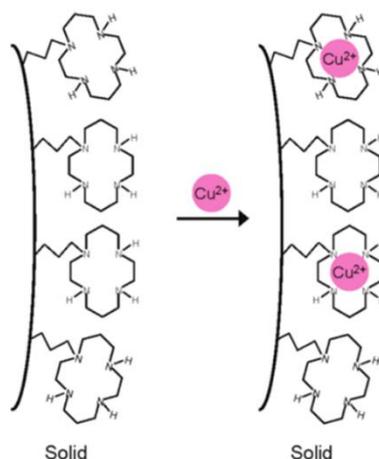


Figure I-6: Fonctionnalisation d'électrodes à pâte de carbone/silice mésoporeuse fonctionnalisées par du cyclam pour la détection électrochimique de Cu(II) [73].

Les différents types de ligands utilisés au cours de ce travail seront plus spécifiquement présentés dans le deuxième chapitre de ce manuscrit consacré à l'élaboration de SPEs sélectives. Les paragraphes suivants présentent les méthodes usuelles de fonctionnalisation d'électrodes par des ligands.

I.5.3.2. Fonctionnalisation par dépôt de ligands

Une méthode assez simple pour fonctionnaliser des électrodes consiste à déposer des ligands ayant une bonne affinité pour l'analyte à leur surface. Dans la plupart des exemples décrits dans la littérature, cette fonctionnalisation se fait par une alternance de phases de dépôt et de séchage de solutions ou de suspensions de ligands sur la surface des électrodes. Des électrodes fonctionnalisées sont ainsi très simplement et très rapidement obtenues. Parmi les nombreux exemples décrits dans la littérature, on peut citer Honeychurch et coll. qui ont appliqué cette méthode sur des SPEs avec divers ligands tels que le 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol [52] ou le calix[4]arène [53] pour la détection de Pb(II) ; les électrodes ainsi élaborées ont des limites de détection respectives de $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Shi et coll. [76] ont également utilisé ce procédé avec un ligand ferrocène de 8-hydroxyquinoléine (Fc-Q) sur des SPEs de carbone et ont obtenu une limite de détection de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la détection électrochimique de Hg(II). Potin-Gautier et coll. ont aussi déposé différents types d'éthers couronnes sur des SPEs de carbone pour la détection simultanée de Pb(II) et Cd(II) ; les électrodes ainsi élaborées ont une limite de détection de $1,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le Pb(II) [77].

Malgré une très grande facilité de mise en œuvre, le principal inconvénient de cette méthode réside dans un potentiel manque d'homogénéité des dépôts de ligands qui peut impacter sur la reproductibilité des analyses d'une électrode à l'autre.

I.5.3.3. Fonctionnalisation par électropolymérisation d'un film polymère

Les électrodes chimiquement modifiées par un film polymère ont été largement développées ces deux dernières décennies, en particulier depuis l'avènement des polymères conducteurs [78]. Ces électrodes, utilisées directement ou après fonctionnalisation par des ligands, présentent un intérêt pour la détection de métaux lourds à l'état de traces en raison de leur conductivité électrique élevée qui permet l'électroanalyse [79]. La modification des électrodes consiste souvent en l'électropolymérisation d'un film de polypyrrole ou de polyaniline dans lequel on incorpore des ligands complexants tels que l'EDTA [80-82], le dithiocarbamate [83] l'acide malonique [84, 85] au cours de l'étape d'électropolymérisation. Ces ligands, en complexant les ions métalliques, conduisent à une préconcentration de l'analyte à la surface de l'électrode [80]. On peut citer comme exemple Shim et coll. qui ont électropolymérisé du polypyrrole fonctionnalisé par de l'EDTA sur du carbone vitreux pour la détection de Pb(II) avec une limite de détection de $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ [80].

I.5.3.4. Fonctionnalisation par électrogreffage de composés organiques

L'une des méthodes les plus connues pour la fonctionnalisation de surfaces par des couches organiques est l'électrogreffage. Divers réactifs sont susceptibles d'être électrogreffés tels que les amines, les acides carboxyliques, les alcools, les composés halogénés, vinyliques et les sels de diazonium (Figure I-7). Pinson et coll. ont décrit les différents mécanismes d'électrogreffage de ces composés [86].

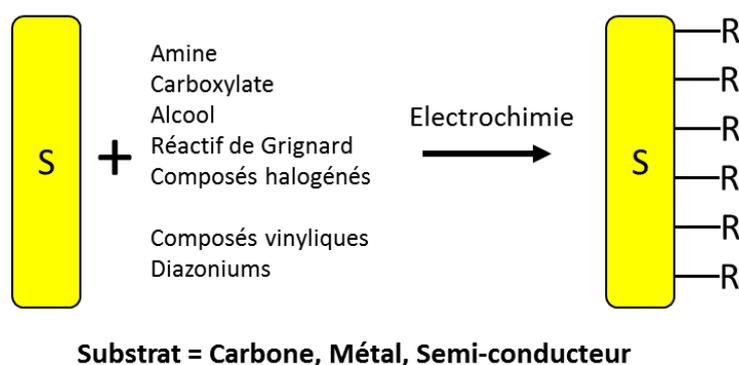


Figure I-7: Schéma présentant les différents composés susceptibles d'être électrogreffés [86].

L'électrogreffage peut être réalisé par réduction ou par oxydation. L'électrogreffage par oxydation est appliqué pour les amines, les alcools, ou les carboxylates. Somerset et coll. ont par exemple électrochimiquement copolymérisé de la polyaniline et de la poly(2,2-dithiodianiline) pour la détection simultanée de Pb(II), Hg(II), Ni(II) et Cd(II) [87]. Geneste et coll. ont également électrooxydé de l'acide 5-amino-pentanoïque sur une surface

de carbone pour y coupler par la suite du cyclam pour la détection de Pb(II) avec une limite de détection de $5,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ [70].

L'électrogreffage par réduction concerne les composés vinyliques et les sels de diazonium. La réduction de sels de diazonium sur des électrodes de carbone a été initiée par Pinson et coll. [86, 88, 89], et a été développée par plusieurs équipes comme celles de McCreery et coll. [90, 91], Downard et coll. [92-94] ou Gooding et coll. [95].

Le mécanisme de la réaction a été décrit par Pinson et coll. [86] et est présenté dans la Figure I-8.

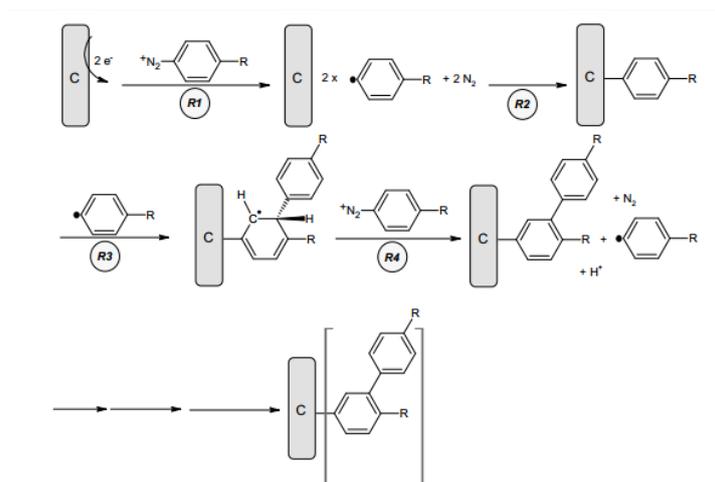


Figure I-8: Mécanisme de greffage du sel de diazonium à la surface d'un substrat [86].

D'un point de vue mécanistique, il a été démontré que la réduction électrochimique de sels de diazonium conduit à la formation de radicaux aryles capables de se greffer sur l'électrode [92]. Les films ainsi formés se présentent le plus généralement sous forme de multicouches [90, 96, 97], qui peuvent atteindre jusqu'à 10 nm d'épaisseur [98]. La robustesse de ce type de fonctionnalisation faciliterait l'utilisation et le stockage des électrodes modifiées [99, 100].

La fonctionnalisation de surface avec les sels de diazonium peut également se faire par réduction spontanée de la fonction diazonium [101-103] à la surface d'un substrat pourvu que celui-ci ait un pouvoir réducteur ou par réduction chimique à l'aide d'un agent réducteur [104-106].

Ces dernières années, les sels de diazonium ont été beaucoup utilisés en raison de leur capacité à fonctionnaliser des surfaces variées : carbone [107, 108], métaux [98, 109, 110], semi-conducteurs [111-113]. En plus de la diversité des substrats, la méthode est également très intéressante car une grande variété de fonctions est disponible. Les sels de diazonium sont faciles à synthétiser à partir des anilines correspondantes, donnant un large choix de

substituants notamment en *para* du cation aryldiazonium. Cette méthode est également facile à mettre en œuvre et peu coûteuse.

Notre laboratoire possède une expertise sur la fonctionnalisation d'électrodes sérigraphiées par des groupements carboxyphényles pour la détection de Cu(II) [63, 64], de U(VI) [65], et de Pb(II) [66]. Cette méthode de greffage a donc été conservée pour la fonctionnalisation de SPEs au cours de ce travail.

I.6. Nanostructuration d'électrodes carbonées

Le paragraphe précédent a été dédié à la modification d'électrodes par apport de ligands complexants. Cette modification peut également être faite *via* des procédés de nanostructuration. Ce paragraphe sera consacré à l'étude des travaux de la littérature qui concernent la nanostructuration d'électrodes et aux types de nanoparticules généralement utilisés dans ce but. Enfin, seront présentées les différentes voies d'immobilisation de nanoparticules d'or sur électrodes carbonées.

I.6.1. Généralités et intérêt de la nanostructuration

L'utilisation de nanoparticules pour la fonctionnalisation d'électrodes connaît un considérable engouement [114, 115] comme l'illustre la Figure I-9 qui donne le nombre de publications par an sur ce sujet.

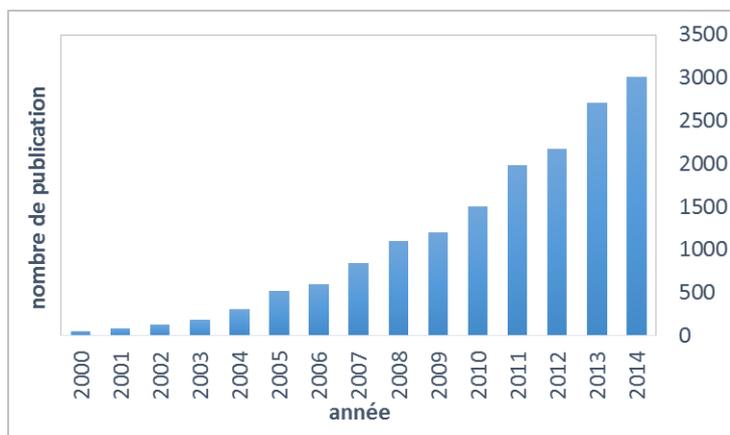


Figure I-9: Nombre annuel de publications comportant les mots-clés « nanoparticules » et « electrode » relevés sur le site de SCOPUS.

Cet intérêt est essentiellement dû aux propriétés optiques, magnétiques, électroniques et chimiques uniques des nanoparticules qui diffèrent considérablement de celles des matériaux massifs.

La synthèse des nanoparticules s'effectue par deux principales approches résumées dans la Figure I-10 ; l'approche « top-down » et l'approche « botton-up ».

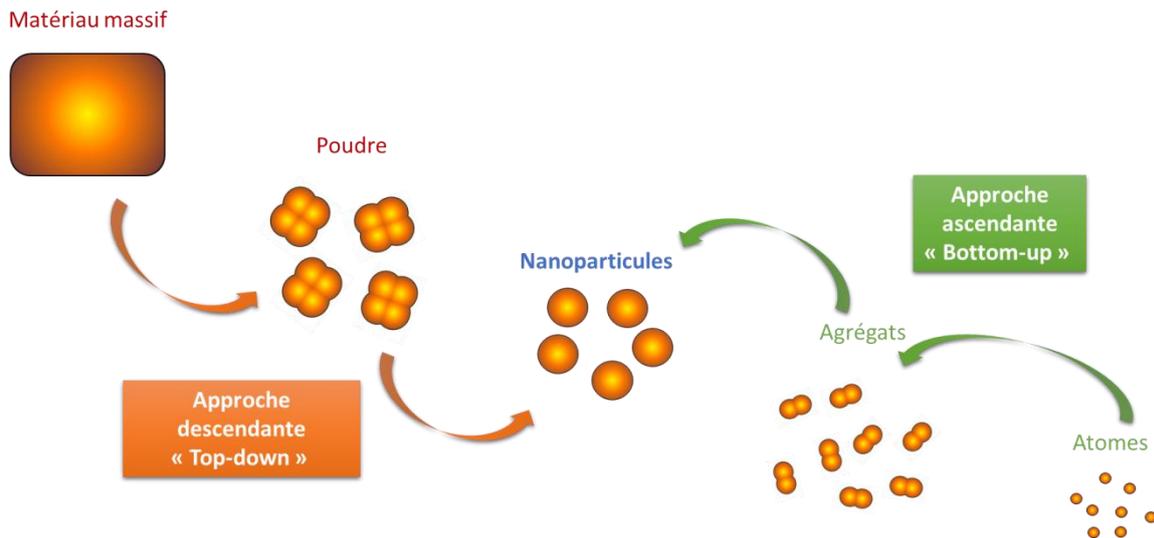


Figure I-10: Approches d'élaboration de nanoparticules.

La synthèse de nanoparticules par l'approche descendante ou « top-down » se fait en partant d'un matériau massif et consiste à transformer ce dernier en particules de taille nanométrique.

La synthèse de nanoparticules par l'approche ascendante ou « bottom-up » consiste à obtenir des nanoparticules par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés. Elle implique l'utilisation de phénomènes physico-chimiques à l'échelle atomique et moléculaire afin de transformer chimiquement un précurseur en particules. L'assemblage et le positionnement des atomes, des molécules ou des particules permettent de réaliser des nanostructures simples ou élaborées.

Les nanoparticules présentées dans la suite de ce chapitre sont principalement obtenues par l'approche « bottom-up ». Cette approche est préférentiellement utilisée pour nanostructurer des surfaces car elle garantit un meilleur contrôle de la dimension et de la géométrie des nanoparticules au cours de leur synthèse. Dans certains cas, elle permet la synthèse de nanoparticules directement sur la surface d'un substrat.

En ce qui concerne le domaine de l'électroanalyse, la littérature propose quatre principaux avantages à l'utilisation d'électrodes modifiées par des nanoparticules par rapport à des électrodes non modifiées [114-116] :

- une augmentation de la surface active liée à la dimension des nanoparticules qui ont une surface spécifique élevée (caractéristique commune à la plupart des nanoparticules),
- des transferts de charges plus rapides, dans le cas des nanoparticules qui possèdent une bonne conductivité (nanoparticules métalliques, nanoparticules de carbone, etc.),
- un effet catalytique que présentent certaines nanoparticules vis-à-vis de réactions chimiques,

- une facilité de fonctionnalisation qu'offrent certains nanomatériaux (comme la silice mésoporeuse).

Le choix du type de nanoparticules utilisé pour la nanostructuration d'un matériau se fera en fonction des propriétés recherchées.

Lors de la fabrication d'électrodes pour des applications dans le domaine des capteurs, les considérations budgétaires sont importantes et dans ce cas, l'utilisation de nanomatériaux (or, platine) est un bon compromis pour limiter le coût, tout en conservant les propriétés intrinsèques du matériau immobilisé [115]. Dans la suite de ce paragraphe seront présentés les principaux nanomatériaux utilisés pour l'électroanalyse de micropolluants métalliques.

I.6.2. Nanomatériaux utilisés pour la nanostructuration

I.6.2.1. Silice mésoporeuse

La nanostructuration d'électrodes peut être réalisée par immobilisation de nanoparticules à la surface de l'électrode, ou bien par immobilisation de matériaux poreux à la surface de l'électrode. Cette deuxième approche, bien que ne faisant pas intervenir des nanoparticules dans le sens propre du terme, doit être prise en considération car les canaux des matériaux mésoporeux sont de taille nanométrique ce qui permet l'amélioration des performances des électrodes par augmentation de leur surface active.

Selon la classification de l'IUPAC, les matériaux mésoporeux ont des pores avec des dimensions comprises entre 2 et 50 nm. Ces matériaux possèdent de nombreux avantages requis dans le domaine des capteurs électrochimiques [117] : composition variable (silice, métaux, etc.), surface spécifique extrêmement élevée et entièrement accessible en raison de la mésostructure très ordonnée, et facilité de fonctionnalisation avec divers composés organiques.

La silice mésoporeuse est probablement le matériau mésoporeux qui offre le plus grand choix de modification de surface.

La Figure **I-11** résume les différents types de structures de silice mésoporeuse qui peuvent être obtenus.

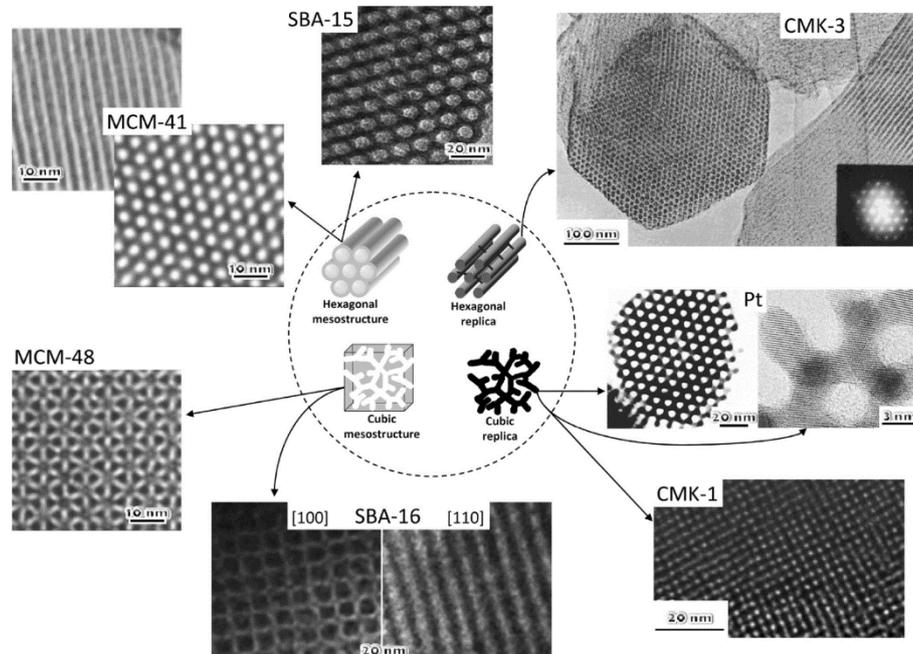


Figure I-11: Clichés MET de différents types de structures de silice mésoporeuse [117].

La fonctionnalisation de ce type de nanostructures se fait par l'intermédiaire d'une liaison covalente entre un ligand porteur d'une fonction trialkoxysilane et les groupements silanols présents sur la surface de la silice (Figure I-12) [117-120].

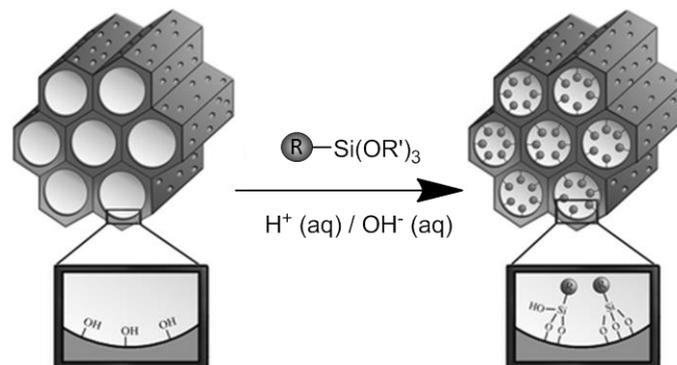


Figure I-12: Fonctionnalisation de silice mésoporeuse par des fonctions trialkoxysilane [120].

La silice mésoporeuse n'est pas conductrice et doit donc être associée à un matériau conducteur pour des applications en électroanalyse. Historiquement, Walcarius et coll. ont été les premiers à proposer l'utilisation d'électrodes à pâte de carbone modifiées par de la silice mésoporeuse pour la détection micropolluants métalliques [118, 119, 121, 122]. Cependant, peu d'exemples d'élaboration de SPEs de carbone nanostructurées avec des matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des ligands existent à ce jour dans la littérature [123-125]. On peut citer Yin et coll. avec le système SPE-silice mésoporeuse fonctionnalisée par un acide phosphorique qui conduit à une limite de détection de $0,91 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la détection de Pb(II) ou encore Hierro et coll. avec le même système fonctionnalisé par du 5-mercapto-1-méthyltétrazole qui donne une limite de détection de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour ce même métal [125].

I.6.2.2. Nanoparticules de carbone

A. Feuillet de graphène

Le graphène est un arrangement bidimensionnel d'épaisseur monoatomique d'atomes de carbone disposés suivant un réseau en « nid d'abeille » (Figure I-13).

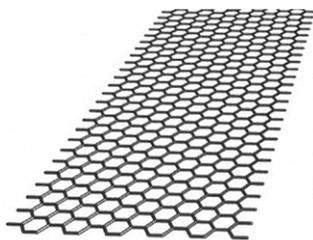


Figure I-13: Représentation idéalisée et sans défaut d'un feuillet de graphène.

Ce matériau peut être obtenu en laboratoire par exfoliation mécanique du carbone pyrolytique hautement orienté (HOPG). De nombreuses méthodes physiques ou chimiques permettent également d'élaborer du graphène de qualité variable selon le nombre de feuillets obtenus ou de défauts chimiques présents. Ce matériau a suscité, depuis sa découverte en 2004 [126], un grand intérêt en tant que matériau d'électrode en raison de ses propriétés remarquables (conductivité élevée, surface spécifique élevée, robustesse mécanique).

Les propriétés et la structure unique du graphène en font un candidat intéressant pour des applications en détection [127]. Cependant, pour des raisons pratiques et de coût, c'est la forme oxydée du graphène, fonctionnalisée par des groupements alcools, carboxylates et époxydes qui est utilisée pour de telles applications. Cet oxyde possède également des propriétés conductrices mais les groupements présents à sa surface facilitent la fonctionnalisation par couplage avec une large variété de ligands [127].

Jian et coll. ont ainsi récemment nanostructuré des SPEs par de l'oxyde de graphène et ont obtenu une limite de détection de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la détection de Pb(II) [128]. Dans ce cas, ce sont les fonctions oxygénées de l'oxyde de graphène qui servent à complexer le Pb(II).

B. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone multi-parois (Multi Walled Nanotubes ; MWNTs) [129] découverts en 1991 et les nanotubes de carbone simple-paroi (Single Walled Nanotubes ; SWNTs) [130] découverts en 1993 par Iijima ont suscité un certain intérêt grâce à leurs propriétés structurales, mécaniques et électroniques uniques. La Figure I-14 présente les structures idéalisées d'un SWNT et d'un MWNT.

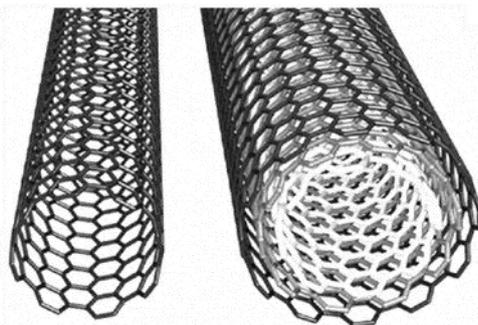


Figure I-14: Représentations idéalisées et sans défaut d'un SWNT et d'un MWNT.

Les nanotubes de carbone présentent une grande stabilité chimique et thermique, une élasticité élevée, une bonne résistance à la traction et surtout une conductivité élevée [129]. Cette conductivité est à l'origine de leurs propriétés électroniques et elle est très importante pour leur utilisation en électrochimie notamment en tant que nanoélectrodes [131]. La première application des nanotubes en électrochimie a été faite par Britto et coll. avec une électrode à pâte de carbone fonctionnalisée par des MWNTs pour l'étude de l'oxydation de la dopamine [132].

La toxicité à ce jour très méconnue des nanoparticules de carbone nécessite de les manipuler dans un environnement très contrôlé (hottes, surblouses, boîtes à gants, etc.) [133]. Pour faciliter leur manipulation, elles peuvent être dispersées en solution. Cependant, l'hydrophobie des nanotubes de carbone constitue un inconvénient majeur quand il s'agit de les disperser en solvant aqueux ou polaire et de les manipuler pour contrôler la nanostructuration des surfaces d'électrode [134]. De ce fait, les nanotubes de carbone sont généralement dispersés en solvants organiques non polaires [135-137] ou à l'aide d'agents tensio-actifs ou polymères [138].

I.6.2.3. Nanoparticules de métaux nobles

Les nanoparticules de métaux nobles tels que le platine, l'or et l'argent sont particulièrement intéressantes en raison de leurs tailles et leurs propriétés optoélectroniques, magnétiques, optiques et chimiques dépendantes de leurs tailles.

Ces nanoparticules ont été largement étudiées, non seulement d'un point de vue fondamental mais aussi en vue de nombreuses applications technologiques. Elles ouvrent des perspectives dans les domaines analytiques et bioanalytiques en raison de leur facilité de synthèse, de caractérisation et des possibilités de fonctionnalisation de surface qu'elles offrent [33, 139]. De plus, l'utilisation de suspensions colloïdales de nanoparticules métalliques (suspension de nanoparticules formées par réduction chimique des sels métalliques) facilite considérablement leur manipulation avec un moindre danger d'exposition par rapport à des

nanoparticules sous forme de poudres. Ce paragraphe répertorie brièvement les nanoparticules de métaux nobles les plus largement utilisées pour la nanostructuration d'électrodes.

A. Nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent peuvent être synthétisées par différents procédés chimiques [140]. Néanmoins, en raison du domaine d'électroactivité de l'argent beaucoup plus restreint que celui du platine et de l'or (Figure I-2 p30), les électrodes fonctionnalisées par les nanoparticules d'argent sont principalement utilisées en bioanalyse [141, 142]. Quelques exemples existent dans la littérature sur des électrodes nanostructurées par des nanoparticules d'argent pour la détection de micropolluants métalliques : des électrodes à base de pâte de carbone pour la détection de Pb(II) avec une limite de détection de $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ [143] ou de SPEs pour la détection de Sb(III) avec une limite de détection de $0,82 \mu\text{g.L}^{-1}$ [144].

B. Nanoparticules de platine

Les nanoparticules de platine sont synthétisées en mettant en oeuvre des techniques électrochimiques [145, 146], chimiques [147, 148] ou physiques [149] et elles ont des usages divers, notamment en catalyse. Ces nanoparticules peuvent être facilement modifiées avec un large éventail de biomolécules et de ligands [150]. Arcos-Martínez et coll. ont électrodéposé des nanoparticules de platine sur SPEs pour la détection de As(III) et ont obtenu une limite de détection de $5,68 \mu\text{g.L}^{-1}$ [151].

C. Nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or (AuNPs) possèdent une excellente conductivité et un pouvoir catalytique [152], des propriétés intéressantes pour la détection électrochimique d'une large variété d'analytes [152, 153]. De plus, il a déjà été montré que les AuNPs permettent l'amélioration de la résolution des pics d'espèces analysées par électrochimie [154]. La taille et les propriétés des nanoparticules d'or sont fortement liées à leurs conditions de synthèse [115, 155]. Ces propriétés justifient leur utilisation au cours de ce travail.

Diverses voies de synthèse d'AuNPs ont été décrites dans la littérature : voie chimique en phase aqueuse [156-158] ou organique [159], radiolyse [160, 161], photochimie [162, 163], ou sonochimie [164, 165]. La voie chimique est la plus facile à mettre en oeuvre, est peu coûteuse et ne nécessite pas d'appareillage spécifique. Les synthèses chimiques les plus communes sont celles de Turkevich [157], de Brust-Schiffrin [159] et de Eah [158].

• Synthèse de Turkevich

La voie de synthèse d'or colloïdal la plus citée est celle initialement proposée par Turkevich depuis 1951 [157], puis optimisée dans les années 1970 par Frens qui a fait varier

les quantités relatives des réactifs pour modifier la part des processus de nucléation^{aa} et de croissance des particules [166]. Elle produit généralement des nanoparticules d'or avec un diamètre de l'ordre de 10 à 20 nm et une dispersion en tailles restreinte. La synthèse en milieux aqueux consiste à faire réagir de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) et du citrate de sodium en tant qu'agent réducteur et agent stabilisant.

• Synthèse de Brust-Schiffrin

La voie décrite par Brust [159] en 1994 permet de préparer des solutions colloïdales d'or dans des solvants organiques. Le diamètre moyen des nanoparticules formées est de l'ordre de 1 à 5 nm. Dans cette synthèse, l'acide tétrachloroaurique réagit avec du borohydrure de sodium (NaBH_4), qui joue le rôle d'agent réducteur, en présence de bromure de tetraoctylammonium (TOABr), qui joue le rôle de catalyseur de transfert de phase. Cette synthèse se fait souvent en présence d'alcanethiols qui jouent le rôle d'agents stabilisants.

• Synthèse de Eah

La voie récemment découverte par Eah et coll. [158] en 2010 génère des AuNPs par réduction de l'acide tétrachloroaurique par du borohydrure de sodium. L'originalité de cette voie repose sur le fait qu'aucun agent stabilisant (thiols ou citrates) n'est utilisé au cours de la synthèse. Les nanoparticules d'or synthétisées par cette voie ont un diamètre de 3 à 5 nm avec une distribution restreinte en tailles.

La nanostructuration de la surface d'électrodes par les AuNPs peut être réalisée suivant plusieurs méthodes faisant appel soit au précurseur d'or (HAuCl_4), soit à des AuNPs préalablement synthétisées (par la suite immobilisées), mais aussi à des AuNPs elles-mêmes fonctionnalisées par un ligand ou des fonctions facilitant leur immobilisation.

I.6.2.4. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or

Une partie de ce travail de thèse traitera de l'utilisation de nanoparticules d'or fonctionnalisées avant leur accrochage sur une surface. Plusieurs méthodes de fonctionnalisation de nanoparticules d'or sont présentées dans la littérature.

A. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or *via* des fonctions thiols

En raison de la forte affinité existant entre l'or et le soufre, les AuNPs fonctionnalisées par des thiols ont été particulièrement étudiées. Mulvaney et Giersig ont été parmi les premiers à fonctionnaliser des AuNPs de type Turkevich *via* des thiols par substitution des ligands

^{aa} Formation de germes

citrates [167]. On peut également citer Brust et coll. qui proposent une synthèse en milieu bi-phasique (aqueux/organique) pour obtenir *in fine* des AuNPs fonctionnalisées par des thiols hydrophobes, ce qui les rend miscibles en milieu organique [159]. Eah et coll. ont également montré qu'il est possible, par greffage de dodécane-thiol, de transférer en milieu organique des nanoparticules initialement synthétisées en milieu aqueux [158].

B. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or *via* d'autres fonctions

D'autres exemples de fonctionnalisation *via* des groupements phosphore [168-170], des amines [67, 171-174] ou des groupements carboxyles [175] sont également décrits dans la littérature en raison de l'affinité de ces fonctions avec l'or. Cependant, elles peuvent facilement être éliminées en jouant sur le solvant, la température ou le pH de la suspension [176].

C. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or *via* des fonctions diazoniums

La fonctionnalisation de nanoparticules métalliques *via* les sels de diazonium est une méthode douce et rapide qui peut se faire soit par synthèse directe, soit par post-fonctionnalisation. La Figure I-15 illustre ces deux approches.

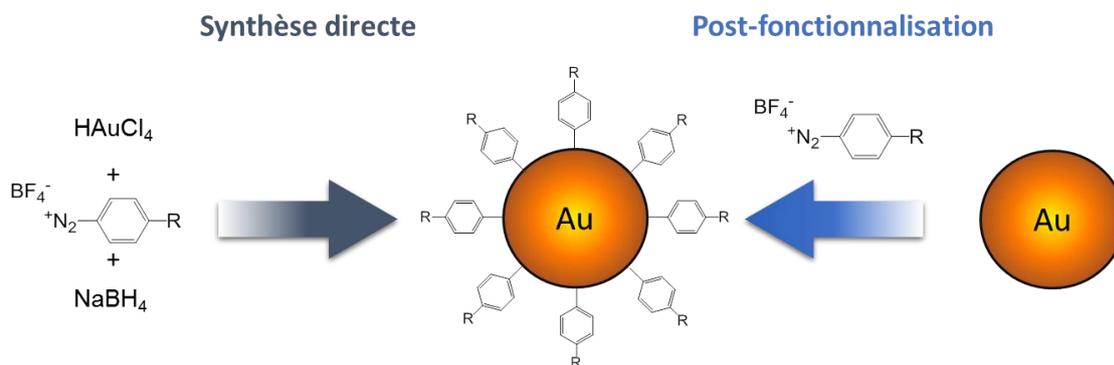


Figure I-15: Deux voies de synthèse d'AuNPs fonctionnalisées.

Dans le cas de la synthèse directe, le sel de diazonium est ajouté au précurseur métallique [177-178] ou un complexe tetrachloroaurate de diazonium est directement utilisé [179] ; la synthèse des nanoparticules s'effectue donc directement en présence du sel de diazonium. La post-fonctionnalisation se fait par ajout de sel de diazonium dans une suspension de nanoparticules préformées ; le greffage de l'agent fonctionnalisant est ensuite assuré par la réduction spontanée ou chimique (avec ajout de réducteur) du sel de diazonium sur la surface des nanoparticules préformées [180, 181].

La fonctionnalisation de surfaces d'or *via* la réduction de sels de diazonium a déjà été étudiée dans la littérature [101-103, 182, 183]. Schiffrin et coll. [177] ont émis l'hypothèse

que la formation d'une liaison carbone-or offre une meilleure stabilité que l'interaction thiol/or. Cependant, la mise en évidence de la liaison carbone-or reste très difficile et la plupart des travaux de la littérature considèrent qu'elle s'établit sans en avoir de preuve directe [103, 177, 178]. Certains groupes affirment mettre en évidence cette liaison par spectroscopie Raman exaltée de surface (surface-enhanced Raman spectroscopy ; SERS) en se basant sur une bande peu intense localisée entre 412 et 437 cm^{-1} et attribuée à la liaison carbone-or [180, 181]. D'autres méthodes moins directes mettent en évidence la fonctionnalisation par mise en évidence de signaux caractéristiques des groupements organiques greffés : XPS [103], FT-IR [181] ou UV-vis [180].

Il est à noter que l'utilisation d'AuNPs fonctionnalisées seules (sans immobilisation sur surface), pour la détection de micropolluants métalliques par colorimétrie ou fluorescence, fait l'objet d'un nombre considérable de travaux dans la littérature qui ne sont pas présentés ici.

Le paragraphe suivant présentera les différentes manières de nanostructurer des électrodes de carbone avec des AuNPs générées *in-situ* (à partir de HAuCl_4) ou préalablement synthétisées (fonctionnalisées ou non) puis immobilisées sur la surface d'électrodes. Dans la mesure du possible, ces exemples seront tirés de travaux ayant pour champ d'application la détection de micropolluants métalliques.

I.6.3. Procédés de nanostructuration d'électrodes carbonées par des nanoparticules d'or

La littérature abonde de procédés plus ou moins efficaces d'immobilisation de nanoparticules sur la surface de matériaux. De nombreux exemples d'immobilisation de AuNPs sur carbone vitreux [47, 184, 185] ou SPEs [144, 186-190] ont été reportés en vue de la détection de micropolluants métalliques. Cette nanostructuration se fait soit par génération directe de nanoparticules soit par dépôt de colloïdes sur la surface des électrodes. Par souci de cohérence avec le matériau exploité au long de ce travail et dans l'impossibilité d'être exhaustif, ce paragraphe présentera uniquement les méthodes les plus usuelles d'immobilisation de nanoparticules d'or sur des électrodes de carbone. De plus, pour chaque procédé de nanostructuration, des exemples pour la détection de micropolluants métalliques seront dans la mesure du possible présentés.

I.6.3.1. Nanostructuration par électrodéposition de nanoparticules d'or

Le procédé d'immobilisation le plus classique consiste en une électrodéposition d'or à la surface de l'électrode de travail en utilisant l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) comme précurseur dans l'électrolyte support et en appliquant un potentiel réducteur fixe pendant un temps choisi [115] (Figure I-16). Les nanoparticules sont alors électrogénérées directement

sur la surface de l'électrode. Cette méthode présente un avantage certain car il n'y a pas besoin de synthétiser les AuNPs au préalable pour nanostructurer la surface des électrodes.

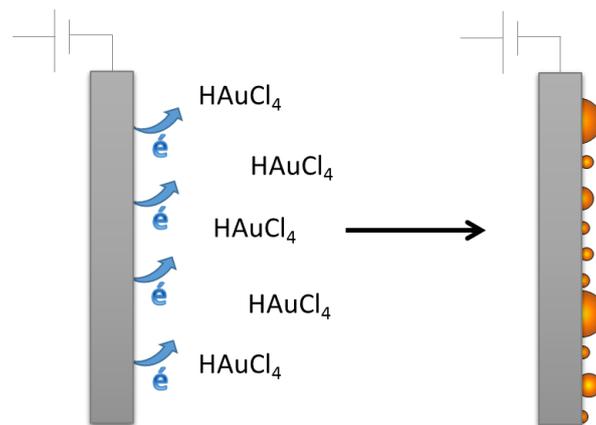


Figure I-16: Schéma du principe de l'électrodéposition de nanoparticules d'or.

Costa-García et coll. ont montré que le contrôle de la taille des nanoparticules électrodéposées sur SPEs est possible en ajustant le temps d'imposition du courant, l'intensité de courant appliqué et la concentration initiale d'acide tétrachloroaurique dans l'électrolyte [191]. La Figure I-17 résume les résultats obtenus.

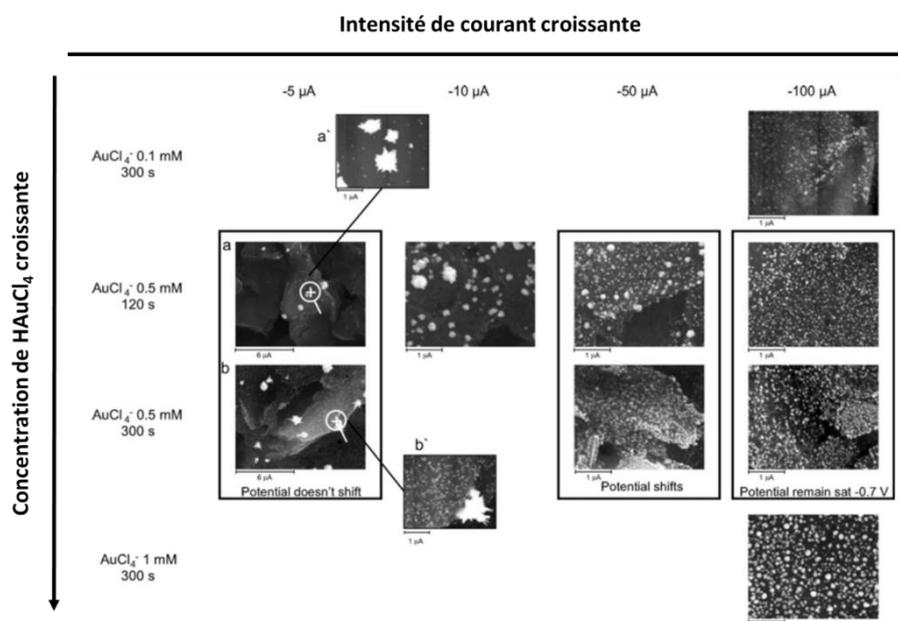


Figure I-17: Clichés MEB réalisés sur des surfaces de SPEs de carbone nanostructurées par des AuNPs pour différentes conditions d'électrodéposition [191].

Cette méthode permet d'obtenir une bonne dispersion des AuNPs à la surface des électrodes, avec une plus ou moins bonne dispersion en tailles mais il n'existe pas de rationalisation de ce procédé de synthèse. Ses désavantages résident dans la caractérisation difficile des AuNPs ainsi synthétisées et dans l'homogénéité des tailles des AuNPs qui est plus difficile à obtenir que par des méthodes de synthèse colloïdale. Les AuNPs présentes à la

surface du matériau nanostructuré ne sont pas fonctionnalisées. La fonctionnalisation pourra être réalisée par la suite avec ajout de ligands.

Martinez-Paredes et Coll. ont utilisé cette méthode pour la nanostructuration de SPEs de carbone pour la détection de Pb(II) [192]. Ces SPEs nanostructurées présentent de bonnes performances avec un domaine d'utilisation (linéarité) compris entre 50 et 800 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et une limite de détection de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (sans ligand). Cette méthode a également été utilisée par Aggarwal et coll. sur du carbone vitreux, toujours pour la détection de Pb(II). Les auteurs annoncent une limite de détection de 57 ng L^{-1} malgré un domaine de linéarité compris entre 10 et 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [193]. La détection de Cu(II) a également été réalisée avec du carbone vitreux nanostructuré par des AuNPs (sans ligand) par Liu et coll. avec un domaine de linéarité des électrodes compris entre 0,25 et 2,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et une limite de détection de 0,001 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [194]. See et coll. avec le même type de matériau atteignent avec une limite de détection de 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la détection de Cu(II) [195]. On peut également citer d'autres exemples d'électrodes de carbone nanostructurées avec des AuNPs pour la détection de Hg(II) [196], de As(III) [184] de Cr(VI) [197], et de Sb(III) [198].

I.6.3.2. Nanostructuration par interactions physiques

Le carbone est relativement inerte et il nécessite une fonctionnalisation préalable pour immobiliser dans un second temps les AuNPs. Différents exemples seront explicités ci-dessous.

A. Interactions électrostatiques

Bi et coll. ont procédé à l'électropolymérisation préalable de safranine T sur du carbone vitreux. Les AuNPs ont été ensuite immobilisées par interactions électrostatiques *via* leur surface chargée négativement et la surface de carbone vitreux modifiée, chargée positivement (Figure I-18) [199]. Cette immobilisation se fait par simple immersion du carbone vitreux modifié dans une suspension d'AuNPs.

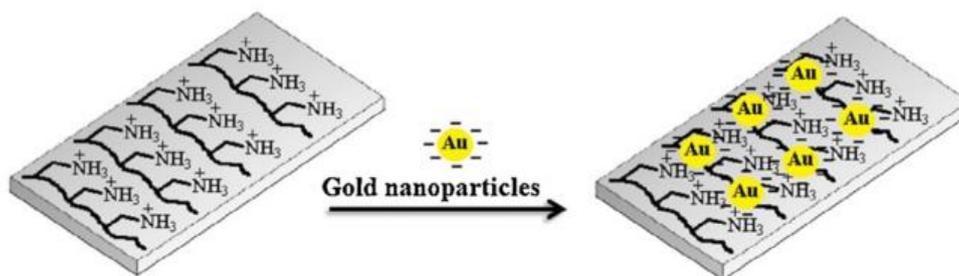


Figure I-18: Schéma présentant un exemple de nanostructuration par des interactions électrostatiques entre une surface fonctionnalisée par des fonctions aminées et des AuNPs [200].

Dans ce cas, la fonctionnalisation des AuNPs n'est pas nécessaire car elles sont chargées négativement en surface, ce qui permet l'interaction électrostatique avec la surface. Aucun exemple d'application de ce type d'électrodes nanostructurées pour la détection de micropolluants métalliques n'a été trouvé dans la littérature.

B. Interactions hydrophobes

Peu de travaux de la littérature rapportent la nanostructuration de surface par interactions hydrophobes, à l'exception de ceux de Schiffrin et coll. (Figure I-19).

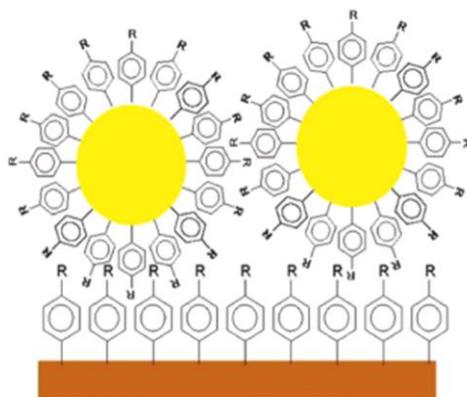


Figure I-19: Exemple de nanostructuration par interaction hydrophobe (R=dodecyle) [201].

Les auteurs ont utilisé la chimie des sels de diazonium pour fonctionnaliser la surface des AuNPs et celle d'une électrode de carbone vitreux par du 1,4-dodecylbenzene. L'assemblage repose sur les interactions hydrophobes entre les longues chaînes alkyles présentes sur chacun des deux partenaires [201].

La nanostructuration de surfaces de carbone par des AuNPs par adsorption (électrostatique et hydrophobe) est assez facile à mettre œuvre. Les électrodes nanostructurées ainsi obtenues ont été testées pour la détection électrochimique de molécules biologiques (dopamine, acide urique, guanine, et l'adénine) [199] ou de polluants organiques émergents (paracétamol, dopamine et *p*-aminophénol) [202] mais aussi en tant qu'électro-catalyseur [201]. Cependant, aucun exemple d'application pour la détection de micropolluants métalliques avec ce type de systèmes n'a été trouvé.

I.6.3.3. Nanostructuration par incorporation dans une matrice

Cette méthode consiste en l'emprisonnement de AuNPs initialement synthétisées dans une matrice non isolante ; elle ne fait pas spécialement intervenir d'interaction entre les AuNPs et la surface de l'électrode.

L'immobilisation de AuNPs par le biais d'électrodes à pâte de carbone est relativement courante. Elle consiste en une incorporation d'AuNPs préalablement synthétisées à la pâte de carbone, le plus souvent à la main. Le mélange est ensuite déposé sur un support d'électrode. Le rapport des quantités des AuNPs et de pâte de carbone doit être optimisé en fonction du système et de l'application visée. L'inconvénient majeur de cette méthode est inhérent au procédé de fabrication. En effet, il est absolument nécessaire d'obtenir un mélange homogène et même si une homogénéité macroscopique est bien obtenue, elle ne garantit pas une bonne répartition des AuNPs à plus petite échelle.

Shafiee et coll. ont utilisé cette méthode pour immobiliser à la fois des AuNPs et des composés mercaptans servant de complexants pour la détection sélective du Cu(II) [203]. Les capteurs ainsi élaborés présentent un large domaine de linéarité compris entre $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ et 2 g.L^{-1} avec une limite de détection de $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$. D'autres exemples d'applications pour la détection de micropolluants métalliques tels que Hg(II) [204], ou As(II) [205] ont également été décrits.

A. Immobilisation dans un film polymère à la surface de l'électrode

Zen et coll. ont proposé une méthode directe de synthèse de nanoparticules en présence de poly(L-lactide) pour assurer une immobilisation *in-situ* des AuNPs synthétisées dans le polymère. Ce polymère composite a ensuite été déposé sur des SPEs pour la détection sélective de As(III) ; un domaine de linéarité allant jusqu'à 7 g.L^{-1} et une limite de détection de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été obtenus [206]. Les auteurs ont également montré que cette méthode conduit à des électrodes nanostructurées présentant des réponses en termes de stabilité et de reproductibilité meilleures que celles obtenues avec des SPEs nanostructurées par électrodéposition. Lorsque les analyses sont répétées, le signal de détection est conservé avec le premier type d'électrodes alors qu'il s'amointrit avec le second [205].

B. Immobilisation par électropolymérisation de monomères présents sur la surface des AuNPs

Une autre approche consiste à électropolymériser un monomère initialement présent sur la surface des AuNPs. Le polymère ainsi généré sur la surface de l'électrode piège les AuNPs, conduisant ainsi à un matériau nanostructuré. C'est la stratégie décrite par Phani et coll. qui synthétisent tout d'abord des AuNPs fonctionnalisées par le 3,4-éthylènedioxythiophène puis effectuent une activation électrochimique conduisant à une polymérisation du monomère et à une immobilisation des AuNPs sur carbone vitreux [97]. Cette méthode d'immobilisation a également été utilisée par Kesavan et coll. *via* l'électropolymérisation de groupements anilines présents sur la surface des AuNPs (Figure I-20). Les électrodes de carbone vitreux nanostructurées ont ensuite été utilisées pour la détection de molécules organiques.

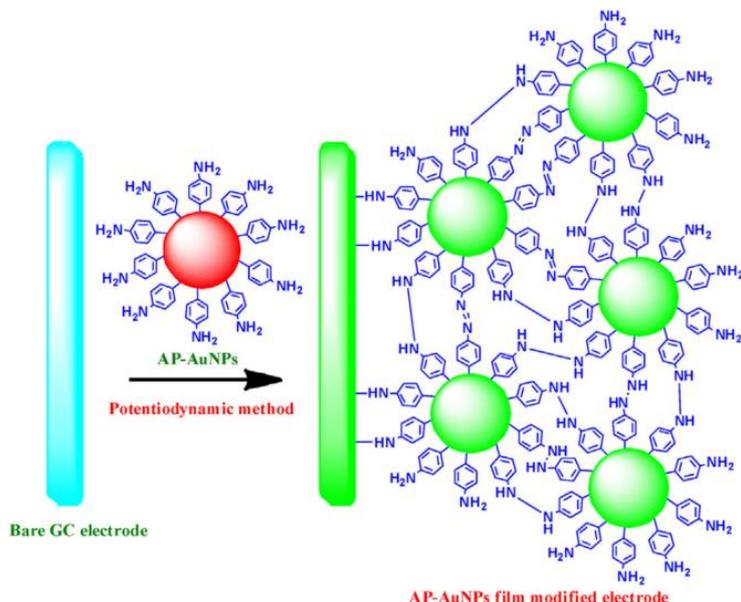


Figure I-20: Exemple de nanostructuration par électropolymérisation de monomères à la surface des AuNPs [207].

C. Immobilisation par des nanoparticules fonctionnalisées après complexation de la cible

Il a été récemment décrit une méthode où l'analyte est complexé par des AuNPs (à cœur magnétique) avant immobilisation sur les électrodes : les AuNPs fonctionnalisées par des ligands complexent l'analyte en solution puis, dans une seconde étape, sont concentrées à la surface de l'électrode pour que soit réalisée dans une dernière étape l'électroanalyse (Figure I-21).

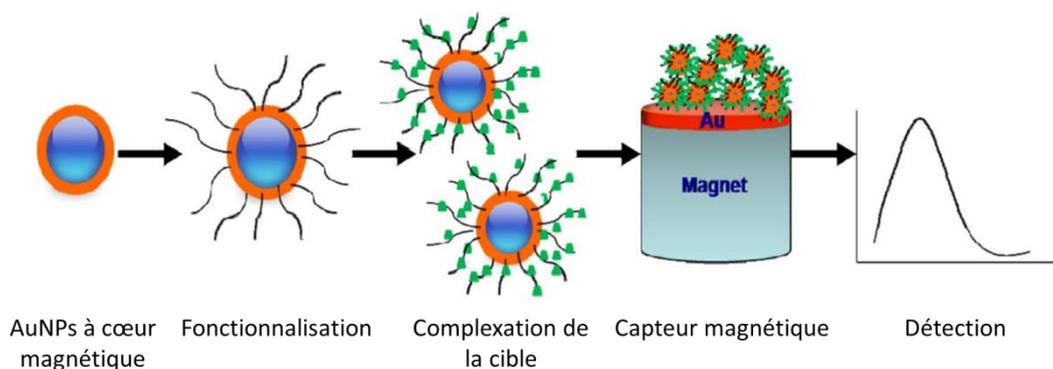


Figure I-21: Exemple de détection par complexation suivit de l'immobilisation de AuNPs sur la surface du capteur [208].

Des limites de détection de l'ordre du nanomolaire [209], voire du picomolaire [208] ont été obtenues pour la détection de Cu(II) ou de U(VI) [208]. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la complexation de l'analyte est plus facile car elle se fait en solution sur les AuNPs fonctionnalisées. Cependant, ce type de détection est difficilement compatible avec des analyses *in-situ* car elle nécessite la dispersion des AuNPs en solution ce qui représente un défi quant à la stabilisation de ces AuNPs dans un milieu complexe.

I.6.3.4. Nanostructuration par affinité chimique

L'immobilisation des AuNPs par cette approche repose sur les interactions que peut avoir l'or avec certaines fonctions organiques. Cette méthode requiert donc une fonctionnalisation préalable de la surface des électrodes sur laquelle il y aura immobilisation des AuNPs, *via* les fonctions organiques terminales. Les fonctions terminales les plus couramment utilisées sont les fonctions thiols (liaison thiol/or) et les fonctions amines (liaison amine/or) (Figure I-22). Dans le cas de la nanostructuration d'électrodes de carbone, cette fonctionnalisation de surface se fait généralement de manière covalente *via* la chimie des sels de diazonium.

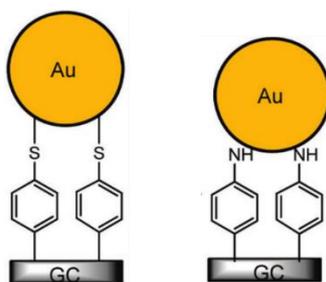


Figure I-22: Schéma de l'immobilisation de AuNPs par affinité chimique *via* soit des interactions thiols/or soit des interactions amines/or [210].

Comme nous l'avons déjà souligné, la liaison thiol/or est connue pour être stable [91, 211], avec une énergie de liaison de 1,6 eV (correspondant à $154,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [210]. Cette voie de nanostructuration de surface avec des fonctions thiols est la plus utilisée dans le cas de nanoparticules d'or. Tang et coll. ont ainsi nanostructuré des électrodes de carbone vitreux pour l'élaboration d'un biocapteur d'ADN [212]. Cependant, les fonctions thiols peuvent subir une oxydation en présence de l'oxygène de l'air [213] ou au cours d'un traitement électrochimique et elles ont une durée de vie plutôt médiocre [95, 214]. Ceci constitue une limitation pour l'utilisation de ce type d'immobilisation d'AuNPs pour une application à l'analyse de micropolluants métalliques.

L'énergie de liaison amine/or serait de l'ordre de 1,59 eV ($153,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) [200, 210, 215], valeur très proche de celle de liaison thiol/or. Cette méthode d'immobilisation a été utilisée par Shim et coll. sur SPEs pour la détection de molécules biologiques [216].

En conclusion, l'immobilisation d'AuNPs sur des surfaces de carbone par le biais de fonctions thiols ou de fonctions amines, bien que facile à mettre en œuvre, ne conduit pas à des assemblages qui ont la robustesse requise pour certaines applications.

I.6.3.5. Nanostructuration par interaction covalente *via* la chimie des diazoniums

Ce type de nanostructuration consiste en une immobilisation des AuNPs sur des surfaces diazotées. Le terme de surfaces diazotées a été employé dans la littérature pour désigner des surfaces fonctionnalisées par une couche organique porteuse de fonctions diazoniums. L'élaboration de surfaces diazotées est bien renseignée dans la littérature [105, 210, 217-222]. La première étape correspond au greffage de groupements aminophényles à l'aide du sel de *p*-aminophényle diazonium. La seconde étape consiste en la transformation des fonctions amines en fonctions diazoniums qui réagiront ultérieurement avec les nanomatériaux à immobiliser (Figure I-23).

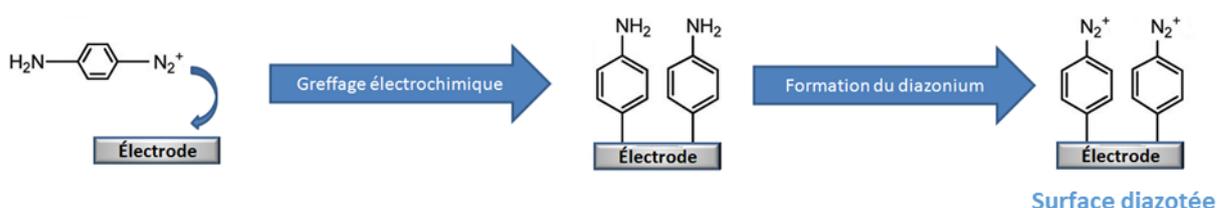


Figure I-23: Schéma de la formation des surfaces diazotées.

Une large gamme de nanomatériaux sont connus dans la littérature pour réagir sur ces surfaces diazotées, notamment des nanotubes de carbone [105, 218, 220, 221, 223, 224], des nanoparticules de silice [217], de cuivre [105] et d'or [210, 225-230]. Le greffage covalent entre les surfaces diazotées et les nanoparticules peut se faire de manière spontanée à condition que les nanomatériaux possèdent un pouvoir réducteur suffisant [105, 182, 231]. Pour les nanomatériaux les moins réactifs, il peut être nécessaire de réaliser une activation électrochimique [210], chimique (agent réducteur) [217], ou physique (chaleur ou UV) [226] pour que l'immobilisation se fasse.

Dans la plupart des travaux de la littérature, les nano-composites issus de ce type de nanostructuration avec des nanoparticules d'or sont utilisés pour des applications de biocapteurs [228, 229], ou biocatalyseurs [230] et les performances obtenues sont meilleures avec le matériau nanostructuré qu'avec le matériau sans AuNPs. Le principal avantage de cette voie de nanostructuration est la robustesse des matériaux obtenus. Gooding et coll. ont comparé ce type de matériau obtenu de manière totalement covalente avec des matériaux issus de l'immobilisation de AuNPs *via* les liaisons thiol/or et amine/or et ont montré une bien meilleure robustesse dans le cas de l'immobilisation covalente notamment vis-à-vis des ultrasons et de traitements électrochimiques [210].

I.7. Fonctionnalisation d'électrodes nano-composites carbone-AuNPs par des ligands pour des applications de capteurs électrochimiques

Dans les paragraphes I.5 et I.6, nous avons présenté l'intérêt de la fonctionnalisation de surfaces par des ligands et de la nanostructuration de surfaces pour des applications dans le domaine des capteurs. À l'heure actuelle, beaucoup d'équipes de recherche combinent les deux procédés. Ainsi pour des électrodes à pâte de carbone, les AuNPs et les ligands peuvent être incorporés simultanément lors de la préparation de la pâte [203, 232]. Même si la fonctionnalisation d'électrodes nanostructurées par des fonctions organiques (synthétiques ou non) ou biologiques (ADN, protéines ou aptamères) est beaucoup décrite dans littérature, il a été fait le choix de ne présenter que la fonctionnalisation de nano-composites carbone-AuNPs utilisables pour la détection électrochimique, ceci afin de réduire le champ de la bibliographie déjà fournie. Différentes méthodes existent pour la fixation de ligands à la surface des AuNPs : interaction par affinité chimique (thiol/or et amine/or) et interaction covalente (*via* la chimie des sels de diazonium), interactions déjà décrites pour l'immobilisation des AuNPs sur électrodes.

I.7.1. Fonctionnalisation par interaction d'affinité chimique sur les nanoparticules d'or

Ce type de fonctionnalisation repose sur l'affinité chimique que présente l'or avec les fonctions thiols ou amines. Les AuNPs présentes sur le support carboné servent de plateforme pour la fixation des ligands; cette fixation est généralement impossible par ces mêmes méthodes sur du carbone seul. Ainsi, il existe de nombreux exemples dans la littérature d'immobilisation de molécules biologiques telles que des enzymes [228], des acides aminés [204] des brins d'ADN ou des molécules organiques [91] sur des AuNPs en exploitant cette affinité. Dans la plupart des cas, les nano-composites fonctionnalisés sont utilisés en tant que biocapteurs [228, 229]; leur fonctionnement est basé sur l'interaction sélective entre la biomolécule immobilisée et la cible. Des exemples de fonctionnalisation de nano-composites (carbone-or) pour la détection de micropolluants métalliques sont également trouvés dans la littérature ; par exemple, Safavi et coll. [204] ont immobilisé divers acides aminés présentant une fonction thiol à la surface de AuNPs dans une matrice de pâte de carbone (Figure I-24).

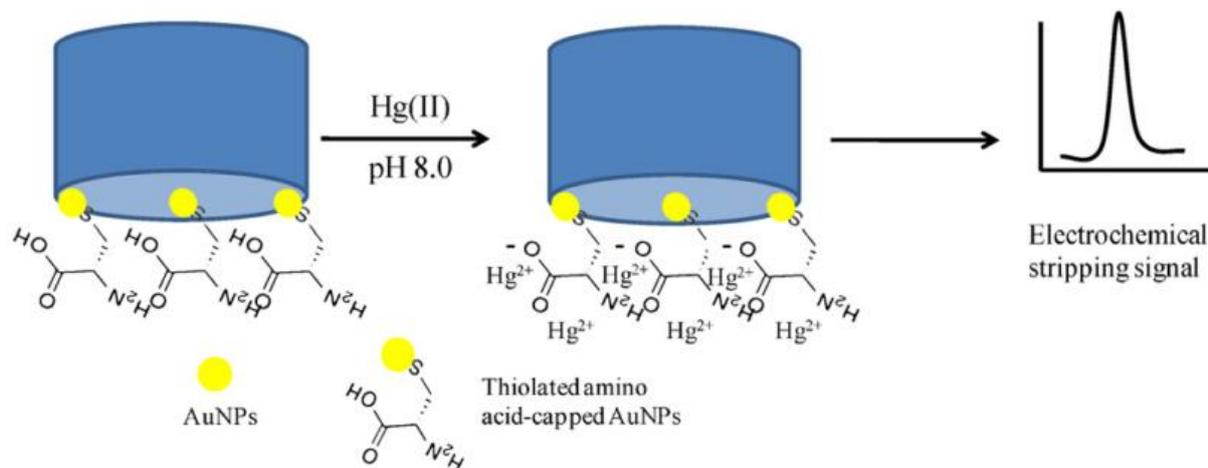


Figure I-24: Schéma du principe d'une électrode nanostructurée fonctionnalisée par la L-cystéine pour la détection électrochimique de Hg(II) [204].

Les auteurs ont montré que la L-cystéine auto-assemblée *via* sa fonction thiol à la surface des AuNPs représente un bon complexant pour Hg(II). Le métal ainsi fixé est détecté par SW-ASV avec une limite de détection de $0,46 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le même acide aminé a été utilisé par See et coll. pour la fonctionnalisation de SPE–AuNPs (nanostructuration par dépôt de colloïdes) pour la détection du Cu(II) avec une limite de détection de $8 \mu\text{g.L}^{-1}$ [195] (Figure I-25).

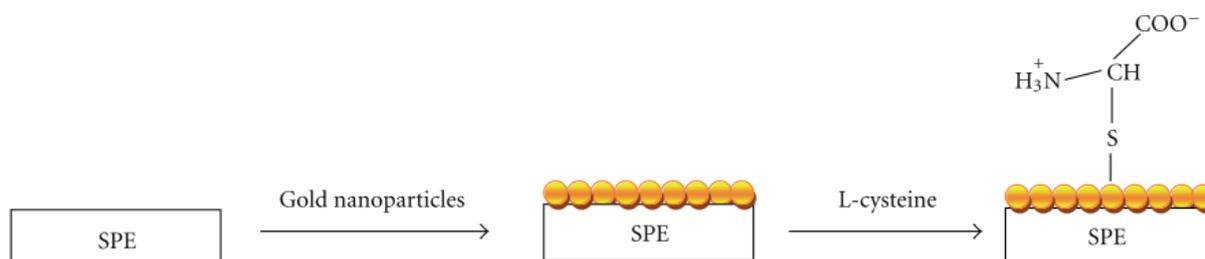


Figure I-25: Exemple de fonctionnalisation de SPEs nanostructurées par de la L-cystéine pour la détection électrochimique de Cu(II) [195].

Liu et coll. ont fonctionnalisé du carbone vitreux préalablement nanostructuré par une association de SWNTs et de AuNPs avec de la L-cystéine pour la détection de Cu(II). Ils ont obtenu avec ce type de système une limite de détection de $0,001 \mu\text{g.L}^{-1}$ [194]. Cette performance est expliquée par l'association de deux types de nanoparticules.

L'avantage de cette fonctionnalisation est lié à sa mise en œuvre relativement facile car elle se fait généralement par simple immersion des électrodes dans une solution contenant le ligand à fixer. Au cours de cette immersion, il y a formation de monocouches auto-assemblées de molécules à la surface des AuNPs immobilisées sur le support carbone. Cette fonctionnalisation assure la présence de ligands uniquement sur les AuNPs, ce qui permet l'obtention de matériaux bien définis. Ceci implique cependant que le ligand souhaité soit

porteur d'une fonction thiol. Cette manière d'immobiliser des ligands présente toutefois les inconvénients cités dans le paragraphe précédent, inconvénients imputables à la nature des thiols qui assurent la liaison entre le nanomatériau et le ligand [95, 213, 214].

I.7.2. Fonctionnalisation par greffage covalent de ligands sur les nanoparticules d'or

Dans le paragraphe I.5.3.4, ont été rapportés des travaux de la littérature qui démontrent que la fonctionnalisation de surfaces par établissement de liaisons covalentes est la meilleure voie pour obtenir au final un capteur robuste. Quelques exemples de fonctionnalisation de surfaces nano-composites carbone-or faisant intervenir des sels de diazonium pour diverses applications sont décrits dans la littérature.

Gutiérrez-Sánchez et coll. ont ainsi fonctionnalisé de manière covalente un nano-composite (graphite-AuNPs) en utilisant le sel de *p*-aminophényle diazonium. Les fonctions anilines ainsi greffées à la surface du matériau ont ensuite été couplées de manière covalente à une enzyme (*T. hirsuta laccase*) via une liaison peptidique pour la catalyse de la réduction de dioxygène [230]. Gooding et coll. ont fonctionnalisé des électrodes nano-composites (carbone vitreux-AuNPs) avec des groupements carboxyphényles via la chimie des sels de diazonium. Les fonctions carboxylates ont été ensuite couplées par liaison covalente à un anticorps sélectif de l'hémoglobine glyquée^{bb} présent dans le sang, pour une application dans le diagnostic du diabète [229]. Après avoir fonctionnalisé des électrodes nano-composites (carbone vitreux-AuNPs) par greffage de groupements carboxyphényles, Liu et coll. ont immobilisé par couplage peptidique la méthyle parathion hydrolase. Cette enzyme est spécifique du méthyle parathion, un polluant majeur à l'échelle mondiale dont la présence dans l'environnement est liée à l'usage de pesticides [228]. La Figure **I-26** présente le principe général de cette synthèse.

^{bb} Le taux d'hémoglobine glyquée est un indice biologique permettant de déterminer la concentration de glucose dans le sang.

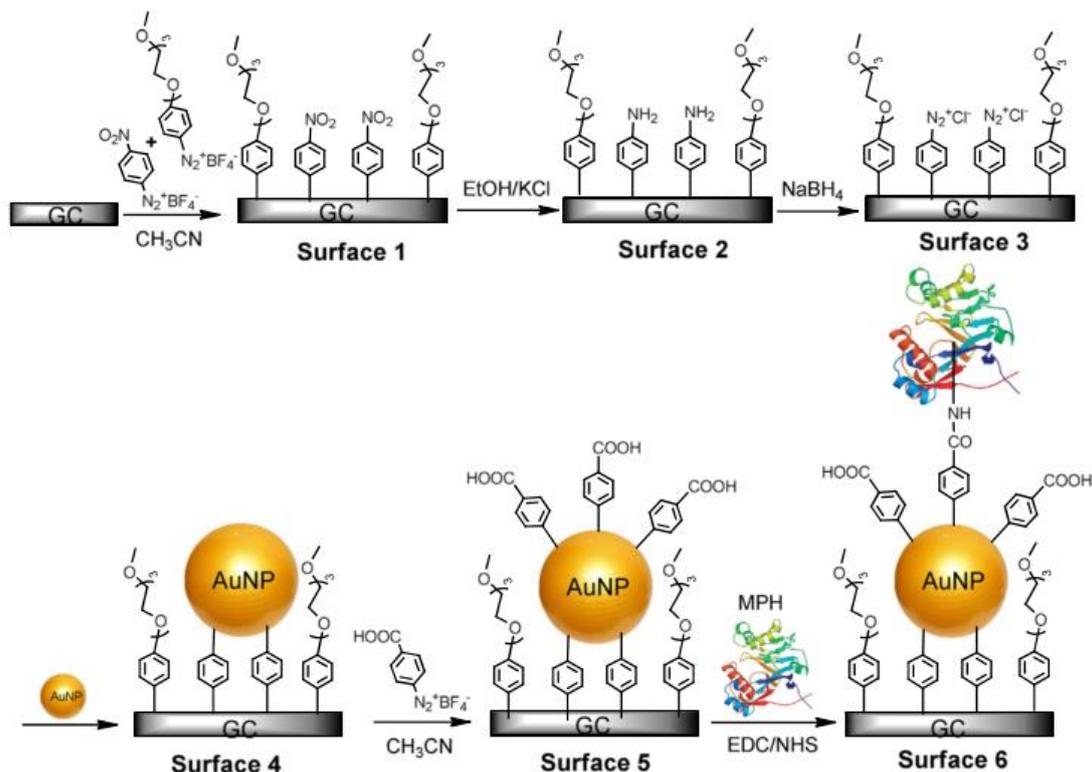


Figure I-26: Schéma du principe de fabrication d'une électrode nanostructurée pour la détection électrochimique de méthyle parathion [228].

Ces différents capteurs ont présenté une très bonne stabilité et de bonnes performances pour les applications visées.

En conclusion, cette fonctionnalisation par greffage covalent de ligands sur des nanoparticules d'or est très intéressante à la fois pour la robustesse des matériaux obtenus et par la variété des fonctions accessibles *via* la chimie des sels de diazonium. À notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur l'utilisation de surfaces nanostructurées par des nanoparticules d'or portant des ligands sélectifs de micropolluants métalliques, avec la totalité des différentes composantes fixées de manière covalente. C'est dans cette optique que ces travaux de thèse ont été menés.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté dans une première partie les micropolluants métalliques (origine, toxicité, etc.) qui font l'objet de cette thèse. Ces micropolluants sont généralement dosés avec des techniques d'analyse précises (ICP/AES, ICP/MS, EDXRF, etc.) qui présentent certaines limitations : appareillages encombrants et coûteux, peu voire pas de portabilité pour des analyses sur sites, nécessité pour certains d'un opérateur qualifié.

Depuis quelques années, il a été démontré que les capteurs électrochimiques présentent des avantages : faible coût d'analyse, temps de réponse court et bonne sensibilité, analyse sur site

possible. En outre, ils offrent un très grand potentiel de modulations : il y a possibilité du choix de la méthode d'analyse ou des matériaux d'électrode en fonction de l'application voulue. Différents matériaux conducteurs peuvent être utilisés comme électrode (or, platine, argent, carbone, etc.), mais dans un souci d'élaboration de capteurs peu coûteux, les électrodes de carbone se sont montrées être un très bon compromis propriétés/prix. Durant ces dernières années, les électrodes sérigraphiées (SPEs) ont été largement développées car elles possèdent de nombreux avantages : intégration possible dans des systèmes automatisés, fiabilité, reproductibilité, bas coût, facilité de réalisation et d'utilisation, portabilité et surtout usage unique. L'association de méthodes d'analyse électrochimique très sensibles (telles que l'ASV-SV) avec ces électrodes a permis de démontrer que l'analyse *in-situ* de nombreux analytes est ainsi possible.

Afin d'atteindre les mêmes gammes de concentrations en micropolluants métalliques analysés que les techniques usuelles il est nécessaire de modifier la surface des électrodes selon les deux voies suivantes :

- La fonctionnalisation par un ligand spécifique de l'analyte considéré qui permet la préconcentration de l'analyte à la surface de l'électrode. Ceci permet une augmentation de la sensibilité d'analyse, mais aussi une certaine sélectivité par un choix judicieux du ligand,
- La nanostructuration par l'immobilisation de nanoparticules qui augmente la surface active du matériau d'électrode.

La synthèse de nanoparticules d'or (AuNPs) est bien maîtrisée et il a été démontré que leur présence conduit à une amélioration des propriétés des électrodes. Par ailleurs, de nombreuses méthodes sont proposées dans la littérature pour la modification d'électrodes (fonctionnalisation et/ou nanostructuration par des AuNPs) mais peu d'entre elles conduisent à des matériaux basés entièrement sur des liaisons covalentes. Aucun exemple d'utilisation de ce type de matériaux pour l'analyse des micropolluants métalliques n'a été trouvé dans la littérature.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de proposer des capteurs robustes et performants pour l'analyse de micropolluants métalliques, nanostructurés à base de AuNPs immobilisées de manière covalente *via* la chimie des sels de diazonium. Dans le chapitre II sera étudiée l'immobilisation covalente de différents ligands connus pour leur sélectivité vis-à-vis de certains micropolluants métalliques. Dans les chapitres suivants seront étudiés la nanostructuration de SPEs par des AuNPs pour la détection de micropolluants métalliques.

Références

1. A. Burnol, L. Duro, et M. Grive, *Element métallique trace-Guide methologie*. **Ineris, 2006**.
2. F. Le Goff et V. Bonnomet, *Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM*. **2004**.
3. M.O. Riansares, *Détermination d'éléments traces dans l'environnement*. **Techniques de l'Ingénieur, 2006**, P 3855.
4. A. Pichard, *Cuivre et ses dérivés*. **Ineris, 2005**.
5. R. Garnier, *Toxicity of lead and lead compounds*. **EMC-Toxicologie Pathologie 2005**, 2, 67–88.
6. Parlement européen, *Directive n° 2013/39/UE*. **2013**.
7. W.H. Organization, **Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition, 2011**.
8. M. Leroy, A. Hagège, et A. Lamotte, *Analyse de traces et d'ultratraces d'éléments*. **Techniques de l'Ingénieur, 1998**, p3860.
9. A. Hulanicki, S. Geab, et F. Ingman, *Chemical Sensors Definitions and Classification*. **Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1991**, 63, (9), 1247-1250.
10. M. Debligny, *Capteurs Chimiques*. **Techniques de l'Ingénieur, 2010**, r420.
11. N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, et M. V. B. Zanoni, *Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry*. **Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003**, 14, (2), 159-173.
12. J.í. Janata, *Conductometric Sensors*, in *Principles of Chemical Sensors*. 2009, Springer US. p. 241-266.
13. M. Ben Ali, R. Kalfat, H. Sfihi, J.M. Chovelon, H. Ben Ouada, et N. Jaffrezic-Renault, *Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection*. **Sensors and Actuators B, 2000**, 62, 233–237.
14. S.-i. Wakida, N. Sato, et K. Saito, *Copper(II)-selective electrodes based on a novel charged carrier and preliminary application of field-effect transistor type checker*. **Sensors and Actuators B: Chemical, 2008**, 130, (1), 187-192.
15. F. Bedioui, *Voltampérométrie sur électrodes solide*. **Techniques de l'Ingénieur, 1999**, p2125.
16. M. Firmino de Oliveira, A. A.Saczk, L. L. Okumura, A. P. Fernandes, M. de Moraes, et N. R. Stradiotto, *Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004**, 380, 135–140.
17. C. Incarvito, M. Lam, B. Rhatigan, A. L. Rheingold, C. Jin Qin, A. L. Gavrilova, et B. Bosnich, *Bimetallic reactivity. Preparations, properties and structures of complexes formed by unsymmetrical binucleating ligands bearing 4- and 6-coordinate sites supported by alkoxide bridges*. **Dalton Transactions, 2001**, 3478–3488.
18. J. Buffle et M.L. Tercier-Waeber, *Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements*. **TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005**, 24, (3), 172-191.
19. K. C. Honeychurch et J. P. Hart, *Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants*. **TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003**, 22, 456-469.
20. K. C. Honeychurch, *Screen-printed Electrochemical Sensors and Biosensors for Monitoring Metal Pollutants*. **Intersciences Journal, 2012**, 2, (1), 1-51.
21. F. Bedioui et S. Griveau, *Voltampérométrie sur électrode solide-Diverses géométrie d'électrodes*. **Techniques de l'Ingénieur, 2009**.
22. S.B. Saban et R.B. Darling, *Multi-element heavy metal ion sensors for aqueous solutions*. **Sensors and Actuators B: Chemical, 1999**, 61, (1–3), 128-137.
23. M. Esteban et E. Casassas, *Stripping electroanalytical techniques in environmental analysis*. **TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1994**, 13, (3), 110-117.
24. A.M. Bond, *Developments in polarographic (voltammetric) analysis in the 1980's*. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1981**, 118, 381-394.
25. D. Omanović, Ž. Peharec, I. Pižeta, G. Brug, et M. Branica, *A new mercury drop electrode for trace metal analysis*. **Analytica Chimica Acta, 1997**, 339, (1–2), 147-153.

26. J.-M. Zen et Y.-S. Ting, *Square-wave voltammetric stripping analysis of lead(II) at a Nafion®/copper-mercury film electrode*. ***Analytica Chimica Acta***, **1996**, 332, (1), 59–65.
27. H. Gunasingham et R. R. Dalangin, *Anodic stripping voltammetry of lead using a copper-mercury film electrode*. ***Analytica Chimica Acta***, **1991**, 246, (2), 309–313.
28. M.M. Noh et I. Tothill, *Development and characterisation of disposable gold electrodes, and their use for lead(II) analysis*. ***Analytical and Bioanalytical Chemistry***, **2006**, 386, (7-8), 2095-2106.
29. A. Uhlig, U. Schnakemberg, et R. Hintsche, *Highly sensitive heavy metal analysis on platinum- and gold-ultramicroelectrode arrays*. ***Electroanalysis***, **1997**, 9, (2), 125-129.
30. Y. Bonfil et E. Kirowa-Eisner, *Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode*. ***Analytica Chimica Acta***, **2002**, 457, (2), 285-296.
31. Z. Bi, P. Salaün, et C.M.G. Van den Berg, *Determination of lead and cadmium in seawater using a vibrating silver amalgam microwire electrode*. ***Analytica Chimica Acta***, **2013**, 769, 56-64.
32. O. Dominguez Renedo, M. A. Alonso-Lomillo, et M. J. Arcos Martinez, *Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications*. ***Talanta***, **2007**, 73, 202–219.
33. A. Chen et S. Chatterjee, *Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications*. ***Chemical Society Reviews***, **2013**, 42, 5425-5438.
34. W. E. Van der Linden et J. W. Dieker, *Glassy carbon as electrode material in electro- analytical chemistry*. ***Analytica Chimica Acta***, **1980**, 119, (1), 1–24.
35. Z. Peilin, Z. Jianzhong, Y. Shenzhong, Z. Xikang, et Z. Guoxiong, *Electrochemical characterization of boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes*. ***Journal of Analytical Chemistry***, **1995**, 353, (2), 171-173.
36. D. Dragoie, N. Spătaru, R. Kawasaki, A. Manivannan, T. Spătaru, D. A. Tryk, et A. Fujishima, *Detection of trace levels of Pb²⁺ in tap water at boron-doped diamond electrodes with anodic stripping voltammetry*. ***Electrochimica Acta***, **2006**, 51, (12), 2437–2441.
37. K. Juttner et D. Becker, *Characterization of boron-doped diamond electrodes by electrochemical impedance spectroscopy*. ***Journal of Applied Electrochemistry***, **2007**, 37, (1), 27–32.
38. C. Babyak et R. B. Smart, *Electrochemical Detection of Trace Concentrations of Cadmium and Lead with a Boron-Doped Diamond Electrode: Effect of KCl and KNO₃ Electrolytes, Interferences and Measurement in River Water*. ***Electroanalysis***, **2004**, 16, (3), 175–182.
39. C. E. Banks, M. E. Hyde, P. Tomcik, R. Jacobs, et R. G. Compton, *Cadmium detection via boron-doped diamond electrodes: surfactant inhibited stripping voltammetry*. ***Talanta***, **2004**, 62, 279–286.
40. A. Bahrami, A. Besharati-Seidani, A. Abbaspour, et M. Shamsipur, *A highly selective voltammetric sensor for sub-nanomolar detection of lead ions using a carbon paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads*. ***Electrochimica Acta***, **2014**, 118, 92–99.
41. P. K. Q. Nguyen et S. K. Lunsford, *Square wave anodic stripping voltammetric analysis of lead and cadmium utilizing titanium dioxide/zirconium dioxide carbon paste composite electrode*. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, **2013**, 711, 45–52.
42. K. C. Honeychurch, D. M. Hawkins, J. P. Hart, et D. C. Cowell, *Voltammetric behaviour and trace determination of copper at a mercury-free screen-printed carbon electrode*. ***Talanta***, **2002**, 57, 565–574.
43. O. Chailapakul, S. Korsrisakul, W. Siangproh, et K. Grudpan, *Fast and simultaneous detection of heavy metals using a simple and reliable microchip-electrochemistry route: An alternative approach to food analysis*. ***Talanta***, **2008**, 74, 683–689.
44. H. S. Choi et H.D. Kim, *Development of a Portable Heavy Metal Ion Analyzer Using Disposable Screen-Printed Electrodes*. ***Bulletin of the Korean Chemical Society***, **2009**, 30, (8), 1881-1883.
45. O. Krystofova, L. Trnkova, V. Adam, J. Zehnalek, J. Hubalek, P. Babula, et R. Kizek, *Electrochemical Microsensors for the Detection of Cadmium(II) and Lead(II) Ions in Plants*. ***Sensors***, **2010**, 10, 5308-5328.

46. K. Christidis, P. Robertson, K. Gow, et P. Pollard, *Voltammetric in situ measurements of heavy metals in soil using a portable electrochemical instrument*. **Measurement**, **2007**, 40, 960–967.
47. O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, G. Piscionieri, et E. Mentasti, *Determination of Mercury by Anodic Stripping Voltammetry with a Gold Nanoparticle-Modified Glassy Carbon Electrode*. **Electroanalysis**, **2008**, 20, (1), 75-83.
48. K. Z. Brainina, L. G. Galperin, E. V. Vikulova, N. Y. Stozhko, A. M. Murzakaev, O. R. Timoshenkova, et Y. A. Kotov, *Gold nanoparticles electrooxidation: comparison of theory and experiment*. **Journal of solid state electrochemistry** **2011**, 15, (5), 1049-1056.
49. R.A.S. Couto, J.L.F.C. Lima, et M.B. Quinaz, *Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis*. **Talanta**, **2015**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.011>.
50. L. Asturias-Arribas, M. A. Alonso-Lomillo, O. Dominguez-Renedo, et M. J. Arcos-Martinez, *Electrochemical determination of cocaine using screen-printed cytochrome P450 2B4 based biosensors*. **Talanta**, **2013**, 105, 131–134.
51. K. C. Honeychurch, J. P. Hart, et D. C. Cowell, *Voltammetric Behavior and Trace Determination of Lead at a Mercury-Free Screen-Printed Carbon Electrode*. **Electroanalysis**, **2000**, 12, (3).
52. K. C. Honeychurch, J. P. Hart, et D.C. Cowell, *Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry*. **Analytica Chimica Acta**, **2001**, 431, 89–99.
53. K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D. C. Cowell, et D. W. M. Arrigan, *Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2001**, 77, (3), 642–652.
54. K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D. C. Cowell, et D. W. M. Arrigan, *Voltammetric Behavior and Trace Determination of Cadmium at a Calixarene Modified Screen-Printed Carbon Electrode*. **Electroanalysis**, **2002**, 14, (3), 177–185.
55. G. Aragay, J. Pons, et A. Merkoçi, *Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection*. **Chemical Reviews**, **2011**, 111, 3433–3458.
56. C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, et M. Esteban, *Mercury Films on Commercial Carbon Screen-Printed Devices for the Analysis of Heavy Metal Ions: a Critical Evaluation*. **Electroanalysis**, **2015**, 27, (6), 1345-1349.
57. J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, et P. A. M. Farias, *Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry*. **Analytical Chemistry**, **2000**, 72, (14), 3218–3222.
58. L. Cao, J. Jia, et Z. Wang, *Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes*. **Electrochimica Acta**, **2008**, 53, (5), 2177–2182.
59. K. C. Armstrong, C. E. Tatum, R. N. Dansby-Sparks, J. Q. Chambers, et Z.-L. Xue, *Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode*. **Talanta**, **2010**, 82, 675–680.
60. S. B. Hocœevar, B. Ogorevc, J. Wang, et B. Pihlar, *A Study on Operational Parameters for Advanced Use of Bismuth Film Electrode in Anodic Stripping Voltammetry*. **Electroanalysis**, **2002**, 14, (24), 1707–1712.
61. M. Á. Granado Rico, M. Olivares-Marín, et E. Pinilla Gil, *Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II)*. **Talanta**, **2009**, 80, 631–635.
62. B. Feier, D. Floner, C. Cristea, R. Sandulescu, et F. Geneste, *Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt*. **Electrochemistry Communications**, **2013**, 31, 13–15.
63. S. Betelu, C. Vautrin-UI, et A. Chaussé, *Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination*. **Electrochemistry Communications**, **2009**, 11, 383-386.
64. S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, et C. Vautrin-UI, *Performances of carbon-based screen-printed electrodes modified by diazonium salts with various carboxylic functions for trace metal sensors*. **Electrochemistry Communications**, **2014**, 41, 68–71.

65. S. Betelu, C. Vautrin-UI, J. Ly, et A. Chausse, *Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis*. **Talanta**, **2009**, 80, 372-376.
66. S. Bouden, A. Chausse, et C. Vautrin-UI, *Trace Lead Analysis based on carbon screen-printed-electrodes* **Talanta**, **2013**, 106, 414-421.
67. M. Wang, F. Wang, Y. Wang, W.Zhang, et X. Chen, *Polydiacetylene-based sensor for highly sensitive and selective Pb²⁺ detection*. **Dyes and Pigments**, **2015**, 120, 307-313.
68. G.Kerric, E. J. Parra, G. A. Crespo, F. Xavier Rius, et P. Blondeau, *Nanostructured assemblies for ion-sensors: functionalization of multi-wall carbon nanotubes with benzo-18-crown-6 for Pb²⁺ determination*. **Journal of Materials Chemistry**, **2012**, 22, 16611-16617.
69. S. Anandhakumar et J. Mathiyarasu, *Detection of lead(II) using an glassy carbon electrode modified with Nafion, carbon nanotubes and benzo-18-crown-6*. **Microchimica Acta**, **2013**, 180, 1065-1071.
70. R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, et F. Geneste, *Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2010**, 638, 9-14.
71. R. Nasraoui, D. Floner, et F. Geneste, *Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocyclic for the preconcentration of lead ions onto the electrode*. **Electrochemistry Communications**, **2010**, 12, 98-100.
72. B. Feier, I. Fizesan, C. Mériadec, S. Ababou Girard, C. Cristea, R. Sandulescu, et F. Geneste, *Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper (II)*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2015**, 744, 1-7.
73. S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandes, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, et A. Walcarius, *Factors Affecting Copper(II) Binding to Multiarmed Cyclam-Grafted Mesoporous Silica in Aqueous Solution*. **Langmuir**, **2009**, 25, (17), 9804-9813.
74. S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, Y. Rousselin, F. Denat, B. Lebeau, et A. Walcarius, *Cyclam-Functionalized Silica-Modified Electrodes for Selective Determination of Cu(II)*. **Electroanalysis**, **2009**, 21, (3-5), 280-289.
75. A. Becker, H. Tobias, Z. Porat, et D. Mandler, *Detection of uranium(VI) in aqueous solution by a calix[6]arene modified electrode*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2008**, 621, 214-221.
76. L. Shi, W. Song, Y. Li, D. Li, K. N. Swanick, Z. Ding, et Y. T. Longa, *A multi-channel sensor based on 8-hydroxyquinoline ferrocenoate for probing Hg(II) ion*. **Talanta**, **2011**, 84, 900-904.
77. C. Parat, S. Betelu, L. Authier, et M. Potin-Gautier, *Determination of labile trace metals with screen-printed electrode modified by a crown-ether based membrane*. **Analytica Chimica Acta**, **2006**, 573-574, 14-19.
78. J.L. Anderson, E.F. Bowden, et P.G. Pickup, *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. **Analytical Chemistry**, **1996**, 68, (12), 379-444.
79. Z. M. Wang, H. W. Guo, E. Liu, G. C. Yang, et N.W. Khun, *Bismuth/Polyaniline/Glassy Carbon Electrodes Prepared with Different Protocols for Stripping Voltammetric Determination of Trace Cd and Pb in Solutions Having Surfactants*. **Electroanalysis**, **2009**, 22, (2), 209-215.
80. M. Aminur Rahman, M.-S. Won, et Y.-B. Shim, *Characterization of an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode: Its Application for the Simultaneous Determination of Heavy Metal Ions*. **Analytical Chemistry**, **2003**, 75, 1123-1129.
81. M.A. Rahman, D.S. Park, M.-S. Won, S.-M. Park, et Y.-B. Shim, *Selective Electrochemical Analysis of Various Metal Ions at an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode*. **Electroanalysis**, **2004**, 16, (16), 1366-1370.
82. M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B.L. Rivas, G. Royal, et E. Saint-Aman, *Complexation of poly(pyrrole-EDTA like) film modified electrodes: Application to metal cations electroanalysis*. **Electrochimica Acta**, **2007**, 52, (9), 3082-3087.
83. D.M.T. O'Riordan et G.G. Wallace, *Poly(pyrrole-N-carbodithioate) electrode for electroanalysis*. **Analytical Chemistry**, **1986**, 58, (1), 128-131.
84. J.-C. Moutet et A. Zouaoui, *Poly[(3-pyrrol-1-ylpropyl)malonic acid]: synthesis, ion-exchange properties and complexation of copper cations*. **Electrochimica Acta**, **2001**, 46, (26-27), 4035-4041.

85. M. Heitzmann, L. Basaez, F. Brovelli, C. Bucher, D. Limosin, E. Pereira, B.L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, et J.-C. Moutet, *Voltammetric Sensing of Trace Metals at a Poly(pyrrole-malonic acid) Film Modified Carbon Electrode*. **Electroanalysis**, **2005**, 17, (21), 1970-1976.
86. D. Belanger et J. Pinson, *Electrografting: a powerful method for surface modification*. **Chemical Society Reviews**, **2011**, 40, (7), 3995-4048.
87. V. Somerset, E. Iwuoha, et L. Hernandez, *Stripping Voltammetric Measurement of Trace Metal Ions at Screen-printed Carbon and Carbon Paste Electrodes*. **Procedia Chemistry**, **2009**, 1, 1279-1282.
88. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, et J.M. Saveant, *Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts*. **Journal of the American Chemical Society**, **1992**, 114, (14), 5883-5884.
89. C. Bourdillon, M. Delamar, C. Demaille, R. Hitmi, J. Moiroux, et J. Pinson, *Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts* **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **1992**, 336, 113-123
90. J. K. Kariuki et M. T. McDermott, *Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts*. **Langmuir**, **2001**, 17, 5947-5951.
91. J.A. Harnisch, A.D. Pris, et M.D. Porter, *Attachment of Gold Nanoparticles to Glassy Carbon Electrodes via a Mercaptobenzene Film*. **Journal of the American Chemistry Society**, **2001**, 123, 5829-5830.
92. A.J. Downard, *Electrochemically Assisted Covalent Modification of Carbon Electrodes*. **Electroanalysis**, **2000**, 12, (14), 1085-1096.
93. P. A. Brooksby et A. J. Downard, *Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions*. **Langmuir**, **2004**, 20, 5038-5045.
94. A. J. Downard, *Potential-Dependence of Self-Limited Films Formed by Reduction of Aryldiazonium Salts at Glassy Carbon Electrodes*. **Langmuir**, **2000**, 16, 9680-9682.
95. J. Gooding, *Advances in Interfacial Design for Electrochemical Biosensors and Sensors: Aryl Diazonium Salts for Modifying Carbon and Metal Electrodes*. **Electroanalysis**, **2008**, 20, (6), 573 – 582.
96. F. Anariba, S.H. DuVall, et R. L. McCreery, *Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy "Scratching"*. **Analytical Chemistry**, **2003**, 75, 3837-3844.
97. J. K. Kariuki et M. T. McDermott, *Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes*. **Langmuir**, **1999**, 15, 6534-6540.
98. J. Pinson et F. Podvorica, *Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts*. **Chemical Society Reviews**, **2005**, 34, 429-439.
99. R. Polsky, J.C. Harper, D.R. Wheeler, S.M. Dirk, D.C. Arango, et S.M. Brozik, *Electrically addressable diazonium-functionalized antibodies for multianalyte electrochemical sensor applications*. **Biosensors and Bioelectronics**, **2008**, 23, 757-764.
100. J.C. Harper, *A Multifunctional Thin Film Au Electrode Surface Formed by Consecutive Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts*. **Langmuir**, **2009**, 25, 3282-3288.
101. C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson, et F. I. Podvorica, *Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion*. **Chemistry of Materials**, **2005**, 17, 3968-3975.
102. A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, et C. Vautrin-UI, *Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts*. **Surface Science**, **2006**, 600, 4801-4812.
103. A. Mesnage, X. Lefevre, P. Jegou, G. Deniau, et S. Palaci, *Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces*. **Langmuir**, **2012**, 28, 11767-11778.
104. V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel, et S. Palacin, *Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media*. **Chemistry of Materials**, **2007**, 19, 6323-6330.

105. P. Viel, X.T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A.L. Goff, A. Filoramo, D. Alamarguy, S. Noel, L. Baraton, et S. Palacin, *Covalent grafting onto self-adhesive surfaces based on aryldiazonium salt seed layers*. **Journal of Materials Chemistry**, **2008**, 18, 5913–5920.
106. C. Galli, *Radical reactions of arenediazonium ions: An easy entry into the chemistry of the aryl radical*. **Chemical Reviews**, **1988**, 88, (5), 765–792.
107. S. Q. Lud, M. Steenackers, R. Jordan, P. Bruno, D. M. Gruen, P. Feulner, J. A. Garrido, et M. Stutzmann, *Chemical Grafting of Biphenyl Self-Assembled Monolayers on Ultrananocrystalline Diamond*. **Journal of the American Chemical Society**, **2006**, 128, (51), 16884-16891.
108. Y. Zhou et J. Zhi, *Development of an amperometric biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase on a boron-doped diamond electrode*. **Electrochemistry Communications**, **2006**, 8, 1811–1816.
109. A. Chaussé, M.M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, et C. Vautrin-UI, *The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion*. **Chemistry of Materials**, **2002**, 14, 392-400.
110. M.C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, et C. Vautrin-UI, *Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts*. **Chemistry of Materials**, **2003**, 15, 3450-3462.
111. C.H. de Villeneuve, J. Pinson, M.C. Bernard, et P. Allongue, *Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si(111)*. **The Journal of Physical Chemistry B**, **1997**, 101, (14), 2415-2420.
112. P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès, et M.C. Bernard, *Phenyl layers on H-Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2003**, 550–551, 161-174.
113. M.P. Stewart, F. Maya, D.V. Kosynkin, S.M. Dirk, J.J. Stapleton, C.L. McGuinness, D.L. Allara, et J.M. Tour, *Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts*. **Journal of the American Chemical Society**, **2004**, 126, (1), 370-378.
114. M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, et N. Wu, *Nanostructured Sensors for Detection of Heavy Metals: A Review*. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, **2013**, 1, (7), 713-723.
115. C. Welch et R. Compton, *The use of nanoparticles in electroanalysis: a review*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **2006**, 384, (3), 601-619.
116. M. Oyama, *Recent Nanoarchitectures in Metal Nanoparticle-modified Electrodes for Electroanalysis*. **Analytical Sciences**, **2010**, 26, (1), 1-12.
117. A. Walcarius, *Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors*. **Electroanalysis**, **2015**, 27, 1303–1340.
118. M. Etienne, J. Bessiere, et A. Walcarius, *Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2001**, 76, 531–538.
119. A. Walcarius, S. Sayen, C. Gérardin, F. Hamdoune, et L. Rodehüser, *Dipeptide-functionalized mesoporous silica spheres*. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, **2004**, 234, 145–151.
120. P. Van Der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck, et F. Verpoort, *Ordered mesoporous materials at the beginning of the third millennium: new strategies to create hybrid and non-siliceous variants*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **2008**, 10, (3), 347-360.
121. A. Walcarius, C. Despas, P. Trens, M.J. Hudson, et J. Bessière, *Voltammetric in situ investigation of an MCM-41-modified carbon paste electrode—a new sensor*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **1998**, 453, (1–2), 249-252.
122. A. Walcarius, C. Despas, et J. Bessiere, *Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode*. **Analytica Chimica Acta**, **1999**, 385, (1–3), 79-89.
123. W. Yantasee, G.E. Fryxell, et Y. Lin, *Voltammetric analysis of europium at screen-printed electrodes modified with salicylamide self-assembled on mesoporous silica*. **Analyst**, **2006**, 131, (12), 1342-1346.

124. W. Yantasee, L. A. Deibler, G. E. Fryxell, Charles Timchalk, et Y. Lin, *Screen-printed electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions. **Electrochemistry Communications**, 2005, 7, 1170-1176.*
125. A. Sánchez, S. Morante-Zarcelero, D. Pérez-Quintanilla, I. Sierra, et I.I del Hierro, *Development of screen-printed carbon electrodes modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles: Application to voltammetric stripping determination of Pb(II) in non pretreated natural waters. **Electrochimica Acta**, 2010, 55, 6983–6990.*
126. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, et A.A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, 2004, 306, (5696), 666-669.*
127. J. Liu, Z. Liu, C. J. Barrow, et W. Yang, *Molecularly engineered graphene surfaces for sensing applications: A review. **Analytica Chimica Acta**, 2015, 859, 1–19.*
128. J-M. Jian , Y-Y. Liu, Y-L. Zhang, X-S. Guo, et Q. Cai, *Fast and Sensitive Detection of Pb²⁺ in Foods Using Disposable Screen-Printed Electrode Modified by Reduced Graphene Oxide. **Sensors**, 2013, 13, 13063-13075.*
129. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 1991, 354, (6348), 56-58.*
130. S. Iijima et T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, 1993, 363, (6430), 603-605.*
131. Q. Zhao, Z. Gan, et Q. Zhuang, *Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. **Electroanalysis**, 2002, 14, (23), 1609-1613.*
132. P.J. Britto, K.S.V. Santhanam, et P.M. Ajayan, *Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, 1996, 41, (1), 121-125.*
133. M. Ricaud, D. Lafon, et F. Roos, *Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention? **INRS, Hygiène et sécurité du travail**, 2008.*
134. M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, et S. Shinkai, *Self-Organization of PEO-graft-Single-Walled Carbon Nanotubes in Solutions and Langmuir–Blodgett Films. **Langmuir**, 2001, 17, (17), 5125-5128.*
135. J.J. Gooding, R. Wibowo, Liu, W. Yang, D. Losic, S. Orbons, F.J. Mearns, J.G. Shapter, et D.B. Hibbert, *Protein Electrochemistry Using Aligned Carbon Nanotube Arrays. **Journal of the American Chemical Society**, 2003, 125, (30), 9006-9007.*
136. J. Wang, M. Li, Z. Shi, N. Li, et Z. Gu, *Electrocatalytic oxidation of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, 2001, 47, (4), 651-657.*
137. J. Wang, M. Li, Z. Shi, N. Li, et Z. Gu, *Direct Electrochemistry of Cytochrome c at a Glassy Carbon Electrode Modified with Single-Wall Carbon Nanotubes. **Analytical Chemistry**, 2002, 74, (9), 1993-1997.*
138. J. Justin Gooding, *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, 2005, 50, (15), 3049–3060.*
139. I. Willner, B. Willner, et R. Tel-Vered, *Electroanalytical Applications of Metallic Nanoparticles and Supramolecular Nanostructures. **Electroanalysis**, 2011, 23, (1), 13-28.*
140. Q. H. Tran, V. Q. Nguyen, et A.-T. Le, *Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. **Advances in natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, 2013, 4, 1-20.*
141. W. Song, H. Li, H. Liu, Z. Wu, W. Qiang, et D. Xu, *Fabrication of streptavidin functionalized silver nanoparticle decorated graphene and its application in disposable electrochemical sensor for immunoglobulin E. **Electrochemistry Communications**, 2013, 31, 16–19.*
142. J. Zhu, K. Kim, Z. Liu, H. Feng, et S. Hou, *Electroless Deposition of silver Nanoparticles on Graphene Oxide Surface and Its Applications for the Detection of Hydrogen Peroxide. **Electroanalysis**, 2014, 26, 2513-2519.*
143. T. Navratil, S. Sebkova, et M. Kopanica, *Voltammetry of lead cations on a new type of silver composite electrode in the presence of other cations. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2004, 379, 294-301.*

144. O.D. Renedo et M.J. Arcos Martinez, *A novel method for the anodic stripping voltammetry determination of Sb(III) using silver nanoparticle-modified screen-printed electrodes. **Electrochemistry Communications**, 2007, 9, 820-826.*
145. T. You, O. Niwa, M. Tomita, et S. Hirono, *Characterization of Platinum Nanoparticle-Embedded Carbon Film Electrode and Its Detection of Hydrogen Peroxide. **Analytical Chemistry**, 2003, 75, (9), 2080-2085.*
146. T. You, O. Niwa, T. Horiuchi, M. Tomita, Y. Iwasaki, Y. Ueno, et S. Hirono, *Co-Sputtered Thin Film Consisting of Platinum Nanoparticles Embedded in Graphite-Like Carbon and Its High Electrocatalytic Properties for Electroanalysis. **Chemistry of Materials**, 2002, 14, (11), 4796-4799.*
147. L.-B. Lai, D.-H. Chen, et T.-C. Huang, *Preparation and characterization of Ti-supported nanostructured Pt electrodes by electrophoretic deposition. **Materials Research Bulletin**, 2001, 36, (5-6), 1049-1055.*
148. J. Grunes, J. Zhu, E.A. Anderson, et G.A. Somorjai, *Ethylene Hydrogenation over Platinum Nanoparticle Array Model Catalysts Fabricated by Electron Beam Lithography: Determination of Active Metal Surface Area. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2002, 106, (44), 11463-11468.*
149. P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, J.L. Faria, et J.L. Figueiredo, *Novel carbon supported material: highly dispersed platinum particles on carbon nanospheres. **Journal of Materials Chemistry**, 2001, 11, (8), 1980-1981.*
150. S. Hrapovic, Y. Liu, K.B. Male, et J.H.T. Luong, *Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes. **Analytical Chemistry**, 2004, 76, (4), 1083-1088.*
151. S. Sanllorrente-Méndez, O. Domínguez-Renedo, et M.J. Arcos-Martínez, *Determination of Arsenic(III) Using Platinum Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon-Based Electrodes. **Electroanalysis**, 2009, 21, (3-5), 635-639.*
152. V.M. Rotello, *Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. **Chemical Reviews**, 2012, 112, 2739-2779.*
153. M.-C. Daniel et D. Astruc, *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, 2004, 104, (1), 293-346.*
154. X. Dai et R.G. Compton, *Gold Nanoparticle Modified Electrodes Show a Reduced Interference by Cu(II) in the Detection of As(III) Using Anodic Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, 2005, 17, (14), 1325-1330.*
155. S.A. Misoria, G.D. Barrera, et G.A. Rivas, *Enzymatic Biosensor Based on Carbon Paste Electrodes Modified with Gold Nanoparticles and Polyphenol Oxidase. **Electroanalysis**, 2005, 17, (17), 1578-1582.*
156. B. V. Enustun et J. Turckevich, *Coagulation of Colloidal Gold. **Journal of the American Chemical Society**, 1963, 85, 3317-3328.*
157. J. Turkevich, P.C. Stevenson, et J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, 1951, 11, 55-75.*
158. M. N. Martin, J. I. Basham, P. Chando, et S.-K. Eah, *Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly. **Langmuir**, 2010, 26, (10), 7410-7417.*
159. M. Brust, M.I Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, et R. Whyman *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 1994, (7), 801-802.*
160. *Contents pages. **Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)**, 1994, 91, (0), P001-P014.*
161. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, et a. Marie-Odile Delcourt, *Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids. **New Journal of Chemistry**, 1998, 22, (11), 1239-1255.*
162. M. Y. Han et C. H. Quek, *Photochemical Synthesis in Formamide and Room-Temperature Coulomb Staircase Behavior of Size-Controlled Gold Nanoparticles. **Langmuir**, 2000, 16, 362-367.*

163. B. Pietrobon et V. Kitaev, *Photochemical Synthesis of Monodisperse Size-Controlled Silver Decahedral Nanoparticles and Their Remarkable Optical Properties*. **Chemistry of Materials**, **2008**, 20, 5186–5190.
164. K. Okitsu, Y. Mizukoshi, H. Bandow, Y. Maeda, T. Yamamoto, et Y. Nagata, *Formation of noble metal particles by ultrasonic irradiation*. **Ultrasonics Sonochemistry**, **1996**, 3, 249-251.
165. Y. Mastai, R. Polsky, Y. Koltypin, A. Gedanken, et G. Hodes, *Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Cadmium Selenide Nanoparticles*. **Journal of the American Chemical Society**, **1999**, 121, 10047-10052.
166. G. Frens, *Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions*. **Nature**, **1973**, 241, 20-22.
167. M. Giersig et P. Mulvaney, *Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition*. **Langmuir**, **1993**, 9, (12), 3408–3413.
168. P. M. Shem, R. Sardar, et J. S. Shumaker-Parry, *One-Step Synthesis of Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles Using the Mild Reducing Agent 9-BBN*. **Langmuir**, **2009**, 25, (23), 13279–13283.
169. R. W. Burgess et V. J. Keast, *TDDFT Study of the Optical Absorption Spectra of Bare and Coated Au55 and Au69 Clusters*. **the Journal of physical Chemistry C**, **2011**, 115, (43), 21016–21021.
170. C. J. Ackerson, P. D. Jadzinsky, G. J. Jensen, et R.D. Kornberg, *Rigid, Specific, and Discrete Gold Nanoparticle/Antibody Conjugates*. **Journal of the American Chemical Society**, **2006**, 128, 2635-2640.
171. A. Kumar, S. Mandal, P.R. Selvakannan, R. Pasricha, A. B. Mandale, et M. Sastry, *Investigation into the Interaction between Surface-Bound Alkylamines and Gold Nanoparticles*. **Langmuir**, **2003**, 19, 6277-6282.
172. X. Wang, G. Ye, et X. Wang, *Hydrogel diffraction gratings functionalized with crown ether for heavy metal ion detection*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2014**, 193, 413– 419.
173. N. Wangoo, K. K. Bhasin, S. K. Mehta, et C. Raman Suri, *Synthesis and capping of water-dispersed gold nanoparticles by an amino acid: Bioconjugation and binding studies*. **Journal of Colloid and Interface Science**, **2008**, 323, 247–254.
174. R. Shomura, K. J. Chung, H. Iwai, et M. Higuchi, *Gold Nanoparticles with Cyclic Phenylazomethines: One-Pot Synthesis and Metal Ion Sensing*. **Langmuir**, **2011**, 27, 7972-7975.
175. G. Li, D. Li, L. Zhang, J. Zhai, et E. Wang, *One-Step Synthesis of Folic Acid Protected Gold Nanoparticles and Their Receptor-Mediated Intracellular Uptake*. **Chemistry - A European Journal**, **2009**, 15, (38), 9868-9873.
176. C. A. Martin, D. Ding, J. K. Sørensen, T. Bjørnholm, J. M. van Ruitenbeek, et H. S. J. van der Zant, *Fullerene-Based Anchoring Groups for Molecular Electronics*. **Journal of the American Chemical Society**, **2008**, 130, (40), 13198-13199.
177. F. Mirkhalaf, J. Paprotny, et D.J. Schiffrin, *Synthesis of Metal Nanoparticles Stabilized by Metal-Carbon Bonds*. **Journal of the American Chemical Society**, **2006**, 128, 7400-7401.
178. D. Ghosh et S. Chen, *Palladium nanoparticles passivated by metal-carbon covalent linkages*. **Journal of Materials Chemistry**, **2008**, 18, 755-762.
179. S.A. Orefuwa, M. Ravanbakhsh, S. N. Neal, J. B. King, et A.A. Mohamed, *Robust Organometallic Gold Nanoparticles*. **Organometallics**, **2014**, 33, 439–442.
180. L. Laurentius, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, A. Kovalenko, R. Du, G. P. Lopinski, et M. T. McDermott, *Diazonium-Derived Aryl Films on Gold Nanoparticles: Evidence for a Carbon Gold Covalent Bond*. **ACS Nano**, **2011**, 5, (5), 4219–4227.
181. K. Srinivasan et J. S. Abraham, *Spontaneous grafting: A novel approach to graft diazonium cations on gold nanoparticles in aqueous medium and their self-assembly on electrodes*. **Journal of Colloid and Interface Science**, **2014**, 428, 84–94.
182. A.J. Downard, *Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential*. **Langmuir**, **2009**, 25, (23), 13503–13509.
183. F. Barrière et A. J. Downard, *Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods*. **Journal of solid state electrochemistry**, **2008**, 12, 1231–1244.

184. X. Dai, O. Nekrassova, M. E. Hyde, et R. G. Compton, *Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes*. **Analytical Chemistry**, **2004**, *76*, 5924-5929.
185. O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, S. Marro, et E. Mentasti, *Voltammetric determination of methylmercury and inorganic mercury with an home made gold nanoparticle electrode*. **Journal of Applied Electrochemistry**, **2009**, *39*, 2209-2216.
186. E. Jubete, O.A. Loaiza, E. Ochoteco, J.A. Pomposo, H. Grande, et J. Rodriguez, *Nanotechnology: A Tool for Improved Performance on Electrochemical Screen-Printed (Bio)Sensors*. **Journal of Sensors**, **2009**, Article ID 842575, 1-13.
187. M. Khairy, D. K. Kampouris, R. O. Kadara, et C.E. Banks, *Gold Nanoparticle Modified Screen Printed Electrodes for the Trace Sensing of Arsenic(III) in the Presence of Copper(II)*. **Electroanalysis**, **2010**, *22*, 2496-2501.
188. O. Dominguez-Renedo, L. Ruiz-Espelt, N. Garcia-Astorgano, et M.J. Arcos-Martinez, *Electrochemical determination of chromium(VI) using metallic nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes*. **Talanta**, **2008**, *76*, (4), 854-858.
189. D.E. Mays et A. Hussam, *Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment—A review*. **Analytica Chimica Acta**, **2009**, 646, 6-16.
190. O. A. Loaiza, P. J. Lamas-Ardisana, E. Jubete, E. Ochoteco, I. Loinaz, G. Cabanero, I. García, et S. Penades, *Nanostructured Disposable Impedimetric Sensors as Tools for Specific Biomolecular Interactions: Sensitive Recognition of Concanavalin A*. **Analytical Chemistry**, **2011**, *83*, (8), 2987-2995.
191. G. Martínez-Paredes, M.B. González-García, et A. Costa-García, *In situ electrochemical generation of gold nanostructured screen-printed carbon electrodes. Application to the detection of lead underpotential deposition*. **Electrochimica Acta**, **2009**, *54*, 4801-4808.
192. G. Martinez-Paredes, M.B. Gonzalez-Garcia, et A. Costa-Garcia, *Lead Sensor Using Gold Nanostructured Screen-Printed Carbon Electrodes as Transducers*. **Electroanalysis**, **2009**, *8*, 925 – 930.
193. S. K. Guin, J. S. Pillai, A. S. Ambolika, A. Sahab, et S. K. Aggarwal, *Template-free electrosynthesis of gold nanoparticles of controlled size dispersion for the determination of lead at ultratrace levels*. **RSC Advances**, **2013**, *3*, 17977-17988.
194. J.W. Xu-Cheng Fu, Jun Li, Cheng-Gen Xie, Yi-Shu Liu, Yu Zhong, Jin-Huai Liu, *Electrochemical determination of trace copper(II) with enhanced sensitivity and selectivity by gold nanoparticle/single-wall carbon nanotube hybrids containing three-dimensional L-cysteine molecular adapters*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2013**, *182*, 382-389.
195. W. P. See, S. Nathan, et L. Y. Heng, *A Disposable Copper (II) Ion Biosensor Based on Self-Assembly of L-Cysteine on Gold Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon Electrode*. **Journal of Sensors**, **2011**, 2011, 1-5.
196. D. Martin-Yerga, M. Bergona Gonzalez Garcia, et A. Costa-Garcia, *Use of nanohybrid materials as electrochemical transducers for mercury sensors*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2012**, *165*, 143-150.
197. L. Guodong, L. Ying-ying, W. Hong, et L. Yuehe, *Voltammetric Detection of Cr(VI) with Disposable Screen-Printed Electrode Modified with Gold Nanoparticles*. **Environmental Science and Technology**, **2007**, *41*, 8129–8134.
198. O. Dominguez Renedo et M. J. Arcos Martinez, *Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes*. **Analytica Chimica Acta**, **2007**, 589, 255-260.
199. Ling Mei Niu, Kao Qi Lian, Hong Mei Shi, Yi Bing Wub, Wei Jun Kang, et S.Y. Bi, *Characterization of an ultrasensitive biosensor based on a nano-Au/DNA/nano-Au/poly(SFR) composite and its application in the simultaneous determination of dopamine, uric acid, guanine, and adenine*. **Sensors and Actuators B**, **2013**, *178*, 10– 18.
200. U. Bubniene, M. Ocwieja, B. Bugelyte, Z. Adamczyk, M. Nattich-Rak, J. Voronovic, A. Ramanaviciene, et A. Ramanavicius, *Deposition of gold nanoparticles on mica modified by poly(allylaminehydrochloride) monolayers*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **2013**, *441*, 204-210.

201. Fakhradin Mirkhalaf et D.J. Schiffrin, *Electrocatalytic Oxygen Reduction on Functionalized Gold Nanoparticles Incorporated in a Hydrophobic Environment*. **Langmuir**, **2010**, 26, (18), 14995–15001.
202. H. Yin, K. Shang, X. Meng, et S. Ai, *Voltammetric sensing of paracetamol, dopamine and 4-aminophenol at a glassy carbon electrode coated with gold nanoparticles and an organophilic layered double hydroxide*. **Microchimica Acta**, **2011**, 175, 39–46.
203. M. H. Mashhadizadeh, K. Eskandari, A. Foroumadi, et A. Shafiee, *Copper(II) modified carbon paste electrodes based on self-assembled mercapto compounds-gold-nanoparticle*. **Talanta**, **2008**, 76, 497–502.
204. A. Safavi et E. Farjami, *Construction of a carbon nanocomposite electrode based on amino acids functionalized gold nanoparticles for trace electrochemical detection of mercury*. **Analytica Chimica Acta**, **2011**, 688, 43–48.
205. Y.-S. Song, *Screen Printed Carbon Electrode Modified with Poly(L-Lactide Stabilized Gold Nanoparticles for Sensitive As(III) Detection*. **Electroanalysis**, **2006**, 18, 1763 – 1770.
206. Y.-S. Song, G. Muthuraman, et J.-M. Zen, *Trace analysis of hydrogen sulfide by monitoring As(III) at a poly(L-lactide) stabilized gold nanoparticles modified electrode*. **Electrochemistry Communications**, **2006**, 8, 1369-1374.
207. S. Kesavan, S. Brillians Revin, et S. Abraham John, *Potentiodynamic formation of gold nanoparticles film on glassy carbon electrode using aminophenyl diazonium cations grafted gold nanoparticles: Determination of histamine H2 receptor antagonist*. **Electrochimica Acta** **2014**, 119, 214– 224.
208. R. Banerjee, Y. Katsenovich, L. Lagos, M. Senn, M. Naja, V. Balsamo, K.H. Pannell, et C.-z. Li, *Functional magnetic nanoshells integrated nanosensor for trace analysis of environmental uranium contamination*. **Electrochimica Acta**, **2010**, 55, (27), 7897-7902.
209. J. J. Gooding, J. Shein, et L. M. H. Lai, *Using nanoparticle aggregation to give an ultrasensitive amperometric metal ion sensor*. **Electrochemistry Communications**, **2009**, 11, (10), 2015–2018.
210. G. Liu, E. Luais, et J. J. Gooding, *The Fabrication of Stable Gold Nanoparticle-Modified Interfaces for Electrochemistry*. **Langmuir**, **2011**, 27, (7), 4176-4183.
211. F. Li, Y. Feng, P. Dong, et B. Tang, *Gold nanoparticles modified electrode via a mercapto-diazoaminobenzene monolayer and its development in DNA electrochemical biosensor*. **Biosensors and Bioelectronics**, **2010**, 25, 2084-2088.
212. F. Li, Y. Feng, P. Dong, L. Yang, et B. Tang, *Gold nanoparticles modified electrode via simple electrografting of in situ generated mercaptophenyl diazonium cations for development of DNA electrochemical biosensor*. **Biosensors and Bioelectronics**, **2011**, 26, 1947–1952.
213. M. H. Schoenfish et J. E. Pemberton, *Air Stability of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Silver and Gold Surfaces*. **Journal of the American Chemical Society**, **1998**, 120, 4502-4513.
214. R. Blankespoor, B. Limoges, B. Schollhorn, J.-L. Syssa-Magale, et D. Yazidi, *Dense Monolayers of Metal-Chelating Ligands Covalently Attached to Carbon Electrodes Electrochemically and Their Useful Application in Affinity Binding of Histidine-Tagged Proteins*. **Langmuir**, **2005**, 21, 3362-3375.
215. G. Fagas et J. C. Greer, *Tunnelling in alkanes anchored to gold electrodes via amine end groups*. **Nanotechnology**, **2007**, 18, 1-4.
216. M.J.A. Shiddiky, M.A. Rahman, C.S. Cheol, et Y.-B. Shim, *Fabrication of disposable sensors for biomolecule detection using hydrazine electrocatalyst*. **Analytical Biochemistry**, **2008**, 379, 170-175.
217. C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, et T. Brousse, *Graphite-Grafted Silicon Nanocomposite as a Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries*. **Advanced Materials**, **2009**, 21, 4735-4741.
218. B.C. Austen K. Flatt, and James M. Tour, *Fabrication of Carbon Nanotube-Molecule-Silicon Junctions*. **Journal of the American Chemical Society**, **2005** 127, (25), 8918-8919.
219. T. Berthelot, A. Garcia , X. Tuan Le, J. El Morsli, P. Jégou, S. Palacin, et P.Viel, *“Versatile toolset” for DNA or protein immobilization: Toward a single-step chemistry*. **Applied Surface Science** **2011**, 257, 3538–3546.

220. O. Arias de Fuentes, T. Ferri, M. Frasconi, V. Paolini, et R. Santucci, *Highly-Ordered Covalent Anchoring of Carbon Nanotubes on Electrode Surfaces by Diazonium Salt Reactions*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, **2011**, 123, 3519–3523.
221. X. Joyeux, P. Mangiagalli, et J. Pinson, *Localized Attachment of Carbon Nanotubes in Microelectronic Structures*. **Adv. Mater**, **2009**, 21, 4404–4408.
222. Y.F. Feng Li, Limin Yang, Shufeng Liu, *Electrochemical sensing platform based on covalent immobilization of thionine onto gold electrode surface via diazotization-coupling reaction*. **Talanta**, **2010**, 83, 205–209.
223. W. Guo, F. Jiang, J. Chu, D. Song, et G. Liu, *A stable interface based on aryl diazonium salts/SWNTs modified gold electrodes for sensitive detection of hydrogen peroxide*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2013**, 703, 63–69.
224. G. Liu, D. Song, et F.J. Chen, *Towards the fabrication of a label-free amperometric immunosensor using SWNTs for direct detection of paraoxon*. **Talanta**, **2013**, 104, 103–108.
225. A.J. Downard, E.S.Q. Tan, et S.S.C. Yu, *Controlled assembly of gold nanoparticles on carbon surfaces*. **New J. Chem.**, **2006**, 30, 1283-1288.
226. Y. Bai, S. Zhao, K. Zhang, et C. Sun, *Covalently attached multilayer assemblies of citrate-capped colloidal gold nanoparticles and diazo-resins*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **2006**, 281, 105-112.
227. L. Lee, *Modification of Glassy Carbon Electrodes with Diazonium Cation Terminated Films: "Sticky Surfaces"* **Mémoire Master**, **2011**.
228. G. Liu, W. Guo, et Z. Yin, *Covalent fabrication of methyl parathion hydrolase on gold nanoparticles modified carbon substrates for designing a methyl parathion biosensor*. **Biosensors and Bioelectronics**, **2014**, 53, 440–446.
229. G. Liu, S.G. Iyengar, et J. J. Gooding, *An Amperometric Immunosensor Based on a Gold Nanoparticle- Diazonium Salt Modified Sensing Interface for the Detection of HbA1c in Human Blood*. **Electroanalysis**, **2013**, 25, (4), 881 – 887.
230. C. Gutiérrez-Sánchez, M. Pita, C. Vaz-Domínguez, S. Shleev, et A.L.D. Lacey, *Gold Nanoparticles as Electronic Bridges for Laccase-Based Biocathodes*. **Journal of the American Chemical Society**, **2012**, 134, 17212–17220.
231. F. I. Podvorica, F. Kanoufi, J. Pinson, et C. Combellas, *Spontaneous grafting of diazoates on metals*. **Electrochimica Acta**, **2009**, 54, 2164–2170.
232. M.H. Mashhadizade, H. Khani, A. Foroumadi, et P. Sagharichi, *Comparative studies of mercapto thiadiazoles self-assembled on gold nanoparticle as ionophores for Cu(II) carbon paste sensors*. **Analytica Chimica Acta**, **2010**, 665, 208-214.

Chapitre II: Fonctionnalisation d'électrodes de carbone sérigraphiées par des ligands macrocycliques sélectifs

Contenu

II.1. Introduction.....	79
II.2. Principe général de la détection	80
II.3. Choix des ligands et des cibles correspondantes.....	81
II.3.1. <i>p</i> -aminocarboxyphényle	81
II.3.2. Cyclam.....	82
II.3.3. Aza-éther couronne.....	84
II.3.4. Calix[6]arène	85
II.3.5. Conclusion	87
II.4. Synthèse et caractérisation de précurseurs porteurs de groupements complexants.....	88
II.4.1. Synthèse du dérivé aza-éther couronne	89
II.4.2. Synthèse du dérivé cyclam	90
II.4.3. Synthèse du dérivé calix[6]arène.....	91
II.4.4. Conclusion	94
II.5. Étude préliminaire de complexation	94
II.5.1. Dérivé cyclam.....	95
II.5.2. Dérivé aza-éther couronne.....	96
II.5.3. Conclusion	98
II.6. Réduction des dérivés sels de diazonium des ligands sur électrodes sérigraphiées	99
II.6.1. Conclusion	105
II.7. Paramétrage des conditions de greffage.....	105
II.7.1. Greffage du groupement carboxyphényle.....	106
II.7.2. Greffage du dérivé cyclam.....	106

II.7.3. Greffage du dérivé aza-éther couronne.....	111
II.7.4. Conclusion.....	115
II.8. Optimisation des conditions de détection.....	116
II.8.1. SPE-cyclam	116
II.8.2. SPE-aza-éther couronne.....	120
II.8.3. Conclusion.....	120
II.9. Détermination des caractéristiques des capteurs élaborés.....	121
II.9.1. SPE-Ph-COOH	121
II.9.2. SPE-cyclam	122
II.9.3. SPE-aza-éther couronne.....	127
II.10. Conclusion.....	131
Références.....	133

II.1. Introduction

La fonctionnalisation d'électrodes sérigraphiées (SPEs) par des sels de diazonium est un procédé dont la mise en œuvre extrêmement simple permet une polyvalence dans la fonctionnalisation de surfaces, en modulant la nature du sel de diazonium choisi. Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur des SPEs greffées par des groupements carboxyphényles [1-3] notées SPE-Ph-COOH ont montré que ces électrodes permettent la détection de Cu(II), Pb(II) et U(VI) avec des limites de détection (LOD) respectivement égales à 5.10^{-9} M, $1,4.10^{-9}$ M et 7.10^{-10} M. Le principe de cette détection est basé sur une étape de complexation (interaction entre les groupements greffés à la surface des SPEs et les polluants présents dans la solution à analyser) et sur une étape d'analyse électrochimique des polluants complexés.

L'analyse électrochimique offre une certaine sélectivité car le potentiel du processus électrochimique dans lequel le polluant est impliqué est caractéristique de l'espèce considérée : la réduction du Cu(II) se fait à un potentiel caractéristique différent de celui du Pb(II) ou du Cd(II). Cependant, si la solution à analyser est un mélange complexe, l'occupation par des espèces interférentes des sites de complexation présents sur les SPEs induit une occupation moins importante de ces mêmes sites par le polluant ciblé. Ceci conduit à une diminution du signal de détection caractéristique de l'espèce cible ; les analyses sont alors non quantitatives.

Il est toutefois à noter que beaucoup d'exemples de la littérature présentent des capteurs dont le manque de sélectivité est exploité pour la détection simultanée d'éléments métalliques traces [4-6]. Dans ces conditions, la fiabilité des analyses repose uniquement sur la sélectivité des techniques électrochimiques. Ceci n'est pas toujours vérifié : des études ont montré que les phénomènes d'interférences peuvent conduire à une exaltation des signaux de certaines espèces [4]. La sélectivité est donc la caractéristique la plus importante que doivent avoir les capteurs. Ce chapitre sera consacré à l'amélioration de la sélectivité des SPEs greffées. En premier lieu, une sélection de ligands macrocycliques sera effectuée parmi ceux de la littérature qui sont connus pour présenter une sélectivité vis-à-vis des ions métalliques cibles choisis (Cu(II), Pb(II) et U(VI)). La synthèse de sels de diazonium porteurs des ligands sélectionnés sera dans un premier temps réalisée. Dans un second temps, le greffage de ces sels de diazonium sur SPEs sera effectué. Enfin, la faisabilité et l'optimisation de la détection sélective de Cu(II), Pb(II) et U(VI) seront étudiées.

II.2. Principe général de la détection

Le protocole de détection mis au point au laboratoire [3] met en jeu deux étapes ; une étape d'accumulation dans la solution à analyser et une étape d'analyse électrochimique. Ces deux étapes sont illustrées dans la Figure II-1.

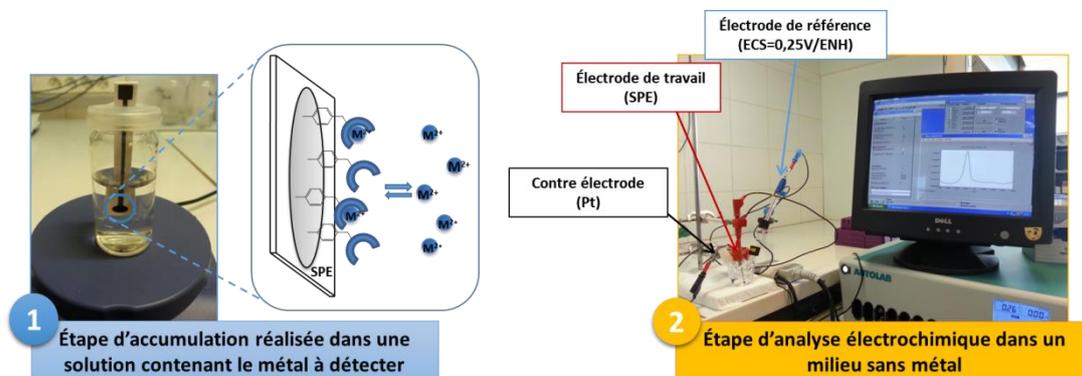


Figure II-1: Protocole de détection.

L'étape d'accumulation met en jeu des processus de complexation entre les groupements portés par la couche organique greffée sur les SPEs et les ions métalliques cibles présents dans la solution à analyser. Ce processus de complexation se produit jusqu'au moment où un équilibre thermodynamique s'établit entre les ions libres en solution et les ions complexés à la surface des SPEs. Cet état d'équilibre correspond à la saturation des sites de complexation pour les conditions expérimentales choisies.

L'étape d'analyse électrochimique consiste ensuite à placer les SPEs dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte seul (solvant + sel conducteur) et deux autres électrodes (contre électrode de platine et électrode de référence au calomel saturé) pour détecter et quantifier les ions métalliques dans la solution analysée. L'annexe A4.9 donne des informations complémentaires sur ces deux étapes.

Les conditions expérimentales (milieu et temps de complexation, paramètres des techniques électrochimiques, etc.) sont à déterminer pour chaque système étudié (SPE + ligand + ion métallique ciblé) (II.7.).

Dans cette étude, les signaux électrochimiques ont été exploités non seulement pour déduire des informations quantitatives sur les teneurs en polluants des solutions analysées, mais aussi pour déterminer les meilleurs paramètres expérimentaux pour les étapes de complexation et d'analyse.

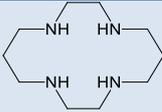
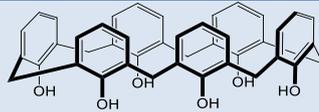
II.3. Choix des ligands et des cibles correspondantes

La sélection des ligands a été faite en s'appuyant sur une étude bibliographique. Cette sélection repose sur les trois conditions suivantes :

- le ligand doit avoir une forte affinité vis-à-vis des ions métalliques cibles choisis,
- la synthèse du sel de diazonium porteur de ce ligand doit être assez simple et rapide,
- le sel de diazonium doit être soluble dans l'eau car le support des SPEs n'est pas stable dans des solvants organiques.

Le Tableau II-1 regroupe les différents ligands utilisés dans cette étude.

Tableau II-1: Ligands sélectionnés.

Ligand	<i>p</i> -aminocarboxy phényle	Cyclam	Aza-éther couronne	Calix[6]arène
Formules				

La complexation du premier ligand (*p*-aminocarboxyphényle) est basée sur des interactions électrostatiques entre les ions métalliques et les fonctions carboxylates ; ces interactions ne sont pas sélectives. Pour le cyclam, l'aza-éther couronne et le calix[6]arène, qui sont des ligands de type macrocyclique, la complexation repose sur une compatibilité hôte-invité induite par la taille de la cavité de ces macrocycles [7, 8] (Figure II-2).

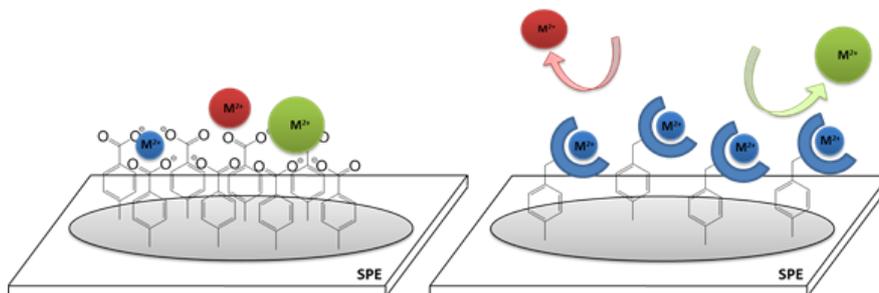


Figure II-2: Complexation par interaction électrostatique (gauche) versus interaction par affinité entre la cavité et la cible basée sur la taille (droite).

II.3.1. *p*-aminocarboxyphényle

Ce composé a déjà été très étudié au laboratoire comme complexant sur des SPEs pour la détection des ions métalliques [4-6]. Les résultats obtenus avec ce ligand ont été simplement donnés ici pour les comparer avec ceux obtenus avec les autres ligands étudiés.

II.3.2. Cyclam

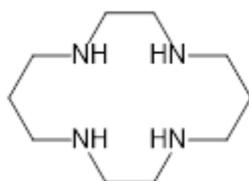


Figure II-3: Cyclam.

Le cyclam (ou 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) est un macrocycle comportant quatre atomes d'azote impliqués dans la complexation. La première synthèse de ce macrocycle a été proposée par Van Alphen [9]. Ce cycle a une taille assez large et est suffisamment flexible pour complexer certains métaux de transition (Cu, Zn, Ni...) [7].

Les complexes métalliques du cyclam adoptent plusieurs géométries planaires en fonction de l'alignement spatial des liaisons N-H. La disposition de chaque substituant, au-dessus ou en dessous du plan de coordination, donne lieu à cinq géométries distinctes nommées trans-I à trans-V ; les géométries trans-I et trans-III sont les plus énergiquement favorisées (Figure II-4) [10, 11].

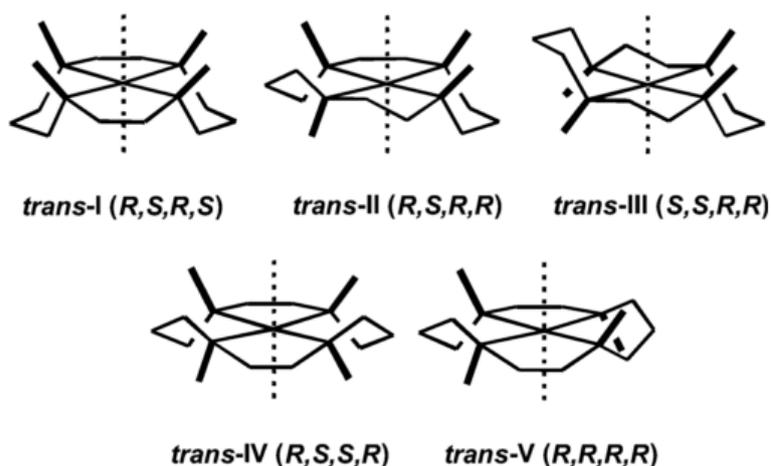


Figure II-4: Configurations des complexes métalliques de cyclam qui se distinguent par la chiralité des atomes d'azote coordonnés.

Le Tableau II-2 donne les constantes de formation des principaux complexes du cyclam métalliques avec des métaux.

Tableau II-2 : Log K de complexation entre le cyclam et les principaux métaux de transition rencontrés en milieu aqueux [7].

Cation métallique	Cu(II)	Hg(II)	Ni(II)	Zn(II)	Co(II)	Cd(II)	Pb(II)
Log K	27,9	23	20,3	15	12,7	11,2	10,8

La valeur élevée de la constante de complexation avec Cu(II) ($\log K = 27,9$) démontre une bonne affinité du cyclam pour cette espèce. Il convient toutefois de souligner que les valeurs élevées observées avec Hg(II) ($\log K = 23$) et Ni(II) ($\log K = 20,3$) laissent présager la possibilité d'interférences de ces ions avec Cu(II).

L'analyse de la littérature montre que les complexes métalliques du cyclam ont été largement utilisés, notamment pour leurs propriétés catalytiques. Par exemple, des études ont montré un effet catalytique du complexe cyclam/nickel immobilisé sur film de mercure [12] ou sur matériaux semi-conducteurs [13] pour la réduction du CO₂, ou la dégradation en phase hétérogène de composés organiques [14, 15].

L'immobilisation du cyclam sur des supports tels que des composés sol-gel [16], des microbilles de polymères [17] ou des fibres de carbone [18, 19] a été réalisée pour des applications en dépollution de Cu(II). Le cyclam est également beaucoup employé pour la détection sélective de Cu(II) par des méthodes spectroscopiques comme la spectroscopie U.V-visible, en exploitant la coloration que prennent les complexes métalliques du cyclam [20].

Walcarius et coll. ont proposé des électrodes à pâte de carbone contenant de la silice mésoporeuse fonctionnalisée par le cyclam *via* une liaison silane pour la détection électrochimique sélective du Cu(II) [21] ; la détection est possible dans une gamme de concentrations comprise entre 2 nM et 100 μ M. Geneste et coll. ont montré la faisabilité de la détection électrochimique du Cu(II) en flux continu avec du feutre de carbone fonctionnalisé de manière covalente par du cyclam *via* la chimie des sels diazonium, sans donner de performances pour leurs capteurs [22].

D'autres exemples de supports fonctionnalisés par des cyclams pour la détection du Pb(II) ont également été trouvés dans la littérature, mais avec très peu d'informations concernant la sélectivité [23, 24].

Dans la plupart des exemples cités, le macrocycle a subi une N-fonctionnalisation permettant d'assurer l'accrochage sur support.

II.3.3. Aza-éther couronne

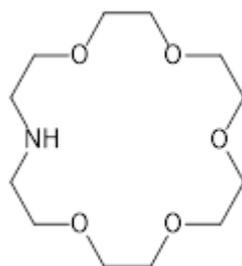


Figure II-5: Aza-éther couronne.

L'aza-éther couronne est un composé macrocyclique comportant cinq atomes d'oxygène et un atome d'azote. La synthèse de ce type de composés a initialement été proposée par Pedersen [25].

Les composés du type éther couronne sont généralement utilisés pour la complexation de contre-cations afin d'augmenter la réactivité des anions associés. La capacité de complexation est liée aux atomes d'oxygène qui sont idéalement positionnés pour la coordination de cations. La taille de l'éther couronne détermine la taille du cation complexé et peut donc conduire à une complexation sélective.

Les éthers-couronne présentent en général une affinité pour les cations alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+) [7]. Aucune valeur de constante de complexation avec des métaux lourds n'a été trouvée dans la littérature alors que nous avons relevé plusieurs exemples d'utilisation d'éthers couronnes immobilisés sur surface pour la détection sélective de Pb(II) par des méthodes spectroscopiques [26, 27] ou électrochimiques [28-30].

L'aza-éther couronne possède une taille de cavité similaire à celle de son homologue éther couronne (18-crown-6) mais elle pourrait posséder de meilleures propriétés complexantes vis-à-vis du plomb du fait de la substitution d'un oxygène par un azote [31]. Cet azote permettrait également la dérivation de ce macrocycle par N-fonctionnalisation dans l'objectif d'une fixation sur support.

Un autre exemple d'utilisation de ce ligand pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'or a été décrit dans la littérature [32]. Des nanoparticules fonctionnalisées par un dérivé aza-éther couronne thiolé *via* la liaison thiol/or ont été utilisées pour la détection colorimétrique sélective de Pb(II) par exploitation de la bande plasmon de l'or en U.V visible. Les auteurs de cette étude suggèrent l'existence d'une complexation d'un ion Pb(II) par plusieurs aza-éther couronne. Chen et coll. ont réalisé la synthèse d'un polymère porteur d'aza-éther couronnes (*via* une N-fonctionnalisation du macrocycle). Bleu à l'origine, le polymère prend une couleur violette en présence de Pb(II) . Ce phénomène a été utilisé pour la détection sélective de Pb(II) (vis-à-vis d'autres polluants métalliques) par U.V-visible avec une limite de détection de 1

μM [33]. Les auteurs ont décrit une complexation qui ne repose pas uniquement sur le macrocycle, mais qui serait assistée par un groupement carbonyle issu du greffage du macrocycle sur une fonction acide *via* une liaison peptidique.

En conclusion, cette analyse succincte des travaux de la littérature montre que l'aza-éther couronne pourrait constituer un ligand sélectif pour la détection électrochimique de Pb(II) .

II.3.4. Calix[6]arène

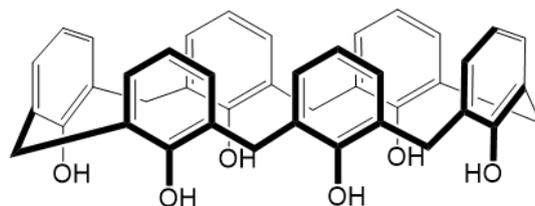


Figure II-6: Calix[6]arène.

Les calixarènes sont des macromolécules composées d'unités phénoliques issues de la réaction entre des molécules de phénol et de formaldéhyde. Leur synthèse fut initiée en 1872 par Baeyer et le terme calix (vase en grec) fut introduit par Gutsche en 1987. Les calixarènes les plus couramment rencontrés sont les calixarènes à 4, 5, 6 et 8 unités phénols et qui sont souvent utilisés pour la complexation d'ions [34-36]. Les calixarènes qui offrent une meilleure sélectivité sont ceux avec les plus faibles nombres d'unités phénoliques (4 à 6 unités), les autres possédant une trop large cavité pour être sélectifs.

Les calix[4]arènes sont principalement utilisés comme plateformes organiques pour la pré-organisation de bras complexants fixés sur la face inférieure du macrocycle. Ainsi, la synthèse de calix[4]arènes porteurs de bras HOPO et CMPO a été réalisée pour la complexation de l'uranium [37]. Honeychurch et coll. ont également proposé l'utilisation de calix[4]arènes déposés sur une surface d'électrode pour la détection de Pb(II) [38]. Un exemple de greffage covalent d'un calix[4]arène *via* un dérivé porteur de fonctions diazoniums a déjà été réalisé par Hapiot et coll. ; le greffage est alors proche de la monocouche du fait de la taille imposante du calix[4]arène [39].

Le calix[6]arène fait l'objet de ce travail car il présente une très bonne affinité pour l'uranyle (U(VI)) [8]. Cette affinité reposerait essentiellement sur la rigidité de la cavité qui ne pourrait pas adopter une conformation de complexation planaire ou tétraédrique classique, conformation requise pour la complexation de cations métalliques [7, 40].

La Figure II-7 présente les 2 types de complexation susceptibles de s'établir entre l'uranyle et le calix[6]arène : une complexation de type « endo », cinétiquement favorisée, où une molécule de calix[6]arène complexe une molécule d'uranyle, et une complexation de type

« exo », thermodynamiquement plus stable, où deux molécules de calix[6]arène s'associent pour complexer deux molécules d'uranyle [41].

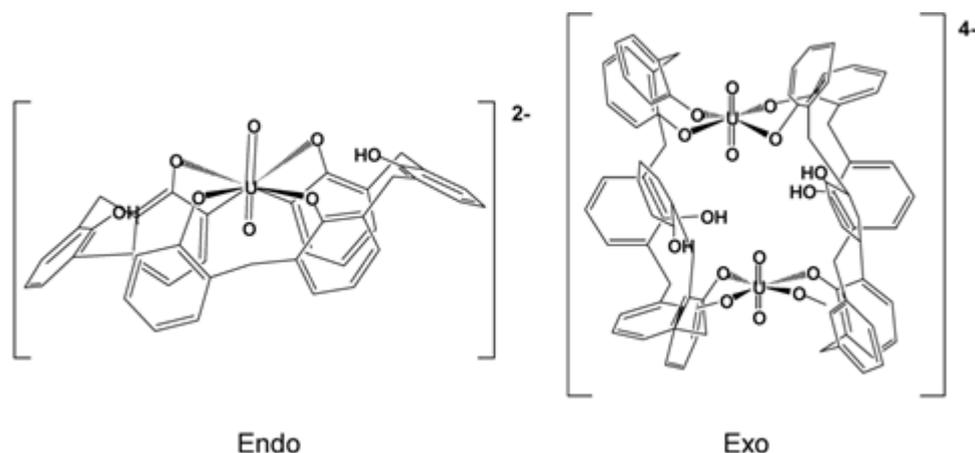


Figure II-7: Complexation de type endo- et exo- de l'uranyle par le calix[6]arène [41].

Le Tableau II-3 donne les valeurs de constantes de complexation du calix[6]arène avec les principaux métaux de transition ; la valeur élevée avec l'uranyle laisse envisager une complexation sélective de cette espèce.

Tableau II-3: Principaux Log K de complexation entre le calix[6]arène et certains métaux de transitions [7].

Cation métallique	U(VI)	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)
Log K	19,2	8,6	5,5	2,2

Nous avons relevé dans la littérature des exemples d'incorporation du calix[6]arène comme agent dopant dans du polypyrrole pour l'extraction d'uranyle [42], ou du calix[6]arène porteur de ligands TOPO dans une membrane de PVC pour la préparation d'électrodes sélectives [43].

La fonctionnalisation de surfaces par le calix[6]arène a déjà été réalisée par le biais du 4-sulfonique-calix[6]arène (les sulfonates permettent de solubiliser le macrocycle en milieu aqueux) électrostatiquement attaché à une monocouche auto-assemblée positivement chargée de cystéamine (2-aminoethanethiol) présente sur une électrode d'or [44] (Figure II-8).

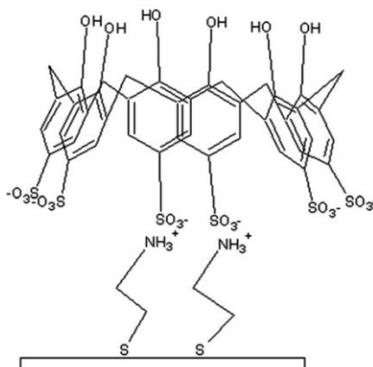


Figure II-8: Surface fonctionnalisée par le 4-sulfonique-calix[6]arène utilisée pour la détection électrochimique de U(VI) [44].

Ces surfaces fonctionnalisées ont été ensuite utilisées dans des capteurs pour détecter électrochimiquement l'uranyle en milieu acide. Toutefois, la limite de détection de ces capteurs n'a pas été déterminée à cause d'un manque de reproductibilité des réponses que les auteurs de l'étude imputent à la faible interaction électrostatique entre le macrocycle et la surface de l'électrode [44]. À ce jour, aucune étude du greffage covalent du calix[6]arène sur des surfaces d'électrodes pour la détection de l'uranyle n'a été effectuée.

II.3.5. Conclusion

Le choix des ligands a reposé sur une analyse bibliographique prenant en compte les cibles métalliques visées. Le cyclam et le calix[6]arène ont été sélectionnés pour leur très bonne affinité pour le Cu(II) et l'U(IV). L'aza-éther couronne a été choisi car la littérature reporte des études montrant que ce type de macrocycle pouvait être utilisé pour la détection sélective du Pb(II). Le Tableau II-4 récapitule les ligands choisis ainsi que leurs cibles potentielles correspondantes.

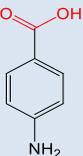
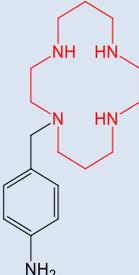
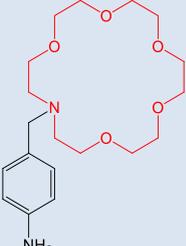
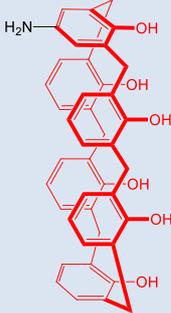
Tableau II-4: Récapitulatif des ligands sélectionnés avec leurs cibles potentielles.

	<i>p</i> -amino carboxyphényle	Cyclam	aza-éther couronne	Calix[6]arène
Formules				
Cibles	Cu(II), Pb(II), Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	U(VI)

II.4. Synthèse et caractérisation de précurseurs porteurs de groupements complexants

Afin d'obtenir des capteurs robustes et sélectifs pour les éléments traces ciblés (Cu(II), Pb(II) et l'U(VI)), la stratégie générale adoptée a été de fixer les ligands sélectionnés dans le paragraphe précédent, par des liaisons covalentes sur des SPEs, en utilisant la chimie des sels de diazonium. Ceci implique donc de disposer du sel de diazonium correspondant. Nous nous sommes donc attachés à fonctionnaliser les ligands sélectionnés par des groupements porteurs de fonctions amines. Ces fonctions amines pourront ensuite être facilement converties en fonctions diazoniums, en utilisant les voies classiques reportées dans la littérature (oxydation de la fonction $-NH_2$ en $-N_2^+$ en milieu acide), pour conduire au greffage covalent des ligands sur la surface des SPEs. Le Tableau II-5 présente les précurseurs aminés souhaités pour mener à bien cette étude.

Tableau II-5: Liste des précurseurs aminés synthétisés.

Dénomination	<i>p</i> -amino carboxyphényle	Dérivé cyclam	Dérivé aza éther couronne	Dérivé calix[6]arène
Formules				
Cibles	Cu(II), Pb(II), Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	U(VI)

Nous avons fait le choix de favoriser la synthèse *in-situ* du sel de diazonium directement dans la cellule électrochimique à partir du précurseur aminé car cette synthèse permet de s'affranchir des étapes d'isolation et de stockage du sel de diazonium, étapes durant lesquelles ce sel peut se dégrader [45, 46].

Pour les dérivés cyclam et aza-éther couronne, les composés de départ sont les macrocycles cyclam et aza-éther couronne qui sont disponibles commercialement. Le principe de la synthèse est le même pour les deux sels à savoir l'ajout d'un groupement aminophényle *via* une réaction de N-fonctionnalisation sur un azote du macrocycle. Il faut toutefois souligner que cette fonctionnalisation peut avoir une influence sur les cinétiques de formation des complexes métalliques [47], entraîner une diminution des constantes de stabilité des

complexes [48], et voire même, défavoriser dans certains cas la complexation des ions métalliques ciblés [23, 49, 50].

Pour le dérivé calix[6]arène, le substrat de départ, le calix[6]arène, est disponible commercialement mais la synthèse s'est avérée plus délicate : il a été nécessaire de modifier la face supérieure du macrocycle par une seule fonction nitro qui a été ensuite été réduite en amine. La mono fonctionnalisation a été préférée dans ce cas pour assurer un certain degré de liberté au calix[6]arène après greffage sur l'électrode, afin de favoriser la complexation.

Les synthèses de ces trois sels de diazonium sont présentées par la suite. Les conditions opératoires sont détaillées dans l'annexe A4.

II.4.1. Synthèse du dérivé aza-éther couronne

La synthèse du dérivé aza-éther couronne a été réalisée en deux étapes présentées dans la Figure II-9.

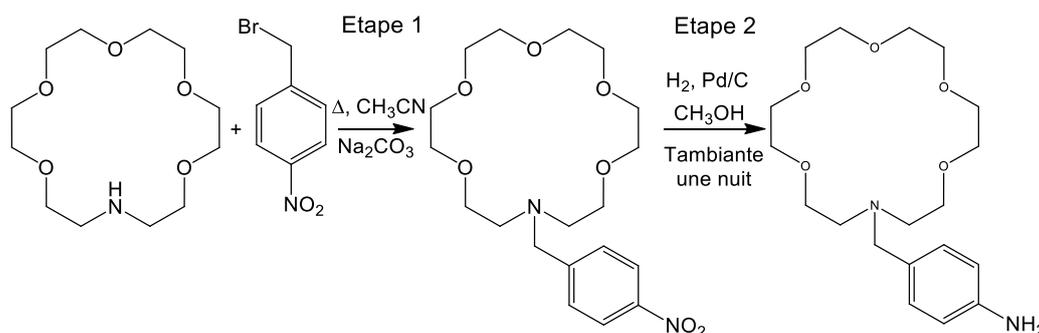


Figure II-9: Schéma général de la synthèse du dérivé aza-éther couronne.

La première étape de la synthèse est une N-fonctionnalisation sur l'azote de l'aza-éther couronne par le bromure de *p*-nitrobenzyle afin d'ajouter un groupement nitrophényle. La seconde étape est la réduction du groupement nitrophényle en aminophényle.

La N-fonctionnalisation (étape 1) a été réalisée selon la méthode proposée par Luk'yanenko et coll. [51]. Le bromure de *p*-nitrobenzyle a été utilisé comme agent électrophile en présence d'une base (carbonate de sodium) pour faciliter l'attaque nucléophile de l'azote du macrocycle sur le carbone benzylique du bromure de *p*-nitrobenzyle. La réaction est effectuée avec un équivalent de réactif (*p*-nitrobenzyle) par rapport au substrat (aza-éther couronne). Le temps de réaction est de l'ordre de 14 heures avec un chauffage à reflux.

Le composé nitré est obtenu avec un rendement de 80 % après purification par filtration, redissolution puis évaporation de solvant. Il a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et spectrométrie de masse TOF (time of fly) électrospray en mode positif (ESI+). Les données de caractérisation sont disponibles dans l'annexe A4.4.1.

La deuxième étape est une réduction qui a été effectuée en milieu hétérogène en présence de palladium sur charbon commercial en tant que catalyseur, à température ambiante pendant une nuit. Le composé aminé est ainsi obtenu avec un rendement de 95 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

Le dérivé aza-éther couronne obtenu a été caractérisé par RMN ^1H . Le nombre de signaux ^1H et les rapports des intégrations des protons des méthylènes ($-\text{CH}_2-$) du macrocycle, des protons de la position benzylique et des protons aromatiques sont en accord avec la structure théorique du dérivé aza-éther couronne.

L'analyse ESI+ avec un pic situé à $m/z = 369$ correspondant à $[(\text{MH}^+)]$ pour $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$ ($M = 368 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a permis de valider la formation du dérivé aza-éther couronne. Les données de caractérisation sont disponibles dans l'annexe A4.4.2.

II.4.2. Synthèse du dérivé cyclam

Cette synthèse se fait également par N-fonctionnalisation d'un des azotes du macrocycle selon la même stratégie que celle utilisée pour l'aza-éther couronne. La Figure II-10 présente les deux étapes de synthèse du dérivé cyclam.

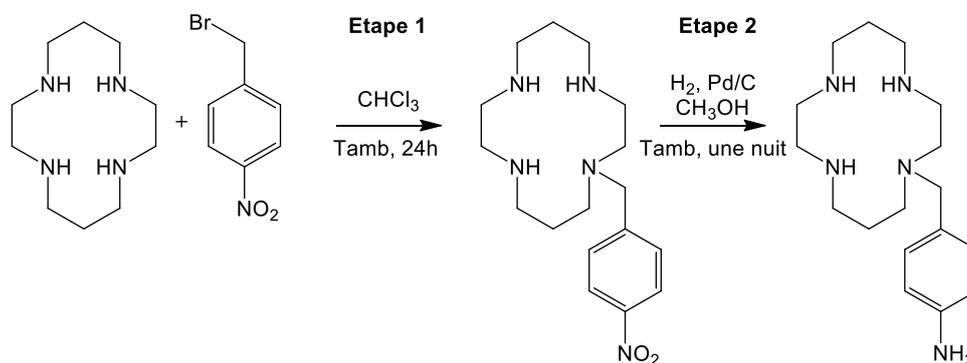


Figure II-10: Schéma général de la synthèse du dérivé cyclam.

La première étape est la N-fonctionnalisation du cyclam. Des études de la littérature ont démontré que l'ajout d'un trop grand nombre de bras pendants au cyclam peut modifier les propriétés de complexation du macrocycle [52]. La difficulté de cette synthèse a donc été de procéder sélectivement à la mono N-fonctionnalisation du cyclam sachant que celui-ci présente quatre sites potentiels pour cette réaction. Il a donc fallu travailler en défaut d'agent électrophile, en se basant sur les protocoles de Li et coll. [53], à savoir avec 0,6 équivalent de bromure de p-nitrobenzyle à température ambiante et dans le chloroforme. Le temps de réaction pour l'addition nucléophile est de l'ordre de 24 heures.

Le composé nitré est obtenu avec un rendement de 72 % après purification par chromatographie sur gel de silice. Le produit obtenu a été caractérisé par RMN ^1H et ESI+. Les données de caractérisation sont disponibles dans l'annexe A4.3.1.

La deuxième étape est une étape de réduction du composé nitré. Cette réduction se fait en milieu hétérogène en présence de palladium sur charbon commercial pour catalyser la réaction à température ambiante sur une nuit. Le composé aminé est ainsi obtenu avec un rendement de 91 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

Le dérivé cyclam a été caractérisé par RMN ^1H . Le nombre de signaux ^1H , les rapports des intégrations des méthylènes du macrocycle, des protons de la position benzylique et des protons aromatiques sont en accord avec la structure théorique.

L'analyse par ESI+ permet de compléter la caractérisation du dérivé cyclam avec un pic à $m/z = 306$ correspondant à $[(\text{MH}^+)]$ pour $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_5$ ($M = 305 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les données de caractérisation sont disponibles dans l'annexe A4.3.2.

II.4.3. Synthèse du dérivé calix[6]arène

La stratégie adoptée pour la synthèse du dérivé calix[6]arène est tout à fait différente des deux synthèses précédentes. Étant donné que la complexation par le calix[6]arène se fait par le petit anneau [41, 54], celui-ci doit rester libre et le greffage covalent doit se faire nécessairement par le grand anneau. Pour l'application visée, à savoir, la détection de l'uranyle en solution, le nombre de points d'accrochage ne doit pas être trop élevé afin de conserver un certain degré de liberté au calix[6]arène et permettre ainsi à la cavité d'adopter la conformation la plus favorable à la complexation. Cette synthèse est originale et vraisemblablement plus complexe à réaliser que celles rapportées dans la littérature du fait de l'exigence du seul point d'accrochage que nous nous sommes fixée.

La Figure II-11 montre la voie de synthèse envisagée pour le dérivé calix[6]arène.

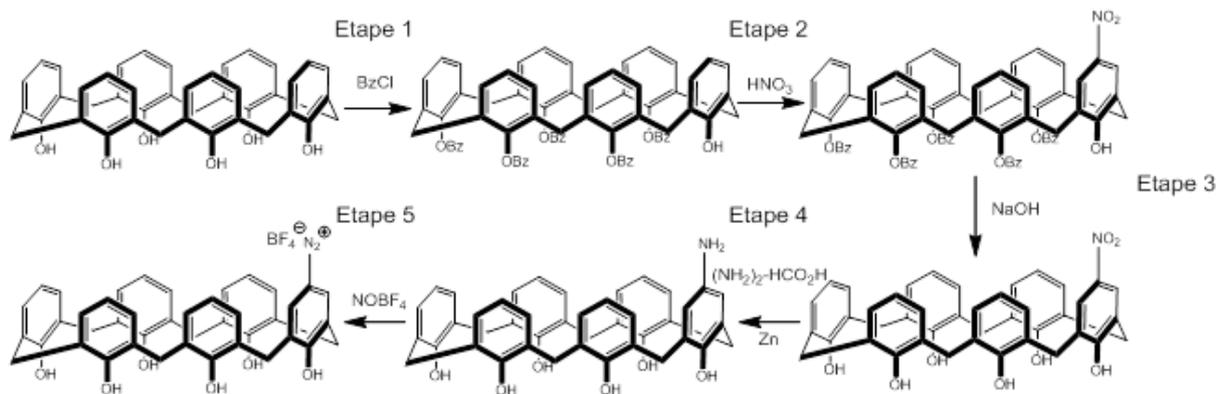


Figure II-11: Schéma général de la synthèse du dérivé calix[6]arène (monodiazoté).

Afin de réaliser la mononitration, une stratégie de protection-déprotection a été mise en œuvre ; cinq des six groupements phénols du calix[6]arène ont été protégés par des groupements benzoyles conduisant au calix[6]arène penta-*O*-benzoylé avec un rendement de 55 % après purification par précipitation. Cette protection diminue la réactivité des cinq positions en *para* des cinq groupements benzoyles [55] ; en effet, les doublets de l'oxygène dans un groupement benzoyle sont moins disponibles pour une délocalisation dans le noyau aromatique. Cette délocalisation est favorable à l'addition électrophile dans le cas de l'hydroxyle non protégé, puisqu'elle enrichit en électrons la position en *para* ; l'addition s'effectue alors préférentiellement sur la position *para* du noyau aromatique.

La réaction suivante de mononitration (étape 2) a été réalisée sélectivement sur une seule position du cycle en utilisant 1,1 équivalent d'acide nitrique dans un mélange acide acétique/dichlorométhane [55-57]. Le mélange réactionnel a été utilisé directement pour l'étape suivante.

La déprotection des groupements hydroxyles (étape 3) a été réalisée par hydrolyse des groupements benzoyles par l'hydroxyde de sodium dans de l'éthanol à reflux. Le produit déprotégé est obtenu avec un rendement de 57 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

La réduction du groupement nitro (étape 4) a été difficile à réaliser dans la mesure où les catalyseurs classiques (platine ou palladium sur charbon) n'ont montré aucune efficacité. La poudre de zinc comme catalyseur associée au monofomate d'hydrazinium comme agent réducteur dans du méthanol à 60 °C suivant la méthode proposée par Channe Gowda et coll. [58] a permis de réaliser cette réduction. Le composé mono-aminé est obtenu avec un rendement de 70 % une fois isolé par filtration, redissolution puis évaporation de solvant. Il convient toutefois de souligner que le Zn(II) formé au cours de cette réduction pourrait être

complexé par le calix[6]arène ; on peut simplement espérer à ce niveau que la valeur élevée de la constante de complexation entre l'uranyle et le calix[6]arène ($\text{Log } K = 19,2$) rende négligeable l'interférence de Zn(II) ($\text{Log } K$ de 5,5).

Des difficultés supplémentaires ont été rencontrées dans la mesure où le précurseur obtenu est quasi insoluble en milieu acide ce qui bloque la synthèse *in-situ* du sel de diazonium dans le milieu de greffage. Par ailleurs, l'utilisation des solvants organiques pour améliorer la solubilité du précurseur est impossible dans la mesure où l'encre utilisée pour la fabrication des électrodes de carbone ne résiste pas en milieu organique. Étant donné que la synthèse *in-situ* du sel de diazonium dans le milieu de greffage est impossible, la synthèse *ex-situ* a donc été réalisée et le sel de diazonium correspondant a pu être isolé. Les travaux de la littérature reportent la formation *ex-situ* du sel de diazonium à l'aide d'un agent de diazotation, essentiellement en milieu acide ou acétonitrile [59] et très peu dans d'autres solvants [60]. Aussi, la synthèse du sel de diazonium a été réalisée en milieu acétonitrile, même si le précurseur est très peu soluble. La Figure II-12 résume le principe de la synthèse du sel de diazonium à partir du précurseur aminé.

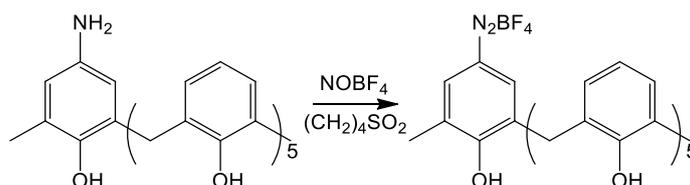


Figure II-12: Synthèse du sel de diazonium sur le calix[6]arène.

Pour prévenir la dégradation du sel de diazonium lors de sa formation, cette réaction a été menée à basse température avec comme contre-ion BF_4^- : le contre ion BF_4^- par son encombrement stabilise le sel de diazonium et facilite ainsi son isolation. Après ajout de NOBF_4 , on constate que le précurseur aminé se solubilise et le milieu réactionnel prend une coloration rouge. Après 30 minutes sous agitation, le calix[6]arène mono-diazoté est obtenu par précipitation dans l'éther.

Le produit obtenu a été caractérisé par IR où la bande $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ à 2219 cm^{-1} caractéristique du groupement diazo est visible (Figure II-13). Les autres données de caractérisation sont disponibles dans l'annexe A4.5.5.

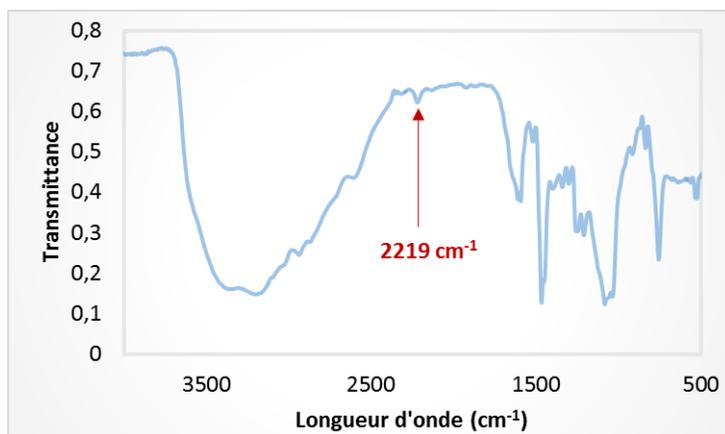


Figure II-13: Spectre infrarouge du calix[6]arène diazonium mono-diazoté (réalisé dans une pastille de KBr).

II.4.4. Conclusion

Les synthèses des dérivés aminés des macrocycles aza-éther couronne et cyclam ont été réalisées. La synthèse du calix[6]arène s'est poursuivie jusqu'à l'isolation du sel de diazonium correspondant par manque de solubilité du dérivé aminé correspondant en milieu aqueux. Chacune des synthèses a présenté des difficultés propres au macrocycle considéré. Ces synthèses conduisent à des quantités de produits suffisantes pour le greffage de surfaces. Avant le greffage des dérivés synthétisés, nous avons réalisé une étude préalable visant à déterminer leurs capacités de complexation vis-à-vis des cibles choisies. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

II.5. Étude préliminaire de complexation

Cette étude consiste à observer l'effet de la présence du ligand à différentes concentrations en solution sur le signal de détection de la cible [61]. Cette méthode a déjà été mise en œuvre par Challier et coll. [62] avec des composés électroactifs complexés par un aptamère sélectif (Figure II-14).

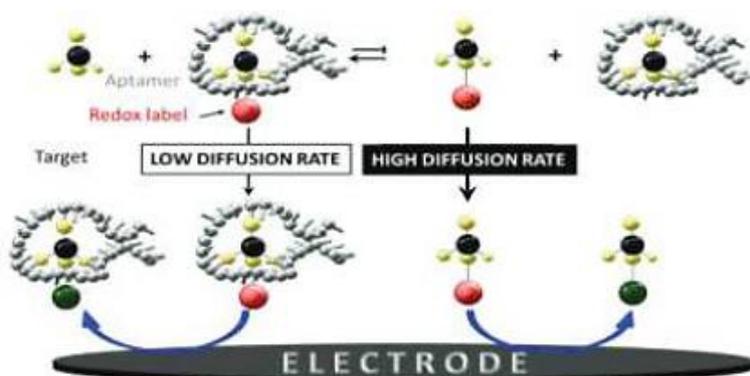


Figure II-14: Étude de la complexation d'un aptamère sélectif d'un composé chiral électroactif [62].

Dans notre étude, des SPEs nues ont été placées dans une cellule électrochimique contenant une solution avec le métal cible à la concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ M et le ligand à des

concentrations variables (ratio ($[\text{Ligand}]/[\text{Cible}]$) variable). L'objectif est de déterminer la valeur du ratio à partir duquel le signal électrochimique de la cible est affecté. Cette étude a été réalisée avec les dérivés cyclam et aza-éther couronne mais pas avec le dérivé calix[6]arène qui a une solubilité trop faible.

II.5.1. Dérivé cyclam

La Figure II-15 montre l'évolution de l'intensité du signal de détection électrochimique de Cu(II) en fonction du ratio $R = [\text{dérivé cyclam}]/[\text{Cu(II)}]$. Les conditions de ces analyses sont données en annexe A4.9.3.

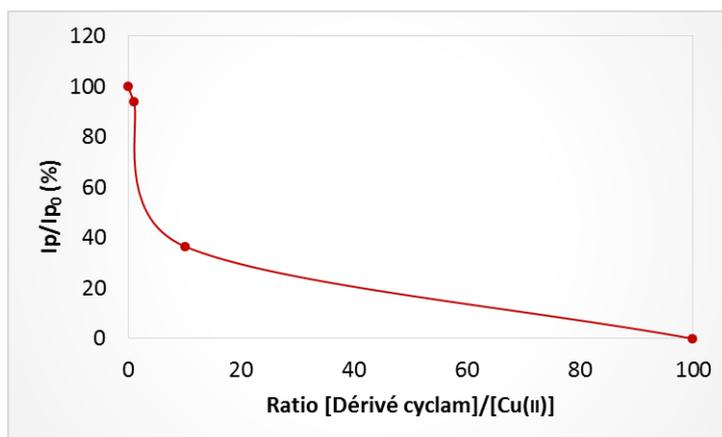


Figure II-15: Détection avec SPEs nues dans une solution de Cu(II) à $5.10^{-6}M$ dans l'acétate d'ammoniums $0,1 M$ en présence du dérivé cyclam libre à pH 7 à différents ratios $[\text{dérivé cyclam}]/[\text{Cu(II)}]$.

Une diminution de 60 % du signal est observée pour un ratio R égal à 1. Aucun signal de détection n'est visible pour un ratio égal à 100. On retiendra que 50 % du signal sont perdus pour un ratio noté $R_{50\%} = 6$. Ces résultats confirment que le dérivé cyclam complexe relativement bien le Cu(II) malgré la N-fonctionnalisation.

Pour des applications en détection, le domaine d'utilisation du ligand doit d'être compatible avec la spéciation de la cible (Cu(II)). Walcarius et coll. [63] ont montré que la détection de Cu(II) est meilleure dans des solutions de pH proche de 7, soit à des pH bien supérieurs aux deux premiers pK_a du cyclam ($pK_{a1} = 2,3$ et $pK_{a2} = 2,5$) [52, 64, 65] ; les formes déprotonées du cyclam favorisent la complexation de Cu(II). En parallèle, il faut que le Cu(II) ait une spéciation compatible avec le domaine de pH d'efficacité du cyclam. Le diagramme de spéciation du Cu(II) à $10^{-7} M$ présenté Figure II-16 montre qu'au pH choisi pour l'analyse, le Cu(II) est toujours présent à l'état libre.

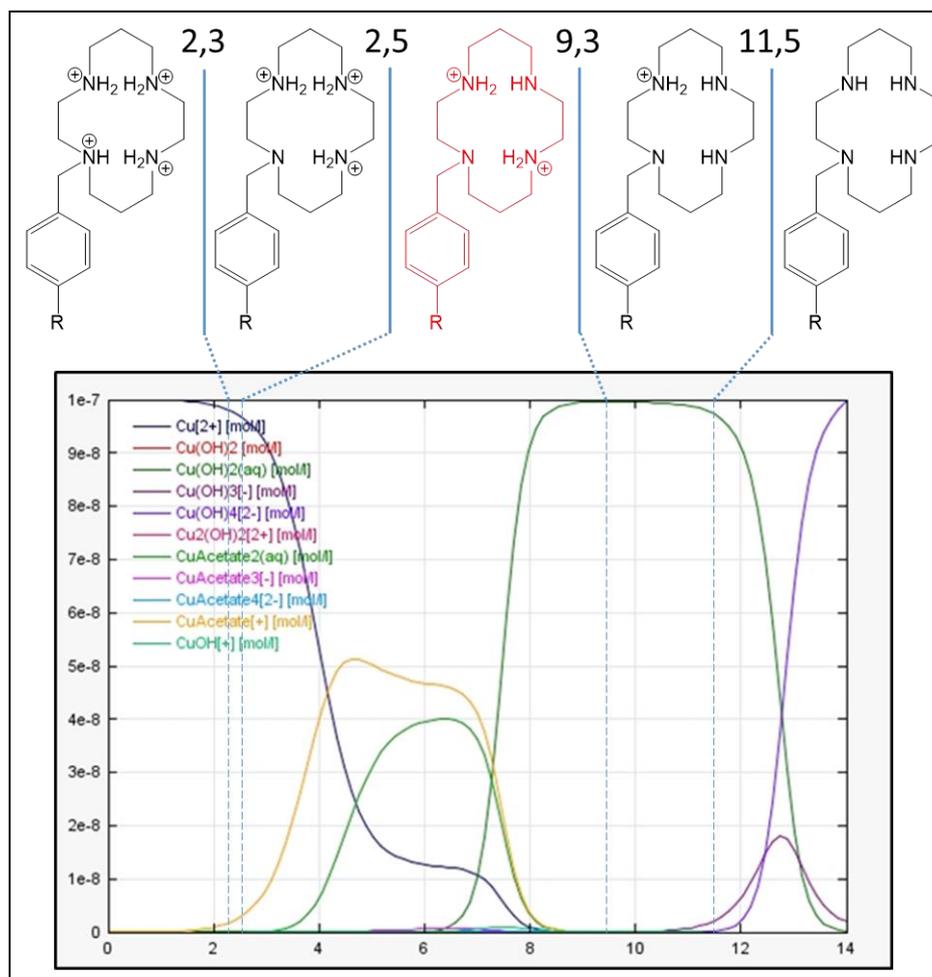


Figure II-16: Diagramme de spéciation du Cu(II) à 10^{-7} M dans une solution d'acétate d'ammonium 0,1 M et domaine de prédominance du cyclam N-substitué.

Toutes les informations obtenues montrent donc que le dérivé cyclam peut être utilisé pour fonctionnaliser des SPEs dans l'objectif de détecter du Cu(II).

II.5.2. Dérivé aza-éther couronne

Le dérivé aza-éther couronne a été synthétisé pour la détection sélective de Pb(II). L'évolution de l'intensité du signal de détection électrochimique de Pb(II) en fonction du ratio $R = [\text{dérivé aza-éther couronne}]/[\text{Pb(II)}]$ est donnée Figure II-17 (courbe bleue à pH 7). Les conditions de ces analyses sont données en annexe A4.9.3.

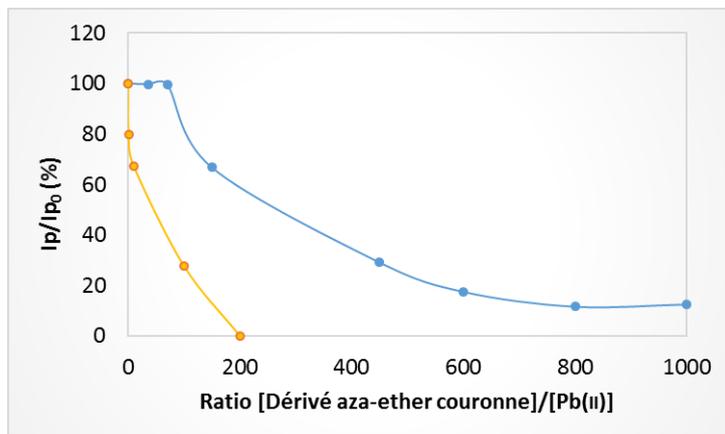


Figure II-17: Détection avec SPEs nues dans une solution de Pb(II) à $5 \cdot 10^{-6}$ M dans l'acétate d'ammoniums 0,1 M en présence du dérivé aza-éther couronne libre à différents ratios [dérivé aza-éther couronne]/[Pb(II)] à pH 7 (bleu) et à pH 9 (jaune).

L'évolution est beaucoup moins rapide que pour le couple dérivé cyclam – Cu(II) : l'effet du ligand sur la détection du Pb(II) n'est en effet observé qu'à partir d'un ratio de 150. Le $R_{50\%}$ est atteint pour un ratio de 300 ($R_{50\%} = 6$ dans le cas du couple dérivé cyclam – Cu(II)). Ces résultats laissent à penser que la complexation sera moins efficace pour le couple aza-éther couronne – Pb(II) que pour le couple dérivé cyclam – Cu(II).

Cette différence pourrait être attribuée aux acidités différentes des fonctions amines des dérivés cyclam et aza-éther couronne : le pKa de l'aza-éther couronne est en effet proche de 9 [7]. En travaillant à pH 7 la forme protonée est majoritaire ce qui défavoriserait la complexation du Pb(II). Pour conforter cette hypothèse, la même étude a été réalisée à pH 9, pH pour lequel le dérivé aza-éther couronne devrait être sous forme déprotonée. Dans ce cas, on constate une diminution rapide du signal de détection du Pb(II) (courbe jaune) avec un $R_{50\%} = 50$. Malheureusement, l'utilisation de ce ligand à pH 9 est peu compatible avec la spéciation du Pb(II) (Figure II-18).

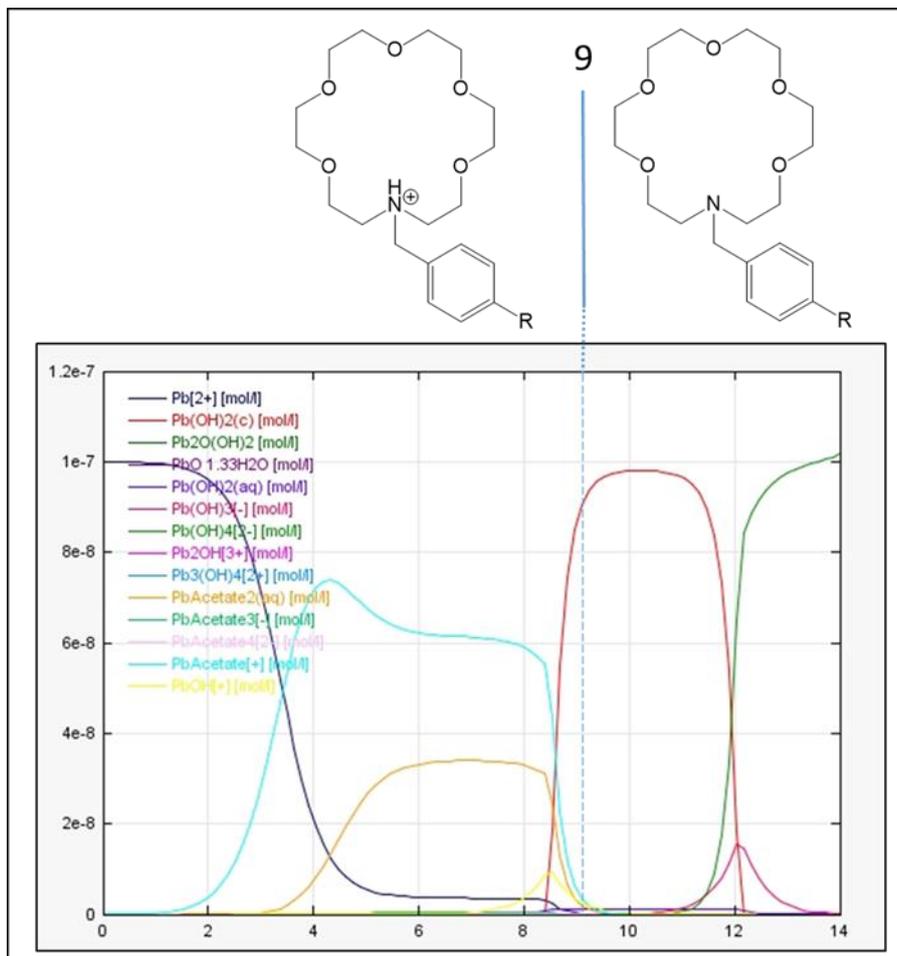


Figure II-18: Diagramme de spéciation du Pb(II) à 10^{-7} M dans une solution d'acétate d'ammonium 0,1 M et domaine de prédominance de l'aza-éther couronne N-substitué.

La faisabilité du greffage du dérivé aza-éther couronne et de la détection du Pb(II) avec les SPEs fonctionnalisées avec le dérivé aza-éther couronne seront tout de même étudiées par la suite.

II.5.3. Conclusion

Cette partie a été consacrée à une étude préliminaire de la complexation des dérivés cyclam et aza éther couronne vis-à-vis de leurs cibles respectives, Cu(II) et Pb(II). Le dérivé cyclam complexe relativement bien le Cu(II) qui à pH 7 existe à l'état libre ; la forme prédominante du dérivé est celle qui favorise la complexation (forme déprotonée). Les propriétés acido-basiques de l'aza-éther couronne font que la complexation de Pb(II) est meilleure à pH 9 qu'à pH 7 mais un pH élevé n'est pas compatible avec la présence de Pb(II) libre en solution.

II.6. Réduction des dérivés sels de diazonium des ligands sur électrodes sérigraphiées

Nous avons choisi une procédure qui consiste à effectuer les synthèses jusqu'aux précurseurs amines aromatiques puis à utiliser ces précurseurs pour générer *in-situ* les sels de diazonium, juste avant leur réduction et leur greffage [45, 66].

La synthèse *in-situ* du sel de diazonium est réalisée dans une cellule électrochimique par addition de 1,1 équivalent de nitrite de sodium à une solution de précurseur amine à 2 mM dans HCl 0,5 M. La transformation des amines est rapide et la réaction de couplage entre le sel formé et l'amine en solution n'a pas été observée dans la littérature [67-72]. Cette étape conduit à la génération du sel de diazonium correspondant, directement dans le milieu, sans avoir besoin de l'isoler ce qui permet d'accéder à des sels de diazonium peu stables. Cette stabilité est variable en fonction du sel considéré. Sur des manipulations réalisées sur une journée, nous n'avons pas observé de différences de comportements notables entre des SPEs greffées ce qui nous laisse penser que ces sels sont stables dans cet intervalle de temps.

La cellule électrochimique comprend trois électrodes dont une électrode de carbone sérigraphiée (électrode de travail) sur laquelle sera réduit le sel de diazonium après sa formation selon la Figure II-19.



Figure II-19: Schéma simplifié du greffage *in-situ* de sels de diazonium.

En raison de sa très faible solubilité en milieu acide qui ne permet pas d'atteindre les concentrations habituelles utilisées pour les greffages, le sel de diazonium du calix[6]arène a été isolé, puis réduit en milieu basique selon la méthode proposée par Pinson et coll. [73].

Nous avons réalisé une étude préalable afin d'étudier la réduction du sel de diazonium considéré et de déterminer son potentiel optimal de réduction. Cette étude est faite par voltampérométrie cyclique avec un balayage vers des potentiels réducteurs (potentiels négatifs). Les sels de diazonium ont un comportement en réduction qui leur est propre et qui dépend de la nature des substitutions sur le cycle aromatique [45, 74], de la nature du substrat sur lequel s'effectue le greffage [75-77], mais aussi du solvant dans lequel a lieu la réaction [78-80]. D'une manière générale, la réduction des sels de diazonium se traduit en voltampérométrie cyclique sous forme d'une vague de réduction irréversible [75, 81, 82]. Ce processus se produit à des potentiels plus élevés (réduction facilitée) s'il y a présence d'un substituant électroattracteur en position *para* du cycle qui appauvrit le cation diazonium en

électrons [70, 83, 84]. Inversement, les cations diazoniums enrichis en électrons par des substituants électrodonneurs sont plus difficiles à réduire [85].

Les voltampérogrammes obtenus avec des électrodes de carbone sérigraphiées dans des solutions contenant les sels de diazonium générés *in-situ* sont présentés Figure II-20.

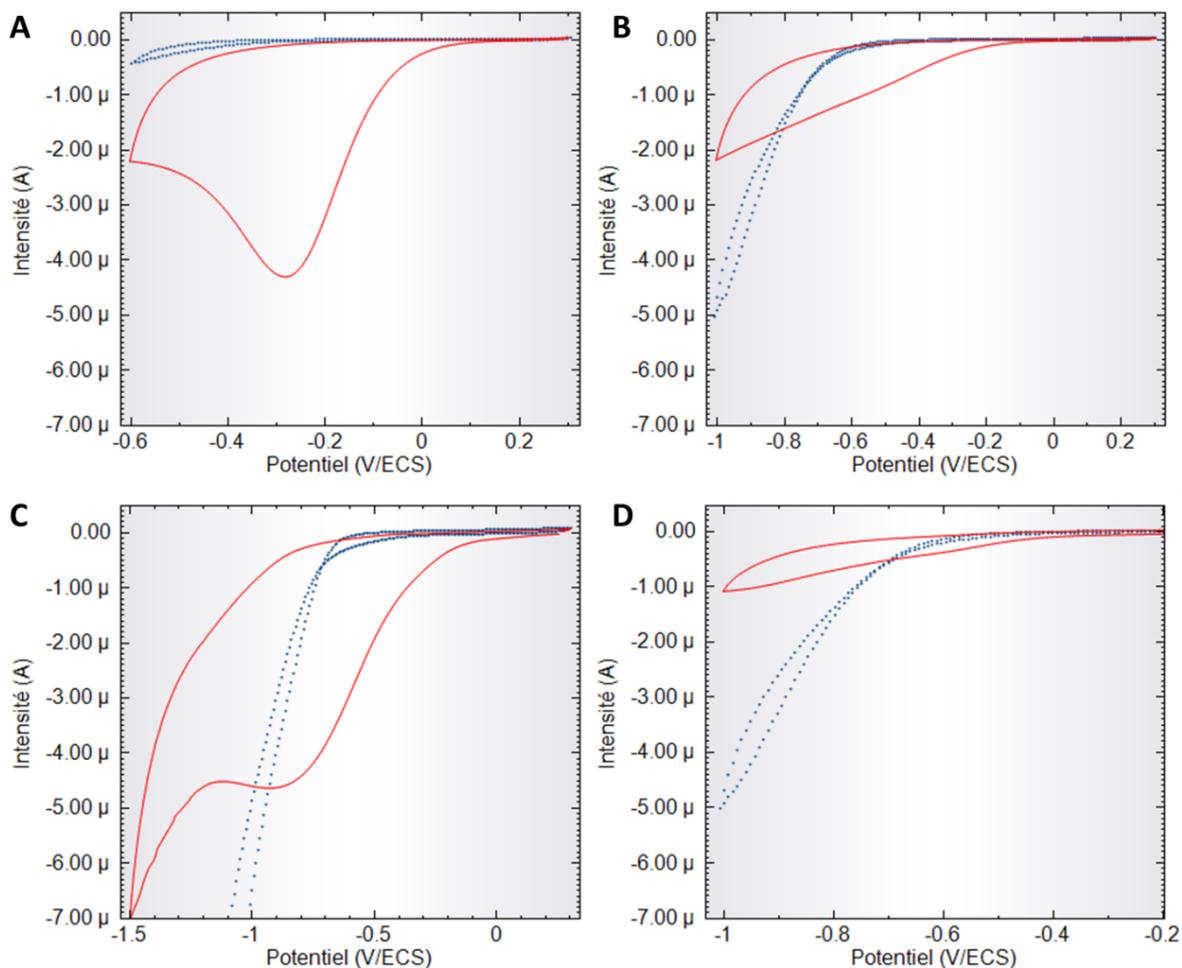


Figure II-20: Voltampérogrammes cycliques enregistrés avec SPEs, en présence de *p*-aminocarboxyphényle (A), du dérivé cyclam (B), du dérivé aza-éther couronne (C) à 2 mM dans HCl 0,5 M et du dérivé calix[6]arène (D) à 2 mM dans KCl 0,1 M à pH 9. Vitesse de balayage de potentiels 100 mV.s⁻¹.

Quelle que soit l'amine de départ (Figure II-20, cas A, B et C), on observe un processus de réduction qui est cohérent avec la formation *in-situ* du sel de diazonium et sa réduction électrochimique. Ce processus est bien défini pour la réduction du *p*-carboxyphényle diazonium (Figure II-20, A) et du dérivé aza-éther couronne (Figure II-20, C) ; le courant maximal correspond respectivement à des potentiels de -0,3 et -0,8 V/ECS. Le potentiel de réduction du dérivé aza-éther couronne est plus négatif que celui du *p*-carboxyphényle diazonium car l'azote sur l'aza-éther couronne (électrodonneur par mésomérie) enrichit le cycle aromatique en électrons et rend ainsi plus difficile la réduction de ce composé par rapport au composé carboxylate (inductif attracteur) [85]. Dans le cas du dérivé cyclam

(Figure II-20, B), le processus est moins bien défini et les courants de réduction sont plus faibles.

La réduction du sel de diazonium du dérivé calix[6]arène (Figure II-20, D) conduit à un processus électrochimique beaucoup plus faible en intensité que pour les autres dérivés. Trois hypothèses peuvent être avancées pour justifier ce phénomène :

- soit une dégradation du sel de diazonium plus importante car la réduction est effectuée en milieu basique, milieu dans lequel les sels de diazonium sont connus pour se dégrader plus rapidement [73].
- soit un greffage spontané du composé diazoate dans les premières secondes conduisant à une minimisation du greffage électrochimique.
- soit un encombrement stérique du dérivé calix[6]arène qui gêne l'accessibilité à la surface à greffer.

Il est bien connu que le processus électrochimique lié à la réduction du sel de diazonium diminue en intensité au fur et à mesure que le nombre de cycles de réduction/oxydation augmente ; il peut même disparaître totalement. Ces phénomènes sont liés à l'effet bloquant de la couche greffée vis-à-vis des transferts électroniques [86, 87].

Les voltampérogrammes cycliques présentés sur la Figure II-21 montrent que ce phénomène de blocage est bien présent lors de la réduction des sels de diazonium des dérivés cyclam et calix[6]arène, confirmant qu'il y a formation d'une couche à la surface des SPEs.

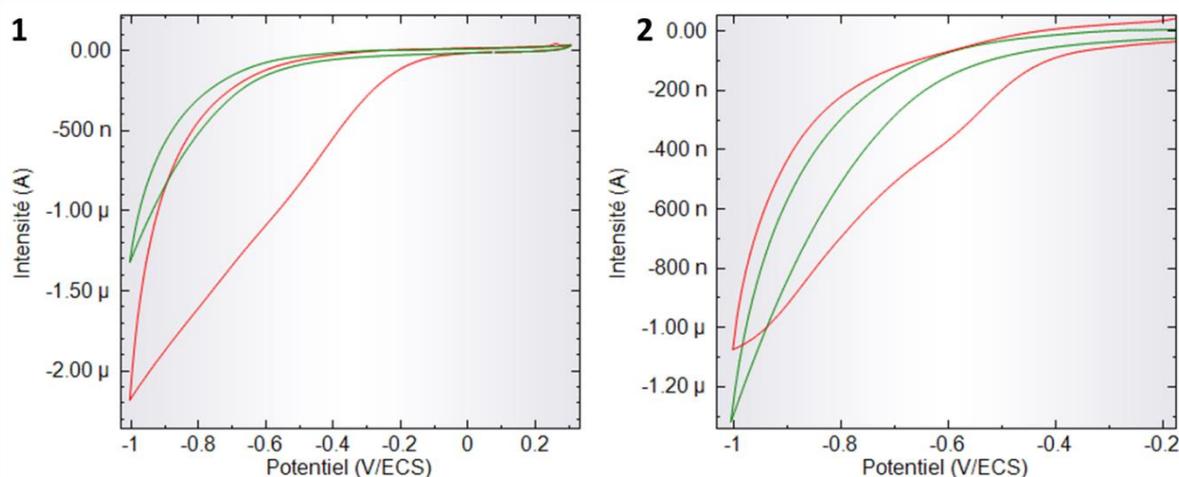


Figure II-21: Voltampérogrammes cycliques enregistreés au premier cycle (rouge) et cinquième cycle (vert) avec SPEs, en présence du dérivé cyclam à 2 mM dans HCl 0,5 M (1), et du dérivé calix[6]arène à 2 mM dans KCl 0,1 M à pH 9 (2). Vitesse de balayage de potentiels 100 mV.s⁻¹.

Afin de valider qu'il y a bien greffage des sels de diazonium, nous avons mis en œuvre la technique de spectroscopie d'impédance complexe (EIS) en présence d'une sonde

électroactive. Cette technique permet non seulement de séparer les phénomènes de transfert de charge et de transport de matière, mais aussi de caractériser l'effet résistif d'une couche présente à la surface de l'électrode [88]. Les analyses ont été réalisées en présence d'un système électrochimique réversible ou sonde électroactive. Une modification de la surface des électrodes, comme par exemple une fonctionnalisation par des sels de diazonium, aura une influence sur l'accès de la sonde à la surface électroactive, provoquant une augmentation de la résistance de transfert de charge. Cette résistance de transfert de charge, R_{ct} (Ω) se traduit par un demi-cercle dans les diagrammes de type nyquist et sa valeur est déterminée sur l'axe Z_{Re} (Figure II-22).

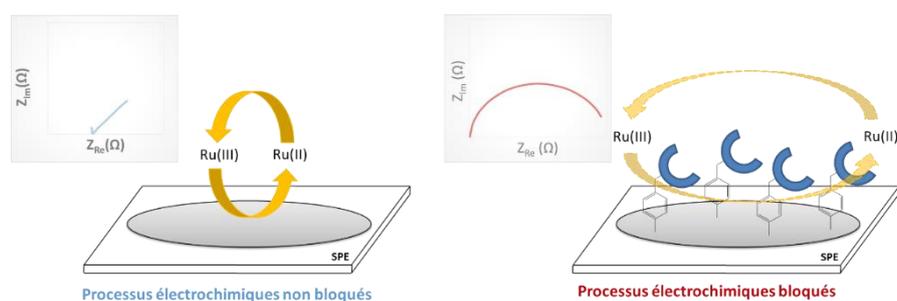


Figure II-22: Schéma représentant l'effet bloquant de la présence d'une couche greffée sur les transferts de charges électrolyte/électrode et représentations en mode Nyquist des diagrammes d'impédance correspondants.

Le choix de la sonde électroactive dépend du composé greffé. Ainsi, dans le cas des SPEs fonctionnalisées par les groupements carboxyphényles et le dérivé calix[6]arène, où les cycles portent soit des fonctions carboxyliques soit des fonctions hydroxyles qui sont potentiellement déprotonables, il est préférable de travailler avec une sonde chargée négativement afin de ne pas risquer des attractions électrostatiques entre la couche greffée et la sonde électroactive (Figure II-23). La sonde $K_3[Fe(CN)_6]$ a donc été utilisée pour des SPEs greffées avec le 4-CPD et avec le dérivé calix[6]arène. Les électrodes sérigraphiées greffées avec le dérivé cyclam et aza-éther couronne ont été caractérisées dans un milieu réactionnel contenant la sonde $K_3[Ru(NH_3)_6]$, chargée positivement.

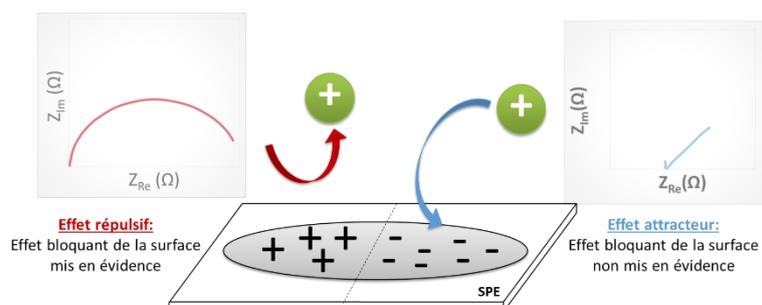


Figure II-23: Effet d'une surface chargée sur une sonde électrochimique chargée positivement et représentations en mode Nyquist des diagrammes d'impédance correspondants.

Les diagrammes d'impédance en mode Nyquist obtenus avec les SPEs greffées sont présentés dans la Figure II-24. Le greffage a été réalisé par voltampérométrie cyclique en effectuant cinq cycles de réduction-oxydation dans les conditions expérimentales précisées dans l'annexe A4.7. Les électrodes seront nommées de la manière suivante : SPE-Ph-COOH (greffées avec le 4-CPD), SPE-cyclam (greffées avec le dérivé cyclam), SPE-aza-éther couronne (greffées avec le dérivé aza-éther couronne), et SPE-calix (greffées avec le dérivé calix[6]arène).

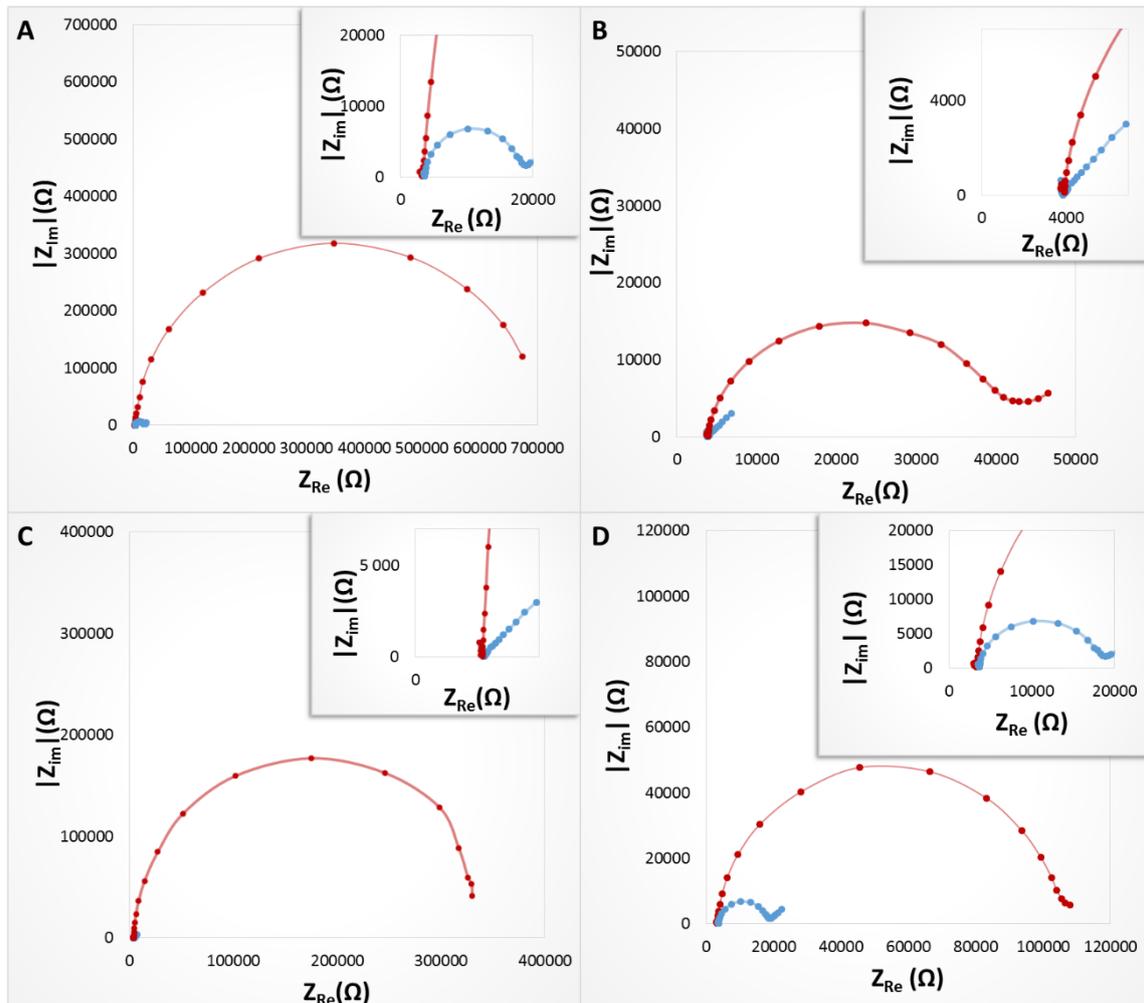


Figure II-24: Spectres d'impédance complexe obtenus avec SPEs nues (bleu) ou SPEs greffées (rouge) avec le carboxyphényle (A), le dérivé cyclam (B), le dérivé aza-éther couronne (C) et le dérivé calix[6]arène (D). Analyses réalisées avec $K_3[Ru(NH_3)_6]$ à 1 mM pour SPE-cyclam et SPE-aza-éther couronne et avec $K_3[Fe(CN)_6]$ à 1 mM pour SPE-Ph-COOH et SPE-calix dans KCl 0,1 M. Greffages réalisés par voltampérométrie cyclique en présence des composés à 2 mM.

Le Tableau II-6 donne les valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) obtenues à partir des spectres d'impédance de la Figure II-24.

Tableau II-6: Résistances de transfert de charges déterminées à partir des spectres d'impédance de la Figure II-24.

Composé	<i>p</i> -carboxyphényle	Dérivé cyclam	Dérivé aza- éther	Dérivé calix[6]arène
$R_{ct} (\Omega)$	$6,9.10^5^*$	$3,3. 10^{4**}$	$4,3. 10^{5**}$	$1,05. 10^5^*$

(*)Sonde $K_3[Fe(CN)_6]$ (**)Sonde $K_3[Ru(NH_3)_6]$

Avec la sonde $K_3[Fe(CN)_6]$ on constate une diminution de la résistance de transfert de charge avec la taille du dérivé greffé : $R_{ct}(A) > R_{ct}(D)$. La taille du dérivé greffé a donc une influence sur le greffage : plus cette taille est importante, moins le greffage est important. Le lien entre les effets stériques et la limitation de la croissance de la couche a déjà été rapporté dans des études antérieures [84, 89]. Ce phénomène est particulièrement visible dans le cas du dérivé calix[6]arène (D) dont le greffage se traduit par une R_{ct} ; il est moins évident dans le cas du cyclam et de l'aza-éther couronne.

Nous avons aussi mis en œuvre la voltampérométrie cyclique dans une solution contenant une sonde électroactive ($K_3[Fe(CN)_6]$ pour SPE-Ph-COOH et SPE-calix et $K_3[Ru(NH_3)_6]$ pour SPE-aza-éther couronne et SPE-cyclam). La Figure II-25 présente les voltampérogrammes obtenus avec des SPEs greffées et une SPE nue.

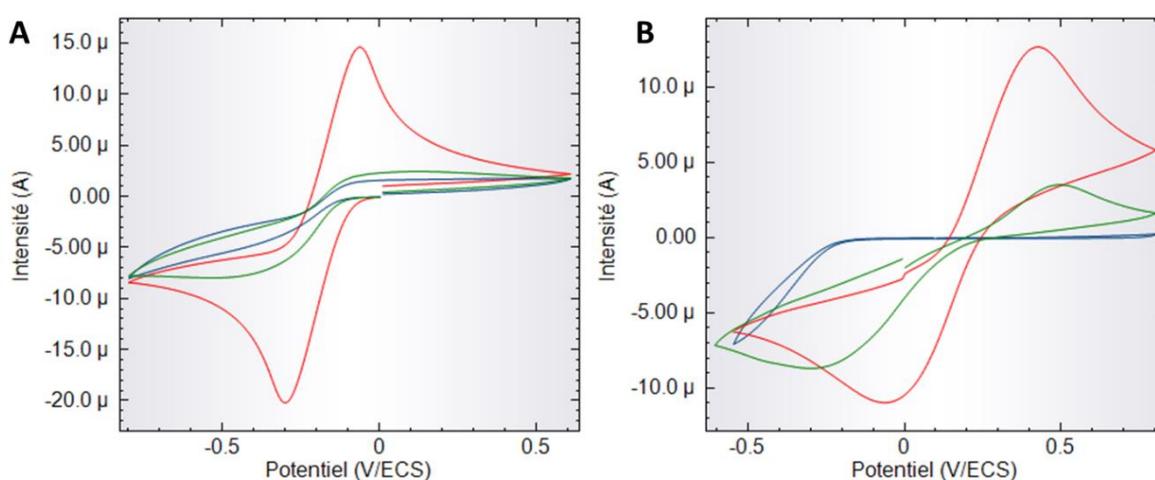


Figure II-25: Voltampérogrammes cycliques enregistrés avec SPEs nues (rouge), SPE-cyclam (bleu) et SPE-aza-éther couronne (vert) en présence de $K_3[Ru(NH_3)_6]$ 1 mM dans KCl 0,1 M (A) et Voltampérogrammes cycliques enregistrés avec SPEs nues (rouge), SPE-Ph-COOH (bleu) et SPE-calix (vert) en présence de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mM dans KCl 0,1 M (B). Vitesse de balayage de potentiels 100 mV.s^{-1} .

Une diminution des intensités des processus électrochimiques et, lorsque ceux-ci sont visibles, un écart plus important entre les potentiels des pics de réduction et d'oxydation sont observés après greffage. Ceci indique que les transferts électroniques sont rendus plus difficiles du fait de la présence d'une couche passivante sur l'électrode. Cette diminution des

signaux – et donc le greffage- est d'autant moins importante que le ligand est volumineux. Les résultats de voltampérométrie cyclique sont sur ce point cohérents avec ceux obtenus à l'aide de la spectroscopie d'impédance complexe et confirment que le dérivé calix[6]arène se greffe mal sur les SPEs dans la mesure où les signaux redox de la sonde électroactive restent visibles, ce qui est caractéristique d'une couche greffée peu dense.

II.6.1. Conclusion

Nous avons montré que la réduction électrochimique des sels de diazonium générés *in-situ* à partir des précurseurs aminés que nous avons préalablement synthétisés conduit à un greffage plus ou moins efficace sur des SPEs selon la nature du sel considéré. Ce greffage a été mis en évidence par des techniques de caractérisation électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique et voltampérométrie) en présence de sondes électroactives. Ce greffage est d'autant moins important que le sel de diazonium considéré est imposant.

Parmi les composés sélectionnés, le greffage du dérivé calix[6]arène semble peu important vraisemblablement à cause de son encombrement stérique [84, 89] et du milieu basique de greffage (milieu nécessaire compte tenu de son manque de solubilité en milieu acide) qui peut accélérer sa dégradation. La faible quantité de groupements complexants présents à la surface des SPEs ne permet pas une pré-concentration de l'uranyle suffisante si bien que les signaux caractéristiques de cette espèce n'ont pas été détectés.

Compte tenu de ce résultat, l'optimisation des conditions de greffage ne sera faite par la suite que dans le cas des dérivés cyclam et aza-éther couronne.

II.7. Paramétrage des conditions de greffage

Une méthode adaptée pour le greffage de sels de diazonium est l'imposition d'un potentiel (chrono-ampérométrie ou coulométrie) pendant un temps donné [90], plutôt que d'opérer un balayage de potentiels (voltampérométrie). Dans le premier cas, on travaille à potentiel constant donc à niveau d'énergie constant ; dans l'autre cas, on travaille à des niveaux d'énergie variables. Deux paramètres sont à optimiser : la valeur du potentiel imposé et le temps pendant lequel ce potentiel est imposé. Des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont montré que le greffage de groupements carboxyphényles (*via* la réduction du *p*-carboxyphényle diazonium) est optimal lorsqu'on se place à un potentiel inférieur de 0,3 V/ECS au potentiel du pic de réduction du sel de diazonium pendant 300 secondes. Cette méthode a été utilisée pour le greffage des groupements carboxyphényles qui servent de référence pour l'étude des nouveaux composés (dérivés cyclam, aza-éther couronne).

Compte tenu de la mauvaise définition du signal de réduction du dérivé cyclam (Figure II-20), l'optimisation des paramètres de greffage de ce sel se fera en se basant sur le signal de détection du Cu(II), en admettant qu'il y a corrélation entre le greffage (nombre de groupements complexants) et la détection. Les paragraphes suivants traitent de l'optimisation du greffage des sels de diazonium.

II.7.1. Greffage du groupement carboxyphényle

Les conditions optimales de greffage du groupement carboxyphényle ont fait l'objet de précédents travaux au laboratoire qui ont donné lieu à une publication [91]. Les conditions de greffage optimales sont les suivantes : chronocoulométrie au potentiel imposé de -0,6 V/ECS (potentiel inférieur de 0,3 V au potentiel du pic de réduction) pendant 300 secondes.

II.7.2. Greffage du dérivé cyclam

La réduction du dérivé cyclam conduit à un processus peu visible si bien que le potentiel de réduction ne peut pas être déterminé avec précision sur les voltampérogrammes. L'optimisation des paramètres de greffage de ce composé (potentiel et temps d'imposition) a donc été faite en se basant sur le signal de détection de Cu(II) *via* une méthodologie par dichotomie, en testant plusieurs conditions et en se basant sur le meilleur signal de détection obtenu (hauteur du pic, reproductibilité), (Figure II-26).

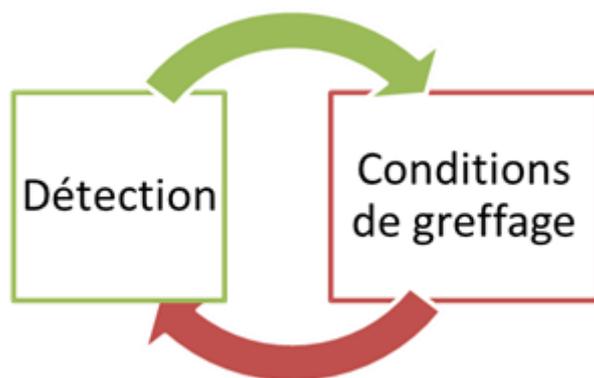


Figure II-26: Schéma du principe d'optimisation du greffage par le signal de détection.

Le protocole expérimental suivi pour la détection électrochimique d'éléments traces métalliques a été présenté au paragraphe II.1. Il comporte deux étapes : la première étape est une étape d'accumulation durant laquelle les SPE-cyclam sont mises en contact avec la solution à analyser contenant l'ion métallique cible (Cu(II) à 10^{-7} M dans l'acétate d'ammonium 0,05 M pendant 10 minutes). La seconde étape correspond à une analyse électrochimique par redissolution anodique (SW-ASV) : la réduction du Cu(II) complexé en Cu(0) est réalisée en imposant un potentiel de -1 V/ECS pendant 5 secondes suivie par la

reoxydation du Cu(0) généré en Cu(II) par voltampérométrie vers des potentiels oxydants. Le choix de la redissolution anodique sera justifié lors de l'étape d'optimisation de la détection. La détection du Cu(II) est faite en exploitant le signal de réoxydation. Les paramètres de détection, fixés arbitrairement dans un premier temps, sont donnés dans le Tableau II-7.

Tableau II-7: Paramètres de détection arbitrairement fixés pour l'optimisation du greffage du dérivé cyclam.

Étapes	Accumulation		Analyse électrochimique	
	[Cu(II)]	Temps d'accumulation	Potentiel d'électrodéposition	Temps d'électrodéposition
Valeurs	$10^{-7} M$	10 min	-1 V/ECS	5 s

II.7.2.1. Optimisation du potentiel de greffage

Le greffage du dérivé cyclam sur des électrodes sérigraphiées a été effectué en imposant différentes valeurs de potentiels comprises entre -0,4 et -0,9 V/ECS durant un temps fixe de 100 secondes. La détection de Cu(II) a été faite en utilisant les paramètres du Tableau II-7.

La Figure II-27 présente les intensités des pics de réoxydation du Cu(0) en Cu(II) en fonction du potentiel d'électrodéposition imposé pour le greffage.

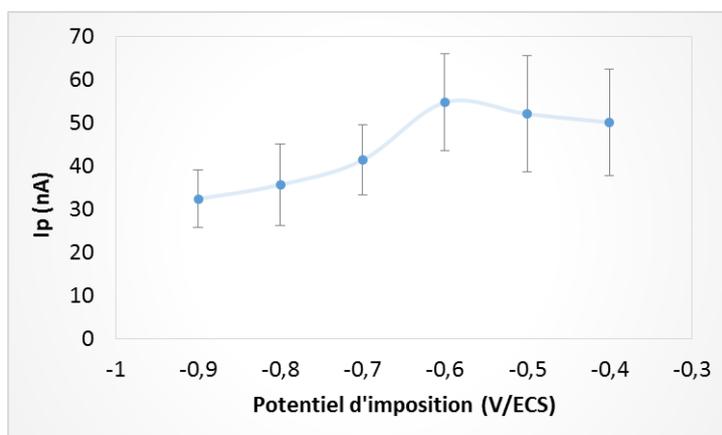


Figure II-27: Influence du potentiel de greffage du dérivé cyclam sur l'intensité du signal de détection du Cu(II). Temps de greffage de 100 s avec le dérivé cyclam à 2 mM dans HCl 0,5 M. Accumulation de 10 min dans Cu(II) $10^{-7} M$ en milieu acétate d'ammonium 0,05 M. Détection par SW-ASV, potentiel d'électrodéposition -1 V/ECS pendant 5 s. Milieu acétate d'ammonium 0,1 M. (Mesures sur 3 répliques).

Les signaux les plus intenses sont observés pour les valeurs de potentiels les plus faibles. Un maximum a été obtenu avec $E_{\text{imposé}} = -0,6 \text{ V/ECS}$. Au-delà de cette valeur, l'intensité des signaux de détection du cuivre reste du même ordre de grandeur voire diminue.

Ce résultat peut être justifié à l'aide des voltampérogrammes obtenus sur SPEs en absence (courbe bleue en pointillés) et en présence de sel de diazonium (courbe rouge) dans le milieu de greffage (Figure II-28).

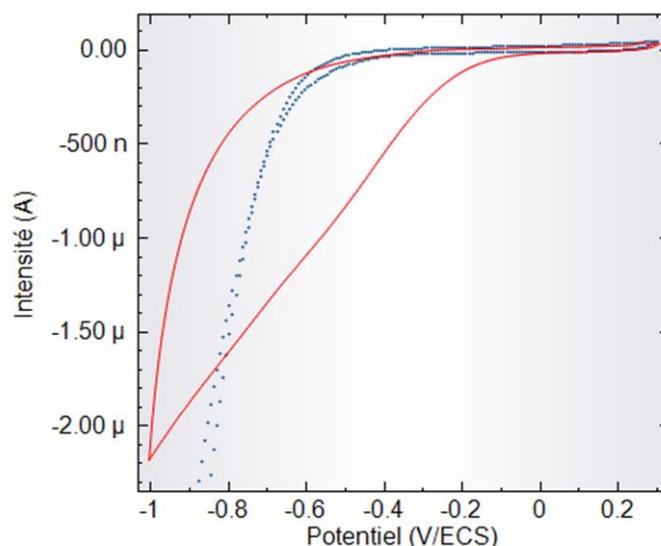


Figure II-28: Voltampérogrammes cycliques de réduction enregistrés en présence du dérivé cyclam à 2 mM dans HCl 0,5 M (trait plein rouge) et en absence du dérivé cyclam (pointillé bleu). Vitesse de balayage de potentiels $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

On montre que le processus de réduction impliquant l'électrolyte est négligeable jusqu'à $-0,6 \text{ V/ECS}$ puis il devient très important pour des potentiels inférieurs à cette valeur. En admettant que le processus de réduction de l'électrolyte reste toujours le même (avec et sans sel de diazonium dans le milieu), on peut avancer l'hypothèse que la réduction concerne principalement le sel de diazonium pour des potentiels imposés inférieurs ou égaux à $-0,6 \text{ V/ECS}$. Au-delà de cette valeur de potentiel, le sel de diazonium et l'électrolyte sont tous les deux réduits si bien qu'il n'y a pas nécessairement croissance supplémentaire de la couche ; le nombre de groupements complexants de Cu(II) varie alors peu et le signal de détection stagne voire décroît.

Le Tableau II-8 confirme ces résultats ; il donne les quantités d'électricité engagées au cours de chronocoulométries réalisées à différentes valeurs de potentiel imposé en présence du dérivé cyclam (ligne 2) ou dans l'électrolyte seul (ligne 3). La ligne 4 donne la différence entre la quantité d'électricité engagée dans la réduction en présence du dérivé cyclam (ligne 2) et celle engagée dans la réduction sans dérivé cyclam en solution (ligne 3).

Tableau II-8: Charges enregistrées au cours des greffages par potentiels imposés (chronocoulométrie) avec et sans sel de diazonium, en fonction des différentes valeurs de potentiel imposées. Greffages réalisés avec le dérivé cyclam à 2 mM dans HCl 0,5 M pendant 100 secondes. (Mesures sur 3 répliques).

Potentiel (V/ECS)	-0,9	-0,8	-0,7	-0,6	-0,5	-0,4
Charge (μC)	-61	-70,2	-37,7	-32,7	-20	-12,3
Charge blanc (μC)	-112	-56	-14,4	-9,2	-3,7	-1,3
Différence (μC)	+51	-14 ± 2	$-23,3 \pm 0,6$	-23 ± 2	$-16,3 \pm 0,7$	-11 ± 1

La différence de charges observée (ligne 4) augmente jusqu'à un potentiel imposé de -0,6 à -0,7 V/ECS (plus le potentiel devient faible, plus on réduit du sel de diazonium dans le même intervalle de temps) ; elle décroît au-delà de ces valeurs et devient même positive car la réduction de l'électrolyte devient prépondérante.

Au vu de ces résultats, nous avons choisi la valeur de potentiel de -0,6 V/ECS car elle représente un bon compromis entre une réduction optimale du dérivé cyclam et une réduction encore négligeable de l'électrolyte sur SPEs en milieu HCl 0,5 M. Une fois le potentiel de greffage fixé, le temps de greffage a été le second paramètre de greffage à ajuster.

II.7.2.2. Optimisation du temps de greffage

Comme pour le choix du potentiel, nous nous sommes basés sur l'intensité du pic de réoxydation du cuivre pour optimiser le temps d'imposition du potentiel. La Figure II-29 présente l'intensité des pics de réoxydation du Cu(0) en Cu(II) pour des temps de greffage variant entre 25 et 100 secondes, au potentiel imposé de -0,6 V/ECS.

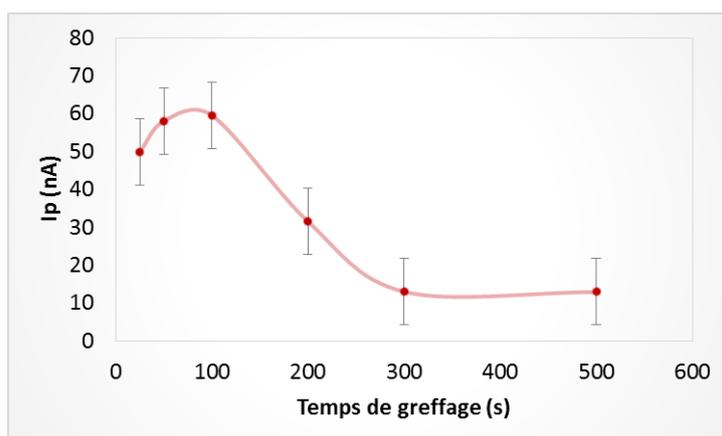


Figure II-29: Influence du temps de greffage du cyclam sur l'intensité du signal de détection du Cu(II). Accumulation de 10 min dans Cu(II) 10^{-7} M. Détection par SW-ASV, potentiel d'électrodéposition -1V/ECS pendant 5 s. Milieu acétate d'ammonium 0,1 M. Greffage réalisé par potentiel imposé à -0,6 V/ECS avec le dérivé cyclam à 2 mM dans HCl 0,5 M. (Mesures sur 3 répliques).

Plus le temps d'imposition du potentiel de réduction est élevé, plus l'intensité du pic de réoxydation du Cu(0) en Cu(II) est faible. Un résultat comparable a déjà été trouvé au laboratoire sur des SPEs greffées avec des groupements carboxyphényles, en imposant la quantité d'électricité mise en jeu dans le greffage, donc le temps de greffage [91].

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour justifier la baisse d'intensité du pic de réoxydation du cuivre :

- une moins bonne accessibilité des groupements complexants lorsque la couche devient plus épaisse,

- une réorganisation de la couche pour des temps longs ce qui engendrerait une détection moindre du Cu(II),
- un décrochage partiel de la couche lorsqu'elle devient trop épaisse.

Afin d'apporter une réponse, nous avons effectué des analyses par spectroscopie d'impédance complexe, en présence de la sonde électroactive $K_3[Ru(NH_3)_6]$, avec des SPEs greffées avec des temps d'imposition de 50 et 500 secondes. Les diagrammes d'impédance en mode Nyquist sont présentés dans la Figure II-30.

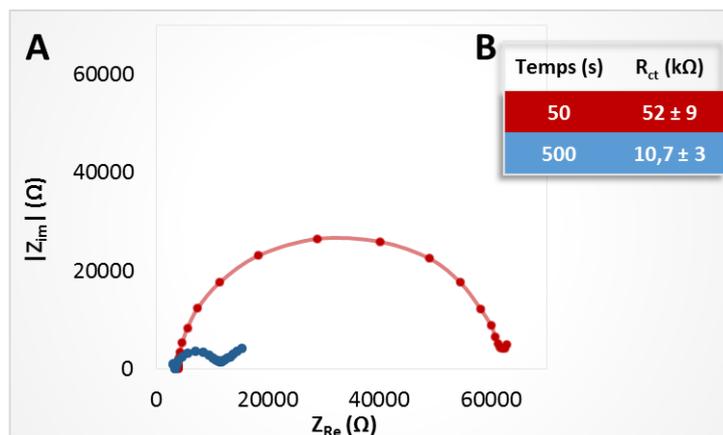


Figure II-30: Spectres d'impédance complexe (A) et résistances de transfert de charges enregistrées (B) avec SPE-cyclam greffés pendant 50 s (rouge) et 500 s (bleu). Analyses réalisées en présence de la sonde $K_3[Ru(NH_3)_6]$ à 1 mM dans KCl 0,1 M. Greffage réalisé par potentiel imposé à -0,6 V/ECS avec le dérivé cyclam à 2 mM dans HCl 0,5 M. (Mesures sur 2 répliques).

L'examen de cette figure montre que plus le temps d'imposition du potentiel est élevé, moins l'effet bloquant de la couche est marqué. A l'inverse des résultats trouvés pour le greffage du groupement carboxyphényle sur SPEs [91], il semble dans notre cas que l'hypothèse d'une densification de la couche pour des temps d'imposition de potentiel longs est *a priori* à exclure. Il est donc plus probable qu'un tel greffage ait un effet néfaste sur la couche greffée.

Un temps d'imposition du potentiel de 100 secondes a donc été retenu car il a conduit à un meilleur signal en détection du cuivre.

II.7.2.3. Influence de la température de greffage

Très peu de travaux de la littérature précisent l'influence que peut avoir la température sur le greffage des sels de diazonium et sur les propriétés de la couche greffée. Cette influence a été simplement étudiée dans le cas des SPEs greffées avec du carboxyphényle, dans le cadre de travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire [91].

Afin de déterminer si la température a une influence dans le cas du dérivé cyclam, nous avons réalisé des greffages à des températures comprises entre 0 et 20 °C, au potentiel imposé

de -0,6 V/ECS pendant 100 secondes. La gamme de températures choisie prend en compte le fait que les sels de diazonium sont connus pour être instables et qu'un chauffage du milieu est donc à exclure. Les étapes d'accumulation et de détection sont toujours réalisées à température ambiante.

La Figure II-31 présente les quantités d'électricité engagées durant le greffage du dérivé cyclam et les intensités de pics de réoxydation du Cu(0) en Cu(II), en fonction de la température de greffage.

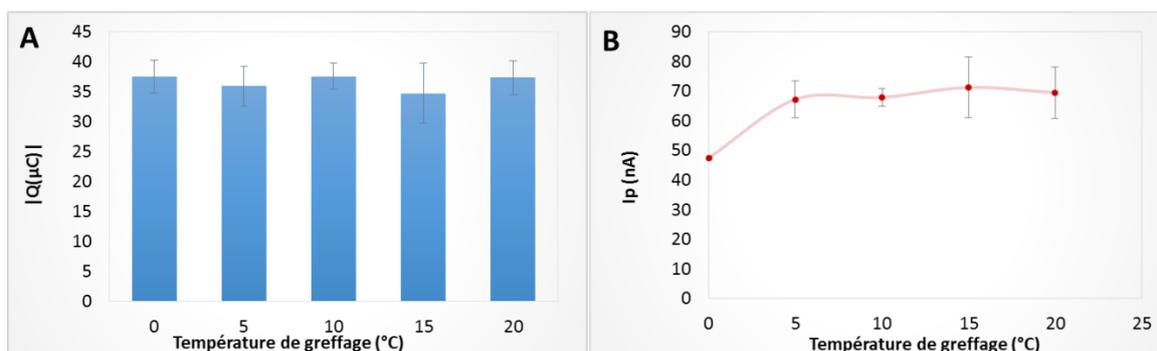


Figure II-31: Influence de la température du milieu de greffage du dérivé cyclam sur la quantité de charges générée (A) et l'intensité du signal de détection du Cu(II) (B). Accumulation de 10 min dans Cu(II) 10^{-7} M. Détection par SW-ASV potentiel d'électrodéposition -1 V/ECS pendant 5 s à température ambiante. Milieu acétate d'ammonium 0,1 M. Greffage réalisé par potentiel imposé à -0,6 V/ECS pendant 100 s avec le dérivé cyclam à 2 mM HCl 0,5 M. (Mesures sur 3 répliques).

Nous montrons que la température de greffage a peu d'incidence sur le greffage du sel de diazonium (dérivé cyclam) et sur les propriétés de la couche greffée.

II.7.3. Greffage du dérivé aza-éther couronne

Nous avons cherché à déterminer les paramètres pour un greffage optimal du dérivé aza-éther couronne.

Les valeurs de potentiel imposé ont été modulées entre -0,4 et -0,7 V/ECS, tout en maintenant le temps d'imposition constant (25 secondes). Le Tableau II-9 donne les quantités d'électricité engagées au cours de chronocoulométries réalisées à différentes valeurs de potentiel imposé, en présence du dérivé aza-éther couronne et dans l'électrolyte seul. La ligne 4 donne la différence entre la quantité d'électricité engagée dans la réduction en présence du dérivé aza-éther couronne et celle engagée dans la réduction dans l'électrolyte seul.

Tableau II-9: Charges enregistrées au cours des greffages par potentiel imposé (chronocoulométrie) avec et sans sel de diazonium, en fonction des différentes valeurs de potentiels. Greffages réalisés avec le dérivé aza-éther couronne à 2 mM dans HCl 0,5 M pendant 25 secondes. (Mesures sur 2 répliques).

Potentiel (V/ECS)	-0,8	-0,7	-0,6	-0,5	-0,4
Charge (μC)	-66	-50	-38,	-31	-22
Charge <i>blanc</i> (μC)	-56	-14,4	-9,2	-3,7	-1,3
Différence (μC)	-10	-35,6 \pm 0,4	-28,7 \pm 0,3	-27,3 \pm 0,5	-21 \pm 1

On constate une augmentation de la quantité d'électricité mise en jeu dans la réduction et une augmentation de la différence de charges lorsque le potentiel devient plus négatif et ce jusqu'à une valeur de -0,7 V/ECS. Au-delà de cette valeur, la différence de charges diminue suggérant que la réduction de l'électrolyte n'est plus négligeable dans le processus de réduction global.

La Figure II-32 qui donne les voltampérogrammes obtenus sur SPEs en présence et en absence du dérivé aza-éther couronne dans la solution montre clairement l'intervention de la réduction du sel pour des potentiels inférieurs à -0,7 V/ECS.

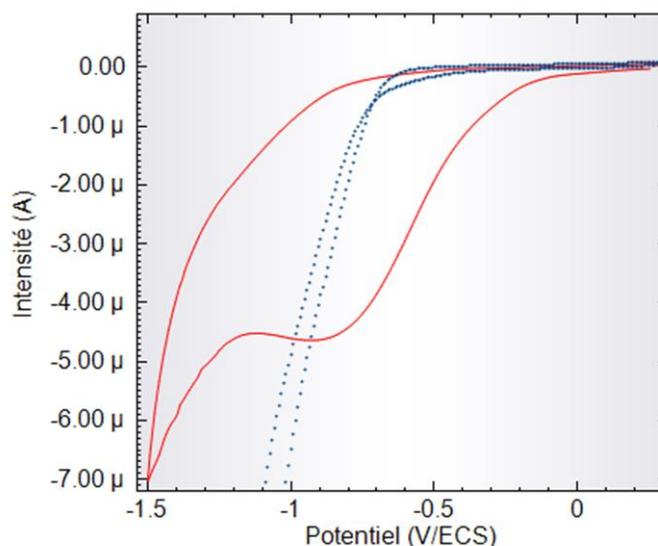


Figure II-32: Voltampérogrammes cycliques enregistrés avec SPEs en présence du dérivé aza-éther couronne à 2 mM (courbe rouge) et en absence de ce dérivé (courbe bleue) dans HCl 0,5 M. Vitesse de balayage de potentiels 100 mV.s⁻¹.

Au vu de ces données expérimentales, nous avons choisi un potentiel de -0,7 V/ECS pour le greffage du dérivé aza-éther couronne.

Afin de valider que le greffage se produit bien, nous avons effectué la détection de Pb(II) sur des SPEs fonctionnalisées avec le dérivé aza-éther couronne (SPE-aza-éther couronne). Cette détection comporte aussi deux étapes comme dans le cas de la détection du cuivre. Les paramètres de détection, fixés arbitrairement, sont les suivants : accumulation dans une

solution de Pb(II) à 5.10^{-7} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M pendant 5 minutes, puis analyse électrochimique par redissolution anodique (SW-ASV) avec un potentiel de -1,2 V/ECS pendant 5 secondes.

La Figure II-33 montre que les réponses obtenues sont peu reproductibles.

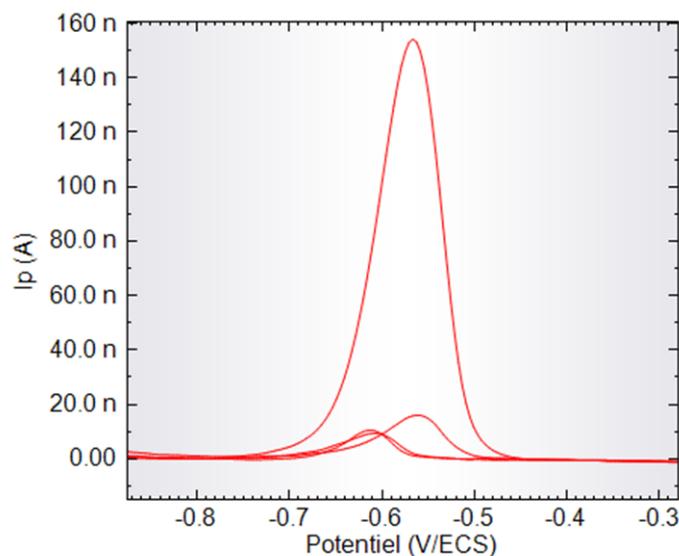


Figure II-33: SWV voltampérogrammes enregistrés pour la détection de Pb(II) 5.10^{-7} M avec des SPE-aza-éther couronne greffées dans les mêmes conditions (greffages réalisés avec le dérivé aza-éther couronne à 2 mM dans HCl 0,5 M). Accumulation: 5 min dans acétate d'ammonium 0,1 M. Electrodeposition : -1,2 V/ECS pendant 5 s, amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz.

Nous pouvons supposer que c'est le choix de travailler à pH 7 dans la solution d'acétate d'ammonium qui conduit à ce manque de reproductibilité des résultats : Pb(II) existe bien à l'état libre mais l'aza-éther couronne est présent sous une forme protonée, moins favorable à la complexation de Pb(II) (II.5.2).

Certains travaux de la littérature affirment que la complexation du Pb(II) par l'aza-éther couronne est favorisée lorsqu'il y a présence d'un groupement carbonyle qui participe au processus [32, 33]. Suite à nos résultats, nous avons envisagé une autre approche. Plutôt que d'entreprendre la synthèse d'un autre dérivé aza-éther couronne, nous nous sommes appuyés sur le fait que la création d'une liaison peptidique entre une fonction acide carboxylique et l'amine du macrocycle pouvait générer un carbonyle à proximité du macrocycle. Cette approche fait donc intervenir une première molécule porteuse d'une fonction acide carboxylique qui sera greffé électrochimiquement et qui servira de « primaire d'accrochage ». Une réaction de couplage peptidique entre l'azote du macrocycle et la fonction carboxylique assurera ensuite le greffage du macrocycle.

Trois types de « primaire d'accrochage » ont été testés : le *p*-carboxyphényle diazonium qui ne comporte qu'une fonction acide carboxylique, le *p*-phthalique carboxyle diazonium pour

lequel les fonctions carboxyliques sont en *ortho* l'une de l'autre et le 5-isophtalique carboxyle diazonium avec des fonctions carboxyliques en *mé*ta. Il est possible que la position relative des groupements carboxyliques puisse générer une complexation différente et donc une détection différente de Pb(II).

La Figure II-34 illustre les choix envisagés pour le greffage de l'aza-éther couronne.

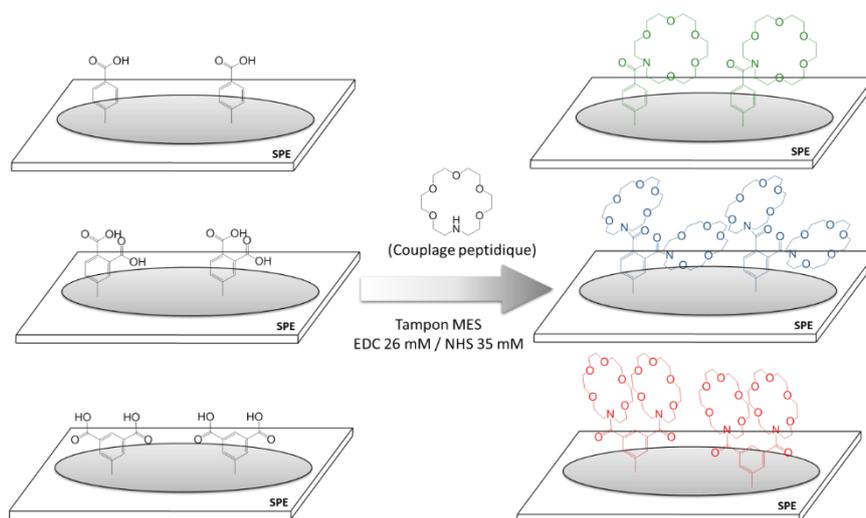


Figure II-34: Illustration des différentes approches utilisées pour le greffage de l'aza-éther couronne.

Les greffages électrochimiques des « primaires d'accrochage » (étape 1) ont été réalisés en utilisant les paramètres issus de travaux antérieurs (potentiel imposé à -0,7 V/ECS pendant 300 secondes) [74]. Le couplage peptidique (étape 2) a été effectué en se basant sur les travaux de Valle et coll. [30] avec l'aza-éther couronne non modifié (activation de l'acide carboxylique par les agents de couplage N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC) et N-Hydroxysuccinimide (NHS) puis couplage avec l'aza-éther couronne. Les protocoles expérimentaux du couplage peptidique sont présentés en annexe A4.7.2.

La Figure II-35 présente les signaux de détection obtenus avec les SPE-aza-éther couronne élaborées avec différents primaires d'accrochage.

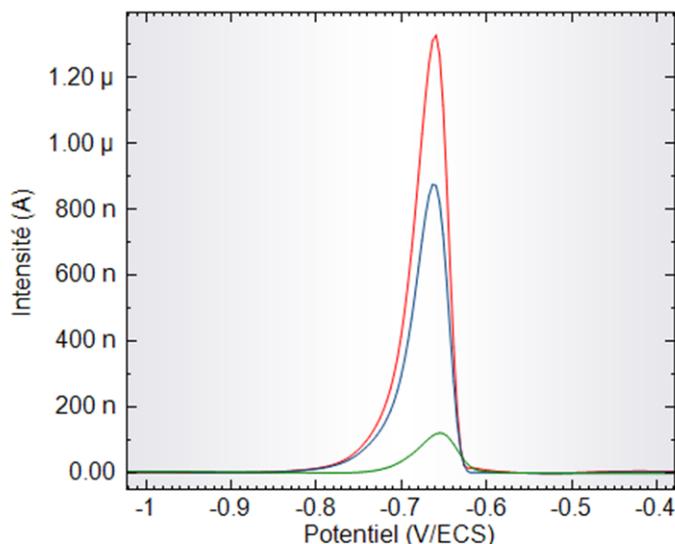


Figure II-35: SWV voltampérogrammes enregistrés pour la détection de $Pb(II)$ 10^{-7} M avec SPEs greffées par l'aza-éther couronne obtenues via un couplage avec le carboxyphényle (vert), l'acide p-phthalique (bleu) et l'acide 5-isophtalique (rouge) (initialement greffés sur les SPEs).

Accumulation: 5 min dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Electrodeposition : -1,2 V/ECS pendant 5 s, amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz.

Les SPE-aza-éther couronne obtenues avec le 5-isophtalique carboxyle diazonium comme primaire d'accrochage ont été celles qui ont montré le meilleur comportement en termes d'intensité de signal et de reproductibilité des mesures. Le greffage de l'aza-éther couronne *via* le couplage avec l'acide 5-isophtalique a ainsi été conservé et les caractéristiques de ce type d'électrode seront étudiées dans la suite ce travail.

II.7.4. Conclusion

Nous avons optimisé le greffage du dérivé cyclam en nous basant sur le signal de détection du $Cu(II)$. Les paramètres retenus pour ce greffage sont les suivants : un potentiel imposé de -0,6 V/ECS pendant 100 secondes, à température ambiante.

Le greffage du dérivé aza-éther couronne seul ne nous a pas permis d'obtenir un signal de détection du plomb reproductible. En nous basant sur les données de la littérature qui démontrent l'effet bénéfique d'une fonction carbonyle à proximité du macrocycle sur la complexation du plomb, nous avons testé différentes « primaires d'accrochage » et réalisé un couplage peptidique entre ces premières molécules greffées et l'aza-éther couronne. Les meilleurs signaux de détection du plomb ont été obtenus avec le 5-isophtalique carboxyle diazonium comme primaire d'accrochage.

II.8. Optimisation des conditions de détection

II.8.1. SPE-cyclam

Afin d'optimiser les conditions de détection du cuivre, nous avons tout d'abord effectué une étude voltampérométrique. Les SPE-cyclam ont été plongées dans une solution d'acétate d'ammonium (pH 7) contenant du Cu(II) à 5.10^{-4} M pour déterminer la position des processus électrochimiques du cuivre. Cette étude a été réalisée avec une concentration relativement élevée en cuivre car la voltampérométrie est une méthode beaucoup moins sensible (10^{-4} - 10^{-6} M) que les techniques impulsionnelles (10^{-6} - 10^{-11} M). De plus, nous avons choisi de conserver le même milieu que celui utilisé pour l'étape de complexation (acétate d'ammonium 0,1 M) car il s'avère être préférentiel pour la détection de cuivre avec du cyclam [21].

La Figure II-36 présente les voltampérogrammes obtenus en absence et en présence de Cu(II).

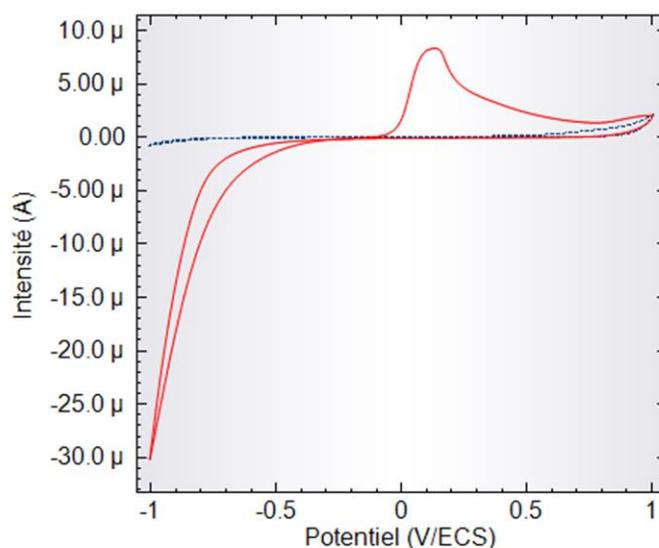


Figure II-36: Voltampérogrammes réalisés avec SPE-cyclam en présence de Cu(II) à 5.10^{-4} M (rouge) et en absence de Cu(II) (bleu) en milieu acétate d'ammonium 0,1 M, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. Greffage réalisé par potentiel imposé à -0,6 V/ECS pendant 100 s avec le dérivé cyclam à 2 mM dans HCl 0,5 M.

Même si les processus en réduction et en oxydation sont tous les deux visibles, celui en oxydation à 0,1 V/ECS est plus facilement exploitable car il se présente sous forme d'un pic. En conséquence, il sera préférable de travailler avec la méthode SW-ASV qui consiste en une étape d'électrodéposition du métal complexé et une étape de réoxydation du Cu(0) généré en Cu(II) ; le signal correspondant à cette réoxydation sera utilisé à des fins de détection et de quantification du cuivre en solution.

Plusieurs paramètres sont à fixer pour réaliser les analyses avec la méthode SW-ASV :

- le potentiel et le temps d'électrodéposition,

- le temps d'accumulation dans la solution à analyser,
- le pH de la solution à analyser.

Les paragraphes suivants traiteront de l'optimisation de ces paramètres.

II.8.1.1. Temps et potentiel d'électrodéposition

Ces deux premiers paramètres sont fixés simultanément. La Figure II-37 présente l'intensité des signaux de détection du cuivre obtenus pour trois valeurs de potentiel d'électrodéposition et pour des temps d'électrodéposition variant entre 10 et 50 secondes, avec des SPE-cyclam avec une étape préalable d'accumulation de 10 minutes dans une solution contenant du Cu(II) à 10^{-7} M.

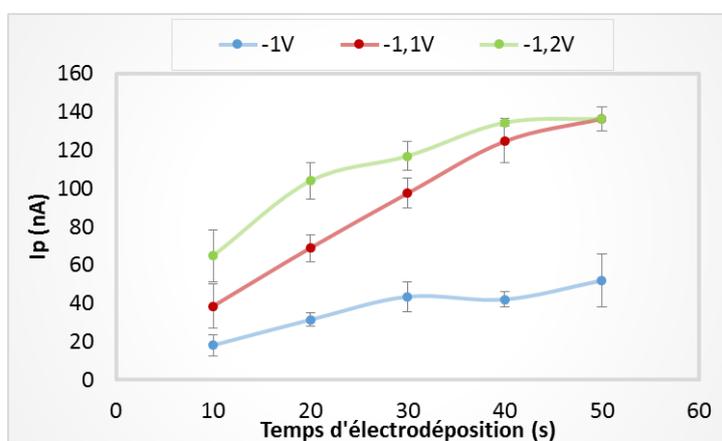


Figure II-37: Influence du potentiel et du temps d'électrodéposition avec des SPEs greffées par le dérivé cyclam pour la détection de Cu(II) à 10^{-7} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Accumulation: 10 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 répliques).

On observe que le signal de détection est d'autant plus important que le potentiel d'électrodéposition est élevé. L'augmentation du temps d'imposition conduit aussi à un signal de détection plus important, même si un palier semble intervenir à partir de 40 secondes. Nous avons donc choisi de garder les paramètres suivants : un potentiel de -1,2 V/ECS et un temps de 40 secondes car ils conduisent à une intensité du signal de réoxydation maximale associée à une incertitude relativement correcte (erreur relative standard de 2 %).

II.8.1.2. Temps d'accumulation

Après avoir déterminé les paramètres électrochimiques de détection, nous avons cherché à fixer tout d'abord le temps d'accumulation ; ce temps d'accumulation correspond au temps de mise en contact des SPEs fonctionnalisées avec la solution à analyser. Ce temps de complexation conditionne la gamme de concentrations dans laquelle le capteur sera opérationnel.

Pendant l'étape de complexation, un équilibre s'établit entre le Cu(II) en solution et le Cu(II) complexé par le dérivé cyclam à la surface des SPE-cyclam ; cet équilibre met un certain temps pour s'établir (Figure II-38).

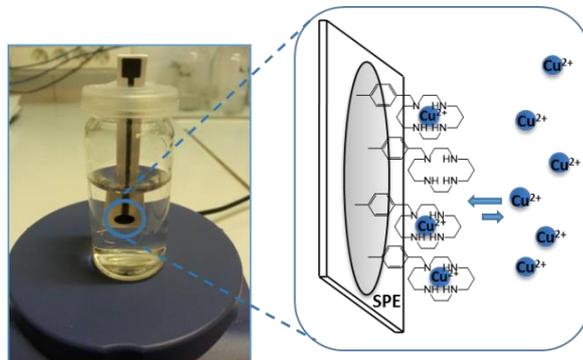


Figure II-38: Illustration de l'équilibre de complexation s'établissant entre le cuivre complexé par les fonctions cyclam à la surface d'une SPE-cyclam et le cuivre en solution.

Pour déterminer le temps de complexation optimal, nous avons travaillé avec une concentration de Cu(II) à 10^{-7} M en solution. L'évolution de l'intensité des pics de réoxydation du cuivre en fonction du temps de complexation dans la solution à analyser est présentée sur la Figure II-39.

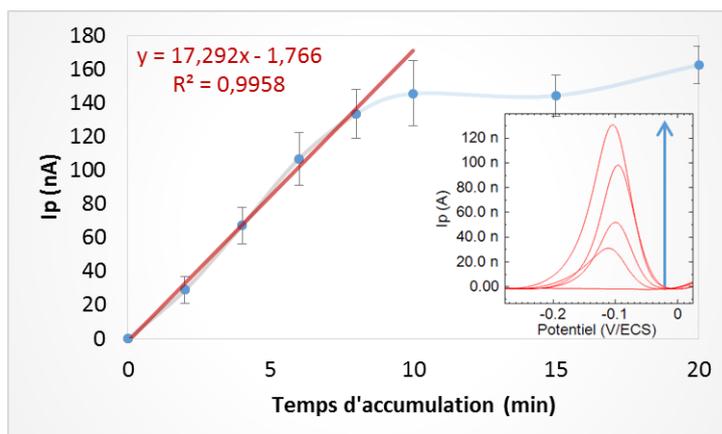


Figure II-39: Influence du temps de complexation avec SPE-cyclam pour la détection de Cu(II) à 10^{-7} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Insert : SWV voltampérogrammes obtenus pour 0, 2, 4, 6 et 8 min d'accumulation (Électrodéposition : -1,4 V/ECS pendant 40 s; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz). (Mesures sur 3 réplicas).

L'intensité du pic de réoxydation du cuivre augmente proportionnellement avec le temps de complexation s'il est compris entre 0 et 10 minutes ; elle tend ensuite vers une valeur constante, suggérant qu'un état d'équilibre thermodynamique est atteint pour la réaction de complexation du Cu(II) par les fonctions cyclam greffées à la surface des électrodes sérigraphiées. Rappelons, à titre de comparaison, qu'un tel équilibre est atteint après quinze minutes d'accumulation dans une solution contenant du Cu(II) à la même concentration pour des SPEs greffées avec des groupements carboxyphényles. Ce résultat pourrait suggérer que

l'affinité est plus forte entre le Cu(II) et le dérivé cyclam qu'entre le Cu(II) et les groupements carboxyphényles.

Les résultats obtenus dans cette étude ne sont valables que pour une concentration en Cu(II) de 10^{-7} M dans la solution d'accumulation. Pour analyser des solutions avec des concentrations plus faibles en Cu(II) qui se rapprocheraient des conditions environnementales, les choix suivants sont envisageables:

1. Fixer le temps d'analyse à dix minutes ; la complexation sera alors maximale pour une concentration en Cu(II) de 10^{-7} M (équilibre thermodynamique atteint). Les analyses pourront être réalisées sur des solutions dont la concentration maximale en Cu(II) est inférieure ou égale à 10^{-7} M.

2. Fixer un temps d'analyse inférieur à dix minutes ; l'équilibre thermodynamique ne sera pas atteint avec une concentration en Cu(II) de 10^{-7} M. Les analyses pourront alors être faites sur des solutions dont la concentration en Cu(II) sera supérieure à 10^{-7} M. Mais, plus le temps de complexation choisi sera faible, plus il sera difficile à contrôler, générant ainsi des problèmes de reproductibilité des mesures.

3. Diminuer la concentration en Cu(II) dans les solutions tout en augmentant le temps de complexation. On peut ainsi espérer décaler la gamme de concentrations accessibles à l'analyse vers des valeurs inférieures à 10^{-7} M. Cependant, il convient de souligner que des durées d'analyse trop longues sont incompatibles avec l'application souhaitée de ce type de capteurs, à savoir, des analyses *in-situ*.

Pour la suite de cette étude, le temps d'accumulation de 10 minutes a été conservé car il correspond à un meilleur compromis entre une bonne intensité de signal de réoxydation et un temps d'analyse court.

II.8.1.3. pH de la solution d'accumulation

Le cyclam est connu pour avoir un pouvoir de complexation vis-à-vis du Cu(II) qui augmente avec le pH [18, 21, 63]. Les déprotonations successives des amines du cyclam conduisent en effet à des azotes porteurs de doublets libres qui peuvent participer à la complexation du Cu(II). Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'influence du pH de la solution de complexation.

La Figure II-40 montre l'évolution de l'intensité du signal de réoxydation du cuivre en fonction du pH de la solution d'accumulation.

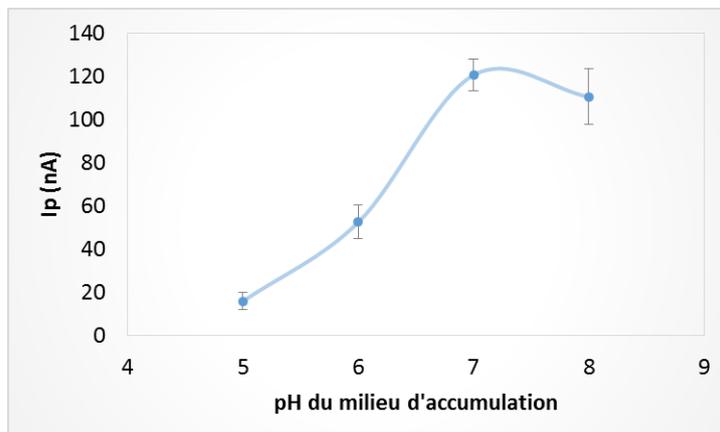


Figure II-40: Intensité du signal de réoxydation du cuivre en fonction du pH du milieu de complexation avec SPE-cyclam pour la détection de Cu(II) à 10^{-7} M dans un milieu acétate d'ammonium. Accumulation : 10 min, électrodéposition : -1,4 V/ECS pendant 5 s; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. pH ajusté avec HCl 1 M et NaOH 1 M. (Mesures sur 3 répliques).

L'intensité du signal de réoxydation du cuivre est beaucoup plus faible lorsque le pH décroît : le signal est diminué de moitié (75 %) lorsqu'on passe de pH 7 à pH 6 (pH 5).

Ce résultat est en accord avec les données de la littérature. Walcarius et coll. [21, 63] ont montré que la détection de Cu(II) avec des cyclams greffés sur support de silice mésostructurée, même si elle est possible en milieu acide (jusqu'à pH 3,7), est meilleure pour des solutions dont le pH est aux alentours de 6,4 (condition où les azotes impliqués dans la complexation sont disponibles). Narkiewicz et coll. ont montré avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées par du cyclam que l'effet du pH sur la détection de Cu(II) n'est observable que si le pH de la solution est inférieur à 5 [18].

II.8.2. SPE-aza-éther couronne

La fonctionnalisation des électrodes sérigraphiées avec l'aza-éther couronne a été réalisée *via* un couplage peptidique entre l'aza-éther couronne et l'acide 5-isophtalique greffé au préalable par électrochimie. L'optimisation de la détection de Pb(II) avec ces SPE-aza-éther couronne n'a pas été effectuée. La détection a été réalisée avec une étape d'accumulation de cinq minutes dans des solutions contenant du Pb(II), suivie par une étape d'analyse électrochimique de redissolution anodique comprenant une électrodéposition à -1,2 V/ECS pendant cinq secondes suivie d'une réoxydation par voltampérométrie.

II.8.3. Conclusion

La totalité des paramètres de détection a été ajustée pour les SPE-cyclam : temps d'électrodéposition, potentiel d'électrodéposition, pH du milieu de complexation. Les SPE-cyclam et SPE-aza-éther couronne (issues d'un couplage peptidique) seront utilisées dans la suite de ce travail pour la détection de Cu(II) et de Pb(II).

II.9. Détermination des caractéristiques des capteurs élaborés

Les caractéristiques à définir pour des capteurs sont les suivantes : le domaine de linéarité qui détermine la gamme de concentrations pour laquelle la réponse est proportionnelle à la concentration de l'espèce cible, la limite de détection (LOD) qui est la plus faible concentration de l'espèce cible pour laquelle il y aura un signal détectable, la limite de quantification (LOQ) qui est la plus faible concentration de l'espèce cible donnant lieu à un signal quantitativement exploitable, la sensibilité (pente de la droite d'étalonnage) et la précision de mesure. La détermination de ces caractéristiques passe nécessairement par l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Le domaine des capteurs englobe un très grand nombre de systèmes qui diffèrent dans les procédés et dans les matériaux de détection. Aussi, pour réaliser une comparaison cohérente de différents capteurs, il faut s'attacher à comparer leurs LOD, leurs LOQ et leurs gammes de linéarité. Dans les paragraphes suivants, seront données les caractéristiques des capteurs élaborés dans ce travail ; ces capteurs seront aussi positionnés par rapport à d'autres capteurs de la littérature.

II.9.1. SPE-Ph-COOH

Les capteurs de type SPE-Ph-COOH ont déjà fait l'objet de travaux d'optimisation et ils sont simplement présentés ici pour servir de référence. Des travaux antérieurs ont montré qu'ils sont capables de détecter des polluants tels que le Cu(II) [2], le Pb(II) [3] et l'U(VI) [1] à l'état de traces. L'ensemble des performances analytiques des capteurs SPE-Ph-COOH est donné dans la Tableau II-10.

Tableau II-10: Performances analytiques du capteur type SPE-Ph-COOH pour la détection de Cu(II), Pb(II) et U(VI) calculées par la méthode de la droite d'étalonnage [92].

Cible	LOD	LOQ	Linéarité	Sensibilité	Référence
Cu(II)	5 nM	10 nM	0-500 nM	11	[2]
Pb(II)	1,4 nM	4,7 nM	7,5-75 nM	41,5	[3]
U(VI)	0,7 nM	2 nM	0,85-50 nM	21	[1]

Quelle que soit l'espèce cible, les capteurs SPE-Ph-COOH présentent de bonnes performances analytiques, avec des limites de détection et de quantification de l'ordre du nanomolaire. Cependant, la nature des fonctions complexantes (fonctions carboxylates) ne confère pas de sélectivité à ces capteurs.

II.9.2. SPE-cyclam

II.9.2.1. Droite d'étalonnage et performances analytiques

Nous avons réalisé des étapes d'accumulation dans des solutions contenant du Cu(II) à des concentrations comprises entre 10 et 200 nM afin d'établir, à partir des signaux d'analyse SW-ASV, la courbe d'étalonnage des SPE-cyclam.

La Figure II-41 présente les évolutions de l'intensité du pic de réoxydation du cuivre en fonction de la concentration en Cu(II) dans la solution d'accumulation et les courbes SW-ASV à partir desquelles les valeurs d'intensité ont été déduites.

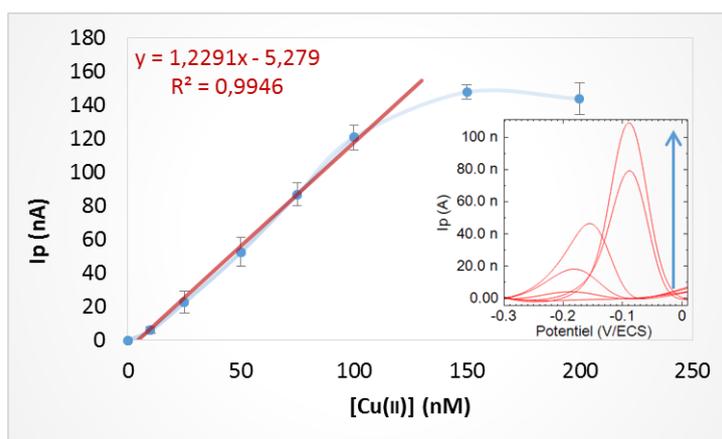


Figure II-41: Courbe d'étalonnage obtenue pour la détection de Cu(II) avec SPE-cyclam en milieu acétate d'ammonium 0,1 M. Insert : SWV voltampérogrammes enregistrés pour des concentrations de Cu(II) de 0, 10, 25, 50, 75, 100 nM. Électrodéposition : -1,2 V/ECS pendant 40 s, accumulation: 10 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 répliques).

Une linéarité est observée pour une gamme de concentrations en Cu(II) comprises entre 0 et 10^{-7} M. Au-delà de cette valeur de concentration, l'intensité du pic de réoxydation reste constante. Cette valeur constante est certainement liée à une saturation des sites de complexation présents sur les SPE-cyclam. La gamme d'utilisation de ces capteurs correspond donc à des solutions dont la concentration en Cu(II) est comprise entre 10 et 100 nM.

L'examen des courbes SW-ASV (insert dans la Figure II-41) qui correspondent au domaine de linéarité montre un déplacement en potentiel de l'ordre de 100 mV entre les pics obtenus pour de faibles concentrations (10 nM-50 nM) et ceux obtenus pour de plus fortes concentrations (75 nM-100 nM) en Cu(II) dans les solutions d'accumulation. De telles variations ont déjà été observées dans la littérature : elles ont été attribuées à des phénomènes de complexation différents [61, 62] ou à des différences de conformation pour les complexes formés [93]. Nous avons émis l'hypothèse que le nombre de groupements cyclam par Cu(II) peut être différent selon la concentration en Cu(II) dans la solution. Cependant, nous n'avons pas été en mesure d'étayer cette hypothèse par des caractérisations physicochimiques.

Les LOD et LOQ ont été calculées à partir de la droite d'étalonnage avec les relations suivantes validées par l'ICH (International Conference on Harmonisation) [92] :

$$LOD = \frac{3,3\sigma}{S} \quad (II-1)$$

$$LOQ = \frac{10\sigma}{S} \quad (II-2)$$

avec σ , l'erreur résiduelle de la droite d'étalonnage (équivalent à l'ordonnée à l'origine) et S , la pente de la droite d'étalonnage

Les données issues de ces relations peuvent conduire à des comparaisons erronées entre capteurs si on ne prend pas en compte la gamme de concentrations dans laquelle ces capteurs sont utilisables. La Figure II-42 permet d'illustrer ce point. Elle présente le cas de deux capteurs avec des domaines de linéarité correspondant à des gammes de concentrations différentes.

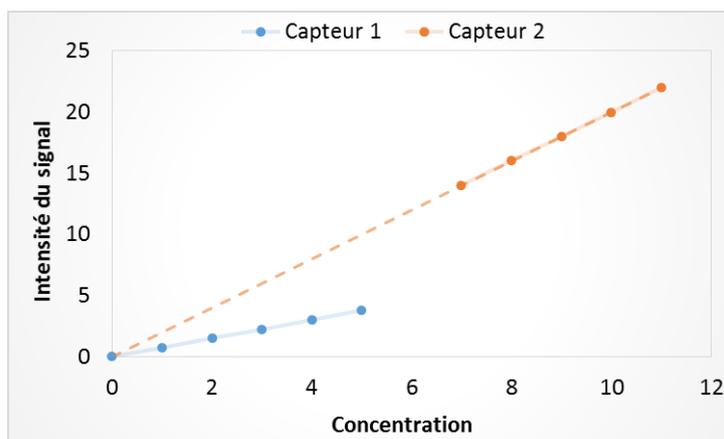


Figure II-42: Schéma illustrant les limitations de la méthode des droites d'étalonnage.

Si on considère simplement la pente des deux droites d'étalonnage, il pourrait être aisé par extrapolation de considérer que le capteur 2 (orange) a de meilleures performances que le capteur 1 (bleu), même si expérimentalement ce capteur 2 ne détecte pas l'espèce cible à faibles concentrations. La comparaison des caractéristiques de deux capteurs ne sera donc significative que s'ils ont des domaines de linéarité proches.

Les valeurs de LOD et LOQ (calculées à partir des équations II-1 et II-2) pour des SPE-cyclam sont respectivement égales à 13 nM et 40 nM. Ces valeurs sont comprises dans la gamme de linéarité des capteurs.

Le Tableau II-11 donne les caractéristiques de quelques capteurs utilisables pour la détection de cuivre. Ces capteurs ont été sélectionnés car ils présentent des domaines de linéarité proches de celui des SPE-cyclam.

Tableau II-11: Comparaison des performances analytiques des capteurs SPE-cyclam avec d'autres capteurs décrits dans la littérature pour la détection de Cu(II). LOD et LOQ calculés par la méthode de la droite d'étalonnage [92].

Système	LOD	LOQ	Linéarité	Sensibilité	Référence
SPE-cyclam	13,4 nM	40 nM	0-100 nM	1,2 A/M	Ce travail
SPE-Ph-COOH	5 nM	10 nM	0-500 nM	11 A/M	[2]
Pâte de carbone/mésopores/cyclam	0,8 nM	10 nM	2-100 nM	N.D	[21]
Pâte de carbone/mésopores/2-aminothiazole	31 nM	N.D	75-2500 nM	1,6 A/M	[94]
Feutre de carbone/4-methoxybenzene	N.D	N.D	5-600 nM	N.D	[95]

(*) Calculé la méthode signal sur bruit.

Walcarius et coll., annoncent une LOD de 0,8 nM pour des électrodes à base de pâte de carbone renfermant de la silice mésoporeuse fonctionnalisée par des cyclams [21]. Cette valeur a été calculée à l'aide de la droite d'étalonnage. Cependant, les auteurs du travail précisent que cette valeur n'a pas de sens car leurs capteurs ne sont pas capables de détecter le Cu(II) à de si faibles concentrations. Stradiotto et coll. annoncent des performances moins bonnes pour des électrodes de même type fonctionnalisées par du 2-aminothiazole [94]. Ces performances moindres sont probablement liées à la nature du ligand utilisé qui présente une moins bonne affinité pour le cuivre que le cyclam. Il est à noter que ces deux exemples font appel à des électrodes considérées comme nanostructurées. Les électrodes SPE-cyclam élaborées dans ce travail ne sont pas nanostructurées mais elles présentent un domaine de linéarité similaire et une LOD meilleure que celle des capteurs élaborés par Stradiotto et coll [94].

Geneste et coll. ont montré la possibilité d'élaborer des capteurs de Cu(II), à partir de feutres de carbone fonctionnalisés par du methoxybenzene *via* la chimie des sels de diazonium [95]. Bien qu'aucune valeur de LOD ou LOQ ne soit donnée, la comparaison entre ces capteurs et les nôtres est intéressante en raison du procédé de fabrication similaire (chimie des sels de diazonium). La gamme de linéarité annoncée est assez proche de celle des SPE-cyclam. Cependant, ces capteurs ne présentent qu'une très faible sélectivité vis-à-vis du Cu(II).

On constate que les performances des SPE-Ph-COOH sont légèrement meilleures que celles des SPE-cyclam, notamment pour la sensibilité où l'écart est d'un facteur 10. Les

hypothèses suivantes peuvent être avancées pour justifier un signal électrochimique de plus faible intensité avec les SPE-cyclam :

- un équilibre entre le Cu(II) en solution et le Cu(II) complexé moins déplacé dans le sens de la complexation avec les SPE-cyclam,
- un nombre de fonctions greffées plus faible à la surface des SPEs avec le cyclam,

Cette dernière hypothèse est en accord avec la constatation faite lors du greffage des sels de diazonium (paragraphe II-6) : la réduction d'un sel de diazonium volumineux conduirait à un nombre plus limité de fonctions greffées à la surface des électrodes [84, 89].

Même si les performances des SPE-cyclam sont moins bonnes que celles des SPE-Ph-COOH (LOD de 13,4 nM au lieu de 5 nM), ces capteurs restent malgré tout intéressants par rapport aux autres capteurs présentés ici ; leurs caractéristiques sont compatibles avec les exigences de l'Organisation Mondiale de la Santé pour des capteurs de Cu(II) dans les eaux de consommation (LOD maximale de 3,1 μM (0,2 mg.L⁻¹)) [96].

II.9.2.2. Influence de la présence d'autres ions sur la détection du cuivre

La sélectivité est une caractéristique très importante pour un capteur dans la mesure où les échantillons naturels contiennent de nombreuses espèces. Certaines de ces espèces sont susceptibles de se complexer à la surface des électrodes fonctionnalisées et elles peuvent donc affecter la réponse électrochimique pour l'espèce analysée.

A priori, les SPE-cyclam devraient présenter une bonne sélectivité vis-à-vis du Cu(II) dans la mesure où l'analyse bibliographique a montré que le cyclam forme un complexe plus stable avec le cuivre qu'avec d'autres ions métalliques [7] (II.3.2).

Des étapes d'accumulation ont donc été réalisées avec ces SPEs dans des solutions contenant le cuivre seul (à 50 nM) ou le cuivre et un autre ion à concentration égale, 10 fois ou 100 fois supérieure à celle du cuivre. L'intensité du signal en réoxydation du cuivre en présence d'un autre ion est comparée à celle du signal obtenu correspondant à la solution contenant seulement du Cu(II) (signal normalisé à 100 %). Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure **II-43**.

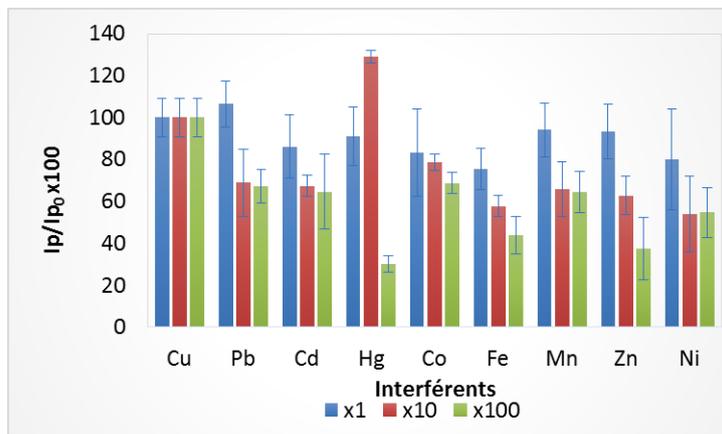


Figure II-43: Intensité relative du signal de détection du Cu(II) I_p/I_{p_0} , (avec I_p et I_{p_0} intensité du signal en présence et en absence d'interférént. Mesures réalisées avec une concentration en Cu(II) de $5 \cdot 10^{-8}$ M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Électrodéposition : -1,4 V/ECS pendant 5 s, accumulation: 10 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 réplicas).

Dans le cas d'une concentration égale en autres ions (barres bleues), les variations d'intensité du signal de réoxydation du cuivre sont globalement faibles : l'intensité du signal du cuivre est au moins égale à 80 % de l'intensité du signal avec le cuivre seul. Les phénomènes d'interférences restent raisonnables.

Pour une concentration 10 fois supérieure en autres ions (barres rouges), les diminutions d'intensité du signal de réoxydation sont plus importantes (baisse de 40 % en moyenne). Notons le cas particulier du mercure, où le rapport dépasse les 100 %. De telles situations ont déjà été rapportées dans la littérature et ont été attribuées à un chevauchement en potentiels des signaux de réoxydation des ions [4, 21]. Ceci impliquerait donc une complexation de Hg(II) par les SPE-cyclam.

Pour une concentration 100 fois supérieure en autres ions (barres vertes), peu de différences sont observées par rapport à la situation précédente à part pour le mercure et le zinc. Comme environ 70 % du signal sont conservés en présence de Pb(II), de Cd(II), de Co(II), de Fe(II), de Mn(II) et de Ni(II), on peut considérer que ces ions ne sont pas des interféréntes forts du Cu(II) pour les SPE-cyclam. Le mercure et le zinc présentent des phénomènes d'interférence plus marqués. Ceci peut être expliqué dans le cas du mercure en considérant la constante de complexation non négligeable du cyclam avec cette espèce ($pK = 23$). Il est donc probable que du Hg(II) puisse occuper des sites de complexation pendant l'étape l'accumulation au détriment du Cu(II).

Une étude similaire mais moins exhaustive a été réalisée par Walcarius et coll. [21] avec des capteurs à base de pâte de carbone contenant de la silice mésoporeuse fonctionnalisée par des cyclams. Avec ces capteurs, les phénomènes d'interférences ont été trouvés avec les mêmes ions (Pb(II), Hg(II), Co(II), Ni(II)) mais avec des variations moindres des signaux électrochimiques. Le meilleur comportement de ces capteurs pourrait être lié à la nature de la

fonctionnalisation et à l'organisation des macrocycles sur la surface des électrodes. En effet, la fonctionnalisation de la silice mésoporeuse utilisée par Walcarius et coll. est réalisée avec du cyclam silylé. Ce type de fonctionnalisation conduit à un greffage très ordonné des fonctions cyclam [21]. A l'inverse, la réduction de sels de diazonium, méthode de greffage utilisée dans ce travail, conduit en général à des multicouches désordonnées. Ce désordre pourrait être à l'origine d'une moins bonne sélectivité des capteurs SPE-cyclam. Des études menées par Wei et coll. ont montré que des molécules composées de plusieurs cyclams reliés permettent la complexation de divers ions métalliques et de ce fait génèrent une perte de sélectivité vis-à-vis du Cu(II) [97]. Il est donc possible que dans le système SPE-cyclam la désorganisation des cyclams améliore la complexation d'autres métaux au détriment du Cu(II).

En conclusion, au vu de l'abondance naturelle du cuivre par rapport aux autres cations métalliques dans les eaux de consommation [96] (annexe 6), il n'y aurait que peu d'influence des interférents sur la détection du cuivre en conditions réelles.

II.9.3. SPE-aza-éther couronne

II.9.3.1. Droite d'étalonnage et performances analytiques

Nous avons réalisé des étapes d'accumulation dans des solutions contenant du Pb(II) à des concentrations comprises entre 50 et 250 nM afin d'établir, à partir des signaux d'analyse SW-ASV, la courbe d'étalonnage des capteurs SPE-aza-éther couronne. La Figure II-44 présente l'évolution de l'intensité du pic de réoxydation du plomb en fonction de la concentration de Pb(II) dans la solution d'accumulation et les courbes SW-ASV à partir desquelles les valeurs d'intensité ont été déduites.

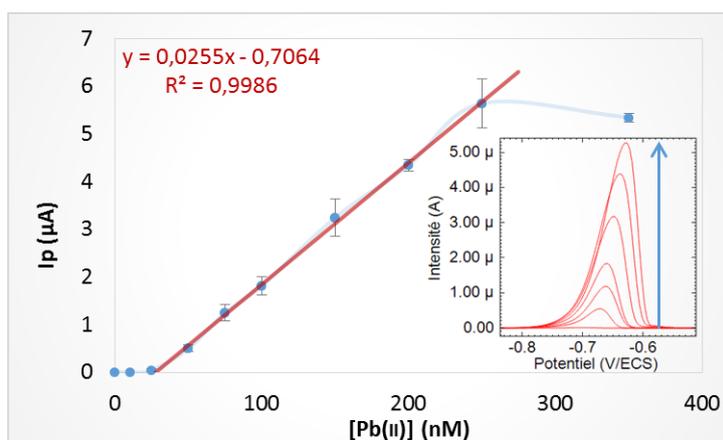


Figure II-44: Courbe d'étalonnage obtenue pour la détection de Pb(II) avec SPE-aza-éther couronne en milieu acétate d'ammonium 0,1 M. Insert : SWV voltampérogrammes enregistrés pour des concentrations de Pb(II) de 0, 50, 75, 100, 150, 200 et 250 nM. Électrodéposition : -1,2 V/ECS pendant 5 s, accumulation: 10 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 répliques).

Une linéarité est observée pour des concentrations de Pb(II) comprises entre 50 et 250 nM. Les LOD et LOQ sont respectivement égales à 20 et 60 nM.

Le Tableau II-12 présente les performances de divers capteurs de Pb(II) contenant des éthers couronnes.

Tableau II-12: Comparaison des performances analytiques du capteur type SPE-aza-éther couronne avec d'autres capteurs décrits dans la littérature pour la détection de Pb(II). LOD et LOQ calculés par la méthode de la droite d'étalonnage [92].

Système	LOD	LOQ	Linéarité	Sensibilité	Référence
SPE-aza-éther couronne	20 nM	60 nM	50-250 nM	25 A/M	Ce travail
SPE-Ph-COOH	1,2 nM	4,1 nM	7,5-75 nM	41,5 A/M	[3]
SPE/film de mercure/ether couronne	8 nM	20 nM	100-750 nM	1,5 A/M	[98]
Carbone vitreux/nafion/nanotube de carbone/benzo éther	1 nM	N.D	1-30 nM	N.D	[29]
Carbone vitreux/éther couronne	7,2 nM	N.D	25-900 nM	4,2 A/M	[30]

Potin-Gautier et coll. ont proposé des capteurs assez proches des SPE-aza-éther couronne basés sur des électrodes de carbone sérigraphiées fonctionnalisées par un film de mercure sur lequel a été déposé du dibenzo-24-crown-8 [98]. Cet éther couronne a une cavité plus large que celle de l'aza-éther couronne utilisée dans cette étude mais il peut être utilisé pour la complexation de Pb(II). Bien que la robustesse ne soit pas mentionnée, ces capteurs présentent d'assez bonnes performances (LOD de 8 nM et LOQ de 20 nM mais valeurs non comprises dans le domaine de linéarité entre 100 et 750 nM).

Mathiyarasu et coll. ont aussi effectué des dépôts de ligand (benzo-18-crown-6) sur des électrodes nanostructurées par des nanotubes de carbone (carbone vitreux/ nafion/ nanotubes) [29]. Ils annoncent une gamme de linéarité beaucoup plus sensible pour ces capteurs, comprise entre 1 et 30 nM mais ils n'ont pas calculé de LOD ni de LOQ. Ils indiquent simplement que la plus faible concentration pour laquelle ils ont eu expérimentalement un signal électrochimique est de 1 nM.

Manel del Valle et coll. ont utilisé une stratégie d'élaboration proche de celle utilisée dans cette étude [30]. Ils ont procédé dans un premier temps au greffage de groupements carboxyphényles (« primaire d'accrochage ») sur la surface d'électrodes de carbone vitreux

via la chimie des sels de diazonium, puis à une fonctionnalisation par le benzo-18-crown-6 via des couplages peptidiques. Les tests avec du Cu(II), du Pb(II) et du Cd(II) ont montré que ces capteurs ont une meilleure affinité pour le Pb(II). Les auteurs annoncent une LOD de 7,2 nM pour la détection de Pb(II) mais cette valeur n'est pas comprise dans la gamme de linéarité comprise entre 25 et 900 nM.

Malgré une sensibilité plutôt bonne, les performances des SPE-aza-éther couronne sont plus faibles que celles des autres capteurs présentés ici. Ceci est essentiellement dû au domaine de linéarité qui est décalé vers de plus hautes valeurs de concentration en Pb(II) (entre 50 et 250 nM).

Les performances limitées des SPE-aza-éther couronne par rapport à celles des SPE-Ph-COOH sont vraisemblablement liées à l'encombrement stérique des éthers qui doit limiter le nombre de groupements greffés à la surface des électrodes sérigraphiées. Il faut toutefois souligner que la complexation entre le Pb(II) et l'aza-éther couronne est forte car le signal de réoxydation du plomb reste inchangé après que les électrodes aient subi un traitement aux ultrasons de 5 minutes entre l'étape d'accumulation et celle de détection. Un tel traitement avec des électrodes sérigraphiées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles conduit à une disparition totale du signal du plomb.

En conclusion, les performances des capteurs SPE-aza éther couronne (LOD de 20 nM) ne sont pas suffisantes pour répondre aux exigences des normes de l'OMS, qui pour une teneur maximale de plomb autorisé de 48 nM ($0,01 \text{ mg.L}^{-1}$), exigent une LOD 10 fois inférieure [96], soit de 4,8 nM.

II.9.3.2. Influence d'autres ions sur la détection du plomb

Des étapes d'accumulation ont été réalisées avec des électrodes sérigraphiées fonctionnalisées par l'aza-éther couronne dans des solutions contenant le plomb seul (à 100 nM) ou le plomb et un autre ion à concentration égale, 10 fois ou 100 fois supérieure à celle du plomb. L'intensité du signal en réoxydation du plomb en présence de l'autre ion est comparée à celle du signal obtenu correspondant à la solution contenant seulement du Pb(II) (signal normalisé à 100 %). Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure **II-45**.

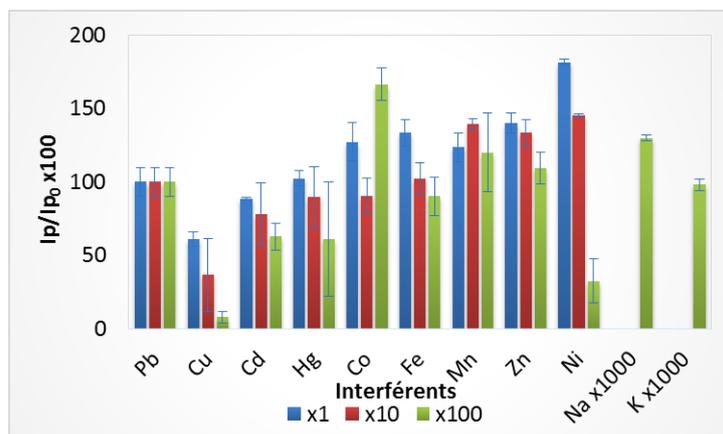


Figure II-45: Intensité relative du signal de détection du Pb(II) I_p/I_{p_0} , (avec I_p et I_{p_0} intensité du signal en présence et en absence d'interférents. Mesures réalisées pour une concentration en Pb(II) de 10^{-7} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Électrodéposition : -1,4 V/ECS pendant 5 s, accumulation: 5 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 répliques).

Dans le cas des SPE-aza-éther couronne, l'influence des autres ions peut être classée en trois catégories :

- une interférence prononcée observée seulement avec le Cu(II) : le signal de détection du Pb(II) est diminué de moitié lorsque les ions Pb(II) et Cu(II) ont des concentrations égales. Cette diminution augmente avec des concentrations de Cu(II) croissantes en solution.
- une interférence observée pour des concentrations 100 fois supérieures à celle de Pb(II) conduisant à la perte de 50 % du signal. Il s'agit du Cd(II) et du Hg(II). Toutefois, en considérant les abondances naturelles relatives de ces deux espèces par rapport à celle du Pb(II) dans l'eau (annexe 6), on peut considérer que le Cd(II) et le Hg(II) n'engendreraient pas d'interférences pour l'analyse du Pb(II) dans des échantillons d'eaux naturelles.
- Une interférence conduisant à une augmentation du signal de Pb(II) avec du Co(II), du Fe(II), du Mn(II), du Zn(II) et du Ni(II). Hernandez et coll. qui ont observé un tel phénomène ont avancé l'hypothèse d'un chevauchement en potentiels des signaux de réoxydation des divers ions [4]. Une telle hypothèse impliquerait donc la complexation d'autres ions que le Pb(II) par les SPE-aza-éther couronne durant l'étape d'accumulation. Il faut souligner que nous n'avons pas obtenu de signaux électrochimiques en réoxydation si les étapes d'accumulation ont été réalisées dans des solutions contenant ces autres ions, en absence de Pb(II). Même si l'origine de l'augmentation du signal du Pb(II) n'a pas été formellement identifiée, nous montrons que la détection de Pb(II) n'est plus quantitative en présence de Co(II), de Fe(II), de Mn(II), de Zn(II) et de Ni(II).

L'étape de complexation a également été réalisée dans des solutions contenant des ions sodium ou potassium qui sont connus pour avoir une bonne affinité avec les composés de la famille des éthers couronne [99]. Même pour un rapport de 1000 entre la concentration de ces ions et celle de Pb(II), nous n'observons aucune interférence sur la détection du Pb(II).

En conclusion, si on souhaite utiliser les SPE-aza-éther couronne pour déterminer la concentration de Pb(II) dans des échantillons d'eaux naturelles, on se heurterait à des problématiques d'interférences plus ou moins importantes avec le cuivre mais aussi avec le cobalt, le fer, le manganèse et le zinc. Des travaux d'optimisation seront donc nécessaires afin d'améliorer la sélectivité de ces électrodes.

II.10. Conclusion

Ce chapitre a eu pour objectif d'élaborer des électrodes de carbone sérigraphiées sélectives d'un ion métallique. Ceci a été réalisé en fonctionnalisant des SPEs par des macrocycles connus de la littérature pour leurs sélectivités vis-à-vis de certains ions. Ainsi les précurseurs aminés dérivés du cyclam, de l'aza éther couronne et du calix[6]arène ont été synthétisés afin d'accéder aux sels de diazonium correspondants ; le greffage de ces sels a été réalisé par voie électrochimique sur la surface des SPEs.

Nous avons montré que le greffage électrochimique des trois composés sélectionnés est possible même si dans le cas du dérivé calix[6]arène, une difficulté supplémentaire de solubilité a été rencontrée nous contraignant à effectuer son greffage en milieu basique. Dans le cas des SPEs fonctionnalisées avec le dérivé calix[6]arène, nous n'avons obtenu aucun signal significatif de détection de l'uranyle. Ceci a été attribué à un faible nombre de molécules complexantes greffées.

Dans le cas du dérivé cyclam, les conditions optimales de greffage ont été déterminées en se basant sur le signal de détection du cuivre obtenu avec des SPE-cyclam. Les caractéristiques analytiques des électrodes fonctionnalisées dans les conditions optimales ont ensuite été déterminées pour le Cu(II) ; une réponse linéaire a été obtenue pour des concentrations comprises entre 10 et 100 nM ; les LOD et LOQ sont respectivement égales à 13 nM et 40 nM et elles sont compatibles avec la limite de détection acceptable selon l'OMS, fixée à 3,1 µM.

Le greffage du dérivé aza-éther couronne sur des SPEs n'a pas conduit à des capteurs donnant un signal de détection significatif pour le plomb ce qui nous a conduits à développer une autre stratégie, consistant à greffer au préalable un « primaire d'accrochage », l'acide 5-isophtalique et à effectuer ensuite le couplage peptidique de l'aza-éther couronne. Les caractéristiques analytiques des SPEs ainsi fonctionnalisées sont les suivantes : une réponse linéaire est obtenue pour des concentrations en Pb(II) comprises entre 50 et 250 nM avec des LOD et LOQ respectivement égales à 20 nM et 60 nM. Néanmoins, les performances de ces

capteurs ne sont pas adaptées aux exigences de l'OMS qui correspondent à une LOD maximale de 4,8 nM (0,01 mg.L⁻¹) pour Pb(II).

Même si les performances analytiques des SPEs fonctionnalisées sont comparables à celles d'autres capteurs de la littérature, elles restent conditionnées par la taille des macrocycles qui limite leur nombre à la surface des électrodes sérigraphiées et par conséquent le nombre d'ions métalliques complexés. Afin d'augmenter la sensibilité de détection des SPEs, différentes approches peuvent être considérées dont celle correspondant à une nanostructuration de leur surface. Le chapitre III sera consacré à l'étude de la nanostructuration d'électrodes sérigraphiées par incorporation de nanoparticules d'or pour des finalités de détection d'éléments métalliques traces.

Références

1. S. Betelu, C. Vautrin-UI, J. Ly, et A. Chausse, *Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis*. **Talanta**, **2009**, 80, 372-376.
2. S. Betelu, C. Vautrin-UI, et A. Chaussé, *Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination*. **Electrochemistry Communications**, **2009**, 11, 383-386.
3. S. Bouden, A. Chausse, et C. Vautrin-UI, *Trace Lead Analysis based on carbon screen-printed-electrodes* **Talanta**, **2013**, 106, 414-421.
4. R. Agraz, M. T. Sevilla, et L. Hernandez, *Chemically modified electrode for the simultaneous determination of trace metals and speciation analysis*. **Analytica Chimica Acta**, **1993**, 273, 205-212.
5. W. Yantasee, Y. Lin, G. E. Fryxell, et B. J. Busche, *Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS)*. **Analytica Chimica Acta**, **2004**, 502, 207-212.
6. R. A.A. Munoz et L. Angnes, *Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry*. **Microchemical Journal**, **2004**, 77, 157-162.
7. R. M. Izait, K. Pawlak, et J.S. Bradshaw, *Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations and Anions*. **Chemical Reviews**, **1991**, 91, 1721-2085.
8. G. Aragay, J. Pons, et A. Merkoçi, *Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection*. **Chemical Reviews**, **2011**, 111, 3433-3458.
9. J.V. Alphen, *On aliphatic polyamines IV*. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, **1937**, 56, (4), 343-350.
10. B. Bosnich, C. K. Poon, et M. L. Tobe, *Complexes of Cobalt(III) with a Cyclic Tetradentate Secondary Amine*. **Inorganic Chemistry**, **1965**, 4, (8), 1102-1108.
11. X. Liang et P. J. Sadler, *Cyclam complexes and their applications in medicine*. **Chemical Society Reviews**, **2004**, 33, 246-266.
12. P. Jacquinet et P. C. Hauser, *Ni(II)cyclam Catalyzed Reduction of CO₂ ± Towards a Voltammetric Sensor for the Gas Phase*. **Electroanalysis**, **2003**, 15, (18), 1437-1444.
13. G. Neri, J. J. Walsh, C. Wilson, A. Reynal, J. Y. C. Lim, X. Li, A. J. P. White, N. J. Long, J. R. Durrant, et A. J. Cowan, *A functionalised nickel cyclam catalyst for CO₂ reduction: electrocatalysis, semiconductor surface immobilisation and light-driven electron transfer*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **2015**, 17, 1562-1566.
14. E. A. Prasetyanto et S.-E. Park, *Catalytic Oxidation of Cyclohexene with Hydrogen Peroxide over Cu(II)-Cyclam-SBA-16 Catalyst*. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, **2008**, 29, (5), 1033-1037.
15. Sujandi, S.-C. Han, D.-S. Han, M.-J. Jin, et S.-E. Park, *Catalytic oxidation of cycloolefins over Co(cyclam)-functionalized SBA-15 material with H₂O₂*. **Journal of Catalysis**, **2006**, 243, 410-419.
16. F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J.L. Babouhot, F. Denat, et R. Guillard, *Extraction of uranyl ions from aqueous solutions using silica-gel-bound macrocycles for alpha contaminated waste water treatment*. **Analytica Chimica Acta**, **2004**, 502, 179-187.
17. C. Kavakli, S. Ali Tuncel, et B. Salih, *Selectivity of cyclam modified poly(p-chloromethyl styrene-ethyleneglycol dimethacrylate) microbeads for Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II)*. **Separation and Purification Technology**, **2005**, 45, 32-40.
18. J. Kurczewska, G. Schroeder, et U. Narkiewicz, *Copper removal by carbon nanomaterials bearing cyclam-functionalized silica*. **Central European Journal of Chemistry**, **2010**, 8, (2), 341-346.
19. S. Mahouche Chergui, N. Abbas, T. Matrab, M. Turmine, E. Bon Nguyen, R. Losno, J. Pinson, et M.M. Chehimi, *Uptake of copper ions by carbon fiber/polymer hybrids prepared by tandem diazonium salt chemistry and in situ atom transfer radical polymerization*. **Carbon**, **2010**, 48, 2106-2122.

20. S. H. Kim, J. S. Kim, S. M. Park, et S.-K. Chang, *Hg²⁺-Selective OFF-ON and Cu²⁺-Selective ON-OFF Type Fluoroionophore Based upon Cyclam*. **Organic Letters**, **2006**, 8, (3), 371-374.
21. S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, Y. Rousselin, F. Denat, B. Lebeau, et A. Walcarius, *Cyclam-Functionalized Silica-Modified Electrodes for Selective Determination of Cu(II)*. **Electroanalysis**, **2009**, 21, (3-5), 280–289.
22. B. Feier, I. Fizesan, C. Mériadec, S. Ababou Girard, C. Cristea, R. Sandulescu, et F. Geneste, *Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper (II)*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2015**, 744, 1–7.
23. R. Nasraoui, D. Floner, et F. Geneste, *Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocycle for the preconcentration of lead ions onto the electrode*. **Electrochemistry Communications**, **2010**, 12, 98–100.
24. R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, et F. Geneste, *Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2010**, 638, 9–14.
25. C. J. Pedersen, *Cyclic polyethers and their complexes with metal salts*. **Journal of the American Chemical Society**, **1967**, 89, (26), 7017–7036.
26. X. Wang, G. Ye, et X. Wang, *Hydrogel diffraction gratings functionalized with crown ether for heavy metal ion detection*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2014**, 193, 413–419.
27. M. Yu, F. He, Y. Tang, S. Wang, Y. Li, et D. Zhu, *Non-Ionic Water-Soluble Crown-Ether-Substituted Polyfluorene as Fluorescent Probe for Lead Ion Assays*. **Macromolecular Rapid Communications**, **2007**, 28, 1333–1338.
28. G. Kerric, E. J. Parra, G. A. Crespo, F. Xavier Rius, et P. Blondeau, *Nanostructured assemblies for ion-sensors: functionalization of multi-wall carbon nanotubes with benzo-18-crown-6 for Pb²⁺ determination*. **Journal of Materials Chemistry**, **2012**, 22, 16611–16617.
29. S. Anandhakumar et J. Mathiyarasu, *Detection of lead(II) using an glassy carbon electrode modified with Nafion, carbon nanotubes and benzo-18-crown-6*. **Microchimica Acta**, **2013**, 180, 1065–1071.
30. N. Serrano, A. González-Calabuig, et M. del Valle, *Crown ether-modified electrodes for the simultaneous stripping voltammetric determination of Cd(II), Pb(II) and Cu(II)*. **Talanta**, **2015**, 138, 130–137.
31. Y. Liu, B.H. Han, Y. Inoue, et M. Ouchi, *Complexation Thermodynamics of Crown Ethers. 6.1,2 Calorimetric Titration of Cation Complexation with Some Azacrown Ethers*. **Journal of organic chemistry**, **1998**, 63, 2144-2147.
32. A. Alizadeh, M. M. Khodaei, C. Karami, M. SWorkentin, M. Shamsipur, et M. Sadeghi, *Rapid and selective lead (II) colorimetric sensor based on azacrown ether-functionalized gold nanoparticles*. **Nanotechnology**, **2010**, 21, 315503.
33. M. Wang, F. Wang, Y. Wang, W. Zhang, et X. Chen, *Polydiacetylene-based sensor for highly sensitive and selective Pb²⁺ detection*. **Dyes and Pigments**, **2015**, 120, 307-313.
34. C. Dinse, C. Cossonnet, N. Baglan, Z. Asfari, et J. Vicens, *Extraction sélective des actinides : application à l'analyse radiotoxicologique* **Radioprotection**, **1997**, 32, (5), 659-671.
35. B. Mokhtari, K. Pourabdollah, et N. Dalali, *Analytical applications of calixarenes from 2005 up-to-date*. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, **2011**, 69, 1-55.
36. B. Mokhtari, K. Pourabdollah, et N. Dalali, *Molecule and ion recognition of nano-baskets of calixarenes since 2005*. **Journal of Coordination Chemistry**, **2011**, 64, (5), 743-794.
37. A. Leydier, D. Lecerclé, S. Pellet-Rostaing, A. Favre-Réguillon, F. Taran, et M. Lemaire, *Sequestering agents for uranyl chelation: new calixarene ligands*. **Tetrahedron**, **2008**, 64, (49), 11319-11324.
38. K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D. C. Cowell, et D. W. M. Arrigan, *Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry*. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2001**, 77, (3), 642–652.
39. A. Mattiuzzi, I. Jabin, Claire Mangeney, C. Roux, O. Reinaud, L. Santos, J.-F. Bergamini, P. Hapiot, et C. Lagrost, *Electrografting of calix[4]arene diazonium salts to form versatile robust platforms for spatially controlled surface functionalization*. **Nature Communications**, **2012**, 3, 1130.

40. S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, T. Arimura, et O. Manabe, *Molecular Design of Calixarene-Based Uranophiles Which Exhibit Remarkably High Stability and Selectivity*. **Journal of the American Chemical Society**, **1987**, 109, 6371-6376.
41. K. Kiegiel, L. Steczek, et G. Zakrzewska-Trznadel, *Application of Calixarenes as Macrocyclic Ligands for Uranium(VI): A Review*. **Journal of Chemistry**, **2012**, 2013, 1-16.
42. K. Kaneto et G. Bidan, *Electrochemical recognition and immobilization of uranyl ions by polypyrrole film doped with calix[6]arene*. **Thin Solid Films**, **1998**, 331, 272-278.
43. J. Ramkumar et B. Maiti, *Nafion-coated uranyl selective electrode based on calixarene and tri-n-octyl phosphine oxide*. **Sensors and Actuators B**, **2003**, 96, 527-532.
44. A. Becker, H. Tobias, Z. Porat, et D. Mandler, *Detection of uranium(VI) in aqueous solution by a calix[6]arene modified electrode*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2008**, 621, 214-221.
45. T. Breton et D. Bélanger, *Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations*. **Langmuir**, **2008**, 24, 8711-8718.
46. G. Shul, R. Parent, H. A. Mosqueda, et D. Bélanger, *Localized In situ Generation of Diazonium Cations by Electrocatalytic Formation of a Diazotization Reagent*. **Applied Materials & Interfaces**, **2013**, 5, 1468-1473.
47. H. Elias, *Kinetics and mechanism of metal complex formation with N,-donor macrocycles of the cyclam type*. **Coordination Chemistry Reviews**, **1999**, 187, 37-73.
48. A. Bianchi, M. Micheloni, et P. Paoletti, *Thermodynamic Aspects of the Polyazacycloalkane Complexes With Cations and Anions* **Coordination Chemistry Reviews**, **1991**, 110, 17-13.
49. P. Mahato, A. Ghosh, S. Saha, S. Mishra, S. K. Mishra, et A. Das, *Recognition of Hg²⁺ Using Diametrically Disubstituted Cyclam Unit*. **Inorganic Chemistry**, **2010**, 49, 11485-11492.
50. S. Goubert-Renaudin, M. Moreau, C. Despas, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, et A. Walcarius, *Voltammetric Detection of Lead(II) Using Amide-Cyclam-Functionalized Silica-Modified Carbon Paste Electrodes*. **Electroanalysis**, **2009**, 21, (15), 1731-1742.
51. N. G. Luk'yanenko, S. S. Basok, E. Yu. Kulygina, et V. I. Vetrogon, *Synthesis and Complex-Forming Properties of N-Substituted Diazacrown Ethers*. **Russian Journal of General Chemistry**, **2001**, 73, (12), 1919-1924.
52. M. Meyer, V. Dahaoui-Gindrey, C. Lecomte, et R. Guilard, *Conformations and coordination schemes of carboxylate and carbamoyl derivatives of the tetraazamacrocycles cyclen and cyclam, and the relation to their protonation states*. **Coordination Chemistry Reviews**, **1998**, 178-180, 1313-1405.
53. C. Li et W.-T. Wong, *A convenient method for the preparation of mono N-alkylated cyclams and cyclens in high yields*. **Tetrahedron Letters**, **2002**, 43, 3217-3220.
54. D. L. Dermody, R. M. Crooks, et T. Kim, *Interactions between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules. 11. Synthesis, Characterization, and Chemical Sensitivity of Self-Assembled Polydiacetylene/Calix[n]arene Bilayers*. **Journal of the American Chemical Society**, **1996**, 118, 11912-11917.
55. A. Casnati, L. Domiano, A. Pochini, et R. Ungaro, *Synthesis of Calix[6]arenes Partially Functionalized at the Upper Rim*. **Tetrahedron**, **1995**, 51, 12699-12720.
56. P. Tongraung, N. Chantarasiri, et T. Tuntulani, *Calix[4]arenes containing urea and crown/urea moieties: effects of the crown ether unit and Na⁺ towards anion binding ability*. **Tetrahedron Letters**, **2003**, 44, 29-32.
57. L. Wang, X. Shi, P. Jia, et Y. Yang, *Preparation of Calixarene-Containing Polymer with Proton Transport Ability*. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, **2004**, 42, 6259-6266.
58. S. Gowda, B. K. Kempe Gowda, et D. Channe Gowda, *Hydrazinium Monoformate: A New Hydrogen Donor. Selective Reduction of Nitrocompounds Catalyzed by Commercial Zinc Dust*. **Synthetic Communications**, **2003**, 33, (2), 281-289.
59. J. Pinson et F. Podvorica, *Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts*. **Chemical Society Reviews**, **2005**, 34, 429-439.
60. H. Zollinger, *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds.*, ed. Weinheim. 1994.

61. C. D. Geary et S. G. Weber, *Measurement of Association and Dissociation Rate Constants for Lead(II)/18-Crown-6 Using Square Wave Voltammetry at a Glassy Carbon Mercury Film Electrode. **Analytical Chemistry**, 2003, 75, 6560-6565.*
62. L. Challier, F. Mavr , J. Moreau, C. Fave, B. Schollhorn, D. Marchal, E. Peyrin, V. Noel, et B. Limoges, *Simple and highly enantioselective electrochemical aptamer-based binding assay for trace detection of chiral compounds. **Analytical Chemistry**, 2012, 84, 5415-5420.*
63. S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandes, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, et A. Walcarius, *Factors Affecting Copper(II) Binding to Multiarmed Cyclam-Grafted Mesoporous Silica in Aqueous Solution. **Langmuir**, 2009, 25, (17), 9804-9813.*
64. S. El Ghachtouli, C. Cadiou, I. D champs-Olivier, F. Chuburu, M. Aplincourt, et T. Roisnel, *(Cyclen- and cyclam-pyridine)copper Complexes: The Role of the Pyridine Moiety in CuII and CuI Stabilisation. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2006, 17, 3472-3481.*
65. L. M. P. Lima, D. Esteban-Gomez, Rita Delgado, Carlos Platas-Iglesias, et R. Tripier, *Monopicolinate Cyclen and Cyclam D rivatives for Stable Copper (II) Complexation. **Inorganic Chemistry**, 2012, 51, 6916-6927.*
66. G. Chamoulaud et D. Bélanger, *Spontaneous Derivatization of a Copper Electrode with in Situ Generated Diazonium Cations in Aprotic and Aqueous Media. **Journal of Physical Chemistry C**, 2007, 111, 7501-7507.*
67. R. Blankespoor, B. Limoges, B. Schollhorn, J-L. Syssa-Magale, et D. Yazidi, *Dense Monolayers of Metal-Chelating Ligands Covalently Attached to Carbon Electrodes Electrochemically and Their Useful Application in Affinity Binding of Histidine-Tagged Proteins. **Langmuir**, 2005, 21, 3362-3375.*
68. B.P. Corgier, C.A. Marquette, et L.J. Blum, *Diazonium-Protein Adducts for Graphite Electrode Microarrays Modification: Direct and Addressed Electrochemical Immobilization. **Journal of the American Chemical Society**, 2005, 127, (51), 18328-18332.*
69. B.P. Corgier, A. Laurent, P. Perriat, L.J. Blum, et C.A. Marquette, *A Versatile Method for Direct and Covalent Immobilization of DNA and Proteins on Biochips. **Angewandte Chemie International Edition**, 2007, 46, (22), 4108-4110.*
70. S. Baranton et D. Belanger, *Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2005, 109, 24401-24410.*
71. J. L. Bahr et J.M. Tour, *Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. **Chemistry of Materials**, 2001, 13, (11), 3823-3824.*
72. J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, et J.M. Tour, *Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. **Journal of the American Chemical Society**, 2001, 123, 6536-6542.*
73. F. I. Podvorica, F. Kanoufi, J. Pinson, et C. Combellas, *Spontaneous grafting of diazoates on metals. **Electrochimica Acta**, 2009, 54, 2164-2170.*
74. S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, et C. Vautrin-UI, *Performances of carbon-based screen-printed electrodes modified by diazonium salts with various carboxylic functions for trace metal sensors. **Electrochemistry Communications**, 2014, 41, 68-71.*
75. M.C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, et C. Vautrin-UI, *Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. **Chemistry of Materials**, 2003, 15, 3450-3462.*
76. A. Adenier, E.Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, et C. Vautrin-UI, *Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. **Chemistry of Materials**, 2005, 17, 491-501.*
77. S. Griveau, D. Mercier, C.Vautrin-UI, et A. Chausse, *Electrochemical grafting by reduction of 4-aminoethylbenzenediazonium salt: Application to the immobilization of (bio)molecules. **Electrochemistry Communications** 2007, 9, 2768-2773.*
78. A.J. Downard, *Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential. **Langmuir**, 2009, 25, (23), 13503-13509.*
79. L. Lee, P.A. Brooksby, et A.J. Downard, *The stability of diazonium ion terminated films on glassy carbon and gold electrodes. **Electrochemistry Communications**, 2012, 19, 67-69.*

80. P. A. Brooksby et A. J. Downard, *Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions*. **Langmuir**, **2004**, 20, 5038-5045.
81. A. Chaussé, M.M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, et C. Vautrin-UI, *The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion*. **Chemistry of Materials**, **2002**, 14, 392-400.
82. E.C.-D. Alain Adenier, Thierry Lalot, Jean Pinson, and Fetah Podvorica, *Attachment of Polymers to Organic Moieties Covalently Bonded to Iron Surfaces*. **Chemistry of Materials**, **2002**, 14, 4576-4585.
83. A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, et C. Vautrin-UI, *Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts*. **Surface Science**, **2006**, 600, 4801-4812.
84. C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, et F. I. Podvorica, *Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals*. **Journal of the American Chemical Society**, **2008**, 130, 8576-8577.
85. R. M. Eloffson et F. F. Gadallah, *Substituent Effects in the Polarography of Aromatic Diazonium Salts*. **The Journal of Organic Chemistry**, **1969**, 34, (4), 854-857.
86. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, et J.M. Saveant, *Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts*. **Journal of the American Chemical Society**, **1992**, 114, (14), 5883-5884.
87. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, et J.-M. Savéant, *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*. **Journal of the American Chemical Society**, **1997**, 119, 201-207.
88. A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. 2001: John Wiley & Sons, Inc.
89. Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M.Noel, C. Roux, et P.Hapiot, *Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer*. **Journal of the American Chemical Society Communications**, **2010**, 132, 14039-14041.
90. M. M. Chehimi, *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents and Surface Science*, ed. Wiley. 2012.
91. S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, M. Dachraoui, et C. Vautrin-UI, *Correlations between the grafting conditions and the copper detection by diazonium functionalized carbon screen-printed electrodes*. **Electrochimica Acta**, **2014**, 125, 149-155.
92. ICH, *Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1)*. **1994**, 1-17.
93. S. Sreedaran, K. Shanmuga Bharathi, A. Kalilur Rahiman, K. Rajesh, G. Nirmala, et V. Narayanan, *Synthesis, spectral, magnetic, electrochemical and catalytic studies of cyclam-based copper(II) and nickel(II) complexes – effect of N-substitution*. **Journal of Coordination Chemistry**, **2008**, 61, (22), 3594-3609.
94. R. M. Takeuchi, A. L. Santos, P. M. Padilha, et N. R. Stradiotto, *Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica*. **Talanta**, **2007**, 71, 771-777.
95. B. Feier, D. Floner, C. Cristea, R. Sandulescu, et F. Geneste, *Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt*. **Electrochemistry Communications**, **2013**, 31, 13-15.
96. W.H. Organization, **Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition**, **2011**.
97. Y. Dong, L. F. Lindoy, P. Turner, et G. Wei, *Three-ring, branched cyclam derivatives and their interaction with nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II)*. **Dalton Transactions**, **2004**, 1264-1270.
98. C. Parat, S. Betelu, L. Authier, et M. Potin-Gautier, *Determination of labile trace metals with screen-printed electrode modified by a crown-ether based membrane*. **Analytica Chimica Acta**, **2006**, 573-574, 14-19.
99. O.A. Raevsky, V. P. Solov'ev, A. F. Solotnov, H. J. Schneider, et V. Rudiger, *Conformation of 18-Crown-5 and Its Influence on Complexation with Alkali and Ammonium Cations: Why 18-*

Crown-5 Binds More Than 1000 Times Weaker Than 18C6. Journal of Organic Chemistry, 1996, 61, 8113-8116.

Chapitre III: Élaboration d'électrodes nanostructurées avec des nanoparticules d'or

Contenu

III.1. Introduction.....	141
III.2. Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de nanoparticules d'or.....	143
III.2.1. Synthèse des nanoparticules d'or	143
III.2.2. Caractérisations des nanoparticules d'or synthétisées.....	145
III.2.3. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or.....	149
III.3. Synthèse et stabilité des surfaces diazotées	155
III.3.1. Synthèse et caractérisation des surfaces diazotées	156
III.3.2. Stabilité des surfaces diazotées	166
III.4. Elaboration d'électrodes nanostructurées à partir de nanoparticules d'or nues	167
III.4.1. Greffage des nanoparticules d'or nues	168
III.4.2. Influence de la voie de greffage de nanoparticules d'or.....	168
III.4.3. Influence de la nature des suspensions de nanoparticules d'or sur le greffage	175
III.4.4. Post-fonctionnalisation de nanoparticules greffées	184
III.4.5. Conclusion.....	189
III.5. Elaboration de capteurs nanostructurés à partir de nanoparticules d'or fonctionnalisées.	190
III.5.1. Caractérisation des électrodes nanostructurées selon la voie 2	190
III.5.2. Conclusion.....	192
III.6. Conclusion	192
Références.....	194

III.1. Introduction

Le greffage de composés organiques sur des électrodes *via* la chimie des sels de diazonium est maîtrisé au sein du laboratoire. Ce savoir-faire a été exploité dans cette étude pour immobiliser de manière covalente des nanoparticules d'or notées par la suite AuNPs sur la surface d'électrodes de carbone sérigraphiées (SPEs), conduisant ainsi un matériau nanostructuré robuste. Cette robustesse est requise pour l'application visée de ces électrodes nanostructurées, à savoir la détection électrochimique de micropolluants métalliques.

L'immobilisation des AuNPs sur des surfaces diazotées élaborées *via* la chimie des sels de diazonium en utilisant le *p*-aminophényle diazonium tétrafluoroborate ($\text{NH}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{BF}_4^-$; 4-APD) a déjà été décrite [1, 2]. Les fonctions diazoniums présentes sur la surface diazotée sont réduites de manière électrochimique ou spontanée et conduisent à une liaison covalente de type carbone-or [3]. Outre les nanoparticules d'or, d'autres types de nanoparticules (nanoparticules métalliques, nanotubes de carbone, nanoparticules de diamant) peuvent être immobilisées par cette méthode.

Dans ce chapitre, nous développerons l'élaboration d'électrodes sérigraphiées nanostructurées par immobilisation covalente de AuNPs sur des SPEs. Ces électrodes seront constituées de différentes couches : une couche d'accrochage (surface diazotée), une couche de AuNPs et une couche de ligands pour interagir avec les ions métalliques, toutes liées entre elles de manière covalente. Deux voies ont été envisagées : une voie 1 mettant en jeu des AuNPs nues et une voie 2 faisant intervenir des AuNPs pré-fonctionnalisées (Figure III-1). Ces études visent l'élaboration d'électrodes ayant la meilleure « nanostructuration » possible en termes de nombre de AuNPs greffées et d'homogénéité de leur dispersion en surface.

Dans la voie 1, la première couche organique est une couche fonctionnalisée par des groupements aminophényles qui conduit avec une modification à la formation d'une surface diazotée. Il s'agira de trouver ensuite, parmi différentes suspensions de nanoparticules d'or décrites dans la littérature [4, 5], celle qui conduira à la meilleure nanostructuration. Les nanoparticules seront ensuite post-fonctionnalisées par greffage électrochimique de groupements carboxyphényles. Il est à noter que dans ce chapitre la fonctionnalisation des électrodes ne sera réalisée que par des groupements carboxyphényles.

Dans la voie 2, l'immobilisation concernera des AuNPs préalablement fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles sur des surfaces diazotées.

La Figure III-1 schématise les deux stratégies mises en œuvre pour l'élaboration de SPEs nanostructurées par des AuNPs.

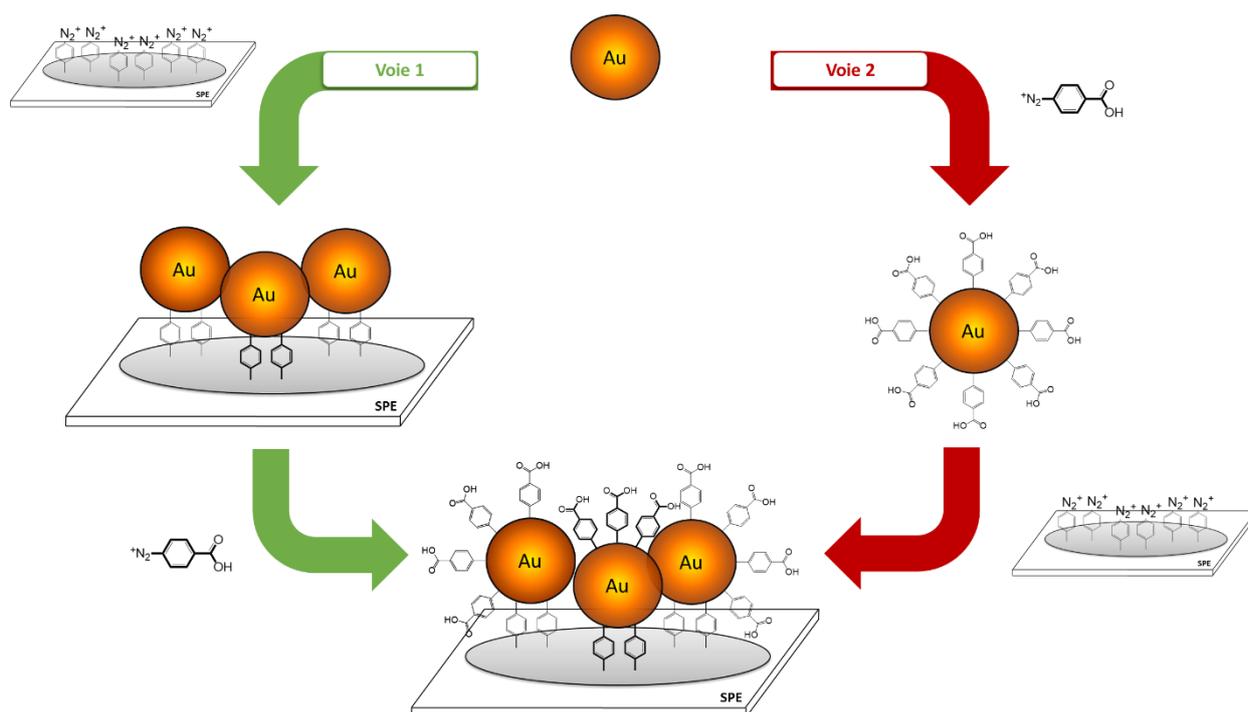


Figure III-1: Stratégies mises en œuvre pour la nanostructuration d'électrodes sérigraphiées par des nanoparticules d'or.

A priori, la voie 1 évite la synthèse préalable de nanoparticules fonctionnalisées et la problématique de la stabilisation de ces AuNPs pré-fonctionnalisées avant utilisation. En revanche, lors de la seconde étape, le ligand est susceptible de se greffer à la fois sur les AuNPs immobilisées mais aussi sur la surface des électrodes non couverte par les AuNPs. Ce double greffage peut être un handicap pour mettre en évidence l'effet des AuNPs sur les propriétés finales du matériau.

L'intérêt de la voie 2 repose sur le fait que le ligand est initialement présent sur les AuNPs. La fonctionnalisation des AuNPs préalable à leur immobilisation sur la surface des électrodes sérigraphiées devrait conduire à des matériaux mieux définis dans la mesure où le ligand ne serait présent que sur la surface des AuNPs. Néanmoins, cette voie peut présenter les deux difficultés suivantes : la stabilité des AuNPs pré-fonctionnalisées avant greffage et les conditions de leur greffage avec un bon recouvrement en surface des électrodes car la présence de ce ligand pourrait gêner le greffage des AuNPs sur les électrodes et limiter par conséquent leur nombre.

Nous étudierons les différences, en termes de densité de AuNPs et de groupements carboxyphényles, entre des SPEs nanostructurées selon les voies 1 et 2. L'élaboration du matériau sera suivie étape par étape par diverses méthodes de caractérisation. Les essais de

détection avec les électrodes nanostructurées seront présentés dans le chapitre suivant (Chapitre IV).

III.2. Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de nanoparticules d'or

III.2.1. Synthèse des nanoparticules d'or

Cette étude sera conduite avec des AuNPs synthétisées par voie chimique car cette voie est généralement plus facile à mettre en œuvre, peu coûteuse, et elle ne nécessite pas d'appareil spécifique.

Les synthèses chimiques de Turkevich [4], Eah [5] et de Brust-Schiffrin [6] conduisent à des AuNPs qui présentent une dispersion restreinte en tailles de nanoparticules (1-3 nm pour celles de type Brust, 3-5 nm pour celles de type Eah et 15-30 nm pour celles de type Turkevich). Les deux dernières synthèses se font en milieu aqueux tandis que celle de Brust-Schiffrin s'effectue en milieu biphasique avec des nanoparticules obtenues en milieu organique. Sachant que les électrodes sérigraphiées (encre de carbone sur un support polymère (polystyrène-choc) ne sont pas stables en phase organique, l'utilisation de la synthèse de Brust-Schiffrin nécessiterait un transfert des nanoparticules dans le milieu aqueux au moyen d'une fonctionnalisation préalable [6]. Etant donné que cette étude se focalise dans un premier temps sur des nanoparticules non fonctionnalisées (voie 1), nous avons retenu les synthèses de Turkevich et Eah. Les suspensions de type Turkevich sont couramment utilisées, les suspensions de type Eah sont plus récentes, peu utilisées mais la perspective d'avoir des nanoparticules de petite taille et sans tensioactif spécifique est intéressante (Chapitre I-I.6.2.3.C).

Le principe général de la synthèse chimique des AuNPs est la réduction d'un sel d'or, l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4), par un réducteur en présence d'un stabilisant en milieu aqueux. Cette réduction donne lieu à la formation de germes qui croissent selon le mûrissement d'Ostwald^{cc} pour former des nanoparticules (Figure III-2).

^{cc} Transfert de matière depuis les petites particules vers les plus grosses menant à l'augmentation moyenne de la taille des particules.

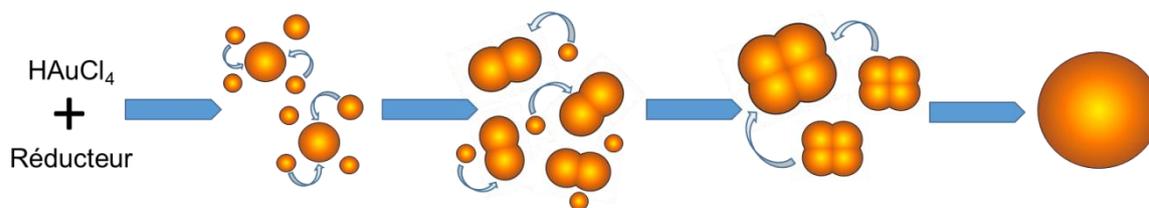


Figure III-2: Schéma résumant la formation de nanoparticules d'or.

Le contrôle de la croissance des AuNPs se fait par le choix de la nature de l'agent réducteur, du stabilisant et par le choix de leurs proportions respectives [7-11]. Les deux types de synthèses de suspensions choisis pour l'étude de la nanostructuration covalente des SPEs sont présentés dans les paragraphes suivants.

III.2.1.1. Synthèse de Turkevich

La synthèse de Turkevich [4], découverte en 1951, est couramment utilisée et très souvent citée dans la littérature pour la synthèse de AuNPs en milieu aqueux. Elle est réalisée à partir d'un précurseur, l'acide tétrachloroaurique, et d'un excès de citrate de sodium qui joue à la fois le rôle d'agent réducteur et de stabilisant (Figure III-3).

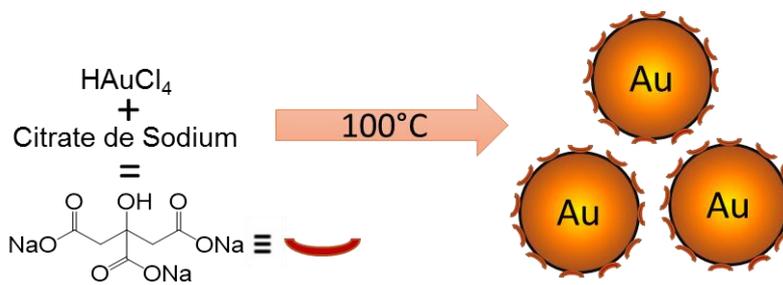


Figure III-3: Principe de la synthèse de Turkevich.

Cette synthèse consiste à porter à ébullition une solution d'acide tétrachloroaurique, puis à ajouter le citrate de sodium (4 équivalents). Les ions citrates en excès s'adsorbent à la surface des nanoparticules *via* leurs groupements carboxylates qui sont connus pour avoir une affinité avec l'or [1]. Cette adsorption induit des répulsions électrostatiques entre les AuNPs ce qui les stabilise en limitant leur agrégation. Cette synthèse a été améliorée, en particulier par Frens [12], en faisant varier les quantités relatives des réactifs pour modifier la part des processus de nucléation^{dd} et de croissance des particules. Ce type de synthèse conduit en général à des AuNPs avec un diamètre de l'ordre de 15 à 30 nm et une très bonne stabilité à long terme (à l'échelle du mois). Les conditions expérimentales de la synthèse des suspensions de type Turkevich utilisées dans ce travail sont données dans l'annexe A4.6.1.

^{dd} Formation de germes.

III.2.1.2. Synthèse de Eah

La synthèse de Eah [5] est plus récente (2010) et les nanoparticules obtenues par cette approche sont encore très peu utilisées dans la littérature [13, 14]. Elle fait toujours intervenir le précurseur acide tétrachloroaurique, mais celui-ci est réduit avec du borohydrure de sodium (NaBH_4 , 3 équivalents) (Figure III-4).

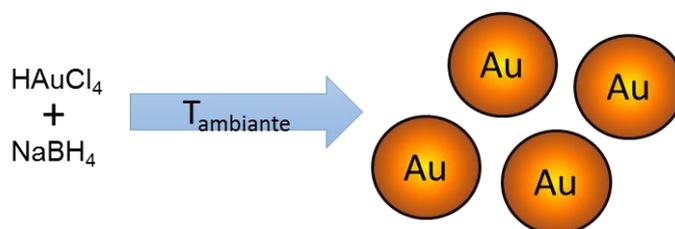


Figure III-4: Principe de la synthèse de Eah.

Le borohydrure de sodium étant un réducteur fort, la réduction se fait sans apport d'énergie extérieure. La formation des AuNPs est instantanée. Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont généralement très petites, avec un diamètre compris entre 3 nm et 5 nm. Cette synthèse ne fait pas intervenir d'agent stabilisant spécifique mais les auteurs ont émis l'hypothèse que les nanoparticules seraient stabilisées par les ions borates ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) en excès, issus de l'oxydation du borohydrure de sodium. Cependant, cette stabilisation par répulsions électrostatiques est modérée et une étude dans le temps des suspensions, réalisée au sein du laboratoire (non présentée dans ce travail), a montré une stabilité de ce type de suspension de l'ordre de la semaine. Pour assurer une bonne reproductibilité du matériau nanostructuré, nous avons choisi de travailler par la suite avec des suspensions de AuNPs fraîchement préparées. Les conditions expérimentales de synthèse des suspensions de type Eah utilisées dans ce travail sont données dans l'annexe A4.6.2.

III.2.2. Caractérisations des nanoparticules d'or synthétisées

La caractérisation des nanoparticules utilisées dans ce travail est primordiale afin d'obtenir des matériaux les plus reproductibles possibles. Les AuNPs ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques : spectroscopie UV-visible, diffusion dynamique de la lumière et microscopie électronique à balayage.

III.2.2.1. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation de nanoparticules d'or couramment utilisée. Elle repose sur la résonance plasmon des AuNPs. L'or, comme la plupart des métaux, est conducteur ; il présente une délocalisation de son nuage électronique par rapport à son noyau atomique. Le terme plasmon de surface désigne l'oscillation collective que subissent les électrons à la surface des nanoparticules métalliques, oscillation

induite par l'excitation d'une onde électromagnétique. Dans le cas des nanoparticules d'or, la résonance plasmon de surface est observée dans le visible [15].

La Figure **III-5** illustre l'oscillation des électrons induite par un champ électromagnétique.

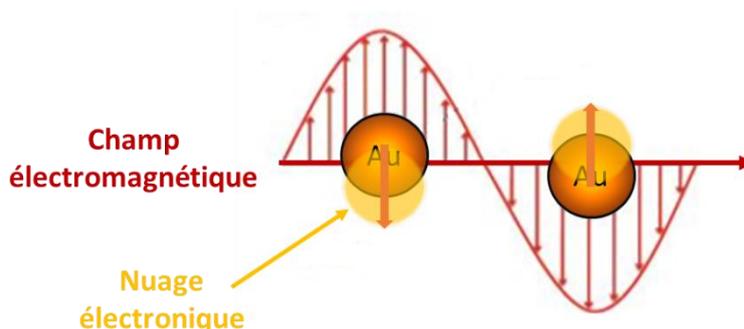


Figure III-5: Schéma illustrant l'action d'un champ électromagnétique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique [16].

La position de la bande de résonance plasmon dépend des propriétés intrinsèques des nanoparticules (nature du métal, taille et forme des nanoparticules), mais aussi de leur organisation (distance inter-particules) et de l'environnement local [16]. Cette résonance plasmon se traduit par une forte absorption de la lumière à une longueur d'onde aux alentours de $\lambda = 520$ nm pour des nanoparticules sphériques de l'ordre de 20 nm de diamètre, ce qui correspond à l'absorption de la lumière verte. C'est donc la lumière de couleur opposée qui est observée ce qui justifie la couleur rouge/violette des suspensions de AuNPs sphériques de l'ordre de 20 nm [16]. La Figure **III-6** présente les clichés des suspensions de type Turkevich et Eah qui ont été utilisées dans cette étude.



Figure III-6: Clichés des suspensions de nanoparticules d'or de type Turkevich (gauche) et de type Eah (droite). Pour Turkevich $[HAuCl_4]_i = 2,4 \cdot 10^{-4}$ M, Pour Eah $[HAuCl_4]_i = 5 \cdot 10^{-4}$ M.

Les spectres UV-visible des deux types de suspensions sont présentés sur la Figure **III-7**. La nature de l'appareil utilisé et les conditions d'analyses sont précisées dans l'annexe A3.2.1.

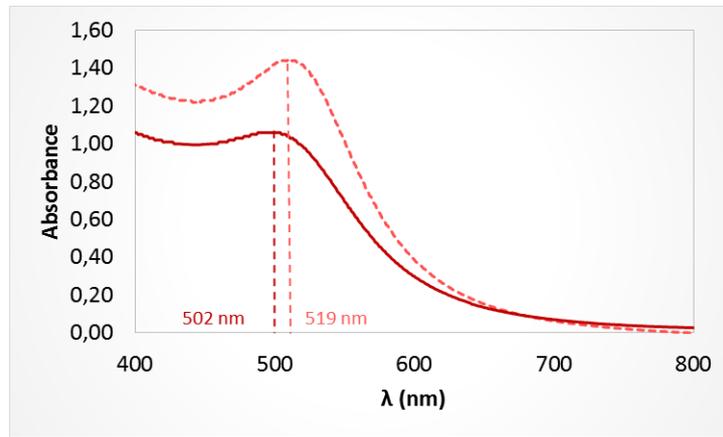


Figure III-7: Spectres UV-visible enregistrés pour des suspensions de nanoparticules d'or de type Turkevich (tirets roses) et Eah (trait plein rouge).

Pour Turkevich $[HAuCl_4]_i = 2,4 \cdot 10^{-4} M$, Pour Eah $[HAuCl_4]_i = 5 \cdot 10^{-4} M$.

Quelle que soit la synthèse choisie, les spectres ne présentent qu'une seule bande d'absorption. Cette bande unique suggère que les deux types de suspensions sont constitués de AuNPs sphériques car les morphologies des AuNPs non isotropes conduisent à plusieurs bandes plasmon [17]. On observe une différence de longueur d'onde de la bande plasmon entre la suspension de type Eah (502 nm) et la suspension de type Turkevich (519 nm). Le déplacement vers une plus grande longueur d'onde indique que la suspension de type Turkevich présente une dimension de nanoparticules plus grande. Une diminution du diamètre des AuNPs se traduit par un élargissement de la bande plasmon, voire sa disparition pour des diamètres inférieurs à 2 nm [18]. Les données expérimentales obtenues, bande plasmon moins intense et plus élargie dans le cas de la suspension de type Eah, sont tout à fait cohérentes avec les descriptions de nanoparticules de petits diamètres rapportées dans la littérature.

Une estimation du diamètre des nanoparticules a été obtenue à partir des spectres UV-visible, à l'aide de la méthode numérique proposée par Fernig et coll. [18]. Cette méthode est basée sur le rapport A_{spr}/A_{450} entre le maximum de l'absorbance (A_{spr}) et l'absorbance à 450 nm (A_{450}) de la bande plasmon et elle est applicable à des nanoparticules dont le diamètre est compris entre 2 et 80 nm. Le rapport A_{spr}/A_{450} présente une linéarité en fonction du logarithme du diamètre des nanoparticules selon l'équation suivante :

$$\frac{A_{spr}}{A_{450}} = p \ln(d) + o.o \quad (III-1)$$

où p et $o.o$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite. Le diamètre d des nanoparticules peut ainsi être obtenu en appliquant la relation (III-2) :

$$d = e^{B_1 \frac{A_{spr}}{A_{450}} - B_2} \quad (III-2)$$

où, $B_1 = \frac{1}{p}$ et $B_2 = \frac{o.o}{p}$.

Pour le calcul des diamètres de nos nanoparticules, nous avons utilisé les valeurs obtenues à partir de la représentation graphique de l'équation (III-1) proposée par Fernig et coll. [18] soit : $B_1 = 3$ et $B_2 = 2,20$. Les diamètres estimés en utilisant l'équation (III-2) sont de $2,7 \pm 0,3$ nm pour les AuNPs de type Eah et de 22 ± 2 nm pour les AuNPs de type Turkevich. Ces valeurs sont en accord avec les gammes de diamètres retrouvées dans la littérature pour chacune des suspensions.

III.2.2.2. Caractérisation par diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse utilisée pour mesurer le diamètre hydrodynamique de nanoparticules et de colloïdes en phase liquide.

La Figure III-8 présente les spectres de diffusion obtenus avec les deux suspensions étudiées. La nature de l'appareil utilisé et les conditions d'analyse sont précisées dans l'annexe A3.2.2.

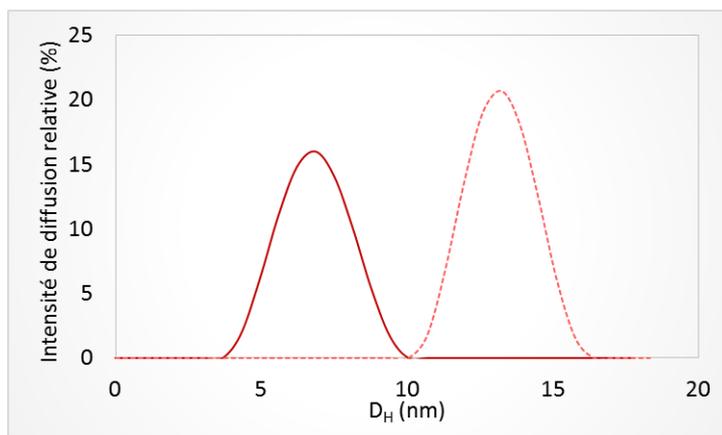


Figure III-8: Spectres de diffusion dynamique de la lumière enregistrés pour des suspensions de nanoparticules d'or de type Turkevich (tiret rose) et de type Eah (trait plein rouge).

Quel que soit le type de suspension, une gaussienne est obtenue, suggérant que les nanoparticules ont une dispersion en tailles restreinte.

Les diamètres obtenus par cette méthode d'analyse sont de $3,6 \pm 0,2$ nm pour les AuNPs de type Eah et de $15,0 \pm 0,3$ nm pour les AuNPs de type Turkevich.

Des analyses DLS réalisées sur plusieurs suspensions ont montré qu'il était possible d'obtenir des nanoparticules avec des diamètres reproductibles.

III.2.2.3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée pour la caractérisation des nanoparticules d'or (Figure III-9). La nature de l'appareil utilisé et les conditions d'analyses sont données dans l'annexe A3.2.3.

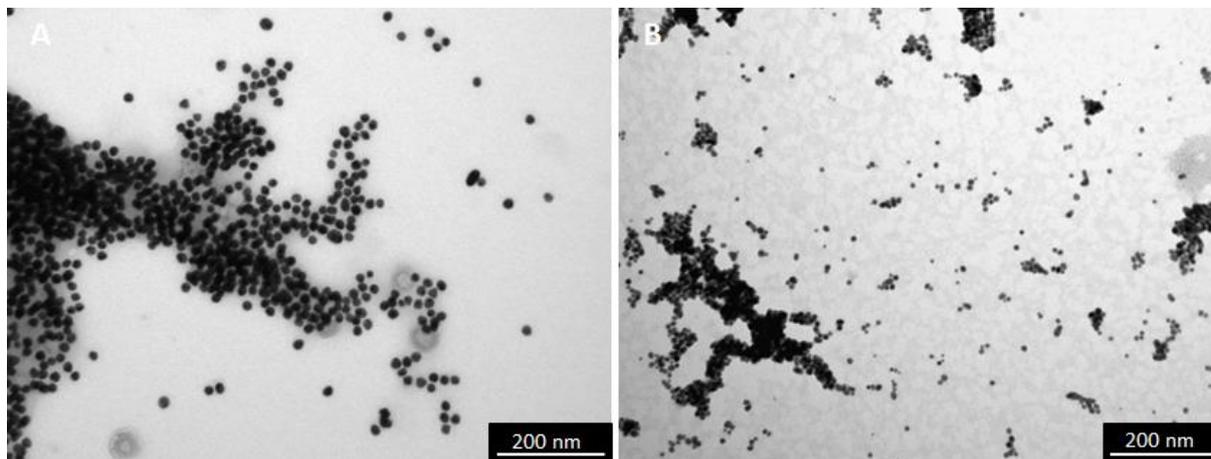


Figure III-9: Clichés MET des suspensions de nanoparticules d'or de type Turkevich (A) et de type Eah (B).

Les clichés obtenus montrent des nanoparticules sphériques, avec une dispersion en tailles restreinte et une agrégation limitée. Les tailles respectives mesurées sont de l'ordre de 3 nm et 15 nm pour les nanoparticules d'or de type Eah et Turkevich.

III.2.2.4. Conclusion

Les résultats obtenus par le biais des techniques spectroscopiques (UV-visible et DLS) sont en accord avec les observations faites par MET. Les AuNPs synthétisées se présentent sous forme sphérique, avec une dispersion limitée en tailles. Les diamètres sont de l'ordre de 3 nm pour les nanoparticules de type Eah et de l'ordre de 15 nm pour les nanoparticules de type Turkevich. Les dimensions obtenues sont cohérentes avec celles reportées dans la littérature [4, 5, 12].

Les méthodes utilisées pour synthétiser les AuNPs conduisent à des nanoparticules de tailles différentes, donc à des rapports $Au_{Surface}/Au_{Volume}$ différents ainsi qu'à des états de surface différents (présence ou non de stabilisant). Toutes ces différences peuvent avoir une influence à la fois sur l'immobilisation des nanoparticules mais également sur les propriétés électroniques des matériaux nanostructurés obtenus.

III.2.3. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or

La voie 2 envisagée pour la nanostructuration des SPEs correspond à l'immobilisation de AuNPs préalablement fonctionnalisées (Figure III-1 p142). Nous avons donc étudié la fonctionnalisation de AuNPs de manière covalente *via* la chimie des sels de diazonium.

III.2.3.1. Synthèse de nanoparticules d'or fonctionnalisées

L'étude s'est focalisée sur les AuNPs de type Eah car elles présentent l'avantage de ne pas avoir d'agent stabilisant spécifique, ce qui devrait faciliter le greffage de ligands à leur

surface. De plus, l'absence d'agent stabilisant rend plus facile la caractérisation des matériaux obtenus et la mise en évidence du greffage. Les nanoparticules synthétisées selon la méthode de Turkevich présentent en effet des citrates sur leur surface et donc des fonctions carboxylates susceptibles de poser problème pour démontrer le greffage des groupements carboxyphényles.

La fonctionnalisation des AuNPs par des groupements carboxyphényles a été réalisée avec du *p*-carboxyphényle diazonium tétrafluoroborate (4-CPD) et du borohydrure de sodium (NaBH_4) comme agent réducteur (Figure III-10).

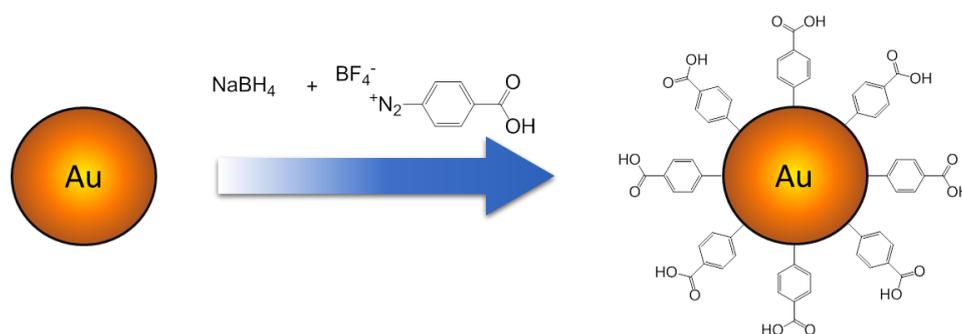


Figure III-10: Schéma résumant la synthèse de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles.

Nous avons étudié l'influence du nombre de moles de sel de diazonium ($n_{\text{diazonium}}$) par rapport au nombre de moles d'acide tétrachloroaurique (n_{Au} , valeur constante) sur la fonctionnalisation des AuNPs en posant ($N_{\text{diazonium}} = n_{\text{diazonium}}/n_{\text{Au}}$). La Figure III-11 présente l'aspect des suspensions obtenues lorsque $N_{\text{diazonium}}$ varie entre 0 et 10 (avec une quantité fixe de borohydrure de sodium).

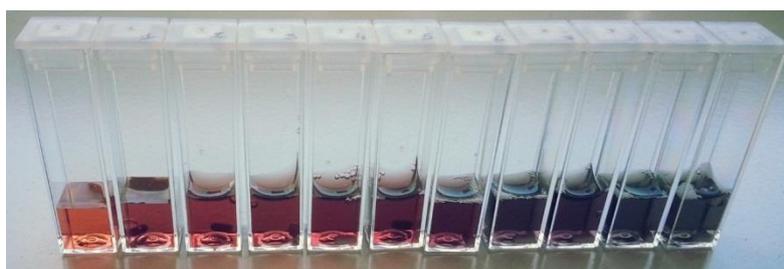


Figure III-11: Suspensions de type Eah après addition de 4-CPD avec $N_{\text{diazonium}}$ variant de 0 à 10, de gauche à droite.

L'ajout du 4-CPD dans la suspension de nanoparticules a un effet sur la couleur de la suspension qui vire du rouge au bleu. Nous avons observé, pour $N_{\text{diazonium}}$ supérieurs à 5, une déstabilisation des nanoparticules qui conduit à leur agrégation et à une précipitation des AuNPs dans la suspension (Figure III-12).

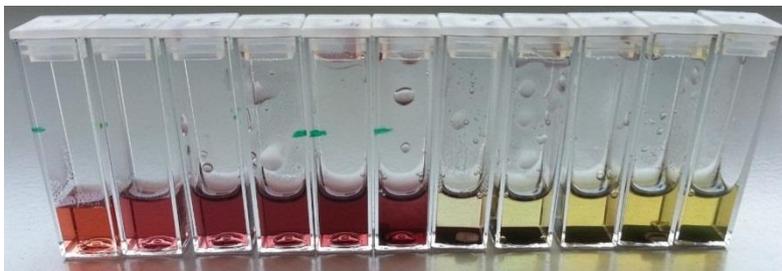


Figure III-12: Suspensions de type Eah plusieurs jours après addition de 4-CPD avec $N_{\text{diazonium}}$ variant de 0 à 10, de gauche à droite.

III.2.3.2. Caractérisation des nanoparticules d'or fonctionnalisées

A. Caractérisation par UV-Visible et DLS

Le Figure **III-13** montre les résultats d'analyses par spectrophotométrie UV-visible de AuNPs fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles pour différentes valeurs de $N_{\text{diazonium}}$.

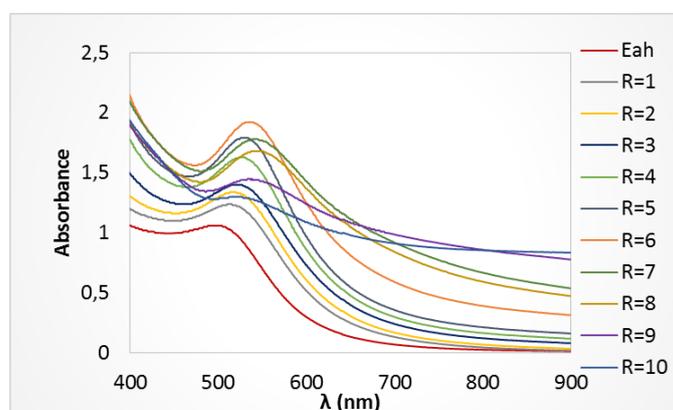


Figure III-13: Spectres UV-visible de suspensions de type Eah après addition de 4-CPD avec $n_{\text{diazonium}}$ variant de 0 à 10.

Les spectres UV-visible sont peu modifiés lorsque $N_{\text{diazonium}}$ est inférieur à 5. Au-delà de cette valeur, on observe un déplacement important de la bande plasmon vers de plus hautes longueurs d'onde ainsi qu'un fort élargissement de cette bande. Ces modifications sont vraisemblablement liées à l'agrégation des nanoparticules et à leur précipitation, phénomènes également observés à l'échelle macroscopique pour les $N_{\text{diazonium}} > 5$.

Dans le Tableau **III-1** sont données les positions du maximum d'absorption de la bande plasmon de l'or en fonction de $N_{\text{diazonium}}$ (pour des valeurs de $N_{\text{diazonium}}$ n'induisant pas de précipitation) ainsi que les diamètres des nanoparticules calculés en appliquant la relation de Fernig et coll. [18] (équation (**III-2** p147)).

Tableau III-1 : Position du maximum d'absorption de la bande plasmon des AuNPs en fonction de $R = n_{\text{diazonium}}/n_{\text{Au}}$ et diamètres calculés correspondants.

$N_{\text{diazonium}}$	0	1	2	3	4	5
λ (nm)	502	517	521	524	527	534
Diamètre estimé* (nm)	$2,6 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,4$	$4 \pm 0,4$

(*) Estimations faites par la méthode de calcul proposée par Fernig et coll. [18].

La position du maximum d'absorption de la bande plasmon de l'or évolue lorsque $N_{\text{diazonium}}$ passe de 0 à 2, puis reste quasi-constante pour $N_{\text{diazonium}}$ compris entre 2 et 4. Une légère augmentation de la taille des AuNPs est observée, suggérant une agrégation partielle des AuNPs liée à l'ajout du sel de diazonium, même pour des valeurs de $N_{\text{diazonium}}$ inférieures à 5.

La Figure III-14 présente les spectres obtenus par diffusion dynamique de la lumière pour des suspensions correspondant à trois valeurs de $N_{\text{diazonium}}$ (0, 5 et 10) qui sont représentatives des phénomènes observés lors de l'ajout du sel de diazonium.

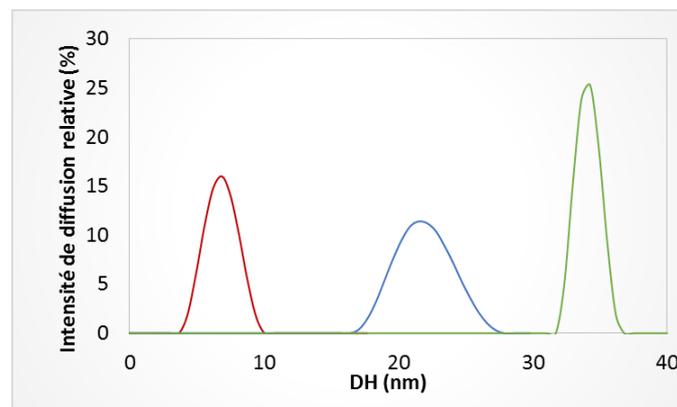


Figure III-14: Spectres DLS des suspensions de nanoparticules fonctionnalisées avec $N_{\text{diazonium}} = 0$ (rouge), $N_{\text{diazonium}} = 5$ (bleu) et $N_{\text{diazonium}} = 10$ (vert).

Avant ajout du 4-CPD, le signal obtenu correspond à des nanoparticules d'une taille de l'ordre de 3 nm. Pour $N_{\text{diazonium}}$ égal à 5, le signal est caractéristique de nanoparticules présentant une taille de l'ordre de 20 à 30 nm, suggérant une agrégation partielle. Pour $N_{\text{diazonium}}$ égal à 10, le signal obtenu correspond à des nanoparticules de taille comprise entre 30 et 40 nm, en accord avec l'agrégation observée macroscopiquement.

En conclusion, les analyses spectroscopiques (U.V-visible et DLS) de suspensions de nanoparticules d'or de type Eah dans lesquelles a été ajouté le sel de diazonium en proportions variables sont cohérentes avec les observations macroscopiques :

- lorsque le nombre de moles de sel de diazonium par rapport au nombre de moles d'acide tétrachloroaurique est compris entre 1 et 5, il y a changement de couleur de la suspension, déplacement du maximum d'absorption de la bande plasmon, modification de la taille moyenne des nanoparticules en solution avec une agrégation partielle sans phénomène de précipitation, même après plusieurs jours.

- lorsque le nombre de moles de sel de diazonium par rapport au nombre de moles d'acide tétrachloroaurique est supérieur à 5, les suspensions sont instables et un phénomène de précipitation est observé.

B. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X

En s'appuyant sur les résultats du paragraphe précédent, il a été fait le choix d'analyser par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des AuNPs fonctionnalisées avec $N_{\text{diazonium}}$ de 2. Les conditions de préparation des échantillons et la nature du matériel utilisé sont données dans l'annexe A3.3.2. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (CEA/DEN/DPC/SCCME) par le Dr Frédéric MISERQUE.

La Figure III-15 présente les spectres XPS réalisés au niveau 1s du carbone sur des AuNPs "nues" (sans ajout de sel de diazonium) et des AuNPs fonctionnalisées avec $N_{\text{diazonium}} = 2$.

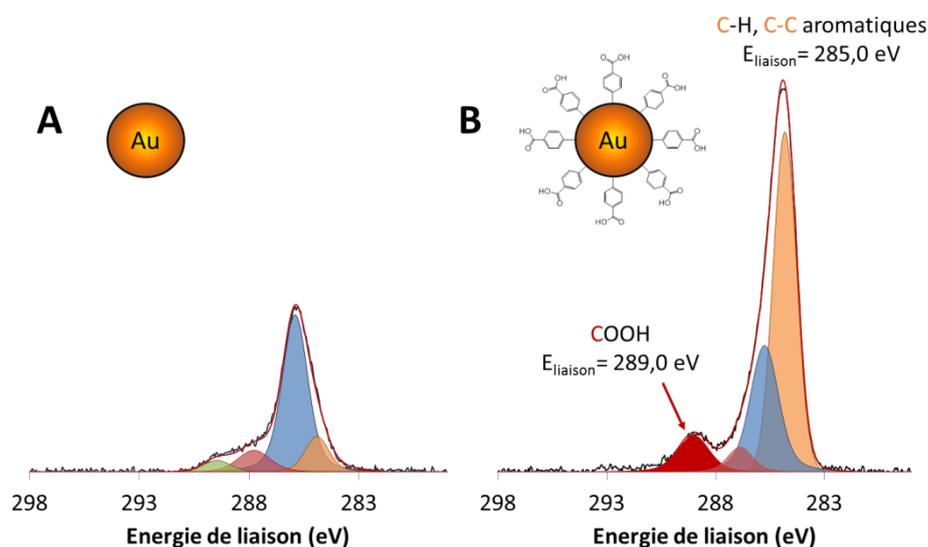


Figure III-15: Spectres XPS du niveau 1s du carbone correspondant à des AuNPs de type Eah nues (A) et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles (B).

Le signal du carbone est observé pour les deux échantillons. La présence de carbone sur les AuNPs nues peut être due à une contamination de la surface d'analyse ou à une adsorption de molécules organiques à la surface des AuNPs durant leur synthèse (solutions de préparation des AuNPs réalisées dans des contenants plastiques qui pourraient relarguer des composés organiques). En dépit de la présence de carbone sur les deux échantillons, la fonctionnalisation des nanoparticules par le carboxyphényle est mise en évidence par deux

signaux : le premier à 289,0 eV attribué aux atomes de carbone des fonctions acides carboxyliques (non visible sur le spectre relatif aux AuNPs nues), et le second à 285,0 eV attribué à des atomes de carbone aromatiques (contribution plus importante avec des AuNPs fonctionnalisées). Ces deux signaux prouvent la présence de groupements carboxyphényles sur la surface des AuNPs.

Du fait des valeurs d'électronégativité proches du carbone et de l'or ($\chi_C = 2,55$ et $\chi_{Au} = 2,54$ sur l'échelle de Pauling), la liaison carbone-or est difficilement mise en évidence par analyses XPS [19]. Une singularité est tout de même observée pour nos échantillons en analysant les spectres du niveau Au-4f de l'or (Figure III-16).

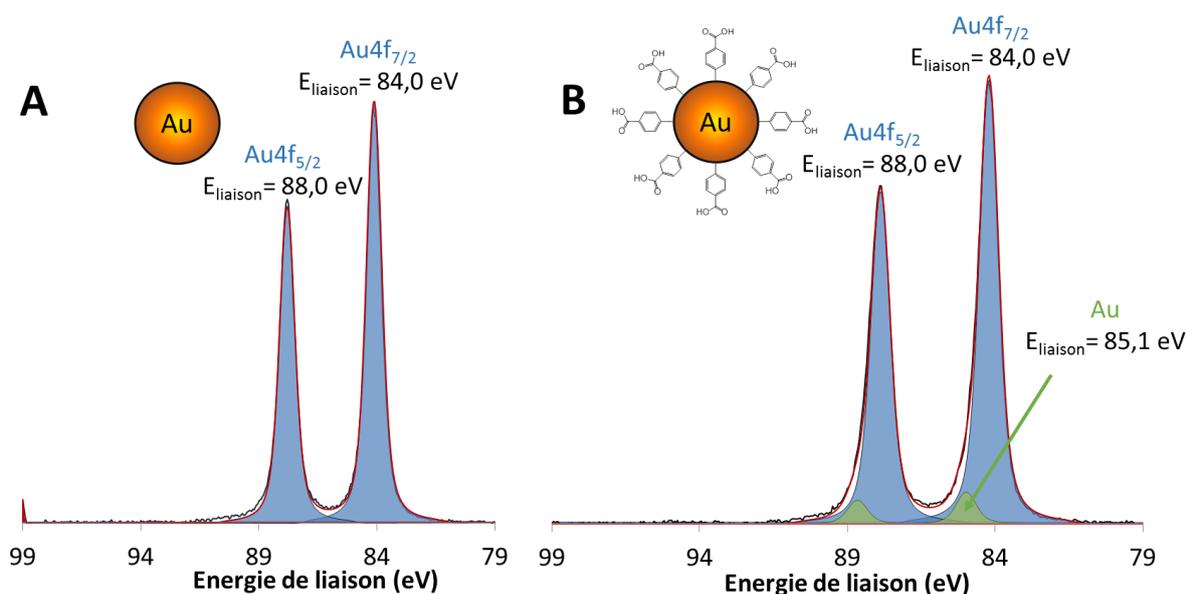


Figure III-16: Spectres XPS du niveau Au-4f de l'or correspondant à des AuNPs de type Eah nues (A) et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles (B).

Rappelons que l'or présente deux signaux équivalents en XPS : Au4f_{7/2} à 84,0 eV et Au4f_{5/2} à 88,0 eV. Les analyses de l'or par XPS seront focalisées uniquement sur le premier signal (Au4f_{7/2} à 84 eV). Dans le cas des AuNPs fonctionnalisées (B), le signal obtenu présente une légère asymétrie et sa recombinaison conduit à deux contributions : une contribution à 84,0 eV (bleu) correspondant à un signal Au4f_{7/2} de l'or métallique et une seconde plus faible à 85,1 eV (vert) correspondant vraisemblablement à des atomes d'or ayant subi une modification. Aucune référence bibliographique n'a permis de confirmer cette dernière attribution. Néanmoins, la même décomposition (pics à 84,0 eV et à 85,1 eV) a été faite dans le cas de composés silicides d'or [20-23]. Ces composés sont des mélanges de silicium et d'or, avec formation d'une liaison silicium-or, considérée comme étant plus métallique que covalente. Le carbone et le silicium étant assez proches d'un point de vue valence et électronégativité, cette similarité pourrait donc être un indice de la présence d'une

liaison carbone-or dans le cas des AuNPs fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles.

III.2.3.3. Conclusion

Dans cette partie a été présentée la fonctionnalisation covalente des nanoparticules de type Eah à l'aide du sel de *p*-carboxyphényle diazonium. Les techniques de caractérisation utilisées ont confirmé à la fois la modification des AuNPs (déplacement de la bande plasmon de l'or) et la présence de groupements carboxyphényles (signaux caractéristiques en XPS). La liaison carbone-or en surface des AuNPs n'a pas été clairement mise en évidence, comme dans d'autres travaux de la littérature qui admettent cependant que la réduction des sels de diazonium par un substrat d'or conduit à une liaison covalente [3, 13, 19, 24]. Il a également été montré l'existence d'un domaine de stabilité des AuNPs fonctionnalisées pour des quantités de sel de diazonium par rapport au nombre de moles d'acide tétrachloroaurique ($N_{\text{diazonium}} = n_{\text{diazonium}}/n_{\text{Au}}$) comprises entre 1 et 5. Des quantités supérieures à 5 conduisent à des nanoparticules fonctionnalisées instables avec des phénomènes d'agrégation et de précipitation. Pour la suite de cette étude, la fonctionnalisation des AuNPs sera réalisée avec un rapport égal à 2.

III.3. Synthèse et stabilité des surfaces diazotées

Les surfaces diazotées sont des surfaces porteuses de fonctions diazoniums. Ces surfaces ont déjà été utilisées pour l'immobilisation covalente de nanomatériaux ou de molécules biologiques [1, 2, 25, 26]. Gooding et coll. ont décrit le greffage électrochimique de AuNPs de type Turkevich sur ces surfaces et ont mis en évidence la robustesse des matériaux résultants, notamment vis-à-vis des ultrasons et des traitements électrochimiques [1]. Palacin et coll. ont travaillé sur le greffage spontané de divers nanomatériaux comme des nanoparticules de cuivre ou des nanotubes de carbone [2]. En revanche, l'optimisation de l'accrochage de nanomatériaux *via* ces surfaces diazotées n'a été que peu décrite. Nous avons donc considéré qu'il était important de caractériser ces surfaces (rendement de greffage, rendement de diazotation, stabilité) en vue de leur utilisation ultérieure.

III.3.1. Synthèse et caractérisation des surfaces diazotées

La synthèse des surfaces diazotées a été réalisée par greffage de groupements aminophényles qui conduit à des surfaces porteuses de fonctions amines, puis par l'oxydation de ces fonctions amines en fonctions diazoniums (Figure III-17).

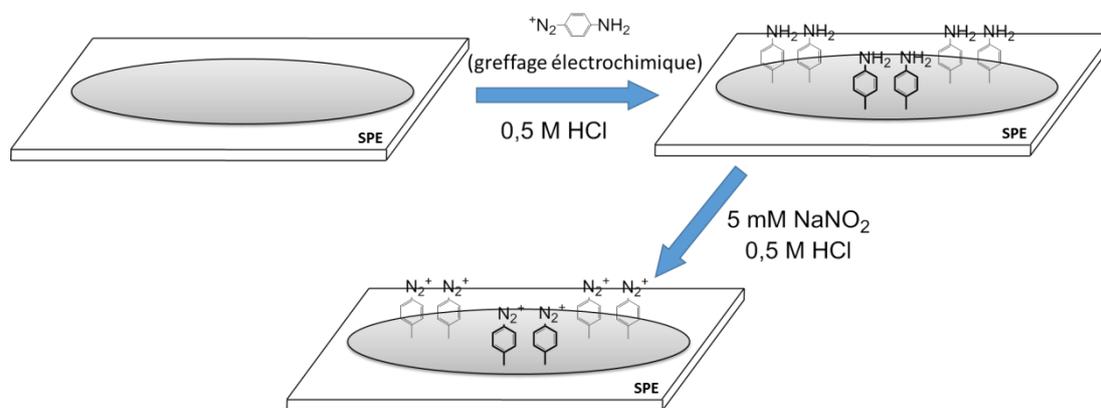


Figure III-17: Principe de la synthèse des surfaces diazotées.

III.3.1.1. Greffage de groupements aminophényles

La première étape est réalisée par greffage électrochimique de groupements aminophényles par réduction du sel de *p*-aminophényle diazonium. La voltampérométrie a été utilisée comme technique électrochimique de greffage (5 balayages entre 0 V/ECS et -1 V/ECS, à la vitesse de balayage de potentiels de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) pour ne pas avoir une couche de groupements aminophényles trop épaisse et garantir ainsi une proximité entre les AuNPs et la surface de l'électrode. Dans ces conditions de greffage, le pic de réduction du sel de diazonium généré *in-situ* n'est pas visible et la couche de groupements aminophényles doit être de l'ordre de quelques dizaines d'angströms [27]. La présence de cette couche a pu être validée par des analyses électrochimiques, des analyses par réaction nucléaire (NRA) et par XPS.

A. Caractérisations électrochimiques

Les analyses ont été réalisées en mettant en œuvre la spectroscopie d'impédance complexe (EIS) et la voltampérométrie cyclique (VC), en présence de la sonde rédox $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]$. La Figure III-18 présente les résultats obtenus pour des électrodes modifiées avec une couche de groupements aminophényles (SPE-Ph-NH₂) comparativement à des électrodes non modifiées (SPE nues).

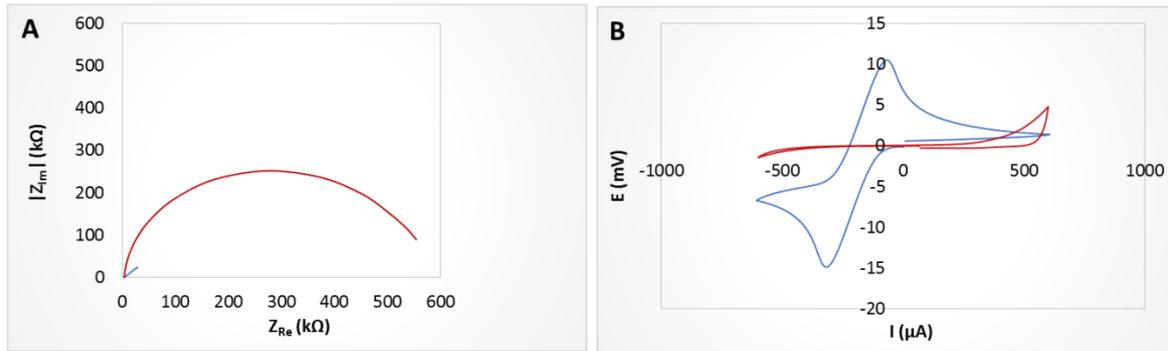


Figure III-18: Spectres d'impédance complexe (A) et voltampérogrammes cycliques (B) enregistrés avec SPEs nues (bleu) et SPE-Ph-NH₂ (rouge), en présence de K₃[Ru(NH₃)₆] 0,4 mM dans KCl 0,1 M.

VC : vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. EIS: potentiel fixé de -175 mV \pm 10 mV entre 10²-10⁶ Hz, 5 points par décade de fréquences.

Le greffage de la couche de groupements aminophényles sur SPEs se traduit par la disparition des processus électrochimiques liés à la sonde rédox (voltampérométrie cyclique) et par une augmentation de la résistance de transfert de charge de l'ordre de 590 kOhms (spectroscopie d'impédance complexe). Ces modifications sont liées à l'effet bloquant de la couche de groupements aminophényles sur les processus électrochimiques de la sonde. L'épaisseur de la couche a été estimée à 50 angströms, en se basant sur les résultats de Gooding et coll. qui ont étudié les évolutions de R_{ct} en fonction de l'épaisseur de couche [27].

Une estimation du nombre de fonctions amines présentes à la surface de l'électrode a été effectuée en exploitant le processus d'oxydation irréversible de ces fonctions par voltampérométrie SW-ASV ; cette oxydation conduit au dérivé phénol ou hydroquinone [28-31]. La Figure III-19 présente les voltampérogrammes obtenus.

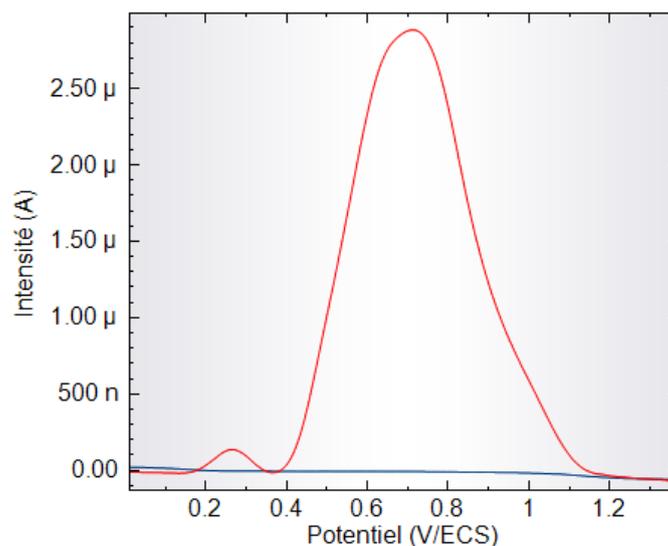


Figure III-19: Voltampérogrammes SW-ASV enregistrés avec SPE nue (bleu) et SPE-Ph-NH₂ (rouge). Dans acétate d'ammonium 0,1 M, balayage entre -0,75 V/ECS et 1,5 V/ECS; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz.

Le signal à 0,25 V/ECS correspondrait au signal du groupement azo [32] et celui à 0,75 V/ECS à l'oxydation des fonctions amines. La quantification des amines présentes sur la surface de l'électrode a été faite à l'aide de la loi de Faraday (équation (III-3)) :

$$Q = nF \quad (III-3)$$

où Q est le nombre de coulombs engagés dans la réaction d'oxydation, F est la constante de Faraday et n est le nombre de moles d'électrons engagés dans la réaction. La quantité d'amines présentes à la surface a été ainsi estimée à $0,93.10^{14}$ molécule.cm^{-2ee}. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les concentrations surfaciques théoriques (Γ) estimées dans la littérature à l'aide de modèles moléculaires en considérant une monocouche compacte de groupements phényles substitués en position *para* [33, 34]. Des valeurs, comprises entre $3,7$ et 11.10^{14} molécule.cm⁻², ont été proposées selon la rugosité et la nature du substrat [34-37].

B. Caractérisation par analyse par réaction nucléaire

(Nuclear Reaction Analysis ; NRA)

L'analyse par réaction nucléaire est généralement employée pour la quantification d'éléments organiques légers (C, B, N ou O) dans des couches minces. Les densités des éléments considérés sont déterminées à l'aide d'échantillons de référence certifiés dont la densité est connue (ici du Si₃N₄ déposé par dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition ; CVD) avec une densité de ¹⁵N à 431.10^{15} atomes.cm⁻²). C'est une technique d'analyse par faisceau d'ions. Les ions incidents interagissent par réaction nucléaire avec les atomes cibles du substrat ce qui conduit à l'éjection de particules issues de cette réaction nucléaire avec une énergie cinétique caractéristique de la réaction nucléaire engagée (annexe A3.3.4).

Compte tenu de l'abondance naturelle de l'azote ¹⁴N de l'air, celui-ci est susceptible de fausser les mesures malgré le vide fait dans le dispositif expérimental. Ces analyses ont donc été réalisées sur des échantillons fonctionnalisés par des groupements aminophényles marqués avec l'azote 15 (¹⁵N).

^{ee} Estimation faite en considérant une surface active de 7,3 mm² et un nombre de coulombs de 1,08 μC.

Le projectile de cette analyse est le proton (1_1H) qui réagit spécifiquement avec l'azote 15 (${}^{15}_7N$) selon l'équation :



aussi exprimée en notation abrégée :



où p représente le projectile proton (1_1H), α est la matière émise (4_2He), γ est un photon non pris en compte dans le bilan de masse et ${}^{15}_7N$ et ${}^{12}_6C$, respectivement, le noyau cible et le noyau produit. Par détection des α émis, il est possible de doser la quantité totale d'azote ${}^{15}N$ présente dans la couche superficielle des échantillons (sur les 2 premiers μm).

Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse de Réactions Nucléaires (LARN) de l'université de Namur par les Dr. Jean-Jacques GANEM et Ian VICKRIDGE de l'Université Pierre et Marie Curie. La nature de l'appareil utilisé et les conditions d'analyses sont données dans l'annexe A3.3.4.

La Figure III-20 présente les résultats obtenus pour les SPEs fonctionnalisées avec une couche de groupements aminophényles.

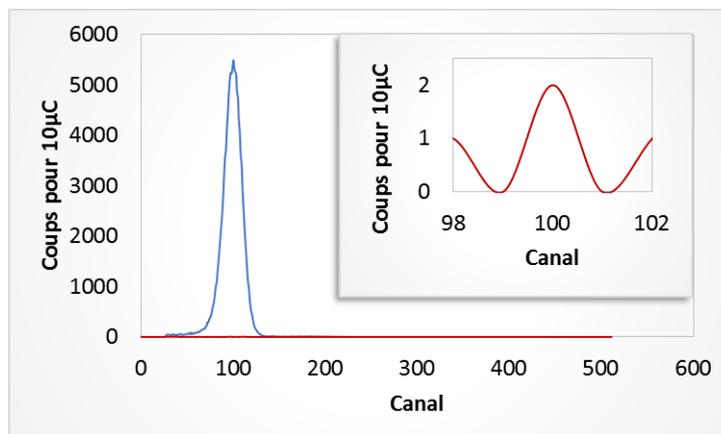


Figure III-20: Spectres NRA enregistrés avec un faisceau de protons à 1 MeV sur une SPE-Ph-NH₂ (rouge) et sur la référence Si_3N_4 (Bleu). Analyses réalisées sur SPEs de 1 cm².

Malgré le très faible signal de l'échantillon par rapport à l'échantillon de référence riche en ${}^{15}N$, une quantification de l'azote présent sur la surface des électrodes a pu être réalisée par intégration du signal situé au canal 100. Ce signal correspond à l'énergie cinétique du noyau hélium créé lors de la réaction nucléaire. La quantification conduit à un nombre compris entre $5,6 \cdot 10^{14}$ et $7,5 \cdot 10^{14}$ atome.cm⁻² ± 15 % (réalisé sur deux échantillons); cette valeur est

cohérente avec celles trouvées en mettant en œuvre les techniques électrochimiques et avec celles données dans la littérature.

C. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X

La Figure III-21 présente les spectres XPS du niveau 1s du carbone pour une SPE nue et pour une SPE-Ph-NH₂.

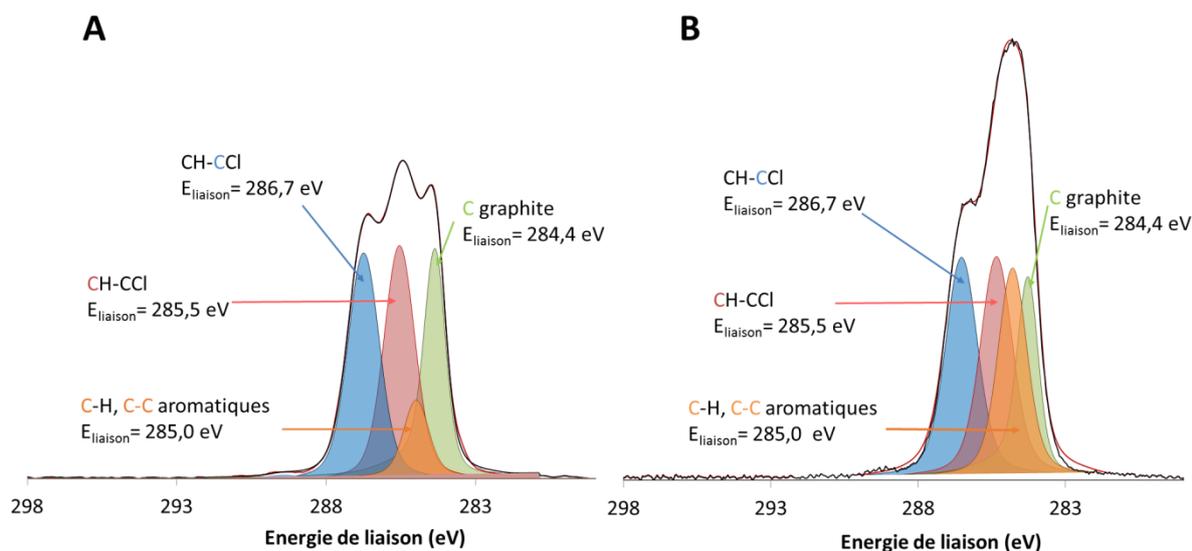


Figure III-21: Spectres XPS de la région 1s du carbone enregistrés sur SPE nue (A) et SPE-Ph-NH₂ (B).

L'analyse du spectre d'une SPE nue avant greffage fournit des informations sur la composition de l'encre conductrice. Cette encre est majoritairement composée de carbone graphite (contribution à 284,4 eV (vert) [38]) et probablement de polychlorure de vinyle (PVC). Cette hypothèse a été avancée en se basant sur la proportion importante de chlore dans l'encre. Deux contributions ont été attribuées au PVC (CH₂-CH-Cl), respectivement à 285,5 eV (rouge) et 286,7 eV (bleu). Les contributions identiques de ces signaux (autant de C impliqués dans CH₂ que dans CH-Cl), confirment l'hypothèse de la présence de PVC. Une quatrième contribution à 285,0 eV (orange) correspond à des groupements C-H et C-C et est donc attribuable à des molécules organiques adsorbées en surface des électrodes.

La décomposition du spectre XPS de l'électrode de type SPE-Ph-NH₂ montre une augmentation de la contribution à 285,0 eV (orange), liée aux carbones aromatiques des groupements aminophényles (C-C et C-H).

La présence des groupements aminophényles sur l'électrode a été confirmée par analyse des spectres du niveau 1s de l'azote sur SPE nue et SPE-Ph-NH₂, spectres présentés dans la Figure III-22.

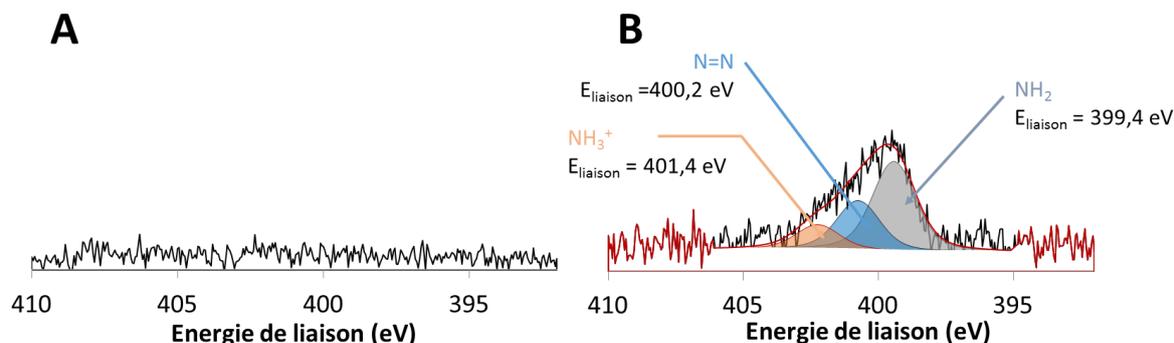


Figure III-22: Spectres XPS de la région 1s de l'azote enregistrés sur SPE nue (A) et sur SPE-Ph-NH₂ (B).

La décomposition du signal obtenu pour des SPE-Ph-NH₂ conduit à trois contributions : une contribution attribuable aux groupements –NH₂ située à 399,4 eV [39, 40], une autre attribuable aux groupements –NH₃⁺ située à 401,4 eV [1] et une troisième attribuable à la liaison azo (N=N) située à 400,2 eV [36, 41, 42]. Laforgue et coll.[43] ont proposé une hypothèse pour justifier la présence de cette liaison azo : les cations diazoniums pourraient générer des radicaux azophényles ou phényles dont le greffage direct, à la surface de l'électrode ou sur un groupement phényle déjà greffé, conduirait à la formation des liaisons N=N ou C-C (Figure III-23). Ceci expliquerait pourquoi la fonctionnalisation de surface *via* les sels de diazonium ne conduit pas à des monocouches ordonnées, mais généralement à des multicouches comportant des liaisons C-C, mais aussi des liaisons N=N [19, 43-45].

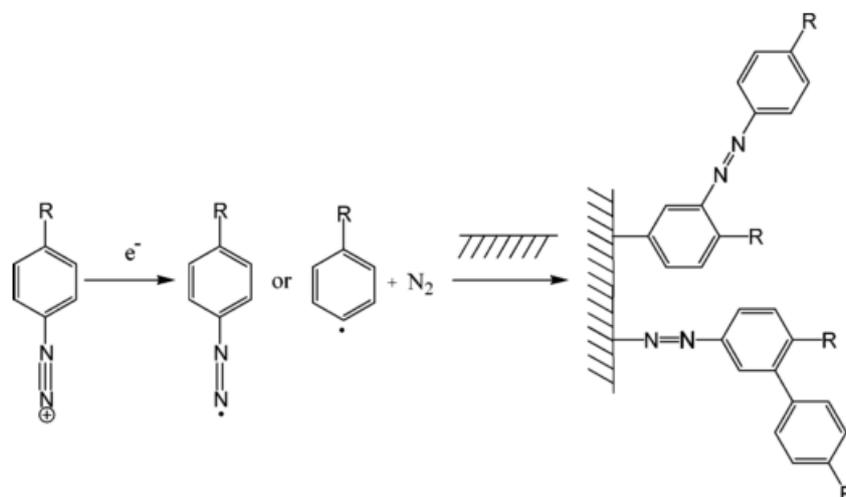


Figure III-23: Mécanisme de formation du film organique sur la surface de l'électrode faisant intervenir les liaisons C-C et N=N [43].

L'analyse des spectres XPS de SPE-Ph-NH₂ au niveau 1s de l'azote confirme la présence de liaisons azo dans la couche organique greffée. L'augmentation de la contribution des carbones aromatiques (C-C et C-H) sur les électrodes greffées est cohérente avec la présence de groupements aminophényles. Ceci est en accord avec la littérature [19, 43-45].

D. Conclusion

Le greffage covalent de groupements aminophényles sur des électrodes sérigraphiées a été réalisé avec succès. La présence de la couche de groupements aminophényles a été mise en évidence par des analyses électrochimiques, par XPS et par NRA. Ainsi, les analyses XPS ont montré la présence de groupements amines ($-NH_2$) mais aussi de groupements azo ($N=N$). L'exploitation du signal d'oxydation des fonctions amines a conduit à une densité surfacique de l'ordre de $0,93.10^{14}$ amines. cm^{-2} , du même ordre de grandeur que les valeurs données dans la littérature pour une monocouche compacte. La NRA a conduit à une quantification directe de la densité surfacique des azotes (sous forme $-NH_2$ et $N=N$) de $5,6.10^{14}$ atomes. $cm^{-2} \pm 15 \%$. Cette valeur obtenue en NRA est supérieure à celle obtenue par électrochimie car elle prend aussi en compte la présence de groupements azo, ce qui n'est pas le cas lors de l'oxydation des amines sur la surface de l'électrode.

III.3.1.2. Conversion de fonctions amines en fonctions diazoniums

La conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums est largement décrite dans la littérature [1, 2, 25, 45, 46]. Cette conversion a été réalisée en immergeant les SPE-Ph- NH_2 dans une solution aqueuse de nitrite de sodium ($NaNO_2$) 5 mM dans de l'acide chlorhydrique 0,5 M pendant 15 minutes sous agitation (Figure III-24).

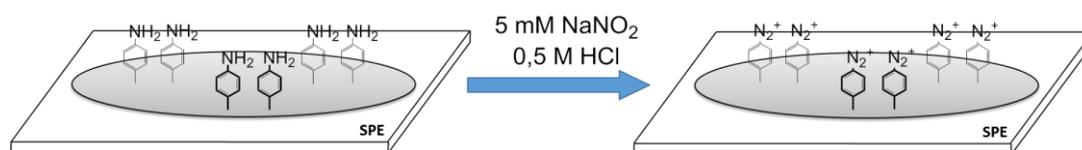


Figure III-24: Étape de conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums à la surface des SPEs.

Nous avons cherché à déterminer le rendement de cette conversion car certains travaux de la littérature avancent qu'elle n'est pas complète [25]. Gooding et coll. annoncent même un rendement de l'ordre de 10 % en se basant sur des données XPS [25]. La valeur du rendement de conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums est importante car l'étape suivante du procédé envisagé correspond à l'immobilisation covalente des AuNPs (liaison carbone-or) *via* la réduction des fonctions diazoniums. Il convient toutefois de souligner qu'il a été montré que des interactions amine/or peuvent aussi s'établir avec des amines non converties *via* des phénomènes d'adsorption [1].

Si ces deux interactions sont mises en jeu, il est important de déterminer le rendement de diazotation afin d'estimer la proportion de AuNPs effectivement greffées de manière covalente et la proportion de celles simplement adsorbées *via* des fonctions amines.

A. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge

Les analyses ont été réalisées sur des surfaces d'or fonctionnalisées par des groupements aminophényles car la rugosité et la nature des SPEs (encre de carbone) rendent les analyses impossibles sur ce substrat. L'extrapolation entre les deux supports ne devrait *a priori* pas poser de problème car c'est la modification d'une couche organique greffée qui est étudiée et non le greffage en lui-même. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (DSM/IRAMIS/NIMBE/LICSEN) avec l'aide du Dr. Guy DENIAU. Les conditions de préparation des électrodes d'or sont précisées dans l'annexe A3.3.1.

La Figure III-25 présente les spectres IR-ATR obtenus sur des surfaces d'or fonctionnalisées par des groupements aminophényles, avant et après conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums.

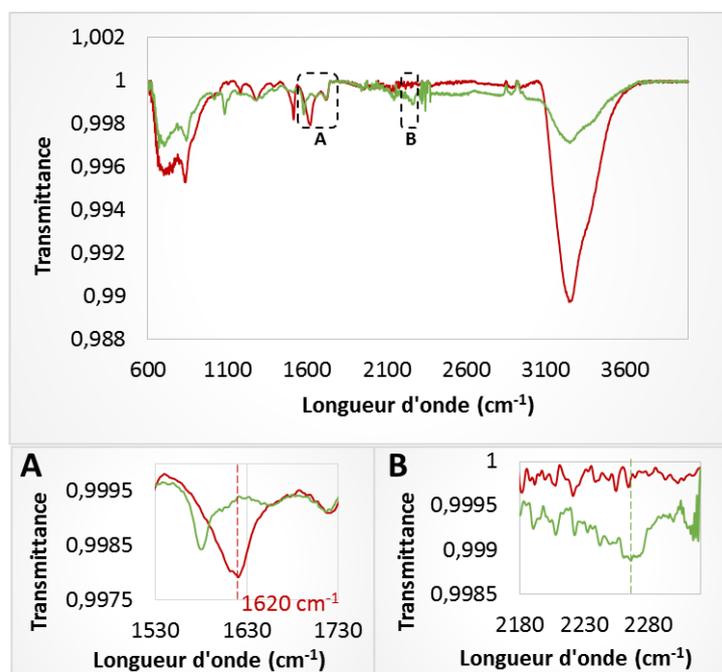


Figure III-25: Spectres IR-ATR enregistrés avant (rouge) et après (vert) la conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums.

La disparition de la bande de vibration correspondant à ν_{NH_2} à 1620 cm^{-1} (A) et la présence d'une bande correspondant à $\nu_{\text{N=N}}$ à 2266 cm^{-1} (B) attestent de la formation de la fonction diazonium [2, 25].

B. Caractérisations par analyses NRA et XPS

Des analyses XPS et NRA ont également été réalisées afin de caractériser les surfaces de SPEs fonctionnalisées avec une couche de groupements aminophényles, avant et après conversion des fonctions amines. Afin d'observer une différence par rapport aux surfaces porteuses de fonctions amines (SPE-Ph-NH₂), les surfaces ayant subi le processus de

conversion ont été immergées en milieu aqueux pour transformer les fonctions diazoniums en fonctions alcools [2, 25] et ne conserver ainsi que les fonctions amines non converties. Les analyses NRA ont été réalisées sur des SPE-Ph-NH₂ marquées à l'azote 15. Les spectres NRA des surfaces, avant et après conversion des fonctions amines, sont présentés en Figure III-26.

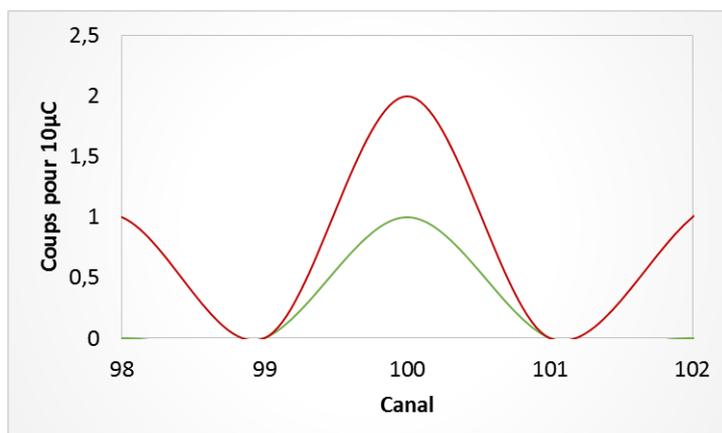


Figure III-26: Spectres NRA enregistés avec un faisceau de protons à 1 MeV enregistés avant (rouge) et après (vert) la conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums suivie d'une hydrolyse. Analyses réalisées sur des SPEs de 1 cm².

Nous constatons une diminution de l'intensité l'ordre de 40 % du signal correspondant à l'azote 15. Il resterait donc 60 % de l'azote initialement présent à la surface des électrodes. Les analyses NRA ne permettent pas de discriminer les fonctions amines des fonctions diazoniums ; aussi nous pouvons envisager l'une des deux hypothèses suivantes :

- soit seulement une partie des fonctions -NH₂ a été convertie en fonctions -N₂⁺,
- soit il existe des liaisons N=N formées lors du greffage (Figure III-23 p161).

Les résultats des analyses XPS dans la région 1s de l'azote, présentés sur la Figure III-27, ont permis de valider que la deuxième hypothèse est la plus plausible.

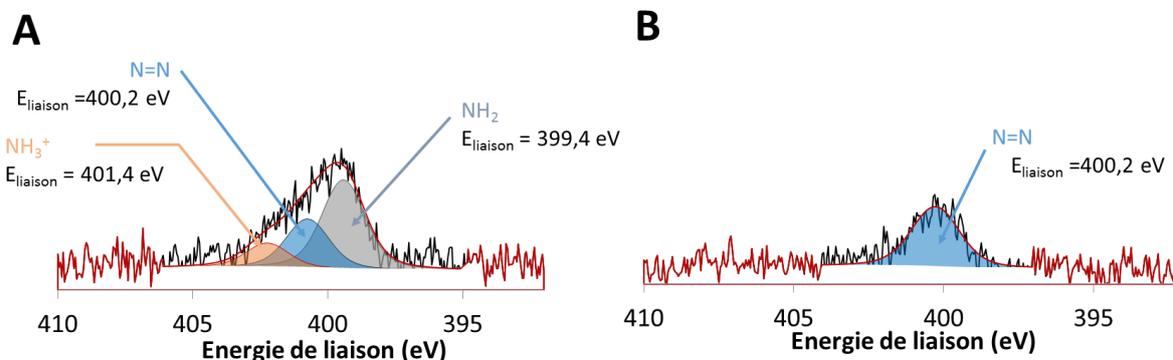


Figure III-27: Spectres XPS de la région 1s de l'azote enregistés sur SPE-Ph-NH₂ (A) et SPE-Ph-N₂⁺ après dégradation des fonctions diazoniums) (B).

Après la réaction de conversion et d'hydrolyse, on observe :

- une diminution globale du signal correspondant à l'azote, estimée entre 50 et 60 %,
- une disparition des contributions à 399,4 eV et 401,4 eV correspondant aux amines et aux ammoniums,
- un maintien de la contribution à 400,2 eV correspondant à des liaisons N=N qui justifie la quantité d'azote restant dans les analyses NRA [36, 41, 42].

L'ensemble des résultats obtenus avec les analyses NRA et XPS (Figure III-26 et Figure III-27) laisse supposer que 40 à 50 % des azotes présents dans la couche se trouvent initialement sous forme de fonctions $-NH_2$. La disparition totale de ces azotes après conversion, disparition observée par XPS et IR (disparition du signal ν_{NH_2} à 1620 cm^{-1} en IR) (Figure III-25 et Figure III-27), suggère que la conversion est quantitative.

C. Caractérisations électrochimiques

Nous avons réalisé une oxydation électrochimique des fonctions amines restantes sur les électrodes après les réactions de conversion et d'hydrolyse. La Figure III-28 montre la comparaison des signaux d'oxydation obtenus avant et après réactions.

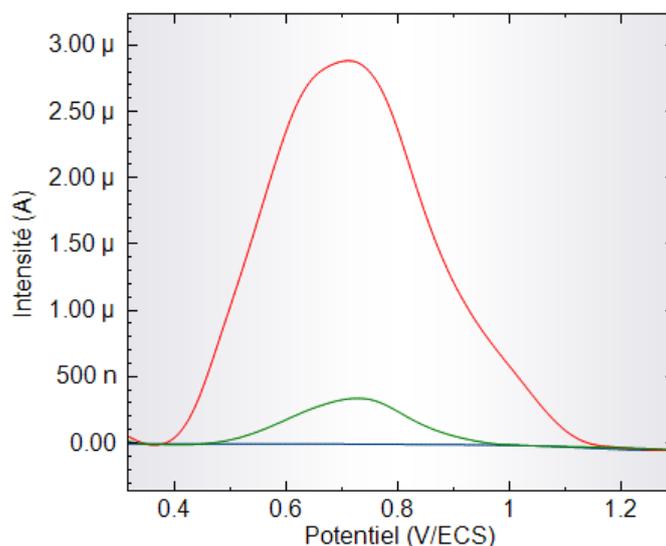


Figure III-28: SW-ASV voltampérogrammes enregistrés avec SPEs nues (bleu) et SPE-Ph-NH₂ avant (rouge) et après réaction de conversion (et hydrolyse) (vert).

Dans l'acétate d'ammonium 0,1 M, balayage entre -0,75 V/ÉCS et 1,5 V/ÉCS; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz.

Une nette diminution du pic à 0,75 V/ÉCS correspondant à l'oxydation des fonctions amines est observée après les réactions de conversion et d'hydrolyse. Le rapport d'intégration des pics d'oxydation des fonctions amines avant et après diazotation (et hydrolyse) conduit à un rendement estimé à 90 % pour la réaction de conversion des fonctions amines en fonctions

diazoniums. 10 % des fonctions amines ne seraient donc pas converties après diazotation sur le système étudié.

D. Conclusion

En s'appuyant sur les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation, nous avons admis que dans la couche organique greffée, la moitié des atomes d'azote sont présents sous forme de fonctions $-NH_2$ et l'autre moitié est impliquée dans des liaisons azo ($N=N$). La conversion des fonctions amines aromatiques en fonctions diazoniums serait quasi-quantitative (90 %), les liaisons $-N=N-$ n'étant pas modifiées par ce traitement. Cette valeur de rendement diffère de celle proposée par Viel et coll. (qui se basent sur la spectroscopie IR-ATR), mais il convient de souligner que dans cette étude, aucun rendement de diazotation n'est avancé ; la liaison azo n'est pas prise en compte et seules les fonctions amines en surface supérieure de la couche seraient converties en fonctions diazoniums [25, 47].

III.3.2. Stabilité des surfaces diazotées

L'ensemble de la littérature s'accorde sur le fait que les surfaces diazotées sont très réactives et donc très peu stables. Certains travaux basés sur des analyses IR-ATR suggèrent un temps de vie de ces surfaces à l'air (à l'abri des U.V et de la chaleur) de quelques heures [2, 25]. Viel et coll. ont montré que la stabilité des surfaces diazotées est de l'ordre de 20 minutes lorsqu'elles sont au contact d'une solution aqueuse de pH 6-7 et chute à quelques minutes sous irradiation U.V [25]. La décomposition dans l'air serait liée à la formation de radicaux phényles qui réagiraient avec l'eau atmosphérique pour conduire au dérivé phénol [2]. La décomposition en milieu aqueux serait liée à des réactions d'hydrolyse spontanées en solution neutre ou basique [25]. La stabilité des surfaces diazotées dépend aussi de la nature du substrat car celui-ci est susceptible de réduire les fonctions diazoniums [48-51]. Cette stabilité est faible avec le carbone vitreux comme substrat [51].

Etant donné que dans cette étude, les électrodes porteuses de fonctions diazoniums (SPE-Ph- N_2^+) seront mises en milieu aqueux pour l'immobilisation des AuNPs, il nous est apparu important de déterminer le temps de vie des surfaces diazotées afin de fixer le temps optimal pour réaliser le greffage des AuNPs. Cette stabilité a été étudiée par voie électrochimique sur des surfaces diazotées immergées dans de l'eau (Milli-Q) pour des durées variant entre 0 et 30 minutes après leur synthèse.

La Figure **III-29** présente les processus électrochimiques obtenus en oxydation après immersion des surfaces diazotées pendant une durée comprise entre 0 et 30 minutes.

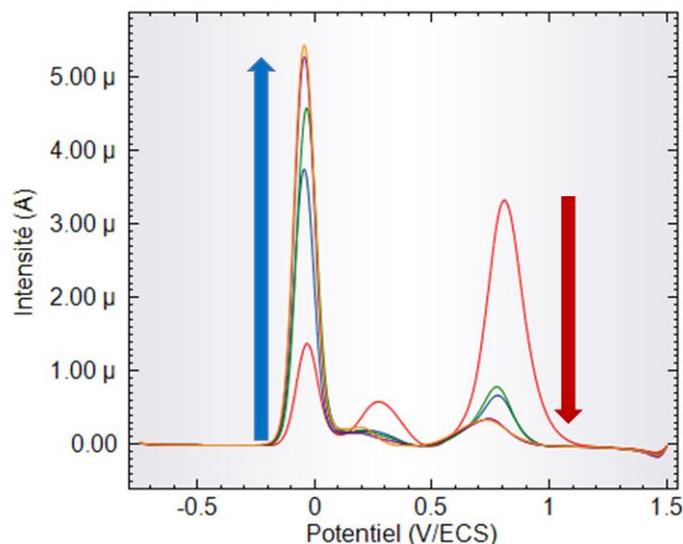


Figure III-29: SW-ASV voltampérogrammes enregistrés avec SPE-Ph-N₂⁺ fraîchement préparée (rouge) et SPE-Ph-N₂⁺ immergées préalablement dans l'eau durant 2 (bleu), 5 (vert), 10 (violet) et 30 (orange) min. Dans l'acétate d'ammonium 0,1 M, balayage entre -0,75 V/ECS et 1,5 V/ECS; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz.

L'immersion dans l'eau se traduit par une diminution du processus électrochimique à 0,75 V/ECS et une augmentation concomitante du processus électrochimique à -0,05 V/ECS. Les évolutions de l'intensité de ces deux processus sont fortes durant les premières minutes d'immersion puis deviennent faibles pour des temps d'immersion supérieurs à 10 minutes. Le premier processus a été attribué aux fonctions diazoniums et le second au produit de dégradation de ces fonctions diazoniums, probablement en fonctions phénates (aucune référence n'a permis de confirmer ce point), ce qui a conduit à estimer un temps de « survie » pour les surfaces diazotées de l'ordre de 10 minutes. Ce temps de « survie » est cohérent avec celui proposé par Viel et coll. à partir d'analyses IR-ATR avec un substrat d'or massif (20 minutes) [25].

Ces 10 minutes de temps de « survie » en milieux aqueux conditionnent donc la durée maximale possible pour l'étape suivante où les surfaces diazotées seront mises en contact avec les suspensions aqueuses de AuNPs.

III.4. Elaboration d'électrodes nanostructurées à partir de nanoparticules d'or nues

L'élaboration d'électrodes nanostructurées à partir de nanoparticules d'or nues (voie 1, Figure III-1 p142) se fait en deux étapes : une première étape correspondant au greffage des nanoparticules d'or sur les surfaces diazotées et une seconde étape correspondant à la post-fonctionnalisation des nanoparticules greffées. Ces deux étapes seront étudiées dans les paragraphes suivants.

III.4.1. Greffage des nanoparticules d'or nues

Le greffage de AuNPs sur des surfaces diazotées sur différents supports a déjà été décrit dans la littérature [1, 2, 26]. Gooding et coll. ont réalisé un greffage électrochimique de AuNPs de type Turkevich sur carbone vitreux par voltampérométrie cyclique. Ils ont mis en évidence une robustesse plus élevée des matériaux basés sur des liaisons carbone-or que celle des matériaux nanostructurés avec des interactions amines/or ou thiols/or obtenues avec des surfaces respectivement fonctionnalisées par des thiols ou des amines [1]. Palacin et coll. ont travaillé sur le greffage spontané (sans apport d'énergie extérieure) de divers nanomatériaux tels que des nanoparticules de cuivre [2] sur une surface d'or.

Le but de ce travail a été de développer la meilleure « nanostructuration » des SPEs en termes de nombre de AuNPs greffées et d'homogénéité de dispersion sur la surface des SPEs. A ce jour, aucune comparaison n'a été faite sur les méthodes les plus courantes de greffage de AuNPs *via* les surfaces diazotées (électrochimique [1] ou spontanée [2]). De plus, les AuNPs de type Eah, dont la synthèse est récente, sont encore très peu utilisées et leur intérêt par rapport aux AuNPs de type Turkevich reste à déterminer. Dans cette partie, les deux approches de greffage (électrochimique et spontané) seront comparées dans un premier temps sur des AuNPs de type Turkevich puis l'influence de la nature des AuNPs utilisées (Eah ou Turkevich) sera étudiée.

III.4.2. Influence de la voie de greffage de nanoparticules d'or

Les électrodes nanostructurées (notées SPE-Ph-AuNPs) sont obtenues par immersion des surfaces diazotées fraîchement préparées dans une suspension de AuNPs en appliquant un traitement électrochimique ou en utilisant la voie spontanée. La voie électrochimique consiste à effectuer une voltampérométrie cyclique ([0 et -1 V/ECS], 3 cycles à 100 mV.s⁻¹) en s'appuyant sur les travaux de Gooding et coll. [1] (Figure III-30, A). L'approche spontanée consiste en une simple immersion des surfaces diazotées dans une suspension de AuNPs comme cela a été décrit par Palacin et coll. [2] (Figure III-30, B). La comparaison de ces deux approches de greffage a été réalisée avec une suspension de AuNPs de type Turkevich. Les SPE-Ph-AuNPs obtenues ont été caractérisées par des méthodes microscopiques (MEB), spectroscopiques (RBS et XPS) et électrochimiques (EIS et VC).

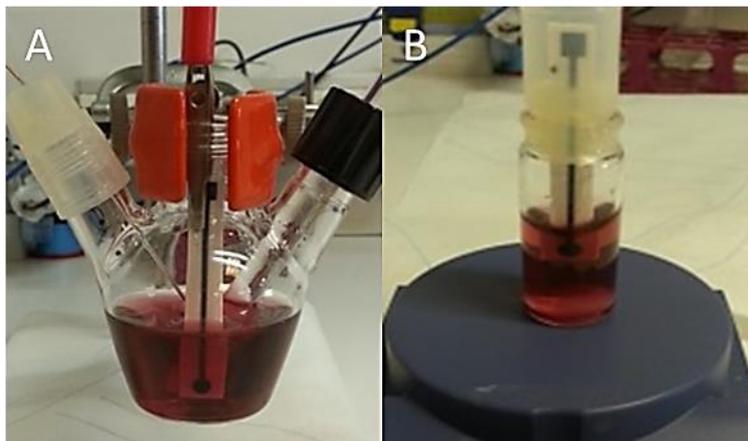


Figure III-30: Dispositifs expérimentaux utilisés pour le greffage par voie électrochimique (A) et spontanée (B).

III.4.2.1. Caractérisation MEB

La microscopie électronique à balayage en mode retro-diffusé a été mise en œuvre pour mettre en évidence les AuNPs sur la surface des SPE-Ph-AuNPs. Ce mode d'analyse permet de renforcer le contraste entre les atomes de numéros atomiques élevés qui apparaissent sous forme de zones claires (nanoparticules d'or) et les atomes légers qui constituent la zone foncée (encre de carbone des électrodes). Les conditions d'analyse et le matériel utilisé sont précisés dans l'annexe A3.3.6.

La Figure III-31 présente les clichés MEB en mode rétrodiffusé des SPE-Ph-AuNPs obtenues soit par voie électrochimique et par voie spontanée.

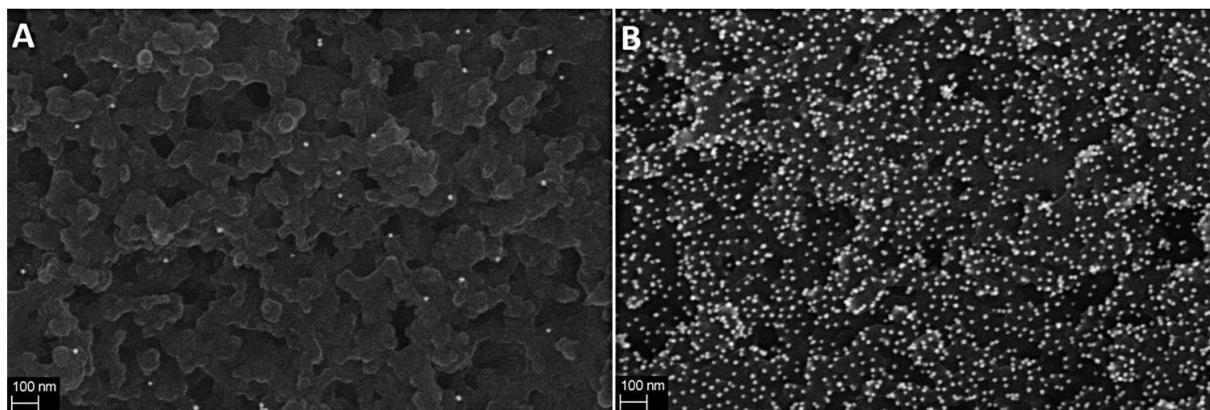


Figure III-31: Clichés MEB en retrodiffusion de SPE-Ph-AuNPs obtenues par greffage électrochimique (A) et greffage spontané (B) de AuNPs de type Turkevich.

Quelle que soit la méthode de greffage choisie, la présence des AuNPs (représentées par les points blancs sur les clichés) est mise en évidence à la surface des SPE-Ph-AuNPs. Toutefois, l'immobilisation spontanée semble plus efficace en termes de recouvrement des surfaces par les nanoparticules. Le comptage des AuNPs présentes sur les clichés MEB à l'aide du logiciel ImageJ® conduit à un recouvrement de $1,4 \cdot 10^{10}$ AuNPs.cm⁻² pour la voie spontanée et $9 \cdot 10^8$ AuNPs.cm⁻² pour la voie électrochimique. Gooding et coll. en utilisant la

méthode de greffage électrochimique sur carbone vitreux avec des AuNPs de type Turkevich ont estimé un recouvrement de 50.10^8 AuNPs.cm⁻² [1]. Cette densité surfacique est cinq fois supérieure à celle trouvée ici en utilisant la voie électrochimique. Elle est en revanche inférieure à celle que nous avons obtenue en mettant en œuvre la voie spontanée. Toutefois, les valeurs numériques mentionnées dans notre étude sont à considérer avec précaution car elles sont estimées à partir d'un cliché qui n'est pas nécessairement représentatif de l'échantillon dans sa globalité.

III.4.2.2. Caractérisation par XPS

Le Tableau **III-2** donne les concentrations relatives des éléments analysés par XPS pour des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie électrochimique et par voie spontanée. La concentration relative tient compte des éléments : O, N, C et Au avec $\Sigma(O1s + N1s + C1s + Au4f) = 100$.

Tableau III-2: Concentrations relatives des éléments analysés par XPS sur des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie spontanée et par voie électrochimique à partir de AuNPs de type Turkevich.

Elément		Concentration relative			
		Au (%)	C (%)	O (%)	N (%)
Méthode d'immobilisation	Spontanée	1,7	89,0	8,0	1,4
	Électrochimique	N.D	90,1	8,4	1,5

L'examen de ce tableau montre que l'or n'est pas détecté dans le cas des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie électrochimique alors qu'une proportion de 1,7 % d'or est obtenue dans le cas de la voie spontanée. Ces résultats sont cohérents avec ceux des analyses MEB montrant une différence de densité d'or à la surface des électrodes selon la voie de greffage choisie.

III.4.2.3. Caractérisation par analyse Rutherford Backscattering

La technique de Rutherford Backscattering (RBS) consiste à analyser la rétrodiffusion élastique d'ions projectiles (ici le ⁴He⁺ à 1,5 MeV) suite à leur collision avec une cible. Sur le spectre RBS, on détectera des particules rétrodiffusées de forte énergie caractéristiques des collisions avec les atomes lourds et des particules de plus faible énergie caractéristiques des atomes légers. Ainsi, la RBS est particulièrement bien adaptée pour les échantillons de notre étude dans la mesure où l'or et le carbone, avec des masses atomiques très différentes, donneront des signaux différents. La technique RBS permet d'obtenir des informations qualitatives mais aussi quantitatives à condition d'utiliser un étalon interne (ici du Bi implanté dans du silicium avec une densité de $5,53 \cdot 10^{15} \pm 2$ % atomes.cm⁻² de ²⁰⁹Bi). Les analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse de Réactions Nucléaires (LARN) de l'université de

Namur dans le cadre d'une collaboration scientifique avec le Dr Jean-Jacques GANEM. Les conditions opératoires sont précisées dans l'annexe A3.3.3.

La Figure III-32 présente les spectres RBS des SPE-Ph-NH₂ et SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie électrochimique et par voie spontanée.

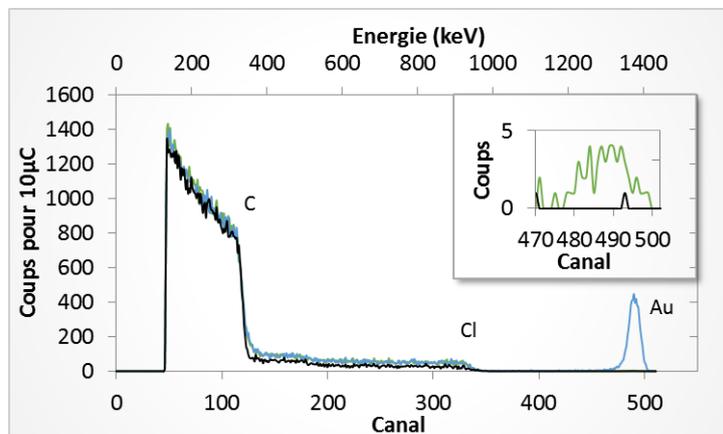


Figure III-32: Spectres RBS pour la rétrodiffusion des ions ⁴He⁺ à 1,5 MeV enregistrés sur SPE-Ph-NH₂ (noir) et SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des nanoparticules d'or de type Turkevich par voie électrochimique (vert) et par voie spontanée (bleu).

Pour tous les spectres RBS, même celui de l'électrode sérigraphiée nue (spectre non présenté ici pour la lisibilité de la figure) deux signaux sont obtenus : un au canal 114 et un au canal 390 correspondant aux projectiles rétrodiffusés par les atomes de carbone et de chlore présents dans l'encre utilisée pour l'élaboration des électrodes.

Le signal situé au canal 490 correspond à la rétrodiffusion des particules d'hélium par les atomes d'or. Ce signal est visible sur le spectre du matériau élaboré par voie spontanée (bleu), mais il est peu intense sur celui du matériau élaboré par la voie électrochimique (vert) (Figure III-32 insert). L'intégration du signal au canal 490 conduit aux estimations de densité surfacique pour l'or suivantes : $2,3 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻² pour des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie spontanée et $2 \cdot 10^{13}$ atomes.cm⁻² pour des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie électrochimique. En utilisant la taille estimée pour des AuNPs de type Turkevich (15 nm), nous avons pu calculer une densité de surface en termes de AuNPs.cm⁻² : $1,7 \cdot 10^9$ AuNPs.cm⁻² pour des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie spontanée et $1,5 \cdot 10^7$ AuNPs.cm⁻² pour des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie électrochimique.

La comparaison des valeurs de densités surfaciques obtenues par XPS, RBS et MEB sur des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voies électrochimique ou spontanée nous conduit aux conclusions suivantes :

- Quelle que soit la technique d'analyse utilisée, les valeurs de densité surfacique trouvées sont toujours plus élevées lorsque le greffage est effectué par voie spontanée,

- L'écart entre les densités surfaciques pour les deux voies d'immobilisation varie d'un rapport 10 ou 100 selon la technique d'analyse (RBS ou MEB). Nous avons émis l'hypothèse que l'origine de cette différence pourrait être liée au fait que les données MEB ne concernent qu'une partie de l'échantillon analysé alors que les données RBS donnent une densité globale pour la totalité de l'échantillon.

Cette différence de densité surfacique en AuNPs selon le mode d'élaboration des SPE-Ph-AuNPs peut résulter des paramètres suivants : le temps de contact entre la suspension de AuNPs et la surface diazotée, la déstabilisation des AuNPs, ou encore la dégradation rapide des fonctions diazoniums en milieu aqueux. Tous ces facteurs influent sur la probabilité de rencontre entre les AuNPs et les fonctions réactives à la surface de l'électrode.

Il est vraisemblable que la voie électrochimique limite la probabilité de rencontre entre les AuNPs et les fonctions réactives générées par la réduction électrochimique des fonctions diazoniums sur la surface diazotée étant donné que ces fonctions ne réagissent pas toutes avec la surface des AuNPs. Dans la voie spontanée la réduction des fonctions diazoniums est conditionnée par le contact avec les AuNPs. Ceci favorise un meilleur recouvrement.

En parallèle, nous avons pu constater que l'imposition d'une contrainte électrochimique conduit à la déstabilisation des nanoparticules d'or (virage du rouge au violet) ce qui nous a conduits à limiter le temps de cette imposition. Il faut également prendre en compte la dégradation rapide des fonctions diazoniums de surface en milieu aqueux (temps de « survie » de l'ordre de 10 minutes) qui induit une perte de ces fonctions nécessaires pour le greffage des AuNPs.

III.4.2.4. Caractérisations électrochimiques

Nous avons caractérisé les SPE-Ph-AuNPs par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance complexe en présence de la sonde rédox $K_3[Ru(NH_3)_6]$. Le comportement de ces électrodes a été comparé à celui des SPEs nues et SPE-Ph-NH₂ (Figure III-33).

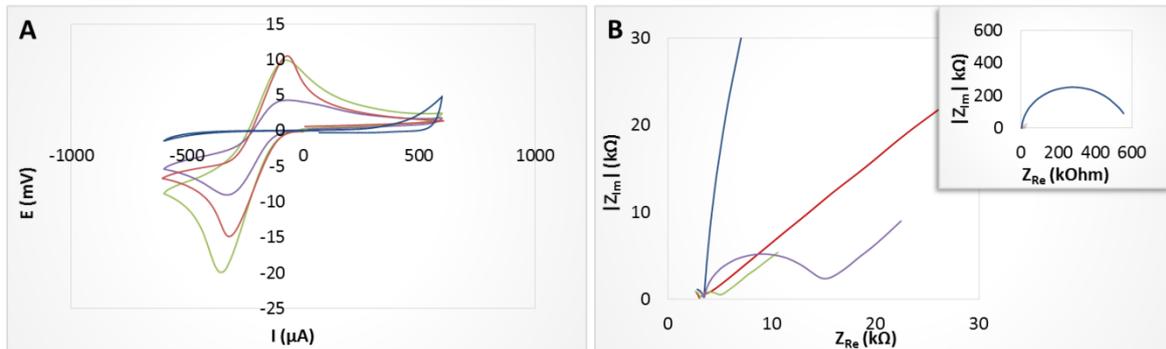


Figure III-33: Spectres d'impédance complexe (A) et voltampérogrammes cycliques (B) enregistrés avec SPE nue (rouge), SPE-Ph-NH₂ (bleu), SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie spontanée (vert) et par voie électrochimique (violet), en présence de K₃[Ru(NH₃)₆] 0,4 mM dans KCl 0,1 M.

VC: vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. EIS: potentiel fixé de -175 mV ± 10 mV entre 10²-10⁶Hz, 5 points par décade de fréquences.

Dans le cas d'une SPE nue (courbe rouge), l'écart de potentiels entre le pic anodique et le pic cathodique ($\Delta E = |E_{\text{réduction}} - E_{\text{oxydation}}| = 235 \text{ mV}$) est relativement élevé ; cet écart est à relier à diverses causes dont la nature du carbone [52] et la présence de constituants autres que le graphite dans l'encre utilisée pour la sérigraphie [53, 54]. Avec les SPE-Ph-NH₂, la présence des groupements aminophényles sur les SPEs a pour effet de bloquer les transferts électroniques conduisant à une disparition des processus électrochimiques (courbe bleue). En revanche, quelle que soit la méthode de greffage des AuNPs, on observe un retour des processus électrochimiques liés à la sonde rédox (courbes verte et violette). Ce retour des processus électrochimiques a déjà été observé par Gooding et coll. sur des électrodes d'or fonctionnalisées avec une alternance de couches organiques et de nanoparticules d'or [55]. On note cependant que l'écart de potentiels entre le pic anodique et le pic cathodique mesuré pour des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie spontanée ($\Delta E = 278 \text{ mV}$) est supérieur à celui mesuré pour des SPEs nues (courbe rouge, $\Delta E = 235 \text{ mV}$). Cet écart est encore plus important dans le cas des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie électrochimique ($\Delta E = 306 \text{ mV}$).

Parallèlement à ces résultats, les spectres d'impédance complexe montrent une faible résistivité dans le cas des SPEs nues (droite), un effet bloquant important dans le cas des SPE-Ph-NH₂ (demi-cercle), puis une diminution du caractère résistif dans le cas des SPE-Ph-AuNPs (forte diminution du diamètre du demi-cercle avec l'apport des AuNPs). Les valeurs de R_{ct} suivantes ont été obtenues : 590 kΩ pour des SPE-Ph-NH₂, 11,5 kΩ pour des SPE-Ph-AuNPs obtenues par immobilisation électrochimique des AuNPs et 2,3 kΩ pour des SPE-Ph-AuNPs par immobilisation spontanée des AuNPs.

En conclusion, si la présence d'une couche organique sur des SPE-Ph-NH₂ conduit à une limitation voire à un blocage des transferts électroniques avec la sonde rédox en solution, le fait de greffer sur cette couche des AuNPs limite ces effets bloquants. Le meilleur comportement électrochimique est obtenu avec des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie spontanée où le nombre de AuNPs est le plus important. Cependant, même dans le cas de la meilleure des voies de nanostructuration (immobilisation spontanée des AuNPs), les processus électrochimiques enregistrés avec des SPE-Ph-AuNPs ne sont pas meilleurs que ceux obtenus avec les SPEs nues.

Afin de déterminer l'apport des liaisons covalentes, nous avons comparés les réponses électrochimiques de la sonde rédox K₃[Ru(NH₃)₆] avec des SPE-Ph-NH₂-AuNPs (préparées sans diazotation des SPE-Ph-NH₂) à celles obtenues avec des SPE-Ph-AuNPs. Les deux types d'électrodes (SPE-Ph-NH₂-AuNPs et SPE-Ph-AuNPs) ont été élaborés par voie spontanée avec des suspensions de type Turkevich (Figure III-34).

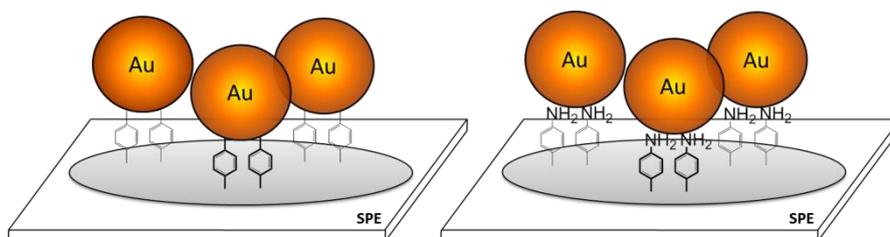


Figure III-34: Nanostructuration de SPEs avec des nanoparticules d'or faisant intervenir des liaisons carbone-or (gauche) et des interactions amines/or.

Les voltampérogrammes et les diagrammes d'impédances enregistrés avec les deux types de nanostructurations sont présentés sur la Figure III-35.

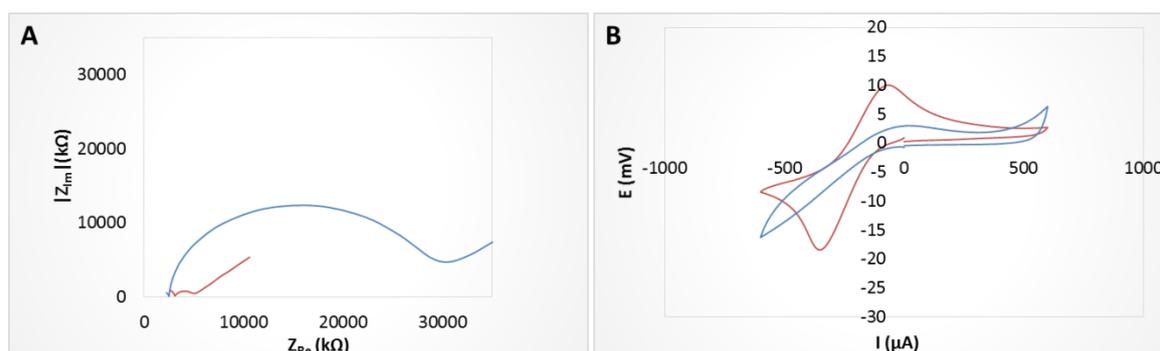


Figure III-35: Spectres d'impédances complexe (A) et voltampérogrammes (B) enregistrés avec SPE-Ph-AuNPs (rouge), SPE-Ph-NH₂-AuNPs (bleu) en présence de K₃[Ru(NH₃)₆] 0,4 mM dans KCl 0,1 M. VC: vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. EIS: potentiel fixé de -175 mV ± 10 mV entre 10²-10⁶Hz, 5 points par décade de fréquences.

Une plus faible résistance et une meilleure réponse électrochimique sont obtenues avec les électrodes élaborées par immobilisation covalente sur une surface diazotée. Nous mettons

ainsi en évidence l'apport des liaisons covalentes par rapport à la simple adsorption des nanoparticules d'or sur des amines sur la qualité des réponses électrochimiques.

III.4.2.5. Conclusion

Nous avons montré que le greffage des AuNPs de type Turkevich sur des surfaces diazotées est possible par voie électrochimique et par voie spontanée. Le greffage par voie spontanée conduit à une densité surfacique en AuNPs plus importante. Les SPE-Ph-AuNPs ainsi obtenues présentent un comportement électrochimique assez proche de celui des SPEs nues. L'ajout de ces AuNPs n'est donc pas suffisant pour améliorer les performances électrochimiques des électrodes.

Le paragraphe suivant a pour objectifs de comparer l'immobilisation des nanoparticules de type Turkevich avec celui de nanoparticules de type Eah et de déterminer les paramètres qui ont une influence sur la nanostructuration des électrodes.

III.4.3. Influence de la nature des suspensions de nanoparticules d'or sur le greffage

Les résultats du paragraphe précédent ont montré une meilleure nanostructuration des électrodes sérigraphiées avec un greffage effectué par voie spontanée ; nous avons donc choisi de garder cette voie de nanostructuration pour étudier l'influence de la nature des nanoparticules d'or sur la nanostructuration des matériaux élaborés.

Rappelons que les électrodes nanostructurées (SPE-Ph-AuNPs) sont élaborées par greffage d'une couche de groupements aminophényles sur SPEs, suivi d'une conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums. Dans une dernière étape, les SPEs ainsi diazotées sont mises en contact avec une suspension de nanoparticules pour assurer le greffage des AuNPs sur les électrodes.

Deux types de suspensions de nanoparticules d'or ont été utilisés : des AuNPs de type Eah et AuNPs de type Turkevich. Les AuNPs de type Eah sont plus petites (3 nm) que celles de type Turkevich (15 nm) et ne présenteraient pas d'agent stabilisant spécifique en surface. La petite taille et l'absence de stabilisant pourraient constituer des atouts pour leur immobilisation sur les électrodes.

III.4.3.1. Caractérisation par MEB

La Figure **III-36** présente les clichés MEB en mode rétrodiffusion de SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah et de SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Turkevich.

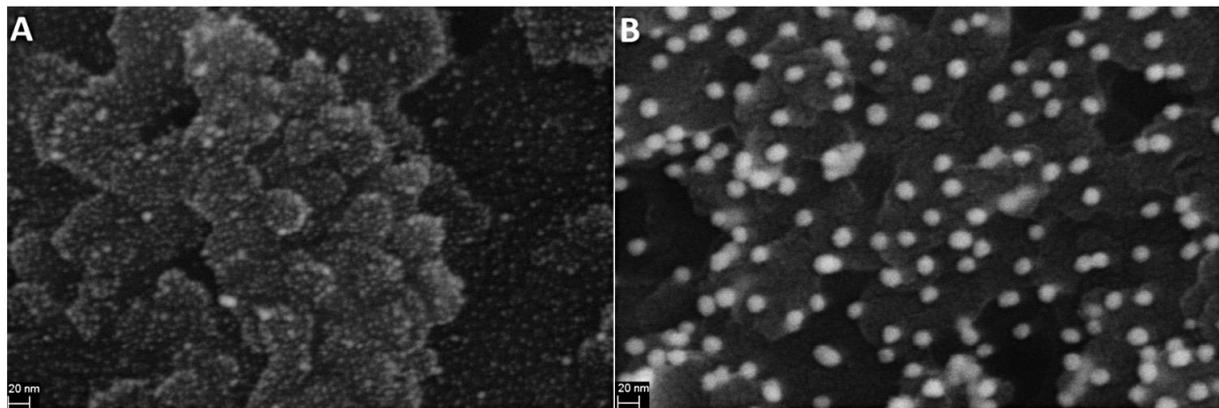


Figure III-36: Clichés MEB de SPE-Ph-AuNPs obtenues avec des AuNPs de type Eah (A) et de type Turkevich (B) par voie spontanée.

Quel que soit le type de nanoparticules d'or utilisé, on obtient une répartition homogène de ces nanoparticules à la surface des électrodes. Cependant, le cliché des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah semble montrer un meilleur recouvrement de la surface de ces électrodes par les AuNPs. L'utilisation du logiciel ImageJ[®] nous a permis d'estimer les densités surfaciques suivantes : $2,7 \cdot 10^{11}$ AuNPs.cm⁻² pour les SPE-Ph-AuNPs avec des AuNPs de type Eah et $1,4 \cdot 10^{10}$ AuNPs.cm⁻² pour les SPE-Ph-AuNPs avec des AuNPs de type Turkevich. Il est vraisemblable que cette valeur est sous-estimée dans le cas des SPE-Ph-AuNPs avec des AuNPs de type Eah en raison d'un manque de résolution des clichés car on se situe aux limites de l'appareil en termes de résolution.

III.4.3.2. Caractérisation par analyse RBS

La Figure III-37 présente les spectres RBS de SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah et des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Turkevich.

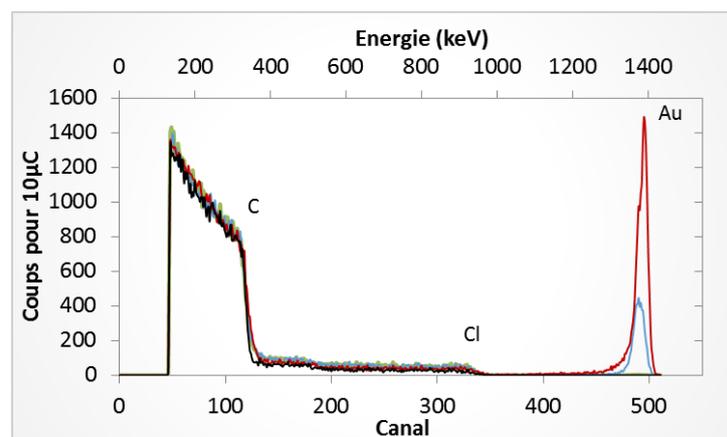


Figure III-37: Spectres RBS pour la rétrodiffusion des ions ⁴He⁺ à 1,5 MeV enregistrés sur SPE-Ph-NH₂ (noir) et SPE-Ph-AuNPs obtenues avec des AuNPs de type Eah (rouge) et Turkevich (bleu) par voie spontanée.

Le signal correspondant à l'or (canal 490) est beaucoup plus intense pour les SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah. L'intégration des signaux de

l'or a permis d'estimer la densité surfacique de l'or à $6,9 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-2} pour les SPE-Ph-AuNPs avec des AuNPs de type Eah et $2,3 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-2} pour les SPE-Ph-AuNPs avec des AuNPs de type Turkevich. En utilisant les valeurs de tailles connues pour les AuNPs, nous avons estimé le nombre de AuNPs par unité de surface à $2,7 \cdot 10^{11}$ et $1,7 \cdot 10^9$ AuNPs. cm^{-2} pour des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées respectivement avec les nanoparticules de type Eah et Turkevich. Du fait de la différence de taille entre les deux types de AuNPs, cela correspondrait à un nombre environ 100 fois plus important en termes de AuNPs dans le cas de l'immobilisation de AuNPs de type Eah.

III.4.3.3. Caractérisation par analyse XPS

Nous avons réalisé des analyses XPS sur des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah et des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Turkevich.

Le Tableau **III-3** présente les concentrations relatives obtenues pour les atomes de N, O, C et Au avec les deux types d'électrodes (toujours avec $\Sigma(\text{O}1s + \text{N}1s + \text{C}1s + \text{Au}4f) = 100$).

Tableau III-3: Concentrations relatives des éléments analysés par XPS sur des SPE-Ph-AuNPs élaborées avec les AuNPs de type Turkevich et Eah par voie spontanée.

Elément		Concentration relative			
		Au (%)	C (%)	O (%)	N (%)
Type de nanoparticule	Turkevich	1,7	89,0	8,0	1,4
	Eah	9,2	81,0	8,2	1,6

En se basant sur les rapports Au/C, nous estimons que la concentration surfacique en or est cinq fois plus importante pour des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah que pour des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Turkevich. Ce chiffre est du même ordre de grandeur que celui estimé à partir des résultats RBS (un facteur 3 avait été obtenu).

III.4.3.4. Caractérisations électrochimiques

A. Analyses par voltampérométrie et spectroscopie d'impédance complexe

Nous avons caractérisé par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance en présence de la sonde rédox $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]$ des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah et de type Turkevich (Figure **III-38**).

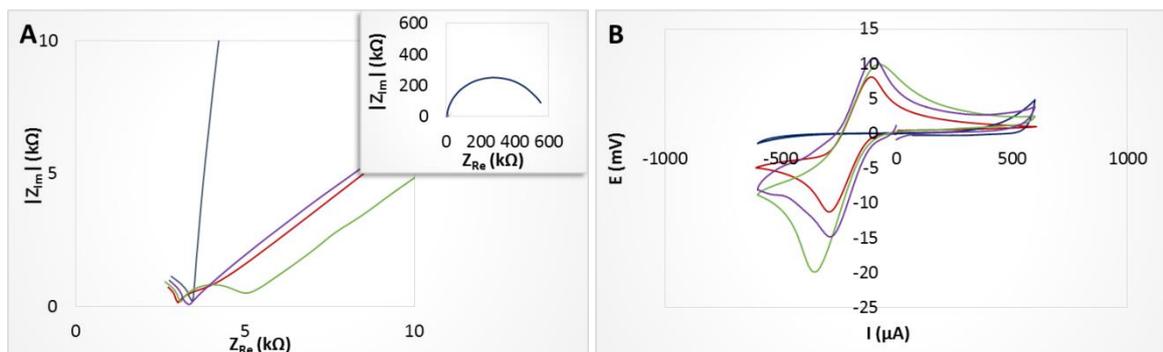


Figure III-38: Spectres d'impédance complexe (A) et voltampérogrammes cycliques (B) enregistrés avec SPE nue (rouge), SPE-Ph-NH₂ (bleu) et SPE-Ph-AuNPs nanostructurée avec des AuNPs de type Turkevich (vert) et de type Eah (violet) en présence de K₃[Ru(NH₃)₆] 0,4 mM dans KCl 0,1 M.

VC: vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. EIS: potentiel fixé de -175 mV \pm 10 mV entre 10²-10⁶ Hz, 5 points par décade de fréquences.

L'exploitation des spectres d'impédance ne montre aucune résistance vis-à-vis des processus rédox de la sonde pour des SPE-Ph-AuNPs greffées avec les AuNPs de type Eah et une résistance de l'ordre de 2,3 kOhms pour celles greffées avec les AuNPs de type Turkevich.

Quel que soit le type de AuNPs utilisé, on retrouve les processus électrochimiques liés à la sonde rédox en voltampérométrie cyclique. L'écart de potentiels entre le pic anodique et le pic cathodique est plus faible avec des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah ($\Delta E = 210$ mV) qu'avec des SPE nues et des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Turkevich (278 et 306 mV respectivement).

En conclusion, les résultats électrochimiques obtenus semblent montrer que les AuNPs de type Eah sont plus adaptées pour la fabrication de SPEs nanostructurées si on considère les cinétiques des transferts de charges.

B. Analyses par chronocoulométrie

La rugosité des matériaux peut être un obstacle à la détermination des surfaces actives des électrodes. Dans le cas des SPEs, la présence de liant dans l'encre de carbone rend cette détermination encore plus difficile. Diverses méthodes électrochimiques sont utilisées dans la littérature pour estimer la surface active d'électrodes à partir des résultats expérimentaux en utilisant la relation de Randles-Sevcik (voltampérométrie) [56] ou celle de Cottrell (chronocoulométrie) [57]. C'est cette dernière relation qui a été utilisée pour estimer les surfaces des électrodes de cette étude ainsi que le gain de surface active que pourraient présenter les SPE-Ph-AuNPs par rapport à des SPEs nues.

Selon la relation de Cottrell, lorsqu'un potentiel est imposé à une électrode, la quantité d'électricité décroît linéairement avec l'inverse de la racine carrée du temps selon :

$$Q = \frac{2nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} \quad (III-6)$$

où n est le nombre d'électrons engagés dans le processus, F la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), A la surface de l'électrode (cm^2), C la concentration de l'espèce active (mol.cm^{-3}), D le coefficient de diffusion de cette espèce ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) et t le temps (s). La relation de Cottrell est vérifiée dans le cas d'une réaction rédox réversible, d'une diffusion linéaire semi-infinie et perpendiculaire à la surface de l'électrode.

Nous avons admis que ces conditions sont remplies avec la sonde $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]$ dans nos conditions opératoires. De même, nous avons supposé que les processus électrochimiques correspondants à $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]$ se font uniquement à la surface des AuNPs présentes sur SPE-Ph-AuNPs.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une chronocoulométrie avec une électrode de carbone vitreux dont la surface est précisément connue (7 mm^2). La Figure III-39 présente le chronocoulogramme obtenu et la représentation graphique $Q = f(\sqrt{t})$ pour cette électrode. A titre de comparaison, les données obtenues avec des SPEs nues sont également présentées sur cette figure.

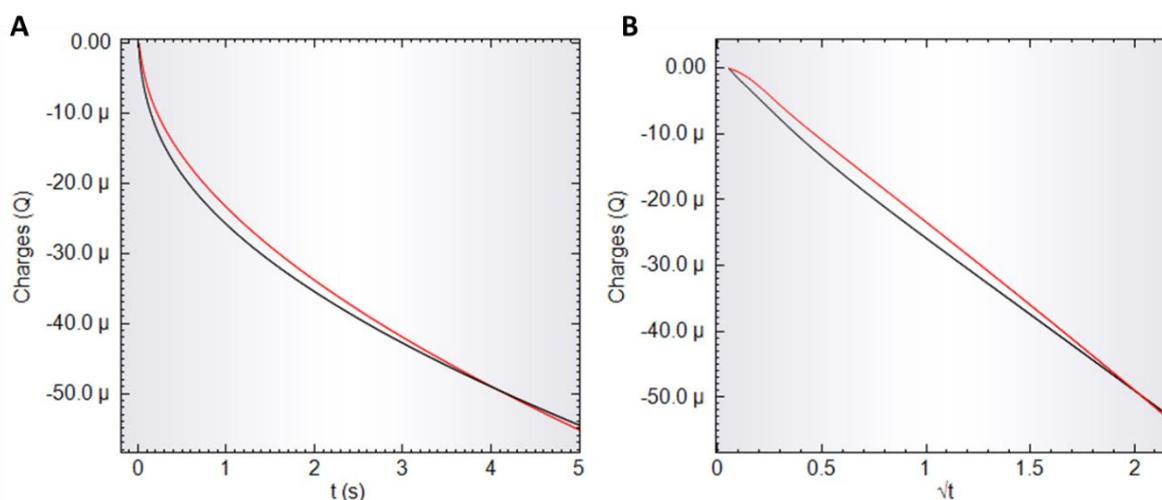


Figure III-39: Chronocoulogrammes enregistrés (A) et représentations graphiques $Q = f(\sqrt{t})$ correspondantes (B) pour la réduction électrochimique de $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]$ 1 mM dans KCl 0,1 M avec électrode de carbone vitreux (noir) et SPE nue (rouge).

Une linéarité est obtenue en représentant Q en fonction de \sqrt{t} pour les deux électrodes. A partir des pentes des droites obtenues, nous avons pu estimer la surface active de ces électrodes en utilisant la relation suivante :

$$A = \frac{Coef f \sqrt{\pi}}{2nF\sqrt{DC}} \quad (III-7)$$

Nous avons pris pour le coefficient de diffusion de $K_3[Ru(NH_3)_6]$, la valeur de $8,43.10^{-6} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ qui a été déterminée par Compton et coll. sur électrode de platine [58].

Le Tableau III-4 donne les valeurs de surfaces actives obtenues à partir de nos données expérimentales.

Tableau III-4: Surfaces actives calculées à partir des droites $Q = f(\sqrt{t})$ de la Figure III-39.

Type d'électrode	Surface géométrique	Surface active estimée
Carbone vitreux	7 mm ²	7,5 mm ²
SPE nue	10 mm ²	7,3 mm ²

Avec l'électrode de carbone vitreux, la surface active estimée est relativement proche de la surface géométrique. Cette cohérence de valeurs suggère que les conditions expérimentales de notre étude satisfont aux conditions à respecter pour appliquer la relation de Cottrell.

Avec les SPEs nues, la surface active estimée est inférieure à la surface géométrique. Dans ce cas, nous avons deux phénomènes dont les effets peuvent se compenser : une rugosité plus importante liée au procédé d'élaboration des électrodes conduisant à une surface active supérieure à la surface géométrique, mais aussi une diminution de la surface électrochimiquement active (par rapport à la surface géométrique) liée à la présence de constituants autres que le graphite dans l'encre utilisée [53, 54]. Dans la suite de cette étude, nous avons pris cette valeur de 7,3 mm² comme valeur de référence pour les valeurs obtenues avec des SPE-Ph-AuNPs et nous avons simplement utilisé l'écart relatif entre les valeurs pour estimer le gain de surface active, apporté par les AuNPs immobilisées par rapport aux surfaces nues.

La Figure III-40 présente les chronocoulogrammes obtenus - et les représentations graphiques $Q = f(\sqrt{t})$ correspondantes - pour des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées avec des AuNPs de type Eah ou Turkevich par voie spontanée. A titre de comparaison, les réponses obtenues avec des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées par voie électrochimique sont également présentées.

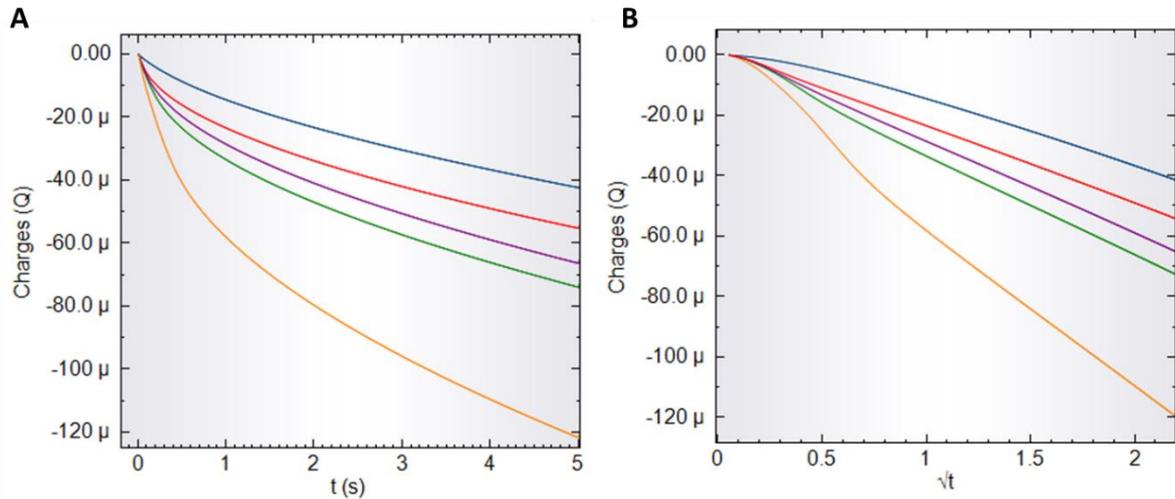


Figure III-40: Chronocoulogrammes enregistrés (A) et représentations graphiques $Q = f(\sqrt{t})$ correspondantes (B) pour la réduction électrochimique de $K_3[Ru(NH_3)_6]$ 1 mM dans KCl 0,1 M avec SPE nue (rouge), SPE-Ph-AuNPs (Turkevich/électrochimie) (bleu), SPE-Ph-AuNPs (Turkevich/spontané) (vert), SPE-Ph-AuNPs (Eah/électrochimie) (violet) et SPE-Ph-AuNPs (Eah/spontané) (orange).

Les valeurs de surfaces actives estimées pour chaque type d'électrodes sont regroupées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5: Surfaces actives calculées à partir des droites $Q = (\sqrt{t})$ de la Figure III-40.

Type de SPE	Mode de greffage	Surface active estimée
SPE nue	/	7,3 mm²
Turkevich	Électrochimie	7,4 ± 1 mm ²
	Spontané	10,2 ± 0,5 mm ²
Eah	Électrochimie	9,5 ± 0,2 mm ²
	Spontané	17,0 ± 0,2 mm²

La plus grande valeur de surface active est obtenue avec des SPE-Ph-AuNPs nanostructurées par voie spontanée avec des AuNPs de type Eah, correspondant à un gain de 130 % de surface active. Costa-Garcia et coll. ont obtenu un gain de 50 % de la surface active de SPEs en les nanostructurant avec des nanotubes de carbone [56].

Nous avons attribué les meilleurs résultats obtenus pour des SPE-Ph-AuNPs avec des AuNPs de type Eah, aux paramètres suivants :

- la plus petite taille des AuNPs de type Eah (3 nm au lieu de 15 nm pour les AuNPs de type Turkevich),
- l'absence d'agent stabilisant autour des AuNPs de type Eah (présence de citrates pour les nanoparticules de type Turkevich),

- la concentration plus élevée des suspensions de nanoparticules de type Eah (250 fois plus en se basant sur les données DLS).

L'influence des deux derniers paramètres a été validée en préparant des SPE-Ph-AuNPs avec des suspensions de AuNPs de type Eah, modifiées par dilution ou par ajout de citrates.

III.4.3.5. Influence de la composition des suspensions des nanoparticules d'or de type Eah

A. Effet de la concentration de la suspension

Le fait que la suspension de AuNPs de type Eah soit plus concentrée en nanoparticules peut induire une probabilité de rencontre plus élevée entre les fonctions diazoniums présentes sur les surfaces diazotées et les AuNPs en suspension. Ceci conduirait donc à un greffage plus important de AuNPs, pour un temps d'immersion donné. Afin de conforter cette hypothèse, des SPE-Ph-AuNPs ont été élaborées par greffage spontané, en utilisant des suspensions de AuNPs de type Eah avec des concentrations différentes en AuNPs. Les différentes dilutions ont été réalisées par ajout d'eau Milli-Q.

Les valeurs de surfaces actives estimées à partir des droites obtenues (non présentées) pour $Q = f(\sqrt{t})$ avec des SPE-Ph-AuNPs réalisées à partir des suspensions de type Eah à différentes concentrations sont données dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Surfaces actives calculées à partir des droites $Q = f(\sqrt{t})$ pour des SPE-Ph-AuNPs (Eah/spontané) obtenues avec des suspensions de type Eah diluées à 1/1, 1/2, 1/10 et 1/100. Réduction électrochimique de $K_3[Ru(NH_3)_6]$ (1 mM) dans KCl (0,1 M).

Type de SPE	Dilution	Surface active
SPE nue	/	7,3 mm²
SPE-Ph-AuNPs (Eah/voie spontanée)	1/100	10,4 ± 0,3 mm ²
	1/10	12,7 ± 0,2 mm ²
	1/2	14,2 ± 0,4 mm ²
	1/1	17,0 ± 0,2 mm ²

Nous observons une diminution des surfaces actives des SPE-Ph-AuNPs avec une concentration décroissante en AuNPs. Cette concentration a donc une influence sur le nombre de nanoparticules greffées par voie spontanée.

B. Effet de la présence d'agent stabilisant

Il n'est pas possible de préparer des suspensions de type Turkevich sans citrates. Nous avons donc ajouté à une suspension de type Eah des citrates à la concentration de 1 mM^{ff}. Les surfaces diazotées ont ensuite été immergées dans cette suspension. Le protocole expérimental reste identique à celui utilisé sans ajout de citrates.

Les valeurs de surfaces actives estimées à partir des droites $Q = f(\sqrt{t})$ (non présentées) obtenues avec des SPE-Ph-AuNPs élaborées par voie spontanée avec une suspension de AuNPs de type Eah avec et sans citrates ajoutés sont données dans le Tableau III-7.

Tableau III-7: Surfaces actives calculées à partir des droites $Q = f(\sqrt{t})$ obtenues pour des SPE-Ph-AuNPs (Eah/spontané) obtenues avec des suspensions de AuNPs de type Eah avec et sans citrates dans le milieu. Réduction électrochimique de $K_3[Ru(NH_3)_6]$ (1 mM) dans KCl (0,1 M).

Type de SPE	Présence de citrates	Surface active estimée
SPE nue	/	7,3 mm²
SPE-Ph-AuNPs	Avec	13,2 ± 0,2 mm ²
(Eah/voie spontanée)	Sans	17,0 ± 0,2 mm ²

On observe une diminution de la surface active des électrodes lorsque les citrates sont ajoutés à la suspension de type Eah. Les ions citrates viennent s'adsorber à la surface des nanoparticules *via* l'affinité des fonctions carboxylates avec l'or, rendant ainsi plus difficile le greffage des nanoparticules d'or sur les électrodes.

III.4.3.6. Conclusion

L'ensemble des techniques de caractérisation mises en œuvre ont montré que le greffage de AuNPs de type Eah par voie spontanée conduit à des électrodes SPE-Ph-AuNPs avec une surface active plus importante que celle des SPEs nues mais avec un comportement électrochimique quasi identique. Nous avons aussi montré que le greffage des nanoparticules d'or permet de supprimer le blocage des transferts électroniques, blocage initialement apporté par la couche de groupements aminophényles. Les suspensions de nanoparticules ont un rôle déterminant : la nature, la concentration, la présence ou l'absence de stabilisant affectent les propriétés des matériaux d'électrodes élaborés. Ainsi, les suspensions de type Eah pour lesquelles la concentration en nanoparticule est la plus élevée et qui ne présentent pas de stabilisant en surface sont plus adaptées pour la nanostructuration des SPEs.

^{ff} Concentration relative de citrates dans les mêmes proportions que dans une suspension de type Turkevich.

Comparer les caractéristiques des électrodes élaborées dans ce travail à celles d'électrodes d'autres travaux n'est pas aisée car les rares travaux de nanostructuration de surface *via* la chimie des sels de diazonium ne donnent pas nécessairement d'informations sur les taux de recouvrement obtenus et l'utilisation de AuNPs de type Eah pour ce mode de nanostructuration est une originalité de ce travail. On peut simplement citer les travaux de Gooding et coll. qui avec la même méthode de greffage de AuNPs de type Turkevich annoncent (à partir de clichés MEB) un recouvrement de $0,05 \cdot 10^{11}$ AuNPs.cm⁻² [1], ou ceux de Liu et coll. qui indiquent un recouvrement de $0,33 \cdot 10^{11}$ AuNPs.cm⁻² [59]. Nos études montrent un recouvrement de $0,017 \cdot 10^{11}$ AuNPs.cm⁻² avec des AuNPs de type Turkevich et de $2,7 \cdot 10^{11}$ AuNPs.cm⁻² avec des AuNPs de type Eah (à partir des analyses RBS). Le recouvrement est plus faible avec les AuNPs de type Turkevich mais meilleur avec les AuNPs de type Eah.

III.4.4. Post-fonctionnalisation de nanoparticules greffées

La dernière étape d'élaboration des électrodes nanostructurées correspond à la fonctionnalisation des nanoparticules d'or greffées par réduction électrochimique d'un sel de diazonium. Le choix du *p*-carboxyphényle diazonium tétrafluoroborate (4-CPD) repose sur le fait que sa synthèse et son greffage sont bien maîtrisés au laboratoire et qu'il apporte des groupements carboxylates qui sont connus pour complexer des ions métalliques (Figure III-41).

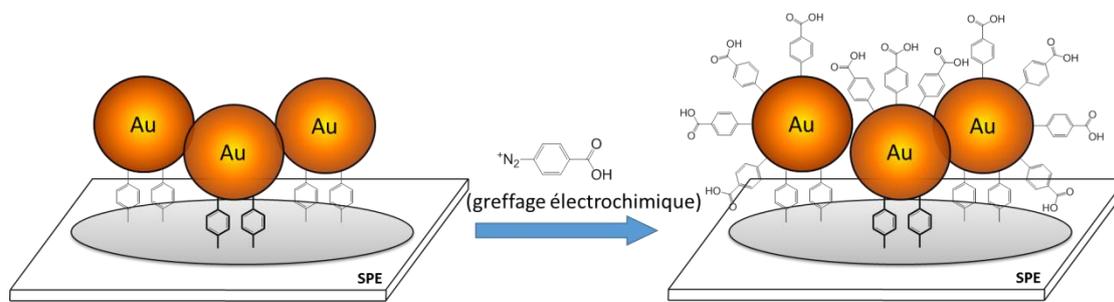


Figure III-41: Schéma illustrant la fonctionnalisation de SPE-Ph-AuNPs par des groupements carboxyphényles par réduction électrochimique du *p*-carboxyphényle diazonium.

Ce greffage a été réalisé par imposition d'un potentiel (-0,6 V/ECS) pendant 300 secondes dans une solution contenant le 4-CPD à la concentration de 2 mM.

La Figure III-42 donne les quantités d'électricité mises en jeu au cours de la réduction électrochimique du 4-CPD, avec les matériaux intermédiaires de chaque étape d'élaboration des électrodes de type SPE-Ph-AuNPs.

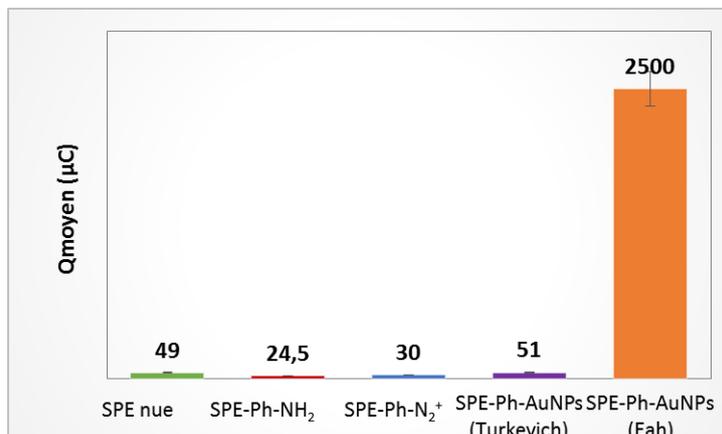


Figure III-42: Quantités d'électricité mises en jeu lors de la réduction électrochimique du 4-CPD (2mM dans H₂SO₄ 0,1 M). Réduction par potentiel imposé (-0,6 V/ECS pendant 300 s) avec SPE nue (vert), SPE-Ph-NH₂ (rouge), SPE-Ph-N₂⁺ (bleu), SPE-Ph-AuNPs (Turkevich) (violet) et SPE-Ph-AuNPs (Eah) (orange).

On constate que la quantité d'électricité mise en jeu lors de la réduction électrochimique reste inférieure ou proche de 50 microcoulombs pour des SPEs nues, SPE-Ph-NH₂, SPE-Ph-N₂⁺ ou SPE-Ph-AuNPs avec des AuNPs de type Turkevich. En revanche, pour les électrodes nanostructurées avec les AuNPs de type Eah, la quantité d'électricité mise en jeu est beaucoup plus importante (2500 μC, soit 50 fois plus).

Cette augmentation de quantité d'électricité est clairement imputable à la présence des AuNPs. L'apport catalytique des AuNPs pour la réduction du 4-CPD est mis en évidence mais cette augmentation ne peut pas être expliquée uniquement par un gain de surface active. En effet, il a été vu dans le paragraphe précédent que la surface active des SPE-Ph-AuNPs (calculée avec la relation de Cottrell) restait du même ordre de grandeur que celle des SPEs nues avec une augmentation de l'ordre de 130 % (Tableau III-5 p181). Malgré la présence des AuNPs de type Turkevich sur les SPE-Ph-AuNPs, la réduction du 4-CPD est beaucoup moins efficace qu'avec les AuNPs de type Eah. Cette différence de quantité d'électricité mise en jeu peut être reliée à différents facteurs, liés à la nature des AuNPs :

- La taille des nanoparticules d'or. Les nanoparticules d'or ont des propriétés catalytiques différentes de celles du matériau massif et ces propriétés sont dépendantes de leur taille. En effet, depuis les travaux de Haruta et coll. qui ont montré une augmentation de l'activité catalytique des particules d'or avec la diminution de leur diamètre [60], cet effet de taille a fait l'objet de nombreuses études [61, 62]. La plupart des données concordent sur le fait que l'activité catalytique des AuNPs n'est obtenue que pour des diamètres inférieurs à 5 nm [61]. L'activité catalytique serait donc possible avec les AuNPs de type Eah (3 nm) mais pas avec les AuNPs de type Turkevich (15 nm). De plus, Nørskov et coll. [61] ont également corrélé la structure électronique des atomes avec leurs propriétés catalytiques et ont montré que les atomes des métaux de transition faiblement coordonnés (atomes de surface des AuNPs) sont beaucoup plus réactifs que ceux très coordonnés (atomes de volume des AuNPs) [61]. Si

on prend en compte cette donnée, les AuNPs de type Eah qui présentent un plus petit diamètre et donc plus d'atomes en surface doivent être plus réactives que les AuNPs de type Turkevich. Ceci est cohérent avec la quantité d'électricité plus importante obtenue dans le cas de l'électrode avec des AuNPs de type Eah (Figure **III-42**).

- La morphologie des nanoparticules. La nature et la proportion des réactifs mis en jeu dans les deux voies de synthèse des nanoparticules d'or pourraient conduire à des cinétiques de formation de ces nanoparticules plus ou moins rapides, induisant des différences de cristallinité. La nature de la structure cristallographique des facettes exposées du matériau peut jouer un rôle dans la réactivité des AuNPs [61].

- L'absence ou la présence de stabilisants, ainsi que leurs natures peuvent aussi modifier la réactivité des AuNPs.

Une quantité d'électricité plus élevée lors de la post-fonctionnalisation des nanoparticules ne signifie cependant pas nécessairement un nombre plus important de molécules greffées étant donné que les radicaux formés par la réduction du 4-CPD peuvent réagir avec d'autres espèces présentes en solution. Des caractérisations physicochimiques ont alors été mises en œuvre pour vérifier l'importance du greffage des groupements carboxyphényles sur les SPE-Ph-AuNPs.

III.4.4.1. Caractérisation par analyses XPS

Le greffage a été étudié par analyses XPS au niveau 1s du carbone sur des électrodes SPE-Ph-AuNPs et SPE-Ph-AuNPs-COOH (après réduction du 4-CPD). Une décomposition des pics a été effectuée (Figure **III-43**).

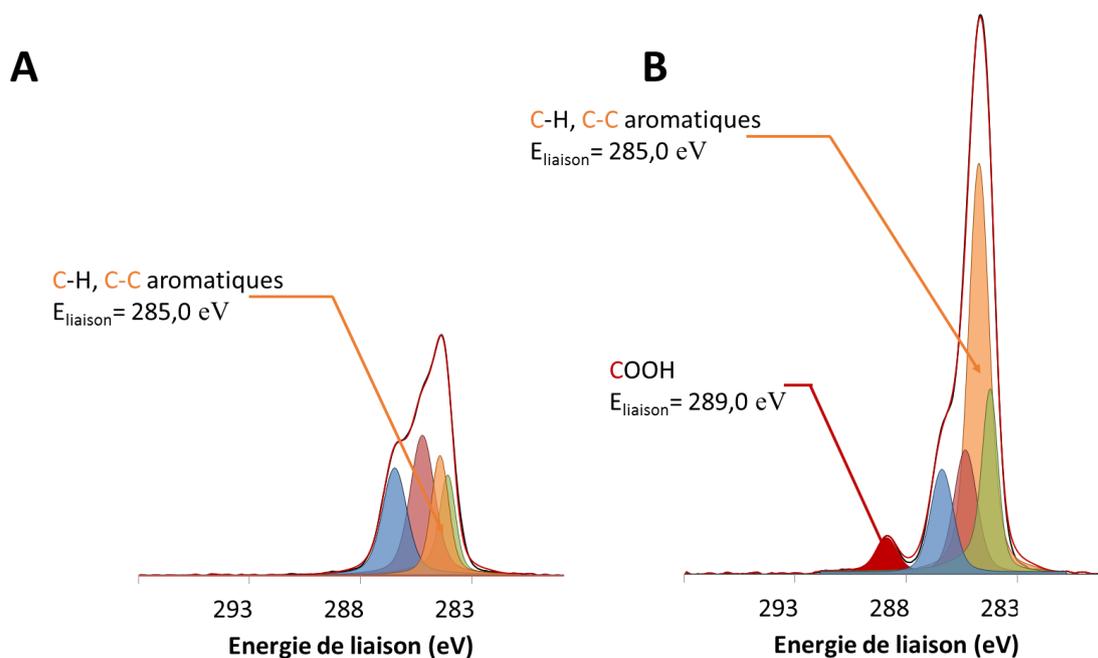


Figure III-43: Spectres de la région 1s du carbone enregistrés sur SPE-Ph-AuNPs avant et après fonctionnalisation par des groupements carboxyphényles.

La présence de groupements carboxyphényles sur la surface des SPE-Ph-AuNPs est mise en évidence par :

- l'apparition d'une contribution située à 289,0 eV correspondant aux atomes de carbone impliqués dans une fonction $-\text{COOH}$,
- une augmentation de la contribution située à 285,0 eV correspondant à des atomes de carbone C-H et C-C aromatiques.

Ces deux signaux suggèrent donc un greffage des groupements carboxyphényles sur la surface des SPE-Ph-AuNPs.

Une quantification relative des groupements carboxyphényles présents sur la surface des électrodes par rapport à l'or a été faite et le rapport $C_{\text{COOH}}/\text{Au}$ a été estimé à 1,25. Cependant, une quantification absolue du nombre de groupements greffés par cette méthode reste difficile.

III.4.4.2. Caractérisation par analyses NRA

L'analyse NRA est plus adaptée que l'analyse XPS pour donner des informations quantitatives sur le greffage mais comme les groupements carboxyphényles ne sont pas observables en NRA, nous avons été amenés à utiliser le *p*-aminophényle diazonium marqué avec de l'azote 15. Nous avons donc admis, pour exploiter nos données expérimentales, que le *p*-aminophényle diazonium et le *p*-carboxyphényle diazonium ont un comportement quasi-

similaire lors du greffage. La réduction du *p*-aminophényle diazonium marqué a été effectuée à la surface des SPE-Ph-AuNPs mais également à la surface des SPEs nues à titre de comparaison.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau **III-8**.

Tableau III-8: Quantités d'électricité (Q) enregistrées pendant la réduction du p-aminophényle diazonium, diazonium réduit calculé, densité d'azote mesurée en NRA et rendement de greffage déduit. Greffage dans une solution de p-aminophényle diazonium à 2 mM dans HCl 0,5 M par chronocoulometrie (-0,6 V/ECS pendant 300 s). Analyses réalisées sur des SPEs de 1 cm².

	Q (μC)	Molécules théoriquement réduites	Couverture mesurée (atomes.cm ⁻²)	Rendement de greffage
SPE-Ph-NH ₂	794	51.10 ¹⁴	5,6 à 7,5.10 ¹⁴	11 %
SPE-Ph-AuNPs-NH ₂	36000	2325.10 ¹⁴	5 à 8.10 ¹⁴	0,3 %

La quantité d'électricité engagée dans la réduction électrochimique du sel de diazonium est environ 40 fois plus importante avec des SPE-Ph-AuNPs (36000 μC) qu'avec des SPEs nues (794 μC). L'écart de quantités d'électricité engagée avec ces électrodes est comparable à celui obtenu lorsque le *p*-carboxyphényle diazonium est utilisé (Figure **III-42** p185). Ceci valide l'hypothèse faite suggérant que le *p*-aminophényle diazonium et le *p*-carboxyphényle diazonium ont un comportement quasi-similaire lors du greffage.

À partir des quantités d'électricité mises en jeu, il est possible de calculer le nombre de molécules de *p*-aminophényle diazonium réduites (colonne 3) en appliquant la relation de Faraday (équation **III-3** p158). Nous avons admis que la réduction correspond à l'échange d'un électron par molécule et qu'elle ne concerne que le sel de diazonium. Les analyses NRA effectuées sur les électrodes avant et après greffage de groupements aminophényles ont permis d'estimer le nombre d'atomes d'azote présents par unité de surface (colonne 4). Le nombre d'atomes d'azote par unité de surface est du même ordre de grandeur sur des SPE-Ph-AuNPs-NH₂ (entre 5 et 8.10¹⁴ atomes.cm⁻²) et sur des SPE-Ph-NH₂ (entre 5,6 à 7,5.10¹⁴ atomes.cm⁻²). Les rendements de greffage ont pu être estimés (colonne 5) en faisant le rapport entre la quantité sels de diazonium réduits (colonne 3) et les taux de couverture mesurés (colonne 4). Ils sont autour de 11 % dans le cas des SPE-Ph-NH₂ et autour de 0,3 % pour des SPE-AuNPs-NH₂. Ainsi, bien que les SPE-Ph-AuNPs soient électrochimiquement plus réactives que les SPEs nues, le greffage des groupements aminophényles sur leur surface n'est pas plus important et nous pouvons donc conclure que le recouvrement de la surface par des groupements carboxyphényles est équivalent.

III.4.5. Conclusion

Le Tableau III-9 regroupe l'ensemble des résultats de caractérisations obtenus.

Tableau III-9: Récapitulatif des résultats de caractérisations obtenus avec des SPE-Ph-AuNPs en fonction de la voie d'immobilisation et du type de AuNPs.

		XPS	RBS	MEB	EIS	Cottrell
AuNPs	Immobilisation	Densité relative d'or (%)	Densité de AuNPs (cm^{-2})	Densité de AuNPs (cm^{-2})	R_{ct} (kOhms)	Surface active estimée (mm^2)
	SPE nue	0	0	0	0	7,3
Turkevich	Électrochimique	N.D	$1,5 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^8$	11,5	7,4
	Spontanée	1,67	$1,7 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^{10}$	2,3	10,2
Eah	Électrochimique	2,94	$8,7 \cdot 10^{10}$	N.D	1,8	9,5
	Spontanée	9,2	$2,7 \cdot 10^{11}$	$8,9 \cdot 10^{10}$	0	17,0

L'ensemble des résultats issus des différentes méthodes de caractérisation présente la même tendance ; la nanostructuration est plus efficace par voie spontanée et avec des AuNPs de type Eah. La taille, la concentration des suspensions, la présence d'agents stabilisants ainsi que la nature des AuNPs sont des paramètres clés qui influent sur la nanostructuration des SPEs et par conséquent sur leur réactivité. L'exploitation de l'équation de Cottrell a permis d'estimer le gain en surface active qui est de 130 % dans le meilleur des cas présentés (voie spontanée/Eah). L'étude de la réduction des sels de diazonium avec les SPE-Ph-AuNPs obtenues a permis de mettre en évidence l'apport bénéfique des AuNPs d'un point de vue catalytique.

Ce résultat est intéressant dans la mesure où la nanostructuration passe dans un premier temps par une passivation de la surface (SPE-Ph-NH₂) puis par un retour de la conductivité après greffage des AuNPs. Cette approche diffère des techniques de nanostructuration par électrodéposition d'or [63-67] mais présente des propriétés catalytiques similaires.

Cependant, malgré une réactivité électrochimique accrue, le recouvrement de ligands sur la surface des électrodes nanostructurées est similaire à celui obtenu sur des SPEs nues.

III.5. Elaboration de capteurs nanostructurés à partir de nanoparticules d'or fonctionnalisées

Les électrodes de type SPE-Ph-AuNPs-COOH peuvent également être élaborées par mise en contact de surfaces diazotées avec des AuNPs préalablement fonctionnalisées (voie 2 - Figure III-44). La fonctionnalisation des nanoparticules d'or ainsi que leurs caractérisations ont déjà été décrites dans le paragraphe III.2. La seule étape restant à réaliser dans cette voie est la réaction entre les surfaces diazotées et les AuNPs fonctionnalisées (Figure III-44).



Figure III-44: Schéma illustrant la nanostructuration de SPEs par des AuNPs préalablement fonctionnalisées selon la voie 2.

Le greffage de AuNPs fonctionnalisées sur surface diazotée (SPE-Ph- N_2^+) a été réalisé selon la voie de greffage la plus efficace, à savoir par voie spontanée (immersion de la surface diazotée dans la suspension de nanoparticules Eah fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles).

III.5.1. Caractérisation des électrodes nanostructurées selon la voie 2

III.5.1.1. Caractérisation par MEB

La Figure III-45 présente un cliché MEB en mode rétrodiffusion obtenu pour des électrodes SPE-Ph-AuNPs-COOH, élaborées avec la voie 2.

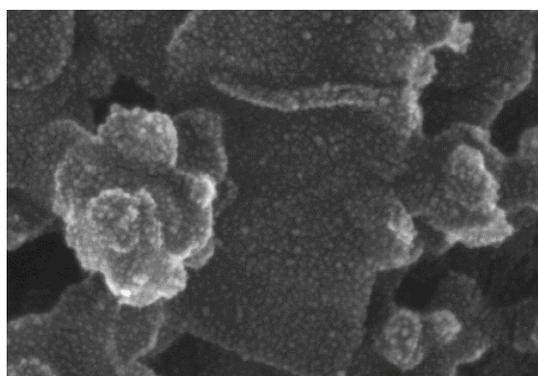


Figure III-45: Cliché MEB d'une SPE-Ph-AuNPs-COOH obtenue par immobilisation de AuNPs fonctionnalisées par voie spontanée.

D'après le cliché MEB, le greffage de nanoparticules fonctionnalisées est possible malgré la présence d'une couche organique à leur surface. Une estimation de la densité de surface de AuNPs n'a pas pu être réalisée par manque de résolution des clichés.

III.5.1.2. Caractérisation par analyse XPS

La Figure III-46 présente les signaux et la décomposition des signaux relatifs aux niveaux Au-4f de l'or et 1s du carbone pour des SPE-Ph-AuNPs-COOH greffées avec des AuNPs fonctionnalisées.

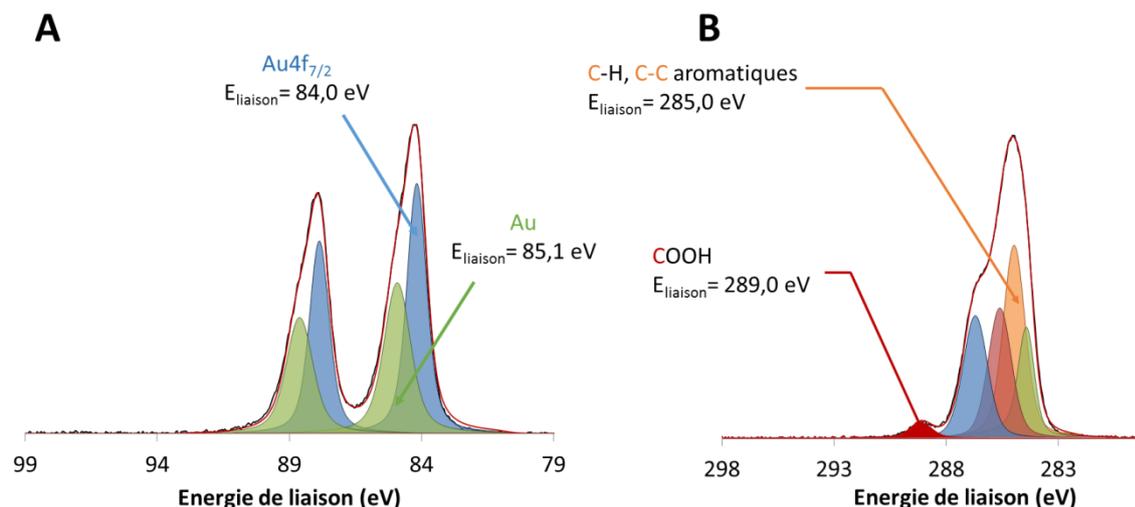


Figure III-46: Spectres XPS de la région Au-4f de l'or (A) et de la région 1s du carbone (B) enregistrés sur SPE-Ph-AuNPs-COOH obtenue par immobilisation (voie spontanée) de AuNPs fonctionnalisées.

Les analyses XPS confirment à la fois la présence d'or et de groupements carboxyphényles à la surface des SPE-Ph-AuNPs-COOH. Une quantification relative des groupements carboxyphényles présents sur la surface des électrodes par rapport à l'or a été faite : le rapport $C_{\text{COOH}}/\text{Au}$ a été estimé à 0,38. Cette valeur est plus faible que celle trouvée avec des SPE-Ph-AuNPs-COOH élaborées selon la voie 1 ($C_{\text{COOH}}/\text{Au} = 1,25$). Au vu de ces résultats, il semble donc que la voie 2 d'élaboration d'électrodes de type SPE-Ph-AuNPs-COOH (AuNPs fonctionnalisées au préalable) conduit à un recouvrement moins important de groupements carboxyphényles que la voie 1 (AuNPs nues puis post-fonctionnalisées après immobilisation).

Le signal de l'or sur le spectre XPS des électrodes SPE-Ph-AuNPs-COOH (Figure III-46) présente le même type d'asymétrie déjà observé pour des SPE-Ph-AuNPs-COOH (voie 1) (Figure III-16 p154). La décomposition de ce signal conduit à une contribution à 84,0 eV attribuée à l'or et une contribution à 85,1 eV qui pourrait être attribuée à des atomes d'or en interaction avec la surface *via* des liaisons carbone-or de nature covalente.

III.5.1.3. Caractérisations par analyses RBS et NRA

Les électrodes de type SPE-Ph-AuNPs-COOH élaborées selon la voie 2 ont été caractérisées par RBS afin de quantifier l'or présent à leur surface. Un recouvrement de $3,54.10^{15}$ atomes.cm⁻² d'or a été déterminé correspondant à $1,38.10^{11}$ AuNPs.cm⁻² en considérant un diamètre de l'ordre de 3 nm pour les nanoparticules. Ce recouvrement est deux fois plus faible que celui des SPE-Ph-AuNPs-COOH élaborées selon la voie 1. La présence de ligands greffés de manière covalente sur la surface des AuNPs aurait donc une influence sur leur greffage sur des surfaces diazotées.

Les analyses NRA ont été conduites avec des AuNPs fonctionnalisées par des groupements aminophényles marqué en azote 15. La présence de groupements aminophényles sur les électrodes a été confirmée mais le signal est beaucoup trop faible pour estimer un taux de couverture des électrodes.

III.5.2. Conclusion

Nous avons montré que le greffage covalent de AuNPs fonctionnalisées sur support *via* les surfaces diazotées est possible, ce qui à notre connaissance n'avait pas été étudié jusqu'ici. Cependant, la quantité d'or, ainsi que la densité relative des groupements carboxyphényles par rapport à la quantité d'or sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec des électrodes nanostructurées élaborées avec la voie 1. Ceci est vraisemblablement lié au fait que les nanoparticules pré-fonctionnalisées ont une surface relativement encombrée et donc moins accessible.

III.6. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons mis au point un protocole d'élaboration d'électrodes nanostructurées avec des nanoparticules d'or.

Deux types de suspensions de nanoparticules d'or (AuNPs) ont été synthétisés par voie chimique en phase aqueuse et caractérisés par diverses méthodes physicochimiques : les suspensions de type Turkevich et les suspensions de type Eah. Les AuNPs synthétisées ont une forme sphérique avec des tailles de l'ordre de 15 nm (Turkevich) et 3 nm (Eah) avec des dispersions en tailles restreintes. Les nanoparticules de type Eah ont été fonctionnalisées de manière covalente par des groupements carboxyphényles et les modifications induites par cette fonctionnalisation ont été mises en évidence par UV-visible (déplacement de la bande plasmon de l'or) et par XPS (modification du signal Au4f_{7/2}).

Nous avons réalisé la synthèse de surfaces diazotées sur des électrodes de carbone sérigraphiées par greffage covalent de groupements aminophényles *via* la chimie des sels de diazonium, suivi d'une étape de conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums. Le greffage de groupements aminophényles a été mis en évidence par l'effet bloquant de la couche sur les processus électrochimiques. Les analyses XPS réalisées sur des électrodes comportant les groupements aminophényles ont montré la présence des groupements amines (-NH₂), mais aussi de groupements azo (N=N) dans les mêmes proportions. Il a été montré que l'étape de conversion des fonctions amines en fonctions diazoniums est quasi-quantitative (90 %). Cependant, les surfaces diazotées subissent une dégradation en milieu aqueux et présentent un temps de « survie » de l'ordre d'une dizaine de minutes.

Ces surfaces diazotées ont été utilisées pour le greffage des AuNPs. Deux voies de greffage des AuNPs ont été testées : une voie avec des AuNPs non fonctionnalisées (voie 1) et une autre impliquant des AuNPs pré-fonctionnalisées (voie 2). Avec des AuNPs non fonctionnalisées, nous avons montré que le greffage est meilleur lorsqu'il est réalisé par voie spontanée, avec des nanoparticules de type Eah. Ce meilleur greffage est lié à la concentration plus élevée en nanoparticules de la suspension et à l'absence d'agent stabilisant autour des nanoparticules. La réduction électrochimique de sels de diazonium avec les SPE-Ph-AuNPs (voie spontanée et nanoparticules de type Eah) met en jeu une quantité d'électricité 50 fois supérieure à celle mise en jeu avec des SPEs nues mais le recouvrement en groupements greffés reste proche de celui des SPEs nues.

Il a également été démontré, en mettant en œuvre diverses techniques de caractérisation, que le greffage covalent de AuNPs préalablement fonctionnalisées *via* les surfaces diazotées (voie 2) est également possible. L'éventualité de greffer des nanoparticules fonctionnalisées est très intéressante pour l'établissement d'un matériau bien défini, cependant, cette voie de synthèse est moins efficace en termes de recouvrement de AuNPs et de ligands présents. L'utilisation des électrodes nanostructurées selon la voie 1 a donc été privilégiée pour des applications en détection de micropolluants métalliques. Ces travaux sont présentés dans le chapitre VI.

Références

1. G. Liu, E. Luais, et J. J. Gooding, *The Fabrication of Stable Gold Nanoparticle-Modified Interfaces for Electrochemistry*. **Langmuir**, **2011**, 27, (7), 4176-4183.
2. P. Viel, X.T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A.L. Goff, A. Filoramo, D. Alamarguy, S. Noel, L. Baraton, et S. Palacin, *Covalent grafting onto self-adhesive surfaces based on aryldiazonium salt seed layers*. **Journal of Materials Chemistry**, **2008**, 18, 5913–5920.
3. L. Laurentius, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, A. Kovalenko, R. Du, G. P. Lopinski, et M. T. McDermott, *Diazonium-Derived Aryl Films on Gold Nanoparticles: Evidence for a Carbon Gold Covalent Bond*. **ACS Nano**, **2011**, 5, (5), 4219–4227.
4. J. Turkevich, P.C. Stevenson, et J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. **Discussions of the Faraday Society**, **1951**, 11, 55.
5. M. N. Martin, J. I. Basham, P. Chando, et S.-K. Eah, *Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly*. **Langmuir**, **2010**, 26, (10), 7410–7417.
6. M. Brust, M.I Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, et R. Whyman *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system*. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, **1994**, (7), 801-802.
7. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, et A. Plech, *Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited*. **Journal of Physical Chemistry B**, **2006**, 110, 15700-15707.
8. B.-K.Pong, H. I. Elim, J.-X. Chong, W. Ji, B. L. Trout, et J.-Y. Lee, *New Insights on the Nanoparticle Growth Mechanism in the Citrate Reduction of Gold(III) Salt: Formation of the Au Nanowire Intermediate and Its Nonlinear Optical Properties*. **Journal of physical Chemistry C**, **2007**, 111, 6281-6287.
9. J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thunemann, et R. Kraehnert, *Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation*. **Journal of the American Chemical Society**, **2010**, 132, (4), 1296-1301.
10. S. Kumar, K. S. Gandhi, et R. Kumar, *Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **2007**, 46, 3128-3136.
11. X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, et X. Peng, *Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate*. **Journal of the American Chemical Society**, **2007**, 45, 13939-13948.
12. G. Frens, *Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions*. **Nature**, **1973**, 241, 20-22.
13. K. Srinivasan et J. S. Abraham, *Spontaneous grafting: A novel approach to graft diazonium cations on gold nanoparticles in aqueous medium and their self-assembly on electrodes*. **Journal of Colloid and Interface Science**, **2014**, 428, 84–94.
14. S. Kesavan, S. Brillians Revin, et S.A. John, *Potentiodynamic formation of gold nanoparticles film on glassy carbon electrode using aminophenyl diazonium cations grafted gold nanoparticles: Determination of histamine H2 receptor antagonist*. **Electrochimica Acta** **2014**, 119, 214– 224.
15. P.D.H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer Tracts in Modern Physics, ed. S.T.i.M. Physics. Vol. 111. 1988.
16. K. Lance Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, et G. C. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. **The Journal of Physical Chemistry B**, **2003**, 107, 668-677.
17. S. Link et M. A. El-Sayed, *Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods*. **The Journal of Physical Chemistry B**, **1999**, 103, 8410-8426.
18. W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, et D. G. Fernig, *Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra*. **Analytical Chemistry**, **2007**, 79, (11), 4215-4221.
19. A. Mesnage, X. Lefevre, P. Jegou, G. Deniau, et S. Palacin, *Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces*. **Langmuir**, **2012**, 28, 11767–11778.

20. M. Sivakumar, K. Venkatakrishnan, et B. Tan, *Characterization of MHz pulse repetition rate femtosecond laser-irradiated gold-coated silicon surfaces*. **Nanoscale Research Letters**, **2011**, 6, (78), 1-5.
21. D.K. Sarkar, S. Bera, S. Dhara a, K.G.M. Nair, S.V. Narasimhan, et S. Chowdhury, *XPS studies on silicide formation in ion beam irradiated AuSi system*. **Applied Surface Science**, **1997**, 120, 159–164.
22. R. Khalfaoui, C. Benazzouz, A. Guittoum, N. Tabet, et S. Tobbeche, *Irradiation-induced gold silicide formation and stoichiometry effects in ion beam-mixed layer*. **Vacuum**, **2006**, 81, 45–48.
23. B. Sundaravel, K. Sekar, G. Kuri, P.V. Satyam, B.N. Dev, S. Bera, S.V. Narasimhan, P. Chakraborty, et F. Caccavale, *XPS and SIMS analysis of gold silicide grown on a bromine passivated Si(111) substrate*. **Applied Surface Science**, **1999**, 137, 103–112.
24. C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson, et F. I. Podvorica, *Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion*. **Chemistry of Materials**, **2005**, 17, 3968-3975.
25. T. Berthelot, A. Garcia , X. Tuan Le, J. El Morsli, P. Jégou, S. Palacin, et P.Viel, “Versatile toolset” for DNA or protein immobilization: Toward a single-step chemistry. **Applied Surface Science** **2011**, 257, 3538–3546.
26. C. Gutiérrez-Sánchez, M. Pita, C. Vaz-Domínguez, S. Shleev, et A.L.D. Lacey, *Gold Nanoparticles as Electronic Bridges for Laccase-Based Biocathodes*. **Journal of the American Chemical Society**, **2012**, 134, 17212–17220.
27. A. Barfidokht, S. Ciampi, E. Luais, N. Darwish, et J. J. Gooding, *The Influence of Organic-Film Morphology on the Efficient Electron Transfer at Passivated Polymer-Modified Electrodes to which Nanoparticles are Attached*. **ChemPhysChem**, **2013**, 14, 2190 – 2197.
28. J. Lyskawa et D. Bélanger, *Direct Modification of a Gold Electrode with Aminophenyl Groups by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Aminophenyl Monodiazonium Cations*. **Chemistry of Materials**, **2006**, 18, 4755-4763.
29. S. S. C. Yu, E. S. Q. Tan, R. T. Jane, et A.J. Downard, *An Electrochemical and XPS Study of Reduction of Nitrophenyl Films Covalently Grafted to Planar Carbon Surfaces*. **Langmuir**, **2007**, 23, 11074-11082.
30. M. A. Alonso-Lomillo, O. Domínguez-Renedo, et M. J. Arcos-Martínez, *Screen-printed biosensors in microbiology; a review*. **Talanta**, **2010**, 82, 1629–1636.
31. Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, et C.K. Whitecar, *Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives*. **The Journal of Physical Chemistry**, **1990**, 94, (19), 7716-7721.
32. M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, et R. G. Compton, *Nitroazobenzene Functionalized Carbon Powder: Spectroscopic Evidence for Molecular Cleavage*. **International journal of Electrochemical Science**, **2008**, 3, 1218-1235.
33. J. Pinson et F. Podvorica, *Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts*. **Chemical Society Reviews**, **2005**, 34, 429–439.
34. Yi-C. Liu et R. L. McCreery, *Raman Spectroscopic Determination of the Structure and Orientation of Organic Monolayers Chemisorbed on Carbon Electrode Surfaces*. **Analytical Chemistry**, **1997**, 69, 2091-2097.
35. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, et J.-M. Savéant, *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*. **Journal of the american chemical society**, **1997**, 119, 201-207.
36. C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, et D. Belanger, *Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups*. **Langmuir**, **1997**, 13, 6805-6813.
37. P. A. Brooksby et A. J. Downard, *Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions*. **Langmuir**, **2004**, 20, 5038-5045.

38. T. Takahagi et A. Ishitani, *XPS study on the surface structure of carbon fibers using chemical modification and C1s line shape analysis*. **Carbon**, **1988**, 26, (3), 389-395.
39. A. Adenier, E.Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, et C. Vautrin-UI, *Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction*. **Chemistry of Materials**, **2005**, 17, 491-501.
40. B. Ortiz, C. Saby, G.Y. Champagne, et D. Bélanger, *Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4 nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **1998**, 455, 75–81.
41. P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, et S. Verneyre, *Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Lay*. **Chemistry of Materials**, **2007**, 19, 4570-4575.
42. M. Toupin et D. Bélanger, *Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt*. **Journal of physical Chemistry C**, **2007**, 111, 5394-5401.
43. A. Laforgue, T. Addou, et D. Bélanger, *Characterization of the Deposition of Organic Molecules at the Surface of Gold by the Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations*. **Langmuir**, **2005**, 21, 6855-6865.
44. C. Galli, *Radical reactions of arenediazonium ions: An easy entry into the chemistry of the aryl radical*. **Chemical Reviews**, **1988**, 88, (5), 765–792.
45. C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, et T. Brousse, *Graphite-Grafted Silicon Nanocomposite as a Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries*. **Advanced Materials**, **2009**, 21, 4735-4741.
46. Y. Bai, S. Zhao, K. Zhang, et C. Sun, *Covalently attached multilayer assemblies of citrate-capped colloidal gold nanoparticles and diazo-resins*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **2006**, 281, 105-112.
47. P. Viel, J. Walter, S. Bellon, et T. Berthelot, *Versatile and Nondestructive Photochemical Process for Biomolecule Immobilization*. **Langmuir**, **2013**, 29, 2075–2082.
48. F. Barrière et A. J. Downard, *Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods*. **Journal of solid state electrochemistry**, **2008**, 12, 1231–1244.
49. J. Lehr, B. E. Williamson, et A. J. Downard, *Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups to Planar Glassy Carbon Substrates: Evidence for Two Mechanisms*. **The Journal of Physical Chemistry C**, **2011**, 115, 6629–6634.
50. A.J. Downard, *Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential*. **Langmuir**, **2009**, 25, (23), 13503–13509.
51. L. Lee, P.A. Brooksby, et A.J. Downard, *The stability of diazonium ion terminated films on glassy carbon and gold electrodes*. **Electrochemistry Communications**, **2012**, 19, 67-69.
52. A. Leydier, D. Lecerclé, S. Pellet-Rostaing, A. Favre-Réguillon, F. Taran, et M. Lemaire, *Sequestering agents for uranyl chelation: new calixarene ligands*. **Tetrahedron**, **2008**, 64, (49), 11319-11324.
53. F. Ghamouss, P.Y. Tessier, A. Djouadi, M.P. Besland, et M. Boujtita, *Screen-printed carbon electrode modified on its surface with amorphous carbon nitride thin film: Electrochemical and morphological study*. **Electrochimica Acta**, **2007**, 52, (15), 5053-5061.
54. F. Ghamouss, E. Luais, C. Thobie-Gautier, P.Y. Tessier, et M. Boujtita, *Argon plasma treatment to enhance the electrochemical reactivity of screen-printed carbon surfaces*. **Electrochimica Acta**, **2009**, 54, (11), 3026-3032.
55. J. B. Shein, L. M. H. Lai, P. K. Eggers, M. N. Paddon-Row, et J.J. Gooding, *Formation of efficient electron transfert pathways by adsorbing gold nanoparticles to self-assembled monolayer modified electrodes*. **Langmuir**, **2009**, 25, (18), 11121-11128.
56. P. Fanjul-Bolado, P. Queipo, P. José Lamas-Ardisana, et A. Costa-Garcia, *Manufacture and evaluation of carbon nanotube modified screen-printed electrodes as electrochemical tools*. **Talanta**, **2007**, 74, 427–433.
57. A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. 2001: John Wiley & Sons, Inc.
58. Y. Wang, J. G. Limon-Petersen, et R. G. Compton, *Measurement of the diffusion coefficients of [Ru(NH₃)₆]³⁺ and [Ru(NH₃)₆]²⁺ in aqueous solution using microelectrode double potential step chronoamperometry*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **2011**, 652, 13–17.

59. G. Liu, W. Guo, et Z. Yin, *Covalent fabrication of methyl parathion hydrolase on gold nanoparticles modified carbon substrates for designing a methyl parathion biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, 2014, 53, 440–446.*
60. M. Haruta, *Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, 1997, 36, (1), 153-166.*
61. B. Hvolbæk, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, et J.K. Nørskov, *Catalytic activity of Au nanoparticles. **Nano Today**, 2007, 2, (4), 14-18.*
62. K.Z. Brainina, L.G. Galperin, E.V. Vikulova, N.Y. Stozhko, A.M. Murzakaev, O.R. Timoshenkova, et Y.A. Kotov, *Gold nanoparticles electrooxidation: comparison of theory and experiment. **Journal of solid state electrochemistry** 2011, 15, (5), 1049-1056.*
63. L. Guodong, L. Ying-ying, W. Hong, et L. Yuehe, *Voltammetric Detection of Cr(VI) with Disposable Screen-Printed Electrode Modified with Gold Nanoparticles. **Environmental Science and Technology**, 2007, 41, 8129–8134.*
64. G. Martinez-Paredes, M.B. Gonzalez-Garcia, et A. Costa-Garcia, *Lead Sensor Using Gold Nanostructured Screen-Printed Carbon Electrodes as Transducers. **Electroanalysis**, 2009, 8, 925 – 930.*
65. M.A. Alonso-Lomilloa, C. Yardimcib, O. Domínguez-Renedoa, et M.J. Arcos-Martínez, *CYP450 2B4 covalently attached to carbon and gold screen printed electrodes by diazonium salt and thiols monolayers. **Analytica Chimica Acta**, 2009, 633, 51–56.*
66. M. Moreno, E. Rincon, J.M. Pérez, V.M. González, A. Domingo, et E. Dominguez, *Selective immobilization of oligonucleotide-modified gold nanoparticles by electrodeposition on screen-printed electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, 2009, 25, 778-783.*
67. O.D. Renedo et M.J.A. Martinez, *Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes. **Analytica Chimica Acta**, 2007, 589, 255-260.*

Chapitre IV: Détection de micropolluants métalliques avec des électrodes nanostructurées

Contenu

IV.1. Introduction	201
IV.2. Détection du plomb et du cuivre avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles.....	201
IV.2.1. Détection du plomb avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles	202
IV.2.2. Détection du cuivre avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles.....	209
IV.3. Détection du plomb avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne	211
IV.3.1. Détermination des caractéristiques des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne	212
IV.3.2. Influence de la présence d'autres éléments sur la réponse des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne	214
IV.4. Conclusion.....	215
Références.....	216

IV.1. Introduction

Les deux précédents chapitres de ce travail ont été consacrés à la fonctionnalisation d'électrodes de carbone sérigraphiées, en utilisant la chimie des sels de diazonium, pour obtenir des dispositifs covalents qui soient robustes dans des conditions d'analyse *in-situ*. Les objectifs visés étaient l'amélioration de la sélectivité et de la sensibilité des capteurs ainsi élaborés. Pour que ces capteurs puissent être utilisés dans des conditions réelles, ils doivent pouvoir détecter les ions cibles à une concentration 10 fois inférieure à celles données par les directives de l'OMS [1]. Pour rappel, les teneurs maximales préconisées par l'OMS dans les eaux de consommation ont été fixées à 2 mg.L⁻¹ pour le cuivre et 0,01 mg.L⁻¹ pour le plomb. Les capteurs ne présenteront donc un réel intérêt que s'ils sont capables de détecter le cuivre à 3,14 µM (0,2 mg.L⁻¹) et le plomb à 4,8 nM (1 µg.L⁻¹).

Dans ce chapitre, nous chercherons tout d'abord à préciser l'apport des AuNPs sur les performances analytiques de SPEs nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles (SPE-Ph-AuNPs-COOH) pour la détection des micropolluants métalliques. Nous étudierons ensuite la sélectivité de SPEs nanostructurées et fonctionnalisées par des macrocycles connus pour leur sélectivité vis-à-vis d'un ion donné.

IV.2. Détection du plomb et du cuivre avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles

Nous avons choisi d'utiliser pour cette étude des électrodes élaborées selon la voie 1 car les résultats du chapitre précédent ont montré que cette voie conduisait à un nombre de nanoparticules d'or et de groupements carboxyphényles greffés plus élevé. La voie 1 correspond à un greffage spontané de nanoparticules de type Eah sur des surfaces diazotées, suivi d'une post-fonctionnalisation par des groupements carboxyphényles. Ces SPE-Ph-AuNPs-COOH comportent des fonctions carboxylates qui assurent une complexation électrostatique de divers ions métalliques, sans sélectivité particulière. Afin d'appréhender l'apport des AuNPs en termes de performances analytiques, les mêmes études ont été réalisées sur des électrodes sérigraphiées fonctionnalisées directement avec des groupements carboxyphényles, électrodes notées SPE-Ph-COOH (Figure IV-1).

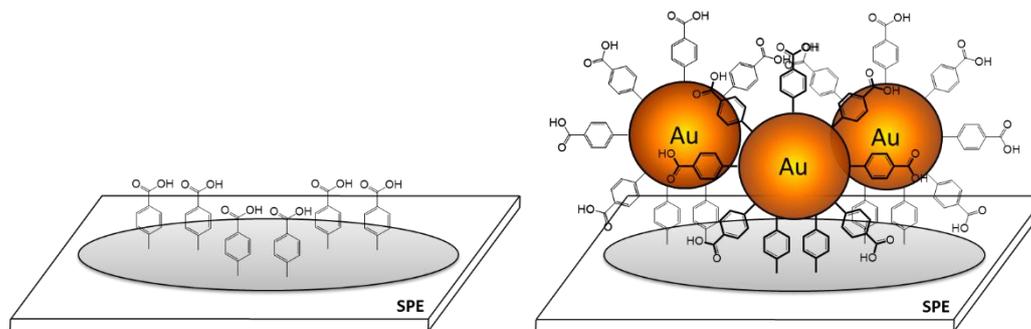


Figure IV-1: Structures idéalisées des électrodes SPE-Ph-COOH et SPE-Ph-AuNPs-COOH.

Le matériel utilisé et les conditions d'analyses électrochimiques sont donnés dans l'annexe A4.9.

IV.2.1. Détection du plomb avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles

IV.2.1.1. Détermination du comportement électrochimique du plomb

Nous avons tout d'abord réalisé une étude voltampérométrique avec une solution contenant du Pb(II) à forte concentration (10^{-4} M). Des électrodes de type SPE-Ph-AuNPs-COOH et SPE-Ph-COOH ont été immergées dans cette solution pendant 10 minutes, rincées avec de l'eau Milli-Q, puis placées dans une cellule électrochimique contenant une solution exempte de Pb(II). Hormis les processus liés à l'électrolyte, si des processus électrochimiques supplémentaires sont observés, ils ne pourront correspondre qu'aux ions Pb(II) complexés par les fonctions carboxylates durant la phase d'accumulation.

La Figure IV-2 présente les voltampérogrammes obtenus.

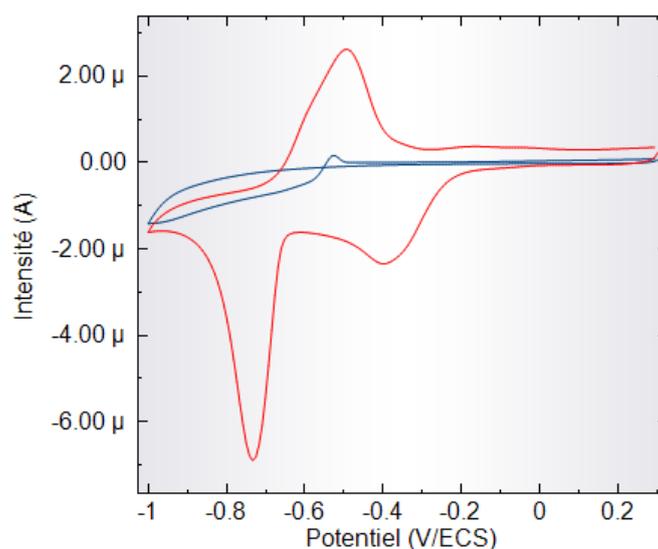


Figure IV-2: Voltampérogrammes enregistrés avec SPE-Ph-AuNPs-COOH (rouge) et SPE-Ph-COOH (bleu) après 10 min d'accumulation dans une solution de Pb(II) à 10^{-4} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Avec des SPE-Ph-COOH, seuls des processus électrochimiques de très faible intensité sont observés suggérant que la réduction électrochimique du plomb n'est pas aisée dans la gamme

de potentiels explorée. Au contraire, avec des SPE-Ph-AuNPs-COOH, les voltampérogrammes présentent des processus bien définis, situés à $-0,4$ V/ECS et $-0,75$ V/ECS en réduction et à $-0,5$ V/ECS lors du balayage retour en oxydation. Ces processus ont déjà été répertoriés dans la littérature et ils sont caractéristiques du comportement électrochimique de Pb(II) sur électrode d'or [2].

Le processus en réduction à $-0,4$ V/ECS est attribué au phénomène d'« UnderPotential Deposition » (UPD) du plomb sur l'or. L'UPD correspond à la formation d'une monocouche d'un alliage Pb-Au. L'énergie de liaison Pb-Au est supérieure à celle de la liaison Pb-Pb ce qui favorise la formation d'une monocouche atomique de Pb-Au électrodéposée sur l'or à un potentiel plus positif ($-0,4$ V/ECS) que celui requis pour la réduction du plomb (ou « OverPotential Deposition » (OPD)) sur or ($-0,75$ V/ECS). Le processus en réduction à $-0,75$ V/ECS et le processus correspondant en oxydation à $-0,5$ V/ECS sont donc liés à la réduction/oxydation du plomb. La Figure IV-3 schématise les phénomènes qui se produisent lors de l'électrodéposition de Pb(II) sur une électrode d'or.

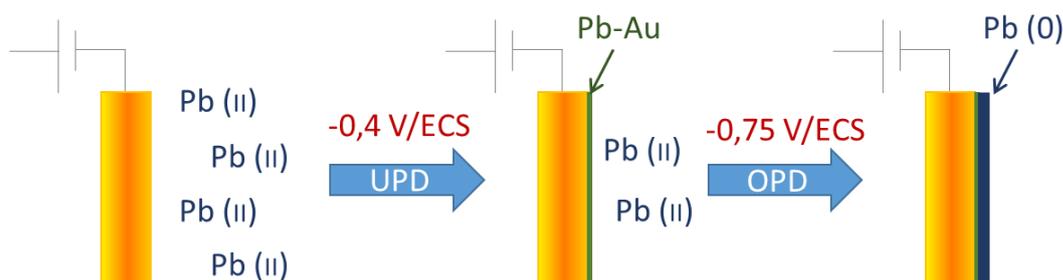


Figure IV-3: Schématisation des processus d'« underpotential deposition » (UPD) et d'« overpotential deposition » (OPD) qui s'établiraient lors de la réduction Pb(II) sur une électrode d'or.

Nous montrons donc que le comportement électrochimique observé avec les SPE-Ph-AuNPs-COOH est lié à la présence des nanoparticules d'or, électrochimiquement actives et plus accessibles que la surface de carbone.

Nous avons mis en œuvre le même protocole expérimental avec des SPE-Ph-AuNPs (SPEs nanostructurées mais non fonctionnalisées par des fonctions carboxylates). La Figure IV-4 présente la superposition des voltampérogrammes obtenus avec des SPE-Ph-AuNPs-COOH et des SPE-Ph-AuNPs.

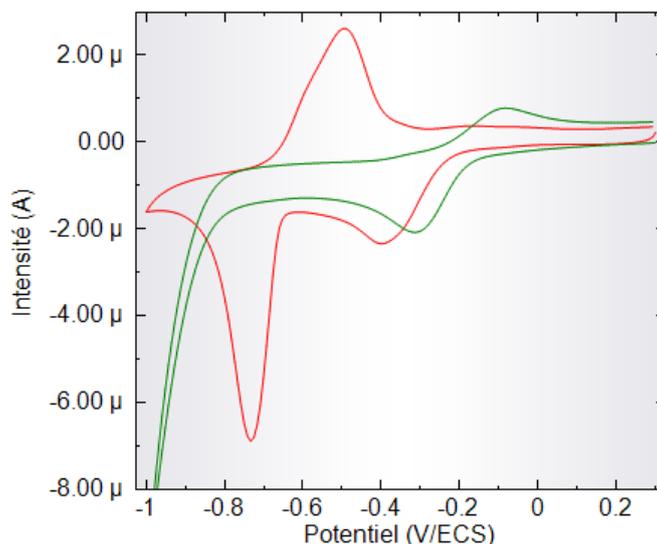


Figure IV-4: Voltampérogrammes enregistrés avec SPE-Ph-AuNPs-COOH (rouge) et SPE-Ph-AuNPs (vert) après 10 min d'accumulation dans une solution de Pb(II) à 10^{-4} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En l'absence de fonction complexante sur les électrodes, les processus électrochimiques situés à $-0,75 \text{ V/ÉCS}$ (en réduction) et à $-0,5 \text{ V/ÉCS}$ (en réoxydation) disparaissent complètement ; le processus électrochimique situé à $-0,4 \text{ V/ÉCS}$ correspondant à l'UPD est le seul conservé. L'existence de ce phénomène avec des électrodes de type SPE-Ph-AuNPs (sans fonctions complexantes) est vraisemblablement liée à la forte concentration en Pb(II) utilisée pour les études voltampérométrique. Cette concentration doit favoriser l'adsorption du plomb sur les AuNPs. En revanche, la quantité de plomb adsorbé n'est pas suffisante (absence de fonctions complexantes) pour que l'on puisse observer l'OPD. Le processus en réduction à $-0,4 \text{ V/ÉCS}$ est vraisemblablement associé au processus en oxydation à $-0,15 \text{ V/ÉCS}$.

La détection électrochimique à des concentrations très faibles (sub- μM) nécessite l'utilisation de la technique de voltampérométrie à vague carrée (SW-ASW) qui est beaucoup plus sensible que la voltampérométrie classique. Cette technique consiste en une étape d'électrodéposition à potentiel imposé durant un temps fixé puis en une étape de redissolution anodique par balayage de potentiel. Le protocole expérimental est détaillé dans l'annexe A4.9.

La détermination du domaine d'électroactivité avec des électrodes de type SPE-Ph-AuNPs-COOH (annexe A4.9.2) montre un phénomène de réduction de l'oxygène dissous à partir de $-0,25 \text{ V/ÉCS}$. Même si l'ensemble des analyses est réalisé dans des solutions dégazées, nous avons considéré qu'il était préférable de travailler en oxydation où aucun phénomène n'est observé même en présence d'oxygène.

La Figure **IV-5** présente les voltampérogrammes enregistrés avec des SPE-Ph-AuNPs-COOH et des SPE-Ph-COOH.

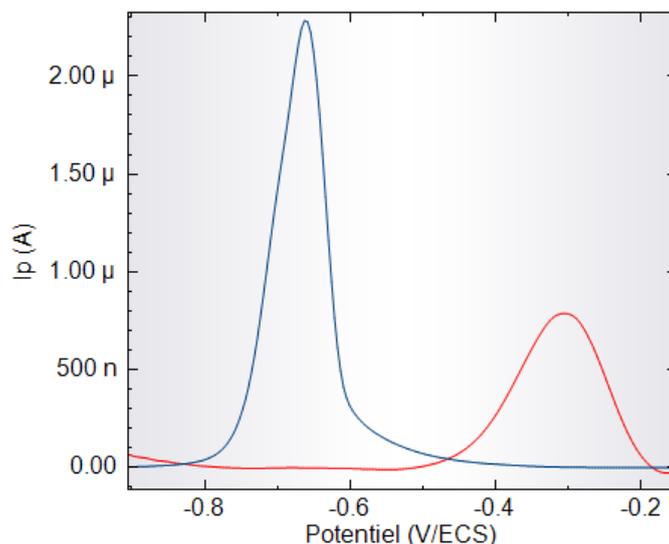


Figure IV-5: SWV-ASV voltampérogrammes enregistrés avec SPE-Ph-AuNPs-COOH (rouge) et SPE-Ph-COOH (bleu) pour la détection de Pb(II) à 10^{-7} M. Électrodéposition : -1 V/ECS pendant 5 s, accumulation: 10 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz.

Le pic de redissolution du plomb se situe à -0,75 V/ECS avec les SPE-Ph-COOH (carbone sans AuNPs) et à -0,3 V/ECS avec les SPE-Ph-AuNPs-COOH (avec AuNPs). Le pic à -0,75 V/ECS correspond à la réoxydation du plomb électrodéposé sans phénomène d'UPD. En revanche, le pic situé à -0,3 V/ECS avec des SPE-Ph-AuNPs-COOH correspond à la réoxydation du plomb électrodéposé *via* le phénomène d'UPD. Ce seul phénomène interviendrait ici car la concentration de plomb en solution est très faible.

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons le signal en réoxydation du plomb électrodéposé par le phénomène d'UPD pour quantifier le plomb dans des solutions très faibles en concentration. Des travaux de la littérature ont montré que le signal en réoxydation est proportionnel à la concentration de Pb(II) dans le cas de faibles concentrations et peut donc être exploité pour la détection du Pb(II) à l'état de traces [2-6].

IV.2.1.2. Détermination du protocole expérimental de détection

Avant de définir les performances analytiques des électrodes, il est nécessaire de réaliser une étude préalable afin de déterminer les paramètres conduisant à une détection optimale du Pb(II). Ainsi, nous avons étudié l'influence des paramètres de l'étape d'électrodéposition du Pb(II) (potentiel et temps d'électrodéposition) et du temps d'accumulation dans la solution contenant du Pb(II).

Nous avons imposé aux SPE-Ph-AuNPs-COOH trois potentiels d'électrodéposition et des temps d'imposition de potentiel compris entre 5 et 30 secondes. La Figure IV-6 présente les résultats de ces études.

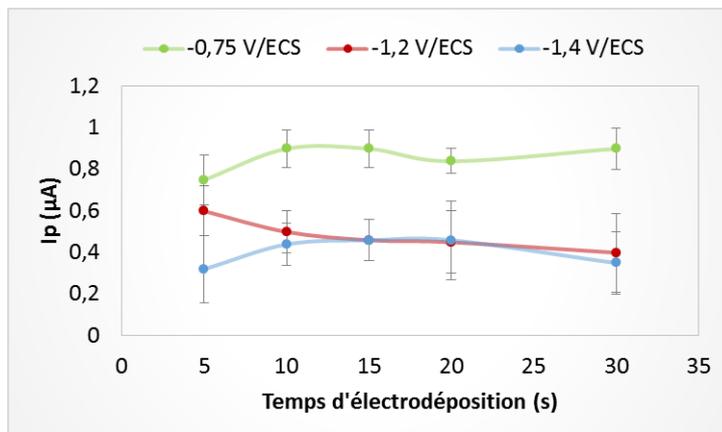


Figure IV-6: Influence du potentiel d'électrodéposition et du temps d'imposition de ce potentiel sur l'intensité du pic de réoxydation du Pb(II) avec SPE-Ph-AuNPs-COOH pour la détection de Pb(II) à 5.10^{-8} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Accumulation: 5 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 réplicas).

L'intensité du pic de réoxydation du plomb reste quasi-inchangée en faisant varier le temps d'électrodéposition, pour les trois valeurs de potentiel testées. Afin d'avoir une intensité maximale pour le pic de réoxydation tout en gardant un temps d'analyse court, nous avons choisi de garder les paramètres suivants: un potentiel d'électrodéposition de -0,75 V/ECS et une durée d'imposition de 5 secondes.

La Figure IV-7 présente l'influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic de réoxydation du plomb pour une solution contenant du Pb(II) à 5.10^{-8} M; l'insert présente les signaux électrochimiques correspondants.

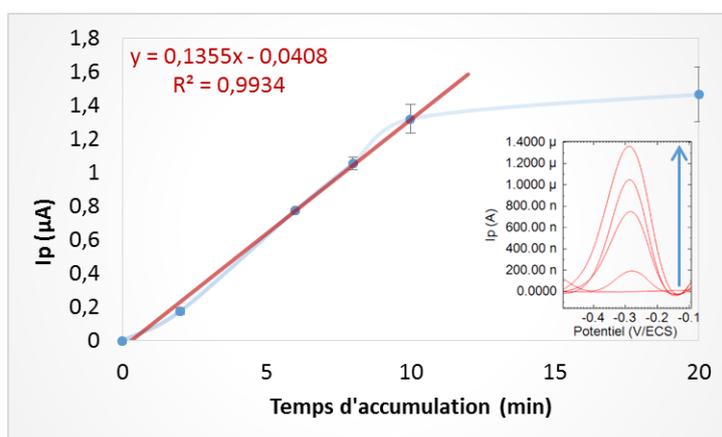


Figure IV-7: Influence du temps d'accumulation sur l'intensité du pic réoxydation du Pb(II) avec SPE-Ph-AuNPs-COOH dans une solution contenant du Pb(II) à 5.10^{-8} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Insert : SWV voltampérogrammes enregistrés pour les temps d'immersion suivants : 0, 2, 4 et 8 min. Électrodéposition : -1,4 V/ECS pendant 5 s; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 2 réplicas).

L'intensité du pic de réoxydation évolue linéairement avec le temps d'accumulation des SPE-Ph-AuNPs-COOH dans la solution de Pb(II) si ce temps est inférieur à 10 minutes. Nous avons fixé le temps d'accumulation à 10 minutes pour être en mesure d'analyser des solutions dont la concentration maximale en Pb(II) est voisine de 5.10^{-8} M.

IV.2.1.3. Détermination des caractéristiques de l'électrode nanostructurée et fonctionnalisée par des groupements carboxyphényle

Une fois les paramètres de détection fixés, nous avons effectué des analyses dans des solutions contenant du Pb(II) à diverses concentrations avec des SPE-Ph-AuNPs-COOH.

La Figure IV-8 présente la droite d'étalonnage résultante et les voltampérogrammes correspondants (insert).

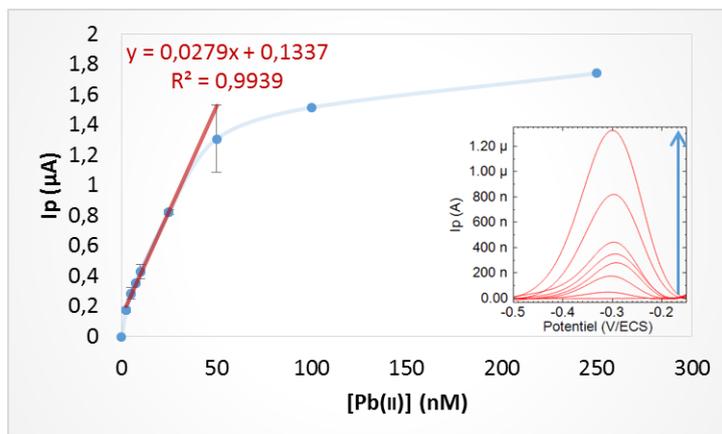


Figure IV-8: Courbe d'étalonnage obtenue pour la détection de Pb(II) avec SPE-Ph-AuNPs-COOH en milieu acétate d'ammonium 0,1 M. Insert : SWV-ASV voltampérogrammes enregistrés pour une concentration de Pb(II) de 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 25 et 50 nM. Électrodéposition : -0,75 V/ECS pendant 5 s, accumulation: 10 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 réplicas).

Le domaine de linéarité s'étend sur une gamme de concentrations comprises entre 2,5 et 50 nM. Au-delà, les valeurs expérimentales s'écartent de la droite et elles tendent à se stabiliser, ce qui correspond à la saturation des électrodes.

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) des électrodes SPE-Ph-AuNPs-COOH ont été calculées avec la méthode des droites d'étalonnage [7]. Elles sont respectivement égales à 1,3 nM et 4 nM.

Le Tableau IV-1 donne une sélection de capteurs nanostructurés présentés dans la littérature pour la détection de plomb, avec des domaines de linéarité proches de celui des SPE-Ph-AuNPs-COOH.

Tableau IV-1: Comparaison des performances analytiques du capteur type SPE-Ph-AuNPs-COOH pour la détection du Pb(II). LOD et LOQ calculées par la méthode de la droite d'étalonnage [7].

Système	LOD	LOQ	Linéarité	Sensibilité	Référence
SPE-Ph-AuNPs-COOH	1,3 nM	4 nM	2,5-50 nM	30 A/M	Ce travail
SPE-Ph-COOH	1,4 nM	4,7 nM	7,5-75 nM	41,5 A/M	[8]
SPE/AuNPs	217 nM	N.D.	240–3900 nM	8 A/M	[5]
SPE/AuNPs*	4 nM	N.D.	0–240 nM	N.D.	[6]
SPE/silice mésoporeuse/5-mercaptop-1-methyltetrazole	0,5 nM	N.D.	0-145 nM	35 A/M	[9]
Carbone vitreux/AuNPs*	0,3 nM	N.D.	48-240 nM	270 A/M	[3]

(*) Calculé par la méthode signal sur bruit.

La nanostructuration de SPEs avec des AuNPs a déjà été étudiée dans la littérature mais elle se fait souvent *via* un procédé d'électrodéposition. Costa-Garcia et coll. ont utilisé de telles électrodes pour la détection de Pb(II) [5]. Leurs électrodes ne sont pas fonctionnalisées avec des ligands ce qui implique un protocole de détection réalisé directement dans la solution de plomb. Les performances de ces électrodes sont assez limitées (LOD de 217 nM).

Slater et coll. ont proposé des SPEs fonctionnalisées par un film d'or [6]. Ces capteurs ont un large domaine de linéarité compris entre 0 et 240 nM avec une LOD de 4 nM.

Hierro et coll. ont nanostructuré des SPEs par de la silice mésoporeuse fonctionnalisée par du 5-mercaptop-1-methyltetrazole [9]. Leurs électrodes présentent de très bonnes performances avec une LOD de 0,5 nM et une gamme de linéarité comprise entre 0 et 145 nM.

Les SPE-Ph-AuNPs-COOH de cette étude présentent l'une des meilleures valeurs de LOD et elles répondent aux exigences de détection fixées par l'OMS (valeur maximale fixée à 4,8 nM).

La comparaison des caractéristiques des SPE-Ph-AuNPs-COOH et des SPE-Ph-COOH montre que les performances de ces deux types d'électrodes sont relativement proches. Ce résultat conduit donc à s'interroger sur l'apport réel des nanoparticules d'or pour la détection électrochimique du Pb(II). Nous avons alors engagé des études avec Cu(II) car la détection de cet ion métallique peut être faite en exploitant le signal de réduction. Le signal de réduction de l'oxygène dissous n'interfère en effet pas avec celui du cuivre (réduction de l'oxygène à partir de -0,25 V/ECS et réduction du Cu(II) à -0,1 V/ECS en voltampérométrie SW).

IV.2.2. Détection du cuivre avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles

Les SPEs fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles (SPE-Ph-COOH) ont déjà été utilisées au laboratoire pour la complexation et la détection du cuivre [10, 11]. La détection du cuivre avec des SPE-Ph-AuNPs-COOH a été réalisée dans les mêmes conditions qu'avec des SPE-Ph-COOH, à savoir par SW voltampérométrie (exploitation du signal en réduction).

IV.2.2.1. Détermination du comportement électrochimique du cuivre

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude voltampérométrique avec une solution contenant du Cu(II) à forte concentration (10^{-4} M). Des SPE-Ph-AuNPs-COOH et SPE-Ph-COOH ont été immergées dans cette solution pendant 10 minutes (étape d'accumulation) ; ces électrodes ont été ensuite rincées à l'eau Milli-Q puis placées dans une cellule électrochimique dans une solution exempte de Cu(II) pour l'étape d'analyse. La Figure IV-9 présente les voltampérogrammes obtenus avec les deux types d'électrodes.

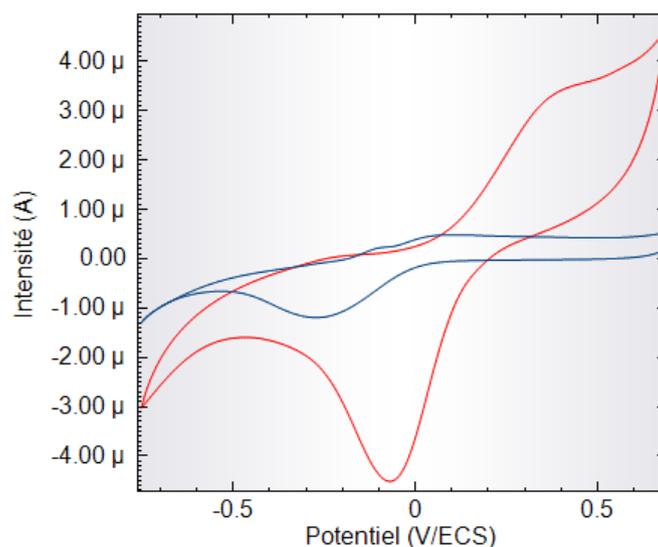


Figure IV-9: Voltampérogrammes enregistrés avec SPE-Ph-AuNPs-COOH (rouge) et SPE-Ph-COOH (bleu) après 10 min d'accumulation dans une solution de Cu(II) à 10^{-4} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Un processus de réduction du Cu(II) est observé. Il est situé à $-0,27$ V/ECS avec les SPE-Ph-COOH et à $-0,1$ V/ECS avec les SPE-Ph-AuNPs-COOH.

Le potentiel de $-0,1$ V/ECS correspond au potentiel de réduction électrochimique du Cu(II) sur électrode d'or [12-14]. Ceci confirme que les processus électrochimiques se produisent à la surface des AuNPs dans le cas des SPE-Ph-AuNPs-COOH. La présence de nanoparticules sur les électrodes conduit à une meilleure définition des processus électrochimiques et à des intensités de courant plus élevées.

IV.2.2.2. Détermination des caractéristiques des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényle

Nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui mis au point pour des électrodes SPE-Ph-COOH [11] et la détection est faite en exploitant le signal de réduction.

La Figure IV-10 présente la droite d'étalonnage obtenue avec les SPE-Ph-AuNPs-COOH et les voltampérogrammes correspondants (insert).

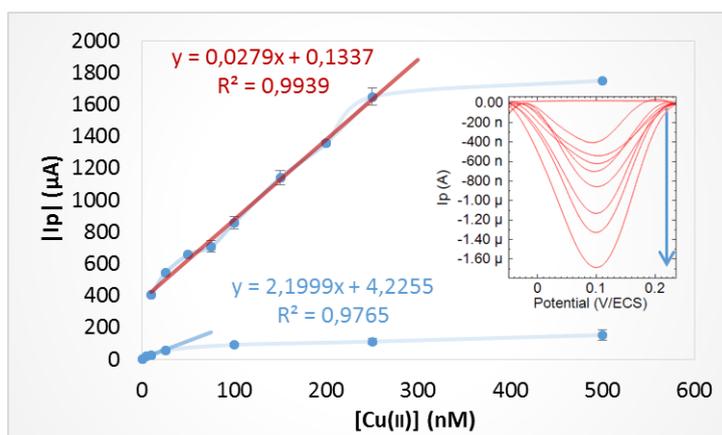


Figure IV-10: Courbes d'étalonnage obtenues pour la détection de Cu(II) avec SPE-Ph-AuNPs-COOH (rouge) et SPE-Ph-COOH (bleu). Insert : SWV voltampérogrammes enregistrés avec SPE-Ph-AuNPs pour une concentration de Cu(II) de 0, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 nM dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Accumulation: 10 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 réplicas).

Le domaine de linéarité est compris entre 10 et 250 nM. Les LOD et LOQ calculées à partir de la droite d'étalonnage sont respectivement égales à 37,7 nM et 114,5 nM. Cependant, la LOD calculée est plus élevée que la plus basse concentration détectée expérimentalement (de l'ordre du picomolaire). Le cuivre est détecté à ce niveau mais sa quantification n'est pas possible.

Le Tableau IV-2 donne une sélection de capteurs nanostructurés présentés dans la littérature pour la détection du cuivre avec des domaines de linéarité proches de celui des SPE-Ph-AuNPs-COOH.

Tableau IV-2: Comparaison des performances analytiques du capteur type SPE-Ph-AuNPs-COOH pour la détection du Cu(II). LOD et LOQ calculées par la méthode de la droite d'étalonnage [7].

Système	LOD	LOQ	Linéarité	Sensibilité	Référence
SPE-Ph-AuNPs-COOH	37,7 nM	114,5 nM	10-250 nM	28 A/M	Ce travail
SPE-Ph-COOH	5 nM	10 nM	0-500 nM	11 A/M	[10]
SPE/AuNPs/L-cystéine	78 nM	N.D.	78-150 nM	N.D.	[15]
Carbone					
vitreux/SWNTs/AuNPs/L-cystéine	0,02 nM*	N.D.	0,4-40 nM	36 A/M	[16]

Malgré des signaux expérimentaux plus importants, les performances analytiques calculées pour des SPE-Ph-AuNPs-COOH sont inférieures à celles des SPE-Ph-COOH [10]. Cette divergence (signaux plus importants – mêmes performances calculées) peut donc conduire à s'interroger sur la méthode de calcul des performances analytiques basée sur la pente des droites d'étalonnage obtenues et conduisant à une LOD calculée différente de la LOD expérimentale.

See et coll. ont nanostructuré des SPEs de carbone par des AuNPs mais par simple dépôt des nanoparticules à la surface des électrodes [15]. Ceci ne garantit aucune stabilité ni reproductibilité aux systèmes ainsi élaborés. Le protocole de détection de Cu(II) a été réalisé en mettant en œuvre la technique de DP-ASV. Avec un domaine de linéarité plutôt restreint entre 78 et 150 nM et une LOD à 78 nM, ces capteurs ne présentent pas des performances meilleures que celles des SPE-Ph-AuNPs-COOH.

Liu et coll. ont élaboré des électrodes nanostructurées à partir de carbone vitreux sur lequel ils ont déposé des nanotubes de carbone et réalisé une électrodéposition d'AuNPs post-fonctionnalisées avec de la L-cystéine [16]. Ils ont procédé à la détection de Cu(II) à l'aide de la technique de DP-ASV. Leurs capteurs présentent de bonnes performances résultant probablement de l'association des nanotubes de carbone et des AuNPs.

Même si les performances des SPE-Ph-AuNPs-COOH (LOD de 37,7 nM) sont moins bonnes que celles des SPE-Ph-COOH (LOD de 5 nM), elles restent malgré tout intéressantes par rapport aux exigences de l'OMS qui requièrent une LOD de 3,1 μM (0,2 mg.L^{-1}) pour des capteurs de cuivre [1]. La LOD obtenue avec des SPE-Ph-AuNPs-COOH est 80 fois plus faible que la valeur limite fixée par l'OMS.

IV.3. Détection du plomb avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne

L'objectif de ce travail a été d'élaborer des électrodes nanostructurées sélectives de certains polluants *via* le greffage de molécules connues pour leurs affinités vis-à-vis de certains ions métalliques. Parmi les trois ligands envisagés (cyclam, aza-éther couronne et calix[6]arène), nous avons rencontré les difficultés suivantes :

- le greffage du dérivé calix[6]arène n'a pas été suffisamment significatif, celui-ci n'a donc pas pu être exploité comme ligand pour la détection de U(VI),
- le greffage du dérivé cyclam sur les SPE-Ph-AuNPs n'a pas été suffisamment optimisé pour disposer d'un capteur pour la détection de Cu(II).

Par conséquent, les SPE-Ph-AuNPs ont été fonctionnalisées à l'aide de l'aza-éther couronne en se basant sur les travaux de fonctionnalisation présentés dans le Chapitre II à savoir *via* un couplage peptidique entre l'aza-éther couronne et l'acide 5-aminoisophthalique préalablement greffé à la surface de l'électrode (Figure IV-11). Les conditions opératoires de synthèse sont décrites dans l'annexe A4.7.2.

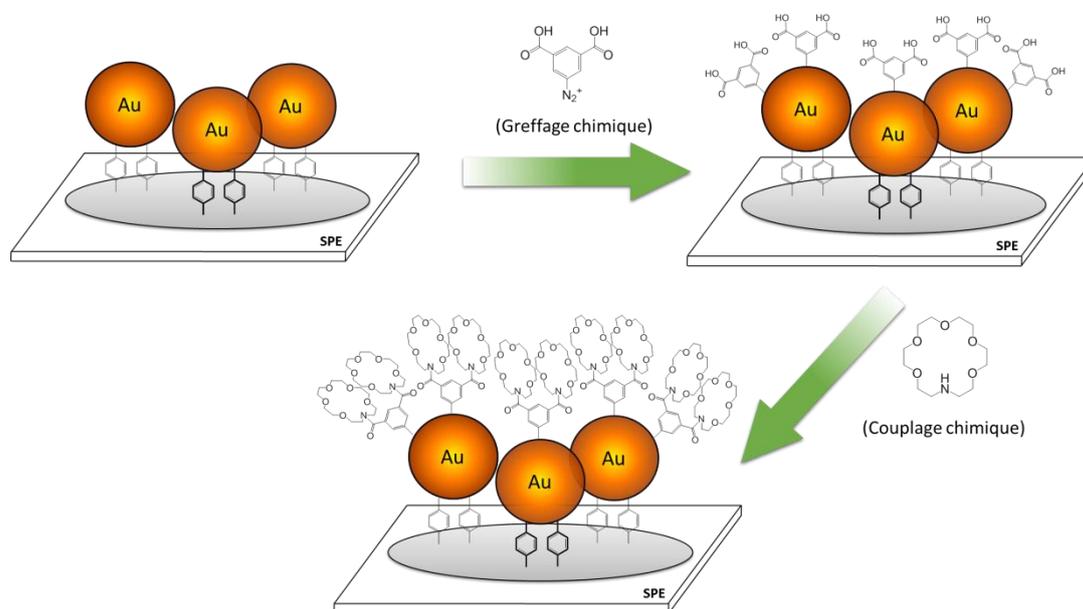


Figure IV-11: Schéma d'élaboration des électrodes de type SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne.

IV.3.1. Détermination des caractéristiques des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne

La détection du Pb(II) avec des SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne a été réalisée en suivant le protocole mis au point avec les SPE-Ph-AuNPs-COOH pour la détection de Pb(II) (paragraphe IV.2.1.2). Elle est faite par exploitation du signal de réoxydation du plomb lié à l'UPD.

La Figure IV-12 présente la courbe d'étalonnage obtenue avec en insert les voltampérogrammes correspondant au domaine de linéarité.

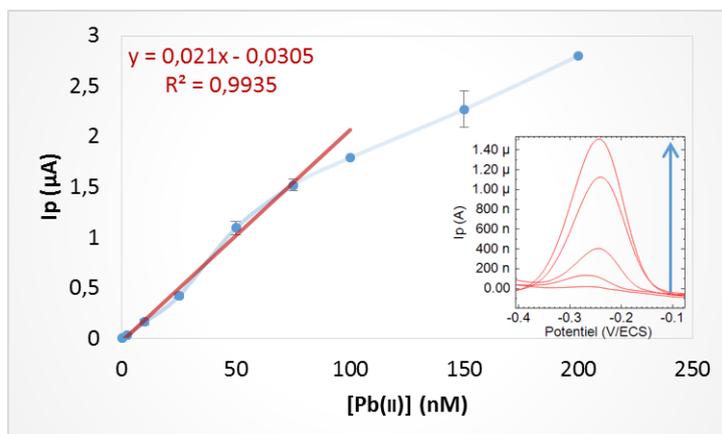


Figure IV-12: Courbe d'étalonnage obtenue pour la détection de Pb(II) avec des SPE-Ph-AuNPs-Ph-aza-éther couronne. Insert : SWV-ASV voltampérogrammes enregistrés pour des concentrations de Pb(II) de 0, 2,5, 10, 50, 75 nM dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Électrodéposition : -0,75 V/ECS pendant 5 s, accumulation: 10 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 répliques).

Le domaine de linéarité est compris entre 2,5 à 75 nM. Les LOD et LOQ calculées à partir de la méthode des droites d'étalonnage sont respectivement égales à 9 nM et 28 nM.

Le Tableau IV-3 présente les performances obtenues avec les différents capteurs de Pb(II) élaborés au cours de ce travail.

Tableau IV-3: Comparaison des performances analytiques du capteur type SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne avec d'autres capteurs de ce travail présentés pour la détection de Pb(II). LOD et LOQ calculées par la méthode de la droite d'étalonnage [7].

Système	LOD	LOQ	Linéarité	Sensibilité	Référence
SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne	9 nM	28 nM	2,5-75 nM	21 A/M	Ce travail
SPE-aza-éther couronne	20 nM	60 nM	50-250 nM	25 A/M	Chapitre II. II.9.3
SPE-Ph-AuNPs-COOH	1,3 nM	4 nM	2,5-50 nM	30 A/M	Chapitre IV. IV.2.1.3
SPE-Ph-COOH	1,4 nM	4,7 nM	7,5-75 nM	58 A/M	[8]

Les performances des SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne sont nettement supérieures à celles obtenues pour les électrodes SPE-aza-éther couronne sans AuNPs (respectivement de 20 nM et 60 nM, Chapitre II). L'apport de la nanostructuration dans le cas de ce ligand est donc clairement démontré.

Les SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne sont cependant moins performantes que les SPE-Ph-AuNPs-COOH (paragraphe IV.2.1.3). Ce résultat est probablement lié à une densité de ligands moins importante à la surface du matériau, due à des contraintes stériques causées par la taille du macrocycle [17, 18]. De plus, avec une LOD de 9 nM, elles ne conviennent pas

pour l'analyse de plomb car cette valeur est au-dessus de la LOD maximale fixée à 4,8 nM par l'OMS [1].

IV.3.2. Influence de la présence d'autres éléments sur la réponse des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne

Malgré des phénomènes d'interférences observés avec le ligand seul (Chapitre II), nous avons tout de même réalisé une étude des phénomènes d'interférences avec les électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par l'aza-éther couronne.

La Figure IV-13 donne les rapports I_p/I_{p_0} obtenus par l'exploitation de voltampérogrammes enregistrés avec des SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne pour la détection du Pb(II) à 10^{-7} M en présence de divers ions potentiellement interférents à des concentrations égales, 10 fois et 100 fois supérieures.

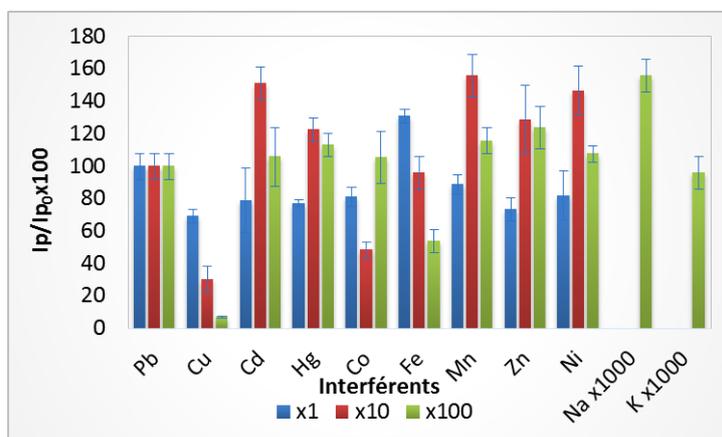


Figure IV-13: Intensité relative du signal de détection du Pb(II) I_p/I_{p_0} , avec SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne (avec I_p et I_{p_0} intensité du signal en présence et en absence d'interférents). Mesures réalisées pour une concentration en Pb(II) de 10^{-7} M dans l'acétate d'ammonium 0,1 M. Électrodéposition : -0,75 V/ECS pendant 5 s, accumulation: 5 min; amplitude: 25 mV, pas: 4 mV, fréquence: 100 Hz. (Mesures sur 3 répliques).

Les évolutions des rapports I_p/I_{p_0} observés en présence de cuivre sont caractéristiques de phénomènes d'interférences.

Les fluctuations observées en présence des autres ions métalliques, avec dans certains cas une augmentation du signal de détection, sont probablement liées au chevauchement des signaux de réoxydation des différents ions complexés à la surface de l'électrode. Ce phénomène, expliqué par Hernandez et coll. [19], conduit donc à la conclusion que d'autres ions métalliques pourraient être complexés à la surface des électrodes et donc interférer sur la détection de Pb(II).

L'étape de complexation a également été réalisée en présence d'ions sodium et potassium qui sont connus pour avoir une bonne affinité avec les composés éther couronne [20]. Pour un rapport de 1 :1000, les ions sodium induisent une interférence sur la détection du Pb(II).

En globalité, en comparant les résultats des études d'interférences obtenus pour des électrodes de type SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne et pour des SPE-aza-éther couronne, on observe que les phénomènes d'interférences sont identiques avec la plupart des ions et dans les deux cas, on constate une forte compétition du Cu(II).

IV.4. Conclusion

Les électrodes nanostructurées (SPE-Ph-AuNPs) dont l'élaboration a été présentée dans le chapitre III ont été fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles et aza-éther couronne. Ces électrodes ont ensuite été utilisées pour la détection de micropolluants métalliques.

Dans le cas des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles (SPE-Ph-AuNPs-COOH), l'exploitation du signal de réoxydation lié au phénomène d'« UnderPotential Deposition » (UPD) permet la détection et la quantification du Pb(II) à l'état de traces. Les performances analytiques (LOD et LOQ) obtenues pour la détection du plomb sont assez proches de celles obtenues avec des électrodes sans nanoparticules d'or (SPE-Ph-COOH).

Une étude de détection du cuivre a également été réalisée avec les SPE-Ph-AuNPs-COOH. Le signal de réduction du cuivre avec ces électrodes est meilleur que celui obtenu avec les SPE-Ph-COOH, cependant les performances analytiques des SPE-Ph-AuNPs-COOH sont inférieures à celles des SPE-Ph-COOH. Le fait qu'il soit possible de détecter du cuivre à des concentrations inférieures (de l'ordre du picomolaire) à celle de la LOD calculée en utilisant la droite d'étalonnage montre les limites de cette méthode de calcul, validée par l'ICH et utilisée dans ce travail, des performances analytiques d'un capteur.

Nous avons montré la possibilité de détecter du Pb(II) avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées avec le dérivé aza-éther couronne (SPE-Ph-AuNPs-aza-éther couronne) en exploitant le signal en réoxydation. Ces électrodes présentent de meilleures performances que les électrodes sans AuNPs (SPE-aza-éther couronne) en termes de LOD et LOQ théoriques. L'étude de la sélectivité a montré que le ligand aza-éther couronne sur les électrodes nanostructurées conserve le même comportement en présence d'interférents que sur les électrodes sans nanoparticules d'or (SPE-aza-éther couronne).

Références

1. W.H. Organization, **Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition, 2011.**
2. G. Martínez-Paredes, M.B. González-García, et A. Costa-García, *In situ electrochemical generation of gold nanostructured screen-printed carbon electrodes. Application to the detection of lead underpotential deposition.* **Electrochimica Acta**, **2009**, 54, 4801-4808.
3. S. K. Guin, J. S. Pillai, A. S. Ambolika, A. Sahab, et S. K. Aggarwal, *Template-free electrosynthesis of gold nanoparticles of controlled size dispersion for the determination of lead at ultratrace levels.* **RSC Advances**, **2013**, 3, 17977-17988.
4. T. Navratil, S. Sebkova, et M. Kopanica, *Voltammetry of lead cations on a new type of silver composite electrode in the presence of other cations.* **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **2004**, 379, 294-301.
5. G. Martinez-Paredes, M.B. Gonzalez-Garcia, et A. Costa-Garcia, *Lead Sensor Using Gold Nanostructured Screen-Printed Carbon Electrodes as Transducers.* **Electroanalysis**, **2009**, 8, 925 – 930.
6. S.L. P. Masawat, J.M. Slater, *Flow injection measurement of lead using mercury-free disposable gold-sputtered screen-printed carbon electrodes (SPCE).* **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2003**, 91, 52-59.
7. ICH, *Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1).* **1994**, 1-17.
8. S. Bouden, A. Chausse, et C. Vautrin-UI, *Trace Lead Analysis based on carbon screen-printed-electrodes* **Talanta**, **2013**, 106, 414-421.
9. A. Sánchez, S. Morante-Zarcelero, D. Pérez-Quintanilla, I. Sierra, et I.I del Hierro, *Development of screen-printed carbon electrodes modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles: Application to voltammetric stripping determination of Pb(II) in non pretreated natural waters.* **Electrochimica Acta**, **2010**, 55, 6983–6990.
10. S. Betelu, C. Vautrin-UI, et A. Chaussé, *Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination.* **Electrochemistry Communications**, **2009**, 11, 383-386.
11. S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, M. Dachraoui, et C. Vautrin-UI, *Correlations between the grafting conditions and the copper detection by diazonium functionalized carbon screen-printed electrodes.* **Electrochimica Acta**, **2014**, 125, 149–155.
12. I.P. Serena Laschi, Marco Mascini, *Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead.* **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2006**, 114, 460-465.
13. J. J. Gooding, J. Shein, et L. M. H. Lai, *Using nanoparticle aggregation to give an ultrasensitive amperometric metal ion sensor.* **Electrochemistry Communications**, **2009**, 11, (10), 2015–2018.
14. J. Wang, C. Bian, J. Tong, J. Sun, et S. Xia, *L-Aspartic acid/L-cysteine/gold nanoparticle modified microelectrode for simultaneous detection of copper and lead.* **Thin Solid Films**, **2012**, 520, 6658-6663.
15. W. P. See, S. Nathan, et L. Y. Heng, *A Disposable Copper (II) Ion Biosensor Based on Self-Assembly of L-Cysteine on Gold Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon Electrode.* **Journal of Sensors**, **2011**, 2011, 1-5.
16. J.W. Xu-Cheng Fu, Jun Li, Cheng-Gen Xie, Yi-Shu Liu, Yu Zhong, Jin-Huai Liu, *Electrochemical determination of trace copper(II) with enhanced sensitivity and selectivity by gold nanoparticle/single-wall carbon nanotube hybrids containing three-dimensional l-cysteine molecular adapters.* **Sensors and Actuators B: Chemical**, **2013**, 182, 382-389.
17. C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, et F. I. Podvorica, *Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals.* **Journal of the American Chemical Society**, **2008**, 130, 8576–8577.
18. Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M.Noel, C. Roux, et P.Hapiot, *Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer.* **Journal of the American Chemical Society Communications**, **2010**, 132, 14039–14041.

19. R. Agraz, M. T. Sevilla, et L. Hernandez, *Chemically modified electrode for the simultaneous determination of trace metals and speciation analysis*. ***Analytica Chimica Acta***, **1993**, *273*, 205-212.
20. O.A. Raevsky, V. P. Solov'ev, A. F. Solotnov, H. J. Schneider, et V. Rudiger, *Conformation of 18-Crown-5 and Its Influence on Complexation with Alkali and Ammonium Cations: Why 18-Crown-5 Binds More Than 1000 Times Weaker Than 18C6*. ***Journal of Organic Chemistry***, **1996**, *61*, 8113-8116.

Conclusion générale

Les travaux effectués lors de ce travail de thèse avaient pour objectif la conception d'électrodes sensibles et sélectives pour la détection de micropolluants métalliques dans les milieux aqueux. Ils s'inscrivent dans un contexte plus général de recherche de solutions permettant la surveillance sur site de la qualité de l'eau.

La première partie de ce travail a eu pour objectif l'élaboration des électrodes sélectives. Ceci a été fait en fonctionnalisant des électrodes de carbone sérigraphiées par des macrocycles connus pour leur sélectivité vis-à-vis de certains ions métalliques. Des précurseurs aminés, dérivé cyclam, dérivé aza-éther couronne et dérivé calix[6]arène, ont été synthétisés afin d'accéder aux sels de diazonium correspondants. Il a été montré que le greffage électrochimique de ces trois composés est possible. Les caractéristiques analytiques des électrodes fonctionnalisées dans les conditions optimales ont ensuite été déterminées : les limites de détection et de quantification sont respectivement égales à 13 nM et 40 nM pour la détection du Cu(II) avec des électrodes fonctionnalisées par le dérivé cyclam et 20 nM et 60 nM pour la détection du Pb(II) avec le dérivé aza-éther couronne. Le greffage du dérivé calix[6]arène n'a cependant pas été suffisamment conséquent pour permettre la complexation et la détection de U(VI). Les électrodes fonctionnalisées avec le dérivé cyclam ont été le seul type d'électrodes en mesure de respecter les exigences requises par l'OMS en matière de limite de détection. De plus, les électrodes fonctionnalisées par le dérivé cyclam ont montré une meilleure sélectivité en considérant l'abondance naturelle du cuivre. Même si les performances analytiques de ces électrodes fonctionnalisées sont comparables à celles d'autres capteurs de la littérature, elles sont conditionnées par la taille des macrocycles greffés qui limite leur nombre à la surface des électrodes sérigraphiées et par conséquent le nombre d'ions métalliques complexés.

Au cours de la deuxième partie, un protocole d'élaboration d'électrodes nanostructurées avec des nanoparticules d'or *via* l'utilisation de surfaces diazotées a été mis au point. Deux voies d'immobilisation de nanoparticules ont été expérimentées : une voie avec des nanoparticules non fonctionnalisées et une autre impliquant des nanoparticules pré-fonctionnalisées. Notre étude a montré que l'immobilisation de nanoparticules non fonctionnalisées est meilleure lorsqu'elle est réalisée par voie spontanée plutôt que par voie électrochimique et avec des nanoparticules de type Eah (3 nm) plutôt que celles de type Turkevich (15 nm). La différence de comportement entre les deux types de suspensions de nanoparticules est liée à la taille des nanoparticules, la concentration en nanoparticules des suspensions, ainsi qu'à la présence d'agent stabilisant autour des nanoparticules. Il a été mis en évidence un meilleur comportement électrocatalytique des électrodes sérigraphiées nanostructurées (voie spontanée et nanoparticules de type Eah) vis-à-vis de la réduction

électrochimique de sels de diazonium. Cependant, la caractérisation des surfaces a montré que le taux de recouvrement de groupements greffés suite à cette réduction est similaire à celui obtenu avec des électrodes sérigraphiées nues. Nous avons également démontré que l'immobilisation de nanoparticules préalablement fonctionnalisées *via* les surfaces diazotées est possible. Bien que conduisant à des structures mieux définies, cette voie de synthèse est moins efficace que la voie impliquant des nanoparticules non fonctionnalisées.

Dans le dernier chapitre, les électrodes nanostructurées ont été fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles et des groupements aza-éther couronne. Le plomb a été analysé avec les deux types d'électrodes nanostructurées et fonctionnalisées. Dans les deux cas, l'exploitation du signal de réoxydation de l'« UnderPotential Deposition » (UPD) a permis la détection et la quantification de Pb(II). Les limites de détection et de quantification d'électrodes fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles sont de 1,3 et 4 nM vis-à-vis du plomb. Elles restent assez proches de celles avec obtenues avec le système équivalent sans nanoparticule et satisfont les exigences de l'OMS pour la détection de Pb(II). Dans le cas des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par le dérivé aza-éther couronne, les limites de détection et de quantification sont respectivement de 8 et 28 nM. Ces performances sont bien meilleures que celles d'électrodes équivalentes sans nanoparticule mais elles ne satisfont toujours pas aux exigences des normes fixées par l'OMS. De plus, l'étude de l'interférence d'autres ions montre que ce type de ligands ne conduit pas à la sélectivité attendue notamment vis-à-vis du cuivre qui est un interférent majeur. La détection du cuivre a également été réalisée avec des électrodes nanostructurées et fonctionnalisées par des groupements carboxyphényles. Avec ce type de capteurs, le signal de réduction du cuivre obtenu est nettement meilleur qu'avec les électrodes sans nanoparticule mais les performances analytiques calculées (37,7 et 144,5 nM) sont inférieures à celles de systèmes équivalents sans nanoparticule. Ceci montre les limites de la méthode de calcul des performances analytiques, méthode basée sur l'exploitation de la droite d'étalonnage. Toutefois, selon les performances obtenues avec cette méthode de calcul, ce type d'électrodes remplirait les exigences des normes fixées par l'OMS pour la détection de cuivre.

Nos études ont montré la faisabilité de l'utilisation d'électrodes nanostructurées pour la détection de micropolluants métalliques. Les performances dépendent non seulement du ligand, du métal ciblé mais aussi de la nature des nanoparticules présentes à la surface des électrodes sérigraphiées nanostructurées. L'établissement d'un capteur hautement performant repose sur le choix judicieux d'une combinaison de ces trois paramètres.

Sur le plan des perspectives, d'autres types de ligands spécifiques pour d'autres cibles pourraient être greffés à la surface des électrodes sérigraphiées nanostructurées. Afin de

s'affranchir des phénomènes d'« UnderPotential Deposition » que présente l'or avec certains métaux analysés, on pourrait envisager l'élaboration d'électrodes sérigraphiées nanostructurées avec d'autres types de nanoparticules aux propriétés conductrices comme les nanotubes de carbone. À plus long terme, les perspectives concernent l'intégration de ces électrodes dans un dispositif électrochimique qui permettrait la détection en semi-continu des micropolluants et qui serait piloté automatiquement. De nombreuses difficultés restent encore à être surmontées, parmi lesquelles on peut relever la durabilité des matériaux d'électrodes, la présence de microorganismes et la fiabilité du capteur pour des analyses devant atteindre des sensibilités importantes dans un milieu chimiquement complexe. Ces verrous expliquent que malgré une quantité impressionnante de publications sur les capteurs depuis plus d'une décennie, un nombre extrêmement réduit de ces systèmes est disponible commercialement. Pour mener à bien cette réalisation, des études complémentaires couplant divers domaines scientifiques (physique, chimie, électronique, etc.) semblent indispensables.

Annexes

Annexe 1 : Produits chimiques	227
Annexe 2 : Matériel électrochimique	231
Annexe 3 : Techniques de caractérisation	233
Annexe 4 : Protocoles expérimentaux.....	243
Annexe 5 : Détermination des performances des capteurs élaborés.....	261
Annexe 6 : Données sur les micropolluants métalliques	263
Annexe 7 : Publications	265

Annexe 1 : Produits chimiques

Amines

Nom	Notation	Source
acide <i>p</i> -aminobenzoïque 99 %	/	Aldrich
acide <i>p</i> -aminophtalique	/	Aldrich
acide 5-aminoisophtalique	/	Aldrich
1-aza-4, 7, 10, 13, 16-hexaoxacyclooctadécane	Aza-éther couronne	Aldrich
1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradécane	cyclam	Aldrich
<i>p</i> -phénylènediamine	/	Aldrich
<i>p</i> -phénylènediamine ¹⁵ N 98 %	/	Cambridge Isotope Laboratories

Diazoniums

Nom	Notation	Source
<i>p</i> -aminophényle diazonium	4-APD	Synthétisé au laboratoire
<i>p</i> -aminophényle diazonium enrichi ¹⁵ N 98 %	4-APD ¹⁵	Synthétisé au laboratoire
<i>p</i> -carboxyphényle diazonium	4-CPD	Synthétisé au laboratoire
<i>N</i> -(benzyle diazonium)-cyclam	Dérivé cyclam	Synthétisé au laboratoire
<i>N</i> -(benzyle diazonium)-aza-éther couronne	Dérivé aza-éther couronne	Synthétisé au laboratoire
mono-diazonium calix[6]arène	Dérivé calix[6]arène	Synthétisé au laboratoire

Réactifs

Nom	Notation	Source
acide tétrachloroaurique (III) trihydraté 99,99 %	HAuCl ₄	Alfa Aesar
borohydrure de sodium	NaBH ₄	Aldrich
bromure de <i>p</i> -nitrobenzyle	/	Aldrich
calix[6]arène	/	Aldrich
chlorure de benzyle	BzCl	Aldrich
citrate de sodium 99 %	/	Alfa Aesar
<i>N</i> -(3-Diméthylaminopropyl)- <i>N</i> '-éthylcarbodiimide hydrochloride	EDC	Aldrich
nitrite de sodium (>99%)	NaNO ₂	Acros Organics
<i>N</i> -Hydroxysuccinimide 98%	NHS	Aldrich
Hydrate d'hydrazine	H ₂ N-NH ₂ ·H ₂ O	Aldrich
Tétrafluoroborate de nitrosyle	NOBF ₄	Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	Aldrich

Solvants

Nom	Notation	Source
acétone	/	Carlo Erba
acétonitrile	/	Sigma Aldrich
Cyclohexane	/	Aldrich
eau Milli-Q ($R = 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	/	Filtre Millipore®
ethanol	EtOH	Carlo Erba
éther diéthylique	/	Carlo Erba
mésitylène	/	Sigma Aldrich
méthanol	MeOH	Carlo Erba
trichlorométhane	/	Sigma Aldrich
dichlorométhane	/	Sigma Aldrich
chloroforme	/	Aldrich
sulfolane	/	Fluka
Chloroforme deutéré	CDCl_3	Euriso-top
Acétonitrile deutéré	CD_3CN	Euriso-top

Acides/bases

Nom	Notation	Source
Acide acétique	AcOH	Carlo Erba
Acide chlorhydrique (1 M)	HCl	Aldrich
Acide chlorhydrique Fumant 37 %	$\text{HCl}_{\text{Fumant}}$	Roth
Acide formique	/	Aldrich
Acide nitrique 70 %	HNO_3	J.T Baker
Acide sulfurique (1 M)	H_2SO_4	Fluka
Acide tétrafluoroborique 48 %	HBF_4	Fluka
Ammoniaque	NH_3	Aldrich
Hydroxyde de sodium (1 M)	NaOH	Riedel-de Haën

Standarts

Nom	Notation	Source
Solutions standard $1000 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, HNO_3 5%, de Mn(II) et de Zn(II)	/	Fluka
Solutions standard $1000 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, HNO_3 5 %, de Cd(II)	/	Sigma Aldrich
Solutions standard $1000 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, HNO_3 5 %, de Cu(II), de Pb(II) et de Hg(II)	/	J.T Baker

Tampon

Nom	Notation	Source
Acétate d'ammonium (>99 %)	AcNH ₄	Fluka
(acide p-morpholineethane sulfonique) (>99 %)	MES	Sigma

Divers

Nom	Notation	Source
Dihydrogène	/	Générateur de dihydrogène
Ferricyanure de potassium	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Sigma Aldrich
Hexaammineruthenium(III) chloride 98 %	K ₃ [Ru(NH ₃) ₆]	Aldrich
Palladium sur charbon	Pd/C	Aldrich
Poudre de zinc	/	Aldrich
Membrane de dialyse (MWCO 1000)	/	Spectra/Por®

Annexe 2 : Matériel électrochimique

Électrode de travail

Les électrodes sérigraphiées (SPEs) qui ont été l'objet d'étude de cette thèse ont été élaborées au sein du laboratoire. Elles sont constituées d'un support polymère (PS) sur lequel une fine couche d'encre de carbone conductrice est déposée par sérigraphie. La surface de travail correspond à la partie ronde d'une aire de 10 mm² qui est isolées du reste du matériau par une couche polymère (PS). Les détails de la fabrication des SPEs seront exposés dans la partie protocole (A4.1. Préparation des électrodes de carbone sérigraphiées).

Électrode de référence

Tous les potentiels électrochimiques ont été mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium de chez *Radiometer Analytical* ($E_{\text{réf}} = 0,241 \text{ V/ENH}$). Ces électrodes sont composées de mercure métallique en contact avec du calomel (Hg_2Cl_2) en équilibre avec une saturée solution de chlorure de potassium (KCl).

Contre-Electrode

Afin de conserver le potentiel de la référence fixe, une troisième électrode est nécessaire. Cette électrode est constituée d'un simple fil de platine (*Goodfellow*). Dans le cas d'analyses par spectrométrie d'impédance complexe une grille de platine est utilisée en tant que contre-électrode.

Potentiostat

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat Autolab PGSTAT302 N de chez *Metrohm* piloté avec un ordinateur par le logiciel *GPES* (version 4.9).

Cellule électrochimique

Les cellules électrochimiques sont des cellules en verre de 50 ml (*J.Belleville*). Leur géométrie permet de faire des montages à 3 électrodes. La cellule utilisée pour le greffage des sels de diazonium est ambrée et possède une double enveloppe pour thermostatier le milieu. Avant chacune des expériences électrochimiques, le milieu est systématiquement dégazé par bullage d'argon pendant 15 minutes.

Bain à Ultrasons

L'appareil à ultrasons utilisé pour le conditionnement des SPEs est un Elmasonic S 30 (*Elma*) délivrant une puissance de 280 Watts à une fréquence de 37 kHz.

Annexe 3 : Techniques de caractérisation

A3.1. Caractérisation de composés organiques

A3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR)

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre *FT-IR Bruker IFS 28* piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel *OPUS (version 4.2)*. Les pastilles sont réalisées avec environ 2 mg de produit solide pour 100 mg de KBr.

A3.1.2. Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^1H)

Les composés organiques sont caractérisés avec un spectromètre *Bruker Avance 300 MHz NMR* piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel *TOPSPIN*. Les analyses ont été réalisées avec environ 10 mg de produit dans 0,6 ml de solvant deutéré. Les multiplicités des signaux sont abrégées comme suit : m (multiplet ou massif), s (singulet), d (doublet), dd (doublet déboulé), t (triplet). Les valeurs des constantes de couplage J sont exprimées en hertz (Hz) et les déplacements chimiques (δ) en ppm.

A3.1.3. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse par ionisation electrospray en mode positif (ESI+) ont été enregistrés avec un *Xevo QToF* (quadripôle-time-of-flight) alimenté en eau avec pour référence en masse exacte de la Leucine-Enkephaline. L'étalonnage des masses externe a été réalisé avec une solution de formate de sodium dans un mélange eau/acétonitrile (2/8) de m/z 50 à 1000.

Les solutions d'échantillons (1 $\mu\text{g/mL}$) ont été injectées par chromatographie en phase liquide (ACQUITY UPLC eaux) à la source de l'ESI avec une tension capillaire de 3 kV et une tension de cône de 30 V. La température du bloc source était réglée à 120 °C et la température de désolvatation à 300 °C.

A3.2. Caractérisation de nanoparticules

A3.2.1. Spectroscopie UV-visible

L'acquisition des spectres UV-visible est réalisée sur des suspensions de nanoparticules d'or pures un spectromètre *Varian Cary 50 scan UV-vis* piloté par ordinateur *via* le logiciel *Cary (versions 2.0)* sur une gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm et avec une vitesse de balayage de 24000 nm.min⁻¹.

A3.2.2. Diffusion dynamique de la lumière (*Diffusion Light Scattering, DLS*)

Principe :

La diffusion dynamique de la lumière est une technique utilisée pour mesurer la taille de particules nanométrique soumises à des mouvements thermiques aléatoires (mouvement brownien). Les mesures de tailles et de distributions en tailles de particules, d'émulsions et de dispersion colloïdales sont les principales applications de cette technique. Contrairement à l'UV, basé sur le principe d'absorption de la lumière, la DLS se base sur la diffusion d'une radiation électromagnétique lorsqu'elle rencontre une particule. Ce phénomène de diffusion permet de sonder la structure et la dynamique du matériau.

Lorsque ces particules sont irradiées par un laser, la lumière est diffusée. La vitesse de fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée dépend de la taille des particules (plus elles sont petites, plus elles bougent vite). L'analyse de ces fluctuations d'intensité conduit à la vitesse du mouvement brownien et donc à la taille des particules *via* la relation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}$$

où R_H est le rayon hydrodynamique des particules (m), k_B la constante de Boltzmann (J.K⁻¹), T la température en Kelvin (K), η la viscosité de la solution, considérée égale à celle de l'eau pure (10⁻⁶ Pa.s), et D_0 le coefficient de diffusion (m².s⁻¹).

Le rayon mesuré est le rayon hydrodynamique des particules. La source lumineuse monochromatique converge vers l'échantillon par un jeu de lentilles. La lumière est diffusée par les particules dans toutes les directions (tous les angles). Le détecteur ne collecte que la lumière diffusée sur sa position. Les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée sont converties en pulses électriques et génèrent la fonction d'autocorrélation à partir de laquelle se fait l'analyse des données.

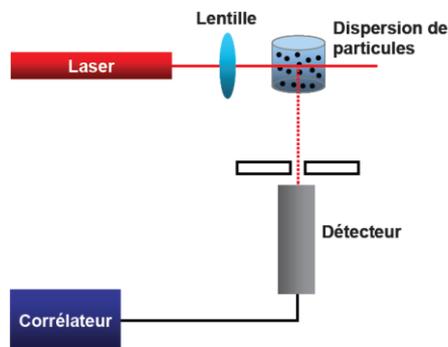


Figure A3-1: Schématisation du principe de la DLS.

Protocole :

Les mesures ont été réalisées sur des suspensions pures à partir d'un *Zetasizer Nano Series ZS* (*Malvern instrument*) avec un laser He-Ne 4 mW de 633 nm de longueur d'onde, piloté par ordinateur via le logiciel *Zetasizer software* (version 6.01). Les données ont été acquises via un corrélographe *BI-9000AT*. Le détecteur est placé à un angle de 173°. La méthode de CONTIN est utilisée pour obtenir la distribution des taux de décroissance (Γ). Les taux de décroissance permettent la détermination de la distribution des coefficients de diffusion apparents ($D = \Gamma/q^2$) et du rayon hydrodynamique apparent ($R_{h,app}$).

A3.2.3. Microscopie électronique à transmission (*Transmission Electron Microscopy, TEM*)

Les clichés TEM ont été réalisés sur la plateforme de microscopie et d'imagerie de l'INRA de Jouy-en-Josas. Préparation des échantillons : une goutte de suspension est dispersée dans 8 mL d'eau déionisée sous ultrasons. Pour cela un appareil de type Digital Sonifer 250&450 de marque Branson est utilisé pendant 10 s avec une amplitude de 10 %. 4 μ L de cette suspension colloïdale sont déposés sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone ultra-mince (Delta Microscopie, $\approx 50 \mu\text{m}$). Les images sont réalisées sous haute tension (80 kV) et haut contraste par un microscope Hitachi HT7700 équipé d'une caméra AMT.

A3.3. Caractérisation de surfaces

A3.3.1. IR-ATR

Principe :

Le principe consiste à mettre en contact un cristal (germanium ou diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal; si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal.

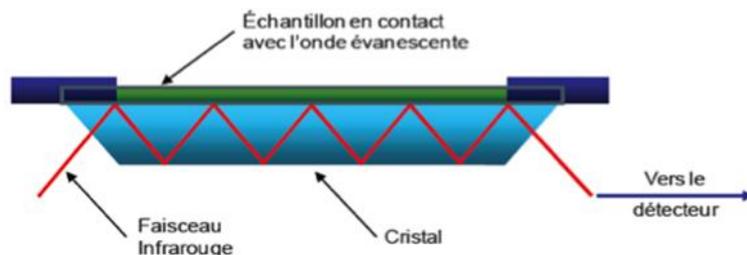


Figure A3-2: Schématisation du principe de l'IR-ATR.

La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm ce qui fournit donc une information de surface. Aux basses énergies, la résolution est en général meilleure que pour un spectre "classique" en transmission. L'ATR est une technique très reproductible qui se prête très bien à l'analyse de films.

Protocole :

Les mesures sont réalisées au CEA de Saclay sur le spectromètre *Vertex 70* équipé d'un module *ATR Pike-Miracle* (équipé d'un cristal de diamant synthétique déposé sur du KRS-5 (thallium-bromo-iodide)). Le détecteur est en MCT (Mercury-Cadmium-Telluride) et est refroidi à l'azote liquide pour les mesures. L'acquisition des spectres se fait *via* le logiciel *OPUS (version 6.5)* entre 400 et 4000 cm^{-1} (256 scans, résolution de 2 cm^{-1}) la surface analysée est de l'ordre du mm^2 . La ligne de base a été automatiquement ajustée. Les échantillons ont été préparés par greffage de la couche organique par réduction spontanée des sels de diazonium sur des pastilles d'or préalablement polies. Pour ce faire les pastilles ont été plongées dans une solution aqueuse de 4-APD à 2 mM dans HCl 0,5 M pendant 15 minutes puis rincées à l'eau déionisée.

A3.3.2. Spectroscopie de photoélectrons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*)

Les analyses XPS ont été réalisées au CEA de Saclay sur un spectromètre Escalab 250 xi (*ThermoFisher*) utilisant une source de rayons X monochromatée Al Ka d'une énergie d'excitation de 1486,6 eV à une puissance de 300 W. Le vide de la chambre est de 10^{-9} mbar.

Pour l'analyse des échantillons, le spectre global et le spectre de chacun des niveaux de cœur C1s (277-293 eV), O1s (526-538 eV), N1s (396-411 eV) et Au4f (80-90 eV) du substrat ont systématiquement été enregistrés. Les énergies de passage pour les spectres globaux et les niveaux de cœur sont respectivement de 160 et 40 eV. Les spectres présentés dans ce travail ont été mesurés en détection normale (angle de 90° entre l'axe du détecteur et le plan de la surface de l'échantillon). De ce fait, la profondeur d'analyse correspond à une distance de 5 à 10 nm. La surface analysée est de $900 \mu\text{m}^2$. Les spectres sont ensuite exploités à l'aide du

logiciel *AVANTAGE*. L'échelle des énergies est calibrée par rapport au pic de l'or ($Au4f_{7/2} = 84 \text{ eV}$) et du carbone ($C1s = 285 \text{ eV}$).

La mise en évidence de la fonctionnalisation de AuNPs par des groupements carboxyphényles a également été réalisée par XPS. Pour ce faire, des dépôts de suspension de AuNPs fonctionnalisées et purifiées par centrifugation ont été réalisés sur des supports de silicium. L'analyse des échantillons est réalisée avec l'enregistrement des spectres des niveaux de cœur Au4f (80-90 eV) pour la mise en évidence des AuNPs et C1s (277-293 eV) pour mettre en évidence la présence des groupements organiques présents sur leur surface.

A3.3.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS*)

Principe :

La RBS est l'une des techniques standard d'analyse par faisceau d'ions pour déterminer de manière quantitative la composition élémentaire en profondeur et en surface d'un échantillon. Cette analyse est simple, précise et rapide. Elle s'appuie sur la rétrodiffusion d'une particule incidente entrant en collision avec un atome cible présent sur l'échantillon. L'énergie de cette rétrodiffusion est corrélée à la masse de l'atome touché. L'information de profondeur est acquise par l'intermédiaire de la perte d'énergie cinétique des ions incidents à travers le matériau. Généralement, c'est l'ion $^4\text{He}^+$ qui est utilisé comme projectile. Un spectre d'énergie peut alors être facilement converti en spectre de masse. Les ions rétrodiffusés sont détectés avec un détecteur en silice. Pratiquement tous les éléments peuvent être détectés en RBS. Les limites de détection dépendent de la composition de l'échantillon et sont plus basses pour les éléments lourds. La profondeur d'analyse est de quelques microns. Dans les cas favorables, la composition des couches minces peut être déterminée avec une précision de moins de 1 %.

Cette méthode d'analyse basée sur la rétrodiffusion est particulièrement bien adaptée pour la caractérisation des électrodes nanostructurées de ce travail de thèse étant donné que les atomes de carbone de l'encre de carbone et les atomes d'or qui ces AuNPs constituent présentent des masses atomiques très différentes et donc interagissent avec le projectile de manières très différentes.

Protocole :

Les analyses RBS ont été réalisées sur la plateforme SAFIR de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) à l'Université de Namur, avec un accélérateur type *VAN de Graaff* 2,5 MeV, des particules de $^4\text{He}^+$ à 1,5 MeV avec une intensité de faisceau de 35 nA (section 1 mm^2) et un angle incident de 165° . La densité d'or sur les échantillons a été déterminée à l'aide à un

échantillon référence certifié de silicium incrusté de ^{209}Bi avec une densité de $5,53 \cdot 10^{15} \pm 2 \%$ atomes. cm^{-2} . Les échantillons analysés sont des SPEs de géométrie carrée avec une surface de 1 cm^2 .

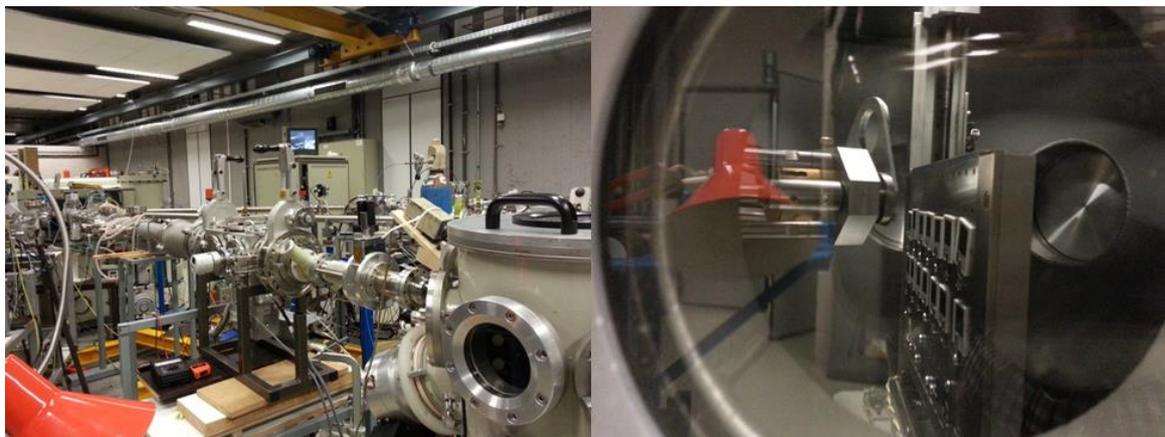


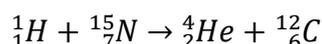
Figure A3-3: Cliché de l'accélérateur de particules utilisé pour les analyses RBS/NRA et des échantillons dans la chambre d'analyse.

A3.3.4. Analyse par réaction nucléaire (*Nuclear Reaction Analysis, NRA*)

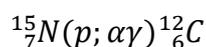
Principe :

L'analyse par réaction nucléaire est également une technique d'analyse par faisceau d'ions mais est généralement employée pour la quantification d'éléments organiques légers (C, B, N ou O) dans des couches minces. L'ion projectile interagit par réaction nucléaire avec les atomes cibles du substrat ce qui conduit à l'éjection des particules issues de cette réaction nucléaire avec une énergie cinétique caractéristique de la réaction nucléaire engagée.

Cette technique d'analyse a été utilisée pour la quantification de groupements aminophényles à la surface des surfaces de type SPE-Ph-NH₂. Il a été primordial de recourir à une molécule marquée (^{15}N) pour s'affranchir du signal de l'azote présent dans l'air car malgré une analyse sous vide poussé l'azote de l'air peut fausser les analyses. Cette technique est très sensible (entre 10 et 1000 ppm). L'azote 15 est engagé avec le projectile dans une réaction nucléaire qui lui est propre et différente de celle avec l'azote 14. Le projectile de cette analyse est le proton (^1_1H). Il réagit avec l'azote 15 ($^{15}_7\text{N}$) selon l'équation :



Aussi exprimée en notation abrégée :



où p représente le projectile proton (^1_1H), α est la matière émise (^4_2He), γ est un photon non pris en compte dans le bilan de masse et $^{15}_7\text{N}$ et $^{12}_6\text{C}$, respectivement, le noyau cible et le noyau

produit. Par détection des α émis, il est possible de doser la quantité totale d'azote ^{15}N présente dans la couche superficielle des films (sur les 2 premiers μm).

Protocole :

Les analyses NRA ont été réalisées sur la plateforme SAFIR de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC), avec un accélérateur *ALTAIS* (*accélérateur linéaire Tandetron pour l'Analyse et l'Implantation des solides*) 2,5 MeV, avec un détecteur à barrière de surface équipé d'un milar^{ss} de 10 μm d'épaisseur. Les particules de $^1\text{H}^+$ sont accélérées à une énergie de 1 MeV avec une intensité de faisceau de 3 nA (section 4 mm^2) et un angle incident de 150° . La densité d'azote est déterminée à l'aide d'un échantillon référence certifié de Si_3N_4 d'une densité de ^{15}N à $431.10^{15} \pm 2 \%$ atomes. cm^{-2} . Les échantillons analysés sont des SPEs de géométrie carrée avec une surface de 1 cm^2 .

A3.3.5. Analyses électrochimiques

A3.3.5.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS)

Principe :

Cette méthode consiste à imposer à un système électrochimique (électrode de travail en présence d'une sonde électroactive) une tension sinusoïdale E (ou un courant sinusoïdal I) de pulsation $2\pi f$ et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, seule la perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal.

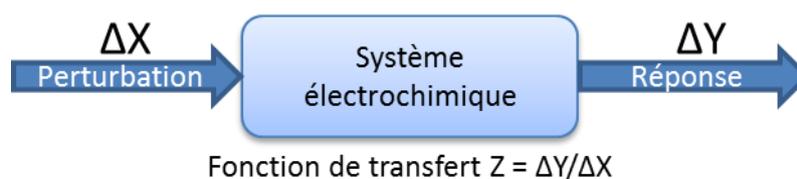


Figure A3-4: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce schéma électrique décrit le comportement d'un système électrochimique lorsqu'il est soumis à une perturbation transitoire de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté Z ($2\pi f$), qui dépend de la pulsation $2\pi f$.

^{ss} Filtre permettant de s'affranchir des particules rétrodiffusées.

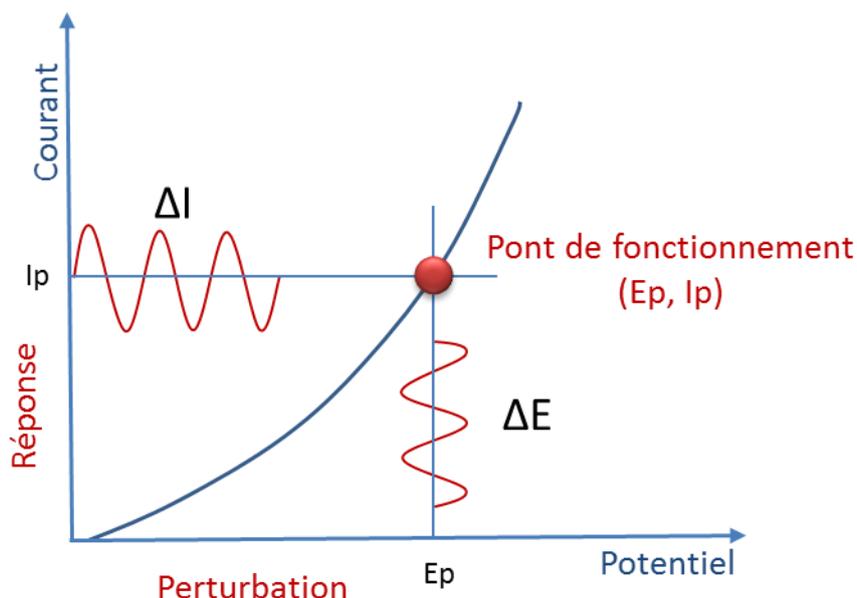


Figure A3-5: Schéma de fonctionnement de l'impédance électrochimique représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

La représentation graphique de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ est couramment faite en coordonnées cartésiennes, représentant la partie imaginaire $|Z_{Im}|(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $Z_{Re}(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode de travail. Il existe une analogie entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant notamment des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui rend compte des différentes étapes de la réaction.

Dans ce travail, l'impédance du système électrochimique a été modélisée par un circuit électrique équivalent qui comprend la résistance de la solution (R_e), la résistance de transfert de charge (R_{ct}), la capacitance de la couche de revêtement C_d . Le diagramme de Nyquist pour les électrodes de type SPEs nues (ou SPE-Ph-AuNPs) décrit une droite et un demi-cercle dans le cas des SPE-Ph-NH₂. Le diamètre de ce demi-cercle augmente lorsque le transfert de charge inhérent aux processus électrochimiques à leurs surfaces devient lent. La R_{ct} est directement obtenue à partir du diamètre du demi-cercle.

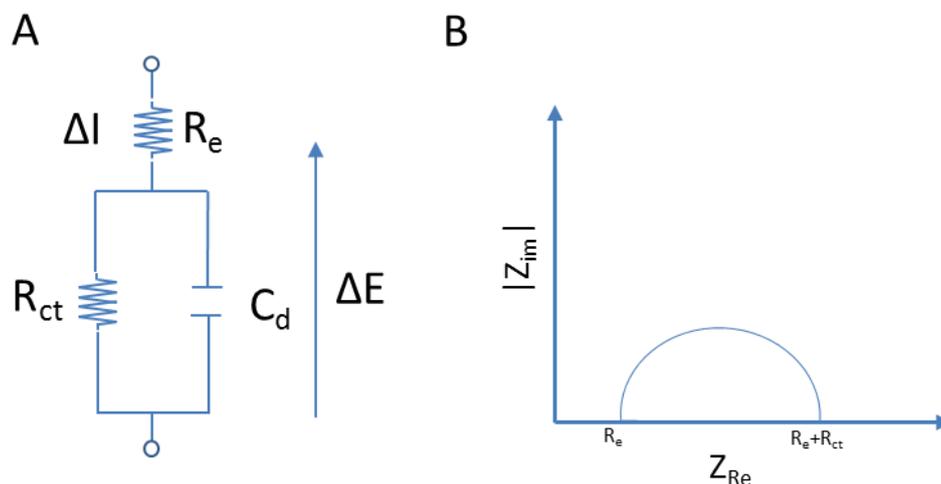


Figure A3-6: Circuit équivalent (Circuit de Randles) (A) et tracé dans le plan complexe de Nyquist (B).

Protocole :

Les mesures d'impédance ont été réalisées avec un EG&G 273A, (*Princeton Applied Research*) couplé avec un analyseur de réponse SI 1255 (*Solartron*). L'électrolyte support est composé de la sonde $K_3[Ru(NH_3)_6]$ ou $K_3[Fe(CN)_6]$ à 0,4 mM dans KCl 0,1 M. Les mesures sont réalisées à température ambiante sur une gamme de fréquences allant de 10^2 à 10^6 Hz avec un potentiel imposé de -0,175 V/ECS, une amplitude de 10 mV et 5 points par décade de fréquences.

A3.3.5.2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est réalisée en présence de la sonde $K_3[Ru(NH_3)_6]$ à 0,4 mM dans KCl 0,1 M, entre -0,6 et 0,6 V/ECS, avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et un potentiel de départ et d'arrivée de 0V/ECS.

A3.3.6. Microscopie électronique à balayage (*Scanning Electron Microscopy, MEB*)

Les analyses MEB ont été réalisées au sein de l'institut de chimie et des matériaux Paris-Est avec un MEB MERLIN (*Carl Zeiss*) couplée avec un système de microanalyse EDX (analyse par dispersion d'énergie de photons X) AZtec EDS Advanced (*Oxford Instruments*), le tout piloté par ordinateur. Les échantillons ont été préalablement métallisés pour améliorer le contraste et diminuer les effets de champs, par pulvérisation cathodique magnétron avec un Cressington 208HR. La cible est du palladium. L'épaisseur est contrôlée par une balance à quartz MTM-20 (*Cressington*). Le dépôt de palladium est compris entre 1,2 nm et 2,5 nm.

Annexe 4 : Protocoles expérimentaux

A4.1. Préparation des électrodes de carbone sérigraphiées

A4.1.1. Encre de carbone

L'encre conductrice constitue l'élément majeur des SPEs. Cette encre commerciale, Electrodag PF-407A, fournie par *HENKEL ACHESON* est à l'origine utilisée pour l'élaboration de circuits imprimés souples avec une résistivité inférieure à $0,8 \text{ Ohm} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Elle est obtenue à partir d'un mélange de particules de noir de carbone (diamètres inférieurs à $1 \mu\text{m}$) et de carbone graphite dont la taille des particules varie entre $8,5 \mu\text{m}$ et $18 \mu\text{m}$. La surface spécifique du mélange de carbone va de 50 à $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La contribution en masse de carbone ne représente que 15 à 30% , et la majeure partie de cette encre est constituée d'un polymère thermodurcissable et de différents composés liants (éther mono butylique de diéthylène glycol, acétate de mono-éther méthylique, propylène-glycol et acétate de propyle). Les SPEs sont élaborées par sérigraphie de cette encre en suivant un motif prédéfini.



Figure A4-1: Encre de carbone utilisée pour l'élaboration des électrodes sérigraphiées.

A4.1.2. Pochoir

Le pochoir constitue le support de la sérigraphie. C'est lui qui définit la forme qu'auront les SPEs. Il est constitué d'un treillis de fils en polyester (taille de maille de $125 \mu\text{m}$), tendu sur un cadre en bois. Un masque au motif des SPEs modélisé par ordinateur et imprimé sur une feuille transparente est placé sur une résine photosensible. L'ensemble est placé l'intérieur d'une insoleuse UV (230 V , 60 W) pendant 3 minutes. Cette étape permet à la résine non masquée et donc soumise aux UV de réticuler. La résine non réticulée car protégée par le masque (au motif de SPEs) est enlevée sous un jet d'eau, donnant la forme finale des SPEs sur le pochoir.

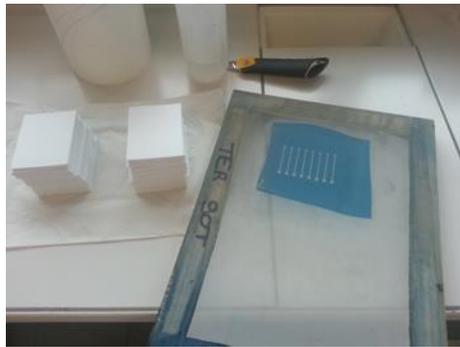


Figure A4-2: Pochoir déposé sur le treillis utilisé pour l'élaboration des électrodes sérigraphiées.

A4.1.3. Sérigraphie

Une plaque de polystyrène-choc est placée sous le pochoir puis, à l'aide d'une raclette, un balayage de l'encre est effectué afin de faire traverser l'encre à travers les mailles du pochoir pour ainsi imprimer sur la plaque de polystyrène-choc. Les électrodes sont ensuite séchées pendant 1 h puis placées à l'étuve à 90 °C pendant 30 minutes. La surface de travail des SPES est ensuite isolée en appliquant une couche isolante constituée de polystyrène-choc dissous dans du mésitylène. Les électrodes sont ensuite laissées 2 jours à l'air le temps d'évaporer le mésitylène de la couche isolante.

La Figure A4-3 récapitule l'ensemble des étapes d'élaboration des électrodes sérigraphiées.

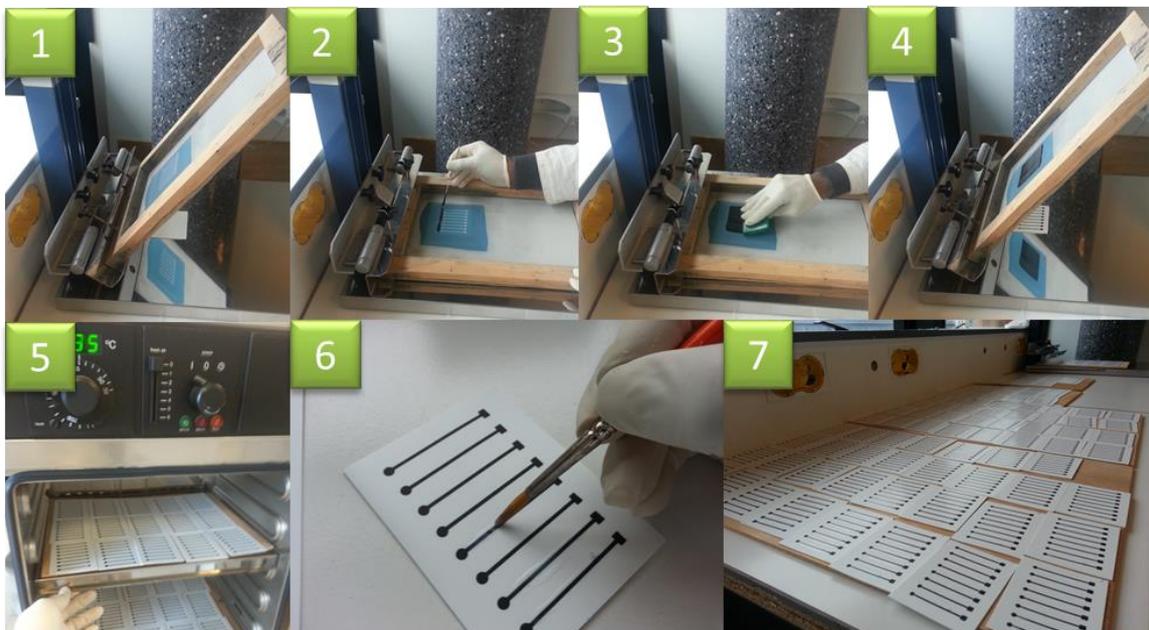


Figure A4-3: Protocole d'élaboration des électrodes sérigraphiées.

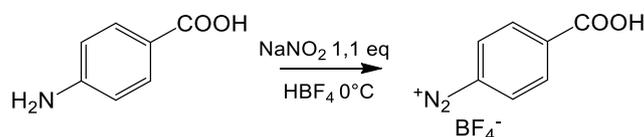
Avant chaque utilisation, les électrodes sont individualisées, contrôlées au microscope optique pour contrôler les défauts puis passées aux ultrasons pendant 10 minutes dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,1 M pour réduire toute contamination survenue pendant leur élaboration.

A4.1.4. Conditionnement électrochimique

Le conditionnement électrochimique est réalisé par voltampérométrie cyclique (5 cycles de balayage de potentiels entre -0,1 V/ECS et 0,8 V/ECS) dans 20 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,1 M. Cette procédure a pour but d'éliminer le courant résiduel et de réduire le courant capacitif des SPEs.

A4.2. Synthèse et caractérisation du *p*-carboxyphényle diazonium tétrafluoroborate (4-CPD) et du *p*-aminophényle diazonium tétrafluoroborate (4-APD)

Ces deux sels de diazonium ont été synthétisés suivant le même protocole. Cette synthèse a été réalisée à partir des précurseurs aminés correspondants disponibles commercialement. La synthèse du 4-CPD servira d'illustration pour la synthèse de ces deux sels de diazonium.



1 g (7,3 mmol) d'acide *p*-aminobenzoïque est dissous dans 10 ml d'une solution aqueuse d'acide tétrafluoroborique (HBF₄) à 10 %. La solution est refroidie à 0 °C et placée sous agitation magnétique. 553 mg (1,1 eq) de nitrite de sodium (NaNO₂) sont dissous dans 1 ml d'eau, puis la solution est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel. La solution passe de l'incolore au jaune avec l'ajout de la solution de nitrite de sodium et un précipité blanc apparaît. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes, le précipité est ensuite filtré sur Buchner et lavé à l'éther froid. Le solide obtenu est redissous dans 5 ml d'acétonitrile, recristallisé dans 150 ml d'éther froid puis refiltré sur Buchner. Le résidu de solvant est évaporé sous vide. Le sel de diazonium, obtenu avec un rendement de 60 % sous la forme d'une poudre blanche, sera conservé à -18 °C.

Les sels de diazonium synthétisés sont systématiquement caractérisés par spectroscopies InfraRouge (IR) et Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ¹H).

¹H NMR (4-CPD) (δ en ppm, CD₃CN, 300 MHz, 298 K) : 8,44 (d, 2H, Ar-H, ³J_{HH}=11,25 Hz); 8,57 (d, 2H, Ar-H, ³J_{HH} = 11,25 Hz) ppm.

Le spectre IR de ce composé met en évidence le pic caractéristique du groupement diazonium à 2291 cm⁻¹ et les bandes suivantes :

IR (KBr) : 2291, 1728, 1204, 1071 cm⁻¹.

Les composés 4-APD et 4-APD marqué (en ^{15}N à 98 %) ont été synthétisés en suivant la même procédure, un produit se présentant sous la forme d'une poudre marron est obtenu dans les deux cas avec un rendement de 60 %.

^1H NMR (4-APD) (δ en ppm, CD_3CN , 300 MHz, 298 K) : 6,79 (s, 2H, $-\text{NH}_2$); 6,88 (d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 9,78$ Hz); 8 (d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 9,78$ Hz) ppm.

Le spectre IR de ce composé met en évidence le pic caractéristique du groupement diazonium à 2184 cm^{-1} et les bandes suivantes :

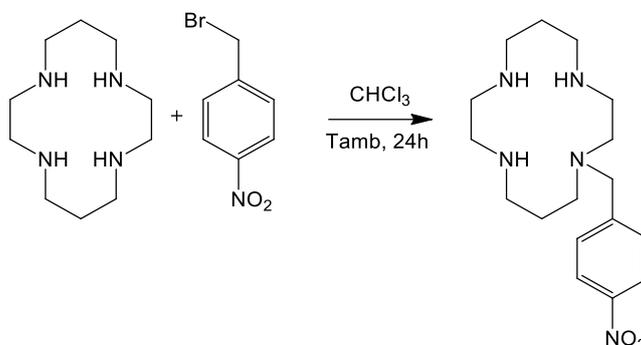
IR (KBr) : 2184, 1369, 1036 cm^{-1} .

^1H NMR (4-APD marqué ^{15}N) (δ en ppm, CD_3CN , 300 MHz, 298 K) : 6,93-6,8 (dd, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 9,44$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0,75$ Hz); 8,06-8,00 (dd, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 9,44$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz) ppm, 6,98 (s, ^{15}N), 6,67 (s, ^{15}N) ppm.

IR (KBr) : 2184, 1369, 1036 cm^{-1} .

A4.3. Synthèse et caractérisation du dérivé cyclam et de ses intermédiaires

A4.3.1. Synthèse du N-(*p*-nitrobenzyle) cyclam



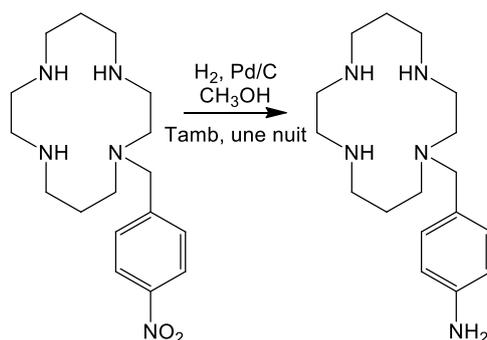
40,5 mg (2,03 mmol) de cyclam et 29,2 mg (1,35 mmol) de bromure de *p*-nitrobenzyle sont dissous dans 30 ml de chloroforme (CH_2Cl_2) puis laissés sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (solvant : ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH}$ concentré = 12/4/1). Le composé, obtenu avec un rendement de 72 % se présente sous la forme d'une huile jaune^{hh}.

^1H NMR (δ en ppm, CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) : 8,17 (d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 177$ Hz), 7,58 (d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 177$ Hz), 3,65 (s, 2H), 2,87-2,48 (m, 19H, $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$), 1,389-1,68 (2m, 2H X 2, $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-N}$) ppm.

^{hh} Kruper et al J Org Chem 1993, 58, 3869-3876

ESI + (m/z): 336,24 (100) [M + H]⁺

A4.3.2. Synthèse du N-(*p*-aminobenzyle) cyclam (dérivé cyclam)



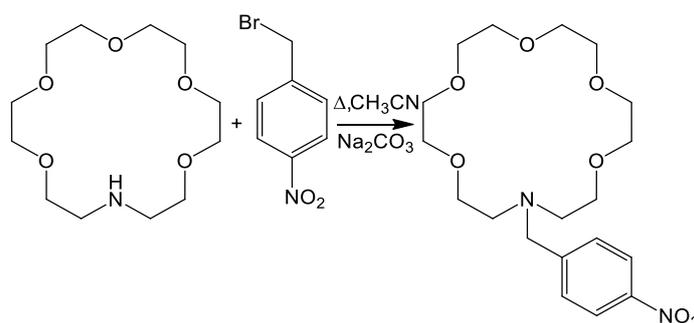
Un mélange de *p*-nitrobenzyle cyclam (0,107 g, 0,318 mmol) et de 10,7 mg de palladium sur charbon (10 wt%) dans 20 ml de méthanol (MeOH) est hydrogéné à 1 atm, à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est ensuite passé sur un lit de celite et lavé avec du méthanol. Le filtrat est ensuite évaporé sous pression réduite donnant un produit huileux de couleur jaune (0,088 g, 91 %).

¹H NMR (δ en ppm, CDCl₃, 300 MHz, 298 K) : 7,08 (d, 2H, Ar-H, ³J_{HH} = 141 Hz), 6,61 (d, 2H, Ar-H, ³J_{HH} = 141 Hz), 3,45 (s, Ar-CH₂), 2,25-2,8 (m, 17H, CH₂- α -N), 1,5-2 (2m, 2H X 2, CH₂- β -N) ppm.

ESI + (m/z): 306 (100) [M + H]⁺

A4.4. Synthèse et caractérisation du dérivé aza-éther couronne et de ses intermédiaires

A4.4.1. Synthèse du N-(*p*-nitrobenzyle) aza-éther couronneⁱⁱ



Un mélange de 35,8 mg (1,4 mmol) d'aza-éther couronne, de 32,3 mg (1,5 mmol) de bromure de *p*-nitrobenzyle et de 325 mg (3,06 mmol) de carbonate de sodium dans 20 ml d'acétonitrile anhydre est chauffé à reflux pendant 14 heures. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré et le solvant évaporé sous pression réduite. Le résidu est ensuite

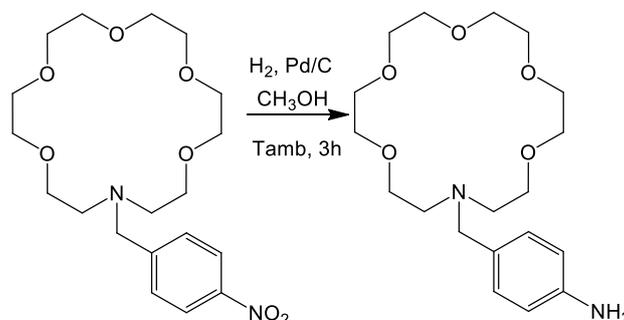
ⁱⁱ Russian journal of general chemistry, vol 73, no 12, 2003, 119-1924

dissous dans 30 ml de chloroforme, et la solution est traitée avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 5 % (3 x 20 ml). L'extrait acidifié est ensuite ramené à un pH de 10 avec une solution concentrée de soude aqueuse puis ré-extrait avec du chloroforme (3 x 20 ml). L'extrait est séché avec du sulfate de magnésium anhydre, filtré, puis le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite. Le composé, obtenu avec 80 % de rendement, se présente sous la forme d'une huile de couleur jaune.

$^1\text{H NMR}$ (δ en ppm, CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) : 8,19 (d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 180$ Hz), 7,58 (d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 180$ Hz), 3,82 (s, 2H, Ar- CH_2), 3,70 (m, 21H, OCH_2), 2,82 (t, 4H, N- CH_2) ppm.

ESI + (m/z): 399,21 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$

A4.4.2. Synthèse du N-(*p*-aminobenzyle) aza-éther couronne (dérivé aza-éther couronne)



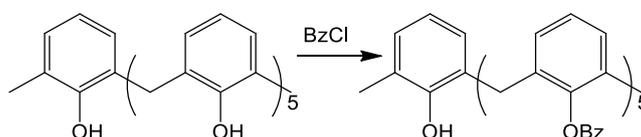
Un mélange de N-(*p*-nitrobenzyle) aza-éther couronne (0,5 g, 1,25 mmol) et 50 mg de palladium sur charbon (10 wt%) dans 20 ml de méthanol est hydrogéné à 1 atm, à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est ensuite passé sur un lit de celite et lavé avec du méthanol. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite donnant un composé huileux de couleur jaune (100 %).

$^1\text{H NMR}$ (δ en ppm, CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) : 6,99 (d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 105$ Hz), 6,67 (d, 2H, Ar-H, $^3J_{\text{HH}} = 105$ Hz), 3,67 (m, 20H, OCH_2), 2,90 (t, 4H, N CH_2), 2,27 (t, 2H) ppm.

ESI + (m/z): 369 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$

A4.5. Synthèse et caractérisation du dérivé calix[6]arène et de ses intermédiaires

A4.5.1. Protection des groupements hydroxyles



1,38 g (2,17 mmol) de calix[6]arène sont dissous dans 26 ml de pyridine puis 1,28 ml (11 mmol, 5,1 eq) de chlorure de benzyle sont ajoutés. Après ajout, un précipité blanc se forme et le tout est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant une nuit. La réaction est ensuite quenchée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3 M (170 ml). Le précipité est récupéré par filtration et lavé successivement avec de l'hydroxyde de sodium aqueux à 2 M, de l'eau puis du méthanol. Le produit brut est précipité dans un mélange de CH₂Cl₂/MeOH (1/4). Le produit ainsi obtenu avec un rendement de 57 % (1,45 g) se présente sous forme d'un solide blanc.

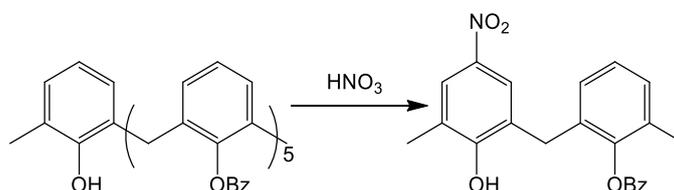
Les données analytiques sont en accord avec celles déjà rapportées dans la littérature.^{jj}

¹H NMR (δ en ppm, C₆D₆, 300 MHz, 343 K): 3,81 (s, 4H), 3,9 (s, 2H), 6,58-7,20 (m, 33H), 7,72 (d, ²J_{HH} = 7,6 Hz, 4H), 7,78 (d, ²J_{HH} = 7,6 Hz, 2H), 7,9 (d, ²J_{HH} = 7,6 Hz, 4H) ppm.

¹³C NMR (δ en ppm, CDCl₃, 75 MHz, 298 K): 31,3, 120,2, 126,3, 127,3, 128,6, 130,4, 132,4, 133,8, 147,4, 148,3, 153,5, 164,5.

IR (KBr) : 3155-3700, 2990-3120, 2925 et 2850, 1736, 1600, 1450, 1266, 1170, 1093, 1062, 1025, 756, 706 cm⁻¹.

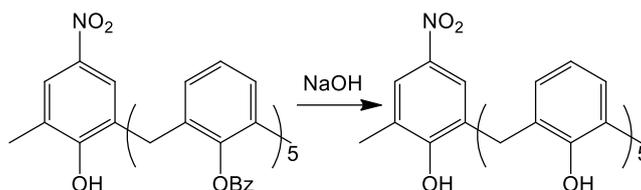
A4.5.2. Synthèse du mono-nitro calix[6]arène



1,45 g (1,25 mmol) de calix[6]arène **protégé** sont dissous dans 35 ml d'un mélange de dichlorométhane/acide acétique (3/1) refroidi à 0 °C sous atmosphère inerte. 58 μ L d'acide nitrique fumant (1,1 eq) sont alors ajoutés goutte à goutte sous agitation magnétique. Après 2 heures d'agitation à 0 °C, le mélange est doucement ramené à température ambiante et laissé sous agitation pendant une nuit. La phase organique est ensuite lavée 5 fois à l'eau (5 x 100 ml), séchée avec du sulfate de sodium anhydre, filtrée puis le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous pression réduite. Le solide jaune obtenu est directement engagé dans la prochaine étape sans être purifié.

^{jj} Bottino, A.; Cunsolo, F. ; Piattelli, M.; Garozzo, D.; Neri, P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8018-8020.

A4.5.3 Déprotection des groupements hydroxyles



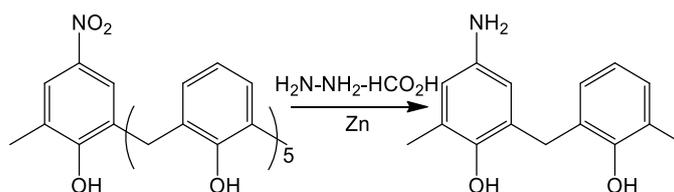
40 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (15 wt%) sont ajoutés à une suspension du **composé nitré** (1,51 g, 1,25 mmol) dans de l'éthanol (120 ml). Le mélange est chauffé à reflux et le composé se solubilise au bout de quelques heures. Après 7 heures, la solution est neutralisée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3 M, et le précipité est abondamment rincé à l'eau. La poudre brune obtenue est alors purifiée par chromatographie sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_{12}$: 4/1) pour isoler le composé sous forme d'un solide jaune (57 %, 2 étapes).

^1H NMR (δ en ppm, CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): 3,3-4,3 (m, 12H), 6,65 (t, $J = 6,5$ Hz, 1H), 6,75-7,1 (m, 9H), 7,1-7,25 (m, 5H), 7,85 (s, 2H), 10,19 (s, 5H), 11,3 (s, 1H) ppm.

^{13}C NMR (δ en ppm, CDCl_3 , 75 MHz, 298 K): 32,3, 32,4, 122,1, 122,4, 122,7, 125,5, 126, 127,3, 127,4, 127,6, 127,9, 128,6, 129,8, 130, 130,1, 130,4, 142, 149,5, 149,6, 149,8, 156,1.

IR (KBr): 3000-3700, 2933, 2854, 1590, 1522, 1462, 139, 1341, 1260, 1207, 1153, 1094, 753, 658 cm^{-1} (similaire au spectre du calix[6]arène commercial, excepté les deux bandes ν_{NO_2} à 1522 et 1341 cm^{-1}).

A4.5.4 Réduction du groupement nitro



Préparation du monoformate d'hydrazinium: Un mélange équimolaire d'hydrate d'hydrazine^{kk} et d'acide formique est refroidi à 0 °C. Cette solution est utilisée pour la réduction du groupement nitro dont le protocole est le suivant :

7 ml de monoformate d'hydrazinium sont ajoutés à une suspension de mono-nitro calix[6]arène (545 mg, 0,8 mmol) et de poudre de zinc (0,9 g) dans du méthanol (MeOH) (11 ml), le mélange est ensuite agité à 60 °C pendant une nuit. La fin de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince et le mélange est ensuite filtré sur célite. Le produit attendu est alors lavé avec un mélange dichlorométhane/méthanol (1/1). Le solvant est

^{kk} S. Gowda, B. K. Kempe Gowda, et D. Channe Gowda, *Hydrazinium Monoformate: A New Hydrogen Donor. Selective Reduction of Nitrocompounds Catalyzed by Commercial Zinc Dust*. *Synthetic Communications*, 2003, 33, (2), 281–289

éaporé sous pression réduite et le résidu, redissous dans du dichloromethane (50 ml), est lavé 3 fois avec de l'eau (3 x 50 ml), séché avec du sulfate de sodium anhydre, filtré puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le dérivé mono-amine calix[6]arène, obtenu avec un rendement de 70 % (365 mg), se présente sous forme d'un solide beige clair.

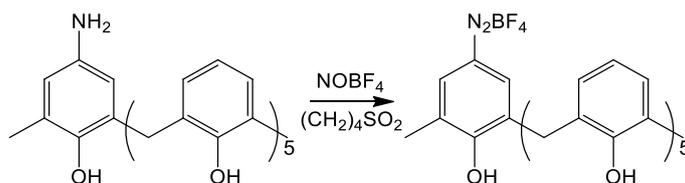
^1H NMR (δ en ppm, DMSO-d₆, 300 MHz, 298 K): 3,8 (m, 12H), 6,58-6,67 (m, 5H), 6,7 (s, 2H), 6,9-7,1 (m, 10H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, 298 K): 33,1, 33,4, 119,4, 119,51, 129, 129,2, 129,3, 129,4, 130,8, 154,1, 154,2.

ESI + (m/z): 652,58 (98) [M + H]⁺, 784,51 (100) [M + Cs]⁺.

IR (KBr) : 3700-3100, 3100-3000, 2930, 2869, 1668, 1594, 1466, 1368, 1258, 1233, 1080, 755 cm⁻¹ (similaire au spectre du calix[6]arène commercial, excepté la très large bande après 3300 cm⁻¹, dans la région $\nu_{\text{N-H}}$).

A4.5.5. Synthèse du mono-diazonium calix[6]arène (dérivé calix[6]arène)



30 mg (0,046 mmol) du dérivé amino calix[6]arène sont ajoutés à 2,3 ml d'un mélange acetonitrile/sulfolane (1/1). 6 mg (1,1 eq) de tétrafluoroborate de nitrosyle (NOBF₄) sont alors ajoutés à 0 °C sous argon et sous agitation magnétique. Le précipité devient immédiatement soluble avec l'addition du tétrafluoroborate de nitrosyle et la solution prend une couleur rouge. L'agitation est conservée à 0 °C pendant 30 min. Le produit est ensuite précipité dans l'éther froid, filtré, rapidement rincé à l'éther puis séché sous vide.

^1H NMR (δ en ppm, CD₃CN, 300 MHz, 298 K) : 3,87-3,97 (m, 8H), 4,64 (m, 4H), 6,82-6,91 (m, 5H), 7,13-7,26 (m, 12H).

IR (KBr) : 3000-3700, 2940, 2870, 2222, 1600, 1472, 1250, 1211, 1082, 1038, 756 cm⁻¹ (similaire au spectre du calix[6]arène commercial, excepté la bande $\nu_{\text{N=N}}$ à 2222 cm⁻¹).

A4.6. Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'or

Avant chaque synthèse, toute la verrerie est lavée à l'eau régale^{ll} puis abondamment rincée à l'eau Milli-Q afin d'éliminer tout résidu minéral ou organique.

A4.6.1. Méthode de Turkevich

1,9 mg ($4,82 \cdot 10^{-6}$ mol) d'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) sont dissous dans 19 ml d'eau Milli-Q. Le tout est porté à ébullition, puis 5 mg (4 éq) de citrate de sodium préalablement dissous dans 1 ml d'eau distillée sont ajoutés. L'ébullition est maintenue 45 min puis la solution est ramenée à température ambiante. Le milieu passe d'une coloration incolore à violette puis au rouge (couleur caractéristique d'une suspension de nanoparticules d'or).

Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont généralement de l'ordre de 10 à 15 nm. Une concentration de $8,75 \cdot 10^{11}$ AuNPs.ml⁻¹ et une surface spécifique de $6,18 \text{ cm}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$ ont pu être calculées en considérant des nanoparticules de 15 nm diamètre.

A4.6.2. Méthode de Eah

Une solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique à 0,05 M dans l'acide chlorhydrique est préparée par ajout de 19,7 mg d' HAuCl_4 dans 1 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 0,05 M.

Une solution aqueuse borohydrure de sodium à 0,05 M dans de l'hydroxyde de sodium est préparée par ajout de 1,9 mg de NaBH_4 dans de l'hydroxyde de sodium aqueux à 0,05 M.

A 10 ml d'eau Milli-Q sont ajoutés 100 μl de la solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique initialement préparée. Le mélange est vigoureusement agité. 300 μl de la solution aqueuse borohydrure de sodium sont ensuite ajoutés. Le milieu prend instantanément une couleur rouge.

Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont généralement de l'ordre de 3 à 5 nm. Une concentration de $2,19 \cdot 10^{14}$ AuNPs.ml⁻¹ (250 fois plus concentrée que la suspension de type Turkevich) et une surface spécifique de $61,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$ (10 fois plus que pour la suspension type Turkevich) ont pu être calculées en considérant des nanoparticules de 3 nm diamètre.

Les suspensions de nanoparticules d'or sont fraîchement préparées avant chaque utilisation.

A4.6.3. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or par des groupements carboxyphényles

A une suspension de nanoparticules d'or sont ajoutés 2,4 mg ($9,60 \cdot 10^{-6}$ mole) de *p*-carboxyphényle diazonium (2 équivalents par rapport à la quantité d'or). Après ajout du sel

^{ll} Mélange d'acide nitrique à 70 % et d'acide chlorhydrique fumant (1/3)

de diazonium, 500 μl d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium à 0,01 M sont ajoutés afin de réduire le sel de diazonium et de permettre la fonctionnalisation des AuNPs.

Après fonctionnalisation, les suspensions sont purifiées par dialyse contre une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) à 4 mM, dans le but d'éliminer l'excès de sel de diazonium. La dialyse est un procédé de séparation basé sur la taille des molécules. Elle s'effectue grâce à une membrane poreuse semi-perméable judicieusement choisie, ici avec seuil de coupure (MWCO) de 1000 Da afin de ne laisser passer que les molécules libres de faibles dimensions et non les AuNPs (Figure A4-4).

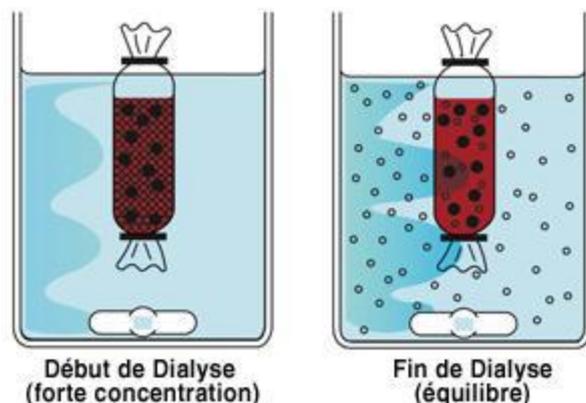


Figure A4-4: Principe de la dialyse.

A4.7. Fonctionnalisation des électrodes sérigraphiées

A4.7.1. Fonctionnalisation d'électrodes sérigraphiées par électrogreffage de sels de diazonium

La synthèse et le greffage des sels de diazoniums ont été réalisés de manière *in-situ*. Ceci consiste à générer directement le sel de diazonium dans la cellule électrochimique par diazotation de l'amine de départ en présence de nitrite de sodium (NaNO_2) puis à procéder à sa réduction en appliquant un potentiel de réduction. Cette réduction induit un greffage du composé sur la surface des électrodes.

Une solution aqueuse d'amine de départ à 2 mM ($4 \cdot 10^{-5}$ mole dans 20 ml) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,5 M est préparée dans une cellule électrochimique. Puis, 1,1 équivalents de nitrite de sodium (NaNO_2) sont ajoutés. Après 5 min de réaction, un potentiel de réduction est appliqué à l'électrode de travail afin de réduire les sels de diazonium formés en solution à la surface de celle-ci. Deux méthodes de réduction ont été utilisées : la voltampérométrie cyclique et l'imposition de potentiel (chronocoulométrie).

Dans le cas du dérivé calix[6]arène, le greffage a été réalisé en milieu basique directement à partir du sel de diazonium. Une solution aqueuse de dérivé calix[6]arène à 2 mM ($4 \cdot 10^{-5}$ mole dans 20 ml) dans une solution aqueuse de KCl à 0,1 M et NH_4Cl à 0,02 M ajusté

à pH 9 par ajout de 500 μl de NaOH 1 M est préparée dans une cellule électrochimique. Puis la réduction du sel est réalisée par électrochimie (voltampérométrie cyclique dans ce cas).

A4.7.1.1. Greffage par voltampérométrie cyclique

Les études en réduction des différents sels de diazoniums synthétisés ont été réalisées par voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage de potentiel de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans une gamme de potentiels comprise entre 0,3 et -1,5 V/ECS. Les vagues de réduction, caractéristiques de la réduction de sels de diazonium, permettent de déterminer les conditions de greffage qui sera ensuite réalisés par imposition de potentiel.

A4.7.1.2. Greffage par chronocoulométrie

Le greffage des sels de diazonium au cours de ce travail a été réalisé par chronocoulométrie. Cette méthode nécessite de fixer deux paramètres : le potentiel d'imposition et le temps durant lequel celui-ci est imposé. Le Chapitre II s'est focalisé sur l'optimisation de ces deux paramètres.

Le Tableau **A4-1** présente les paramètres utilisés pour le greffage des sels de diazoniums utilisées au cours de ce travail.

Tableau A4-1: Différents paramètres de greffage de sels de diazonium.

Sel de diazonium	Potentiel d'imposition	Temps d'imposition de potentiel
<i>p</i> -carboxyphényle diazonim	-0,6 V/ECS	300 s
<i>p</i> -phtalique carboxyle diazonium	-0,7 V/ECS	300 s
5-isophtalique carboxyle diazonium	-0,7 V/ECS	300 s
dérivé cyclam	-0,6 V/ECS	100 s
dérivé aza-éther couronne	N.D	N.D
dérive calix[6]arène	N.D	N.D
<i>p</i> -aminophényle diazonium	Voltampérométrie cyclique entre 0 et -1V/ECS sur 5 cycles ($\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	

A4.7.2. Fonctionnalisation d'électrodes sérigraphiées par couplage peptidique

Dans le cas de la fonctionnalisation d'électrodes sérigraphiée par l'aza-éther couronne, il a été vu que la stratégie faisant intervenir des « primaires d'accrochage » est préférable. Ainsi, des groupements carboxyphényles, carboxyphtaliques ou carboxy-isophtaliques ont préalablement été greffés sur SPEs par réduction des sels de diazonium correspondants. L'aza-éther couronne a ensuite pu être greffé sur la surface des électrodes par couplage peptidique selon le protocole suivant :

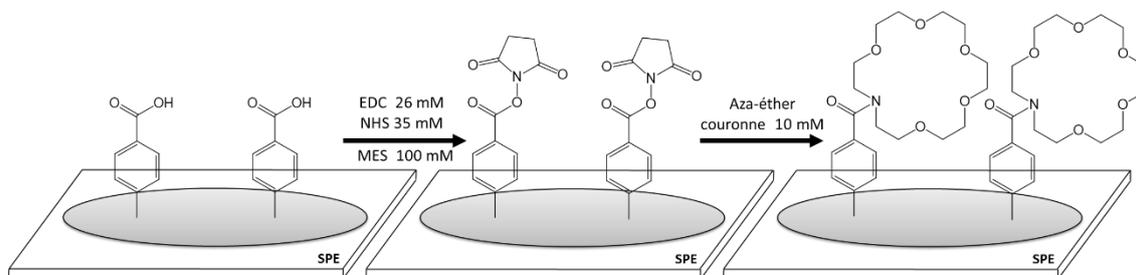


Figure A4-5: Schéma du protocole d'élaboration des SPE-aza-éther couronne par couplage peptidique.

À une solution aqueuse d'acide *p*-morpholineéthane sulfonique (MES) à 100 mM (0,976 g dans 50 ml) sont ajoutés 0,2 g (26 mM) de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC) et 0,2 g (35 mM) de N-hydroxysuccinimide (NHS). La solution est ramenée à un pH de 4,5 par 200 μ l de solution aqueuse de soude à 1 M. Les fonctions acides carboxyliques présentes sur la surface des électrodes sont activées par conversion en esters réactifs en immergeant les électrodes dans la solution pendant 1 heure sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière (1 ml/électrode). Les électrodes sont ensuite rincées à l'eau Milli-Q puis immergées dans une solution aqueuse d'aza-éther couronne à 10 mM (13 mg dans 50 ml d'eau) sous agitation magnétique pendant une nuit et à l'abri de la lumière (1 ml/électrode). Après réaction de couplage les électrodes ainsi fonctionnalisées par l'aza-éther couronne sont généreusement rincées et conservées dans l'eau Milli-Q avant utilisation.

A4.8. Nanostructuration des électrodes sérigraphiées

La Figure A4-6 schématise les étapes de nanostructuration des SPEs.

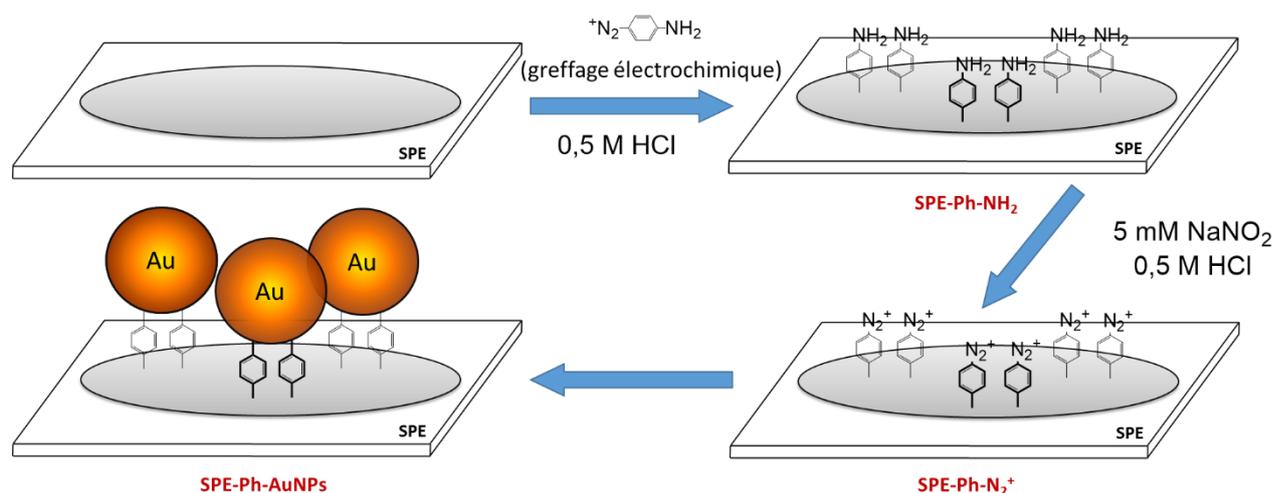


Figure A4-6: Schématisation des étapes d'élaboration de SPE-Ph-AuNPs.

La nanostructuration est réalisée à partir de SPEs fonctionnalisées par le groupement aminophényle (SPE-Ph-NH₂) à partir de la réduction du *p*-aminophényle diazonium dont le protocole d'élaboration a été précédemment présenté (A.4.7.). Une diazotation des amines en surface, donne accès à des surfaces de type SPE-Ph-N₂⁺. Cette diazotation est réalisée par

immersion des électrodes de type SPE-Ph-NH₂ dans une solution aqueuse de nitrite de sodium (NaNO₂) à 0,1 M dans de l'acide chlorhydrique aqueux (0,5 M) pendant 15 min sous agitation magnétique.

Les surfaces diazotées ainsi obtenues sont directement utilisées pour la nanostructuration selon deux voies :

- **La voie spontanée**, qui consiste à immerger ces surfaces diazotées dans une suspension de AuNPs pendant 20 min (1 électrode/ml) sous agitation magnétique.
- **La voie électrochimique**, qui consiste à placer ces surfaces diazotées dans un montage à trois électrodes avec une suspension de AuNPs comme électrolyte support (20 ml) et à appliquer un balayage de potentiels entre 0 et -1 V/ECS sur 3 cycles à une vitesse de balayage de potentiels de 100 mV.s⁻¹.

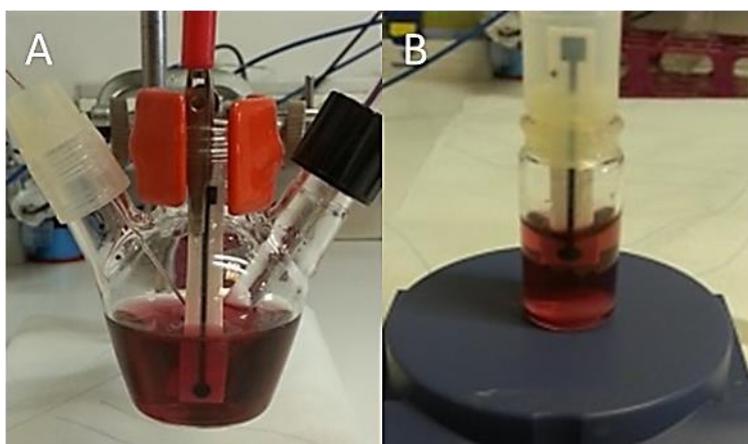


Figure A4-7: Dispositifs expérimentaux utilisés pour le greffage par voie électrochimique (A) et par voie spontanée (B).

Après l'étape de greffage des AuNPs, les électrodes de type SPE-Ph-AuNPs obtenues sont systématiquement placées sous ultrasons pendant 5 min dans une solution aqueuse de H₂SO₄ à 0,1 M. Les SPEs nanostructurées ainsi obtenues peuvent par la suite être fonctionnalisées par des groupements complexants en suivant les procédures de fonctionnalisation décrites dans le paragraphe A.4.7.

A4.9. Protocole de détection des micropolluants

Une fois que les électrodes sont fonctionnalisées par le groupement complexant désiré, elles sont utilisées pour la détection des micropolluants métalliques. Ce protocole de détection s'opère en deux étapes ; une étape de complexation qui correspond à la mise en contact entre les SPEs fonctionnalisées et la solution aqueuse contenant le métal, et une étape d'analyse qui

consiste ensuite à placer les SPEs fonctionnalisées dans un montage électrochimique et à réaliser une analyse pour détecter les ions métalliques complexés.

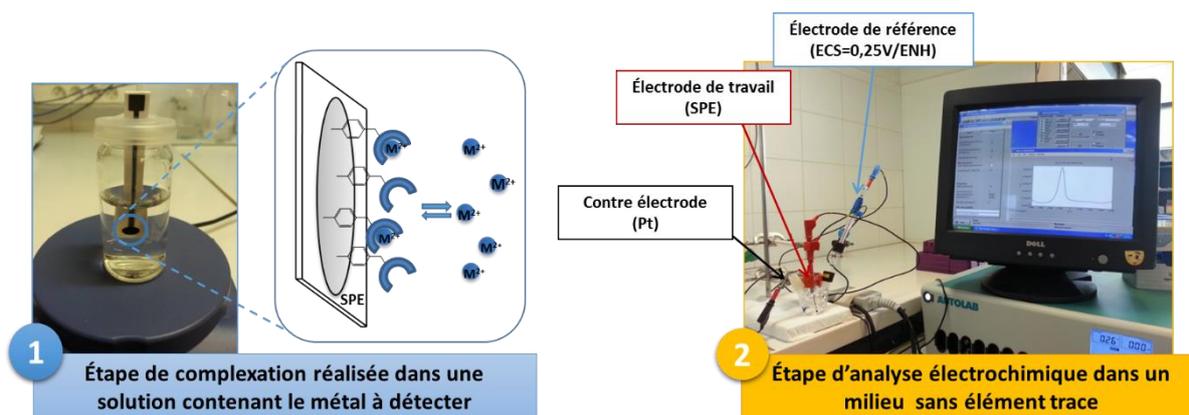


Figure A4-8: Protocole de détection.

A4.9.1. Conditions utilisées

Les différents types de solutions aqueuses de métal utilisés pour l'étape de complexation ont été réalisés à partir de standard (Annexe 1) dilués, selon la concentration en métal voulue, dans un tampon acétate d'ammonium à 0,1 M (pH de 7).

L'ensemble des analyses réalisées durant l'étape de détection est effectué avec une solution aqueuse d'acétate d'ammonium à 0,1 M en tant qu'électrolyte support.

A4.9.2. Techniques électrochimiques utilisées

Deux techniques électrochimiques peuvent être utilisées pour la détection :

- la voltampérométrie à vague carrée (square wave voltammetry ; SWV) qui se base sur l'exploitation du signal de réduction du métal complexé.
- la redissolution anodique par voltampérométrie à vague carré (*anodic stripping square wave voltammetry* ; SW-ASV) qui se base sur le signal de réoxydation du métal complexé après une étape préalable d'électrodéposition.

Ces techniques conviennent pour l'électroanalyse des micropolluants présents sur la surface des SPEs fonctionnalisées. Cependant, le choix de l'une de ces deux méthodes repose sur plusieurs éléments comme la position du signal de réduction de l'oxygène dissous sur l'électrode considérée, ou le comportement électrochimique du métal complexé. Ce choix se fait à partir de l'étude du domaine d'électro-activité de l'électrode considérée.

La Figure A4-9 présente les domaines d'électro-activité obtenus avec les électrodes de type SPEs nues et SPE-Ph-AuNPs en présence et en absence d'oxygène.

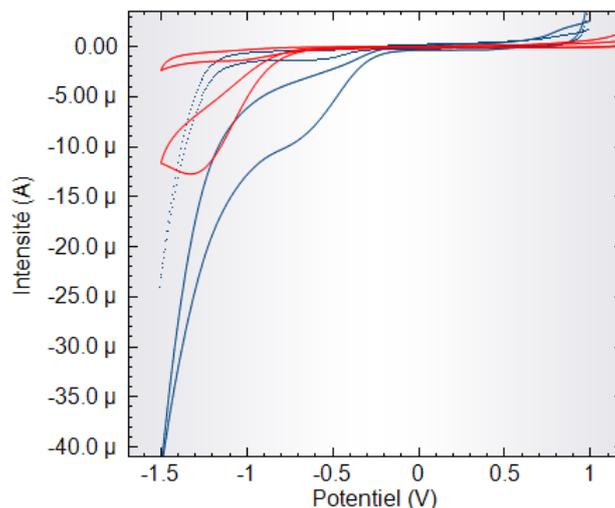


Figure A4-9: Voltampérogrammes cycliques obtenus avec SPEs nues (rouge) et SPE-Ph-AuNPs (bleu), en présence (trait plein) et en absence d'oxygène (pointillé). Milieu acétate d'ammonium 0,1 M.

En fonction du type d'électrode, la position du processus de réduction de l'oxygène dissous peut conditionner le choix de la technique électrochimique choisie. En effet, si le potentiel de réduction de l'oxygène dissous est proche de celui du métal, la détection et la quantification du métal considéré basées sur l'exploitation du signal en réduction ne pourraient être envisagées que si les analyses sont réalisées dans des solutions préalablement dégazées. Toutefois, le temps de dégazage nécessaire pour s'affranchir totalement de la présence de l'oxygène dissous dans les solutions à analyser est au moins de 1 heure ce qui impliquerait des durées d'analyse inadaptées pour des analyses sur site.

Dans le cas du Pb(II) (tous types d'électrodes confondus), le signal de réduction du Pb(II) et celui de l'oxygène dissous sont très proches. De ce fait, la SW-ASV (exploitation du signal de réoxydation) sera préférentiellement utilisée dans le cas de la détection du Pb(II).

Dans le cas du Cu(II), les positions des signaux de réduction de l'oxygène dissous et du Cu(II) sont plus éloignées ce qui permet l'utilisation des deux techniques électrochimiques. Dans ce cas ce sera le comportement électrochimique du métal complexé qui conditionnera le choix de la technique utilisée. (Chapitre II-II.8.).

Le Tableau A4-2 présente les positions des processus électrochimiques de l'oxygène dissous, du cuivre et du plomb sur des électrodes de type SPE-Ph-COOH et SPE-Ph-AuNPs-COOH.

Tableau A4-2: Positions des processus électrochimiques de l'oxygène dissous, du cuivre et du plomb sur des électrodes de type SPE-Ph-COOH et SPE-Ph-AuNPs-COOH.

Type d'électrode	O ₂ dissous		Pb(II)		Cu(II)	
	réduction	oxydation	réduction	oxydation	réduction	oxydation
SPE-Ph-COOH	-1,2 V/ECS	/	-1,25 V/ECS	-0,75 V/ECS	-0,1 V/ECS	N.D
SPE-Ph-AuNPs-COOH	≤-0,3 V/ECS	/	-0,75 V/ECS	-0,3 V/ECS	0,1V/ECS	N.D

Le Tableau A4-3 est un récapitulatif des protocoles utilisés avec les différents types d'électrodes élaborées.

Tableau A4-3: récapitulatif des protocoles utilisés avec les différents types d'électrodes élaborées.

Type d'électrode	SPE-cyclam	SPE-aza-éther couronne*	SPE-Ph-AuNPs-COOH	SPE-Ph-AuNPs- aza-éther couronne*
cible	Cu(II)	Pb(II)	Cu(II)	Pb(II)
technique	SW-ASV	SW-ASV	SW	SW-ASV
Potentiel d'électrodéposition	-1,2 V/ECS	-1,2 V/ECS	/	-0,75 V/ECS
Temps d'électrodéposition	40 s	5 s	/	5 s

(*) Non optimisé.

A4.9.3. Mise en œuvre de la méthode de l'étude préliminaire de complexation des ligands synthétisés.

L'étude préliminaire de complexation est réalisée avec les ligands libres en solution dans la cellule électrochimique. L'objectif est d'observer l'influence de la présence des ligands sur la détection des ions métalliques en solution. Cette étude est réalisée par SW-ASV avec une concentration initiale en plomb de $5 \cdot 10^{-6}$ M dans l'acétate d'ammonium à 0,1 M. Le signal obtenu avec l'ion seul (en absence de ligand sert de référence I_{p0}). Les dérivées cyclam et aza-éther couronne ont été ajoutées pour différents ratios [Ligand]/[Cible]. Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec les paramètres suivants :

- électrodéposition à -1,2 V/ECS pendant 5 secondes suivie d'une réoxydation (couple cyclam-Cu(II)),
- électrodéposition à -1,2 V/ECS pendant 5 secondes suivie d'une réoxydation (couple aza-éther couronne Pb(II)).

Les diagrammes de spéciations sont obtenus à l'aide du logiciel *CHESS* (*version 2.0*) en considérant l'ion métallique à une concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ M dans l'acétate d'ammonium à 0,1 M.

Annexe 5 : Détermination des performances des capteurs élaborés

A5.1. Méthode de calcul de la sensibilité

En considérant une courbe d'étalonnage linéaire, la sensibilité peut être exprimée comme étant la pente moyenne. Ainsi dans le cas d'une intensité de signal obtenu en fonction d'une concentration, elle s'exprime en A/M (A ampères et M molarité en électrolyte).

A5.2. Estimation de la limite de détection LOD

La limite de détection LOD est calculée selon :

$$LOD = \frac{3\sigma}{p}$$

où σ est l'écart type résiduel de la droite d'étalonnage et p est la pente de la droite.

A5.3. Estimation de la limite de quantification LOQ

La limite de quantification LOQ est calculée selon :

$$LOQ = \frac{10\sigma}{p}$$

A5.4. Calcul de l'écart type résiduel

L'écart type résiduel dans le cas d'une corrélation linéaire est donné par l'équation :

$$\sigma = \sqrt{\frac{S}{n-2}}$$

Avec n le nombre de points expérimentaux et S la somme des carrés des résidus. Les résidus représentent les écarts de valeurs entre les points expérimentaux et la droite d'étalonnage en chaque point. Ainsi S s'exprime :

$$\sum_i^n (y_i - \bar{y}_i)^2$$

Avec y_i la valeur expérimentale et \bar{y}_i la valeur relevée sur la droite d'étalonnage.

Annexe 6 : Données sur les micropolluants métalliques

En milieu aquatique, on retrouve naturellement les métaux à l'état dissous à des concentrations de l'ordre du ng.l^{-1} . Les valeurs de référence ont été mesurées en milieu marin étant donné la présence de pollution d'origine anthropique des eaux douces et des rivières. Cependant, même dans ces conditions, les apports dus à la pollution diffuse, notamment atmosphérique, ne peuvent être exclus. Le Tableau A4-4 présente des valeurs de référence de concentrations ambiantes de plomb et de cadmium mesurées dans l'atlantique, entre les années 1985 et 1990^{mm}.

Tableau A4-4: Concentrations naturelles en métaux dissous mesurées dans l'océan atlantique.

<i>métal</i>	<i>Cuivre</i>	<i>Plomb</i>	<i>Cadmium</i>	<i>Nickel</i>
Concentration	1,23 $\mu\text{g.l}^{-1}$	30-40 ng.l^{-1}	2-13 ng.l^{-1}	120-240 ng.l^{-1}

^{mm} F. Le Goff et V. Bonnomet, *Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM*. 2004, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable Direction de l'Eau.

Annexe 7 : Publications



Fabrication and characterization of all-covalent nanocomposite functionalized screen-printed voltammetric sensors



Jean-Philippe Jasmin^a, Caroline Cannizzo^{a,*}, Eddy Dumas^b, Annie Chaussé^a

^a Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587, CNRS-Université Evry Val d'Essonne-CEA, 1 rue du père Jarlan, 91025 Evry Cedex, France

^b Institut Lavoisier de Versailles, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, UMR CNRS 8180, 78035 Versailles, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 January 2014

Received in revised form 10 April 2014

Accepted 13 April 2014

Available online 20 April 2014

Keywords:

Screen printed electrodes

Gold nanoparticles

Diazonium salts

Lead (II) detection

ABSTRACT

We report in this paper an all-covalent method to obtain highly nanostructured carbon screen printed electrodes (SPEs) bearing gold nanoparticles (AuNPs) functionalized by complexing groups using diazonium salts chemistry. SPEs were first modified with 4-aminophenyl functions (SPE-Ph-NH₂). The amino moieties were then converted into diazonium salts (SPE-Ph-N₂⁺ Cl⁻). These reactive SPEs were then used to immobilize AuNPs by electrochemical or spontaneous method. The spontaneous method proved to be a more efficient grafting approach. Two types of AuNPs suspensions were compared: AuNPs obtained via the well-known Turkevich method, citrate-stabilized and having a diameter of about 20 nm, and AuNPs obtained by the method recently described by Eah et al., stabilizer-free with an average diameter of 4 nm. We show that the size of the Au-NPs, their concentration and their surface properties are key parameters that affect the electrochemical properties of the final nanostructured SPEs. The covalent grafting of 4-carboxyphenyl ligands through diazonium chemistry, able to complex metallic cations, at the surface of SPE-Ph-AuNPs allowed their use for the detection of Pb(II). Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cyclic Voltammetry, Scanning Electron Microscopy, Rutherford Backscattering and X-ray Photoelectron Spectroscopy were used to characterize these nanostructured materials.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The nanostructuring of electrodes is an area of research which is continually expanding. The grafting of metallic nanoparticles at the surface of electrodes offers new perspectives in several domains such as catalysis, electroanalysis, etc. Previous studies have shown that screen printed electrodes (SPEs) functionalized with diazonium salts bearing organic functions, able to bind metal cations, showed good sensitivity for trace metals electroanalysis [1–3]. The incorporation of conductive nanoparticles such as gold nanoparticles (AuNPs) in these electrode materials would offer several advantages: metal nanoparticles would promote electron transfer reactions [4], enhance the specific surface and thus ensure higher sensitivity [5]. Moreover, gold nanoparticles were found to facilitate the separation of two neighbouring stripping peaks, which is interesting for the detection of trace metals in the presence of interfering analytes [6]. The nanostructuring of SPEs would thus be an interesting way to improve their performance.

The number of electrode materials containing AuNPs for the detection of trace metals is growing rapidly. Among them, very few associate AuNPs with ionophores [7] or deal with AuNPs functionalized with ligands [8–11]. To our knowledge, only two very recent examples of SPEs modified by functionalized nanoparticles [12,13] are described in the literature.

The immobilization of AuNPs on SPEs may be operated via several methods. One consists in the electrodeposition of gold onto the working electrode surface using a solution of tetrachloroauric acid and applying a fixed potential for a selected time [14–18]. Other methods for the immobilization of AuNPs consist in the immersion of the SPEs in a suspension of AuNPs [12,19,20], in the incorporation of AuNPs in a carbon paste [21] or in the entrapment of AuNPs in a polymer film at the surface of the electrode [22,23].

Self-assembled monolayers (SAMs) are often used for the binding of AuNPs at the surface of electrodes when a strong interaction is needed between the nanoparticles and the electrode. Thiols are generally employed due to the well-known strong sulfur-gold interaction [24]. However, thiol-based SAMs present disadvantages for electrochemical applications: small electroactivity domain, poor electrical conductivity and poor stability against oxidation and during storage [25,26].

* Corresponding author. Tel.: +33 0 1 69 47 02 22.

E-mail address: caroline.cannizzo@univ-evry.fr (C. Cannizzo).

The covalent grafting of AuNPs at the electrode surface would provide a greater robustness of the material. This robustness is required for any further applications as a sensor. The chemistry of diazonium salts allows for the covalent binding of organic molecules onto surfaces by either electrochemical [27], chemical [28], physical [29] or spontaneous methods [28,30]. The grafting of a diazonium salt on gold leads to a C–Au covalent bond, thus resistant to solvents, sonication, etc [31]. The immobilization of AuNPs onto the surface of SPEs through *p*-aminophenyl diazonium salt ($\text{NH}_2\text{-Ph-N}_2^+$; 4-APD) has been previously described [27,32]. The advantage of 4-APD is that once the diazonium group is reduced and the ligand grafted onto the SPE surface, the remaining amine function may be easily converted into another diazonium function, allowing the covalent immobilization of nanomaterials. Gooding and al described the electrochemical grafting of Turkevich AuNPs on these reactive surfaces, and evidenced the robustness of the resulting material [27]. Palacin and al worked on the spontaneous grafting of different types of nanomaterials such as copper nanoparticles or carbon nanotubes [32].

Until now, no comparison of the effectiveness between electrochemical grafting and spontaneous grafting has been done. In this paper, we compared these two approaches. Two types of AuNPs suspensions were used: Turkevich AuNPs [33], well-defined and commonly used in the literature, or Eah AuNPs [34], which synthesis has been recently published. The aim of this work was to improve the “nano-functionalization” of SPEs in terms of number of AuNPs grafted and homogeneity of their dispersion at the SPE surface, for further sensor applications. Cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), chronocoulometry as well as scanning electron microscopy (SEM), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used for this comparison. Finally, functionalized SPE–AuNPs were obtained using the 4-carboxyphenyl diazonium salt and we studied the effectiveness of this functionalized nanostructured electrode material for the detection of Pb (II).

2. Experimental

2.1. Chemicals and reagents

Sulfuric and chlorhydric acid standard solutions (1 M) were purchased from Fluka; *p*-phenylenediamine, potassium chloride and tetrafluoroboric acid (48%) from Sigma; 4-aminobenzoic acid, hexammineruthenium (III) chloride (98%) and sodium borohydride from Aldrich; sodium nitrite from Acros Organics; hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate and trisodium citrate from Alfa Aesar. All solutions were prepared with purified water ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) from a milli-Q system from Millipore. All solutions were deoxygenated with argon for 10 min and blanketed with an argon atmosphere during electrochemical analysis.

2.2. Electrochemical measurements

All electrochemical measurements were performed with an Autolab (low current PGSTAT302 N, Metrohm) with a conventional three-electrode system, comprising SPEs or grafted SPEs as a working electrode, a platinum counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference purchased from Radiometer Analytical. All the potentials reported in this work are relative to SCE at room temperature. EIS measurements were performed using an EG&G (273A, Princeton Applied Research) coupled with a SI 1255 Frequency Response Analyzer (Solartron). A platinum foil was used as the counter electrode. $0.4 \text{ mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in 0.1 M KCl solution was used as the electrolyte solution. EIS measurements

were recorded at room temperature within the frequency range of $10^2\text{--}10^6 \text{ Hz}$ superimposed on a DC potential of -0.175 V , with AC of 10 mV peak to peak amplitude, and 5 points per decade of frequencies.

2.3. Surface analysis

SEM was carried out using a LEO 1530 SEM-FEG coupled with an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer Imix (Princeton Gamma Tech). The pictures presented were recorded in compositional contrast.

RBS was performed on the SAFIR Platform of the University Pierre and Marie Curie (UPMC), with a HVEE 2.5 MeV Van de Graaff accelerator, $^4\text{He}^+$ particles at 1.5 MeV , 35 nA and a scattering angle of 165° . The density of Au was determined using a certified reference sample of silicon implanted with $5.53 \cdot 10^{15} \pm 2\%$ atoms cm^{-2} of ^{209}Bi . The reference spectra were acquired immediately after the analysis of the SPE–Ph–AuNPs samples and in the same conditions so as to minimize errors related to beam current fluctuations and charge collection. The areal density of Au was from the Au peak area in the spectra, allowing the density of AuNPs per cm^2 to be calculated.

XPS analyses were carried out with a Kratos Axis Ultra DLD using a high-resolution monochromatic Al K α line X-ray source at 150 W . Fixed analyzer pass energy of 160 eV for survey scans and 40 eV for core-level scans were used. The photoelectron takeoff angle was normal to the surface, which provided an integrated sampling depth of approximately 5 nm . A survey spectrum and core-level spectra of C 1s ($277\text{--}293 \text{ eV}$), O 1s ($526\text{--}538 \text{ eV}$), and N 1s ($396\text{--}411 \text{ eV}$) regions were recorded. The energy scale of the instrument was calibrated by setting Au 4f $_{7/2}$ = 84.00 eV . Spectra were treated with Casaxps software. The scanned area was $700 \times 300 \mu\text{m}^2$.

2.4. Synthesis of the diazonium salts

4-Aminophenyldiazonium tetrafluoroborate (4-APD) was synthesized from *p*-phenyldiamine. 4.4 mmol of *p*-phenyldiamine were dissolved in 10 mL of $10\% \text{ HBF}_4$. The solution was cooled 15 min in ice then 1.1 equivalent of NaNO_2 in 1 ml of water were added dropwise under vigorous stirring. The solution was stirred 15 min . The dark brown precipitate was then filtered on Buchner, washed with cold ether and dried under vacuum. 4-Carboxyphenyldiazonium tetrafluoroborate (4-CPD) was synthesized as previously described [35]. NMR and IR data are given in the supporting information.

2.5. Synthesis of gold nanoparticles

Before the synthesis, all the glassware was washed with aqua regia and then thoroughly rinsed with deionized water.

Turkevich [33] and Eah [34] AuNPs were synthesized according to the literature. $15\text{--}20 \text{ nm}$ diameter AuNPs were obtained with Turkevich procedure and $3\text{--}5 \text{ nm}$ diameter AuNPs were obtained with Eah procedure.

All AuNPs suspensions were characterized by UV-vis spectroscopy and Dynamic Light Scattering (DLS). Spectra are given in the supporting information (Figure A.1).

2.6. Electrode preparation and modification

The working electrodes were carbon-based SPEs. SPEs were prepared according to Authier and al [36] by a printing process which consists of the deposition of a thin layer of a commercial conducting ink (Electrodag PF-407A purchased from Circuit Imprimé Français (CIF)) on a polystyrene support, through a screen supplied by CIF,

then followed by a drying step (1 h at room temperature) and a curing step (30 min at 90 °C). The working disk area was of 9.6 mm². All electrodes were sonicated in a 0.1 M H₂SO₄ solution for 10 min then pretreated by cyclic voltammetry (4 scans at 0.1 V s⁻¹ between -0.1 and 0.8 V) in a 0.1 M H₂SO₄ solution prior to use.

The electrochemical reductive modification of the SPE surface was carried out in a 2 mM 4-APD - 0.1 M H₂SO₄ solution by scanning in a potential range between 0 and -1.0 V for 5 cycles at a scan rate of 0.1 V s⁻¹. Once functionalized by 4-APD, the SPEs were sonicated in 0.1 M H₂SO₄ for 2 min. The amino moieties of the surface (SPE-Ph-NH₂) were then converted into diazonium moieties (SPE-Ph-N₂⁺) by immersing the SPE-Ph-NH₂ in a 5 mM solution of NaNO₂ in 0.5 M HCl for 15 min. The AuNPs modified surfaces (SPE-Ph-AuNPs) were obtained by either electrochemical or spontaneous grafting as described in the literature [27,32]. The electrochemical route consists in cycling the SPE-Ph-N₂⁺ between 0 and -1 V in the suspension of AuNPs for 3 cycles at 0.1 V s⁻¹ scan rate. The spontaneous method consists in a simple immersion of the SPE-Ph-N₂⁺ in the suspension of AuNPs for 2 h at room temperature.

The functionalization of SPEs and SPE-Ph-AuNPs with 4-CDP was performed in a 2 mM solution of 4-CPD - 0.1 M H₂SO₄ solution at -0.6 V during 300 s and the grafting was followed by chronocoulometry. After the grafting, the electrodes were rinsed, sonicated for 2 min and stored in 0.1 M H₂SO₄ before use.

2.7. Oxidation of the grafted AuNPs

The oxidation of gold at the SPE-Ph-AuNPs surface was carried out in a 0.1 M H₂SO₄ solution by cyclic voltammetry between 0 and 1.35 V with a holding time of 10 s at 1.35 V.

2.8. Procedure for lead electrochemical analysis

Lead detection consists of an adsorption step in a Pb (II) solution followed by Square Wave-Adsorptive Stripping Voltammetry (SW-ASV) in a lead free solution. Adsorption step (10 min, with stirring) was achieved by immersing the SPE-Ph-AuNPs-COOH bearing pendant complexing groups into 5 mL of the analyzed solution (Pb (II) in CH₃COONH₄ 0.1 M, pH 7). Electrodes were then transferred into the electrochemical cell containing the same buffer, free from trace element, in order to perform a reduction of Pb (II) adsorbed onto the SPE-AuNPs (-0.75 V, time 5 s), followed by Pb (II) reoxidation by square wave voltammetry (SWV) (scan between -0.75 V and 0 V, pulse amplitude: 25 mV, step: 4 mV, frequency: 25 Hz). At least 3 electrodes were used for each Pb (II) concentration. Solutions were deoxygenated with argon for 20 min and blanketed with an argon atmosphere during analysis. All experiments were conducted at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Fabrication of the nano-functionalized Screen Printed Electrodes

Nanostructured SPEs were obtained in successive grafting steps (see Fig. 1): first, 4-aminophenyldiazonium tetrafluoroborate (4-APD) was synthesized from p-phenyldiamine with 1 equivalent of sodium nitrite, in order to convert one of the two amino groups into a diazonium group. Electrochemical reduction of 4-APD led to the covalent grafting of an organic layer bearing pendant NH₂ moieties at the surface of the SPE (SPE-Ph-NH₂). The electrochemical characterization of these intermediate functionalized SPEs, in the presence of an electroactive probe, is discussed in § 3.2.2.

SPEs bearing pendant diazonium functions (SPE-Ph-N₂⁺), i.e. “self-adhesive surfaces”, were then obtained by modification of the amine functions of SPE-Ph-NH₂ in the presence of sodium nitrite

in acidic medium. As these diazonium functions are known to be quite unstable, they have to be used quickly after their modification [37].

The two last steps consisted in the anchoring of AuNPs at the surface of SPEs, leading to SPE-Ph-AuNPs, and their post-functionalization with complexing groups via the electrografting of 4-carboxyphenyldiazonium tetrafluoroborate (4-CPD), leading to SPE-Ph-AuNPs-COOH.

In order to get the higher electronic performances for these nanostructured electrodes, we had to settle several parameters. The method for the anchoring of AuNPs onto “self-adhesive surfaces” can be either electrochemical or spontaneous reduction of the diazonium moieties. Two suspensions, i.e. Turkevich and Eah AuNPs, with different sizes and surface states, could be used. The comparison between the two grafting methods and then between the two AuNPs suspensions are presented in the next paragraphs.

3.2. Comparison between electrochemical and spontaneous grafting

Nanostructured SPEs (SPE-Ph-AuNPs) were obtained by direct immersion of freshly prepared “self-adhesive surfaces” into the chosen suspension of AuNPs. Both Eah and Turkevich suspensions were studied, but as the differences between these two suspensions are discussed elsewhere in the article (see § 3.3), only the results for Turkevich suspensions are presented here. The covalent grafting of the AuNPs was performed simultaneously with the reduction of the diazonium moieties. The electrochemical grafting was carried out by reduction of the SPE-Ph-N₂⁺ in a suspension of AuNPs. For the spontaneous approach, SPE-Ph-N₂⁺ were simply dipped in a suspension of AuNPs for 2 h.

3.2.1. Microscopic and spectroscopic characterizations

The SEM images (Fig. 2) showed that both grafting methods led to the immobilization of AuNPs on the SPE surface. However, the spontaneous grafting seemed to be much more efficient (i.e., much more AuNPs grafted) than the electrochemical grafting. This trend is comforted by the spectroscopic analyses. RBS spectra presented in Fig. 3 showed a higher density of Au per cm² for SPE-Ph-AuNPs obtained by spontaneous grafting with 2.3 10¹⁵ atoms cm⁻² against 2 10¹³ atoms cm⁻² for the electrochemical grafting (Au signal at channel 490, energy 1.382 MeV). Density in terms of AuNPs cm⁻² could be thus calculated using these values: 16.7 10⁹ and 1.5 10⁷ AuNPs cm⁻² were found for the spontaneous and electrochemical method respectively using Turkevich suspensions. Moreover XPS experiments (see supporting information Table A.2) confirmed that gold concentration is higher for the electrochemical grafting method. This difference observed between the two grafting methods might be due to the time of contact between the suspension of AuNPs and the “self-adhesive surface”: few minutes for the electrochemical grafting instead of 2 hours for the spontaneous method. Nevertheless, it has to be noted that the electrochemical treatment leads to the destabilization of the AuNPs suspension, and it is thus difficult to maintain stable suspensions for a long time. Consequently, the electrochemical treatment must be short, in order to maintain stable suspensions. In the case of the electrochemical grafting, this short time limits the probability of meeting between AuNPs and the reactive functions generated by the reduction of the diazonium pendant groups. SEM images clearly showed that, in our case, the spontaneous method is the best approach to obtain a high and homogeneous coverage of the SPE surface by AuNPs.

3.2.2. Electrochemical characterization

Electrochemical analyses of bare SPEs, SPE-Ph-NH₂ and SPE-Ph-AuNPs were then performed by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the presence of

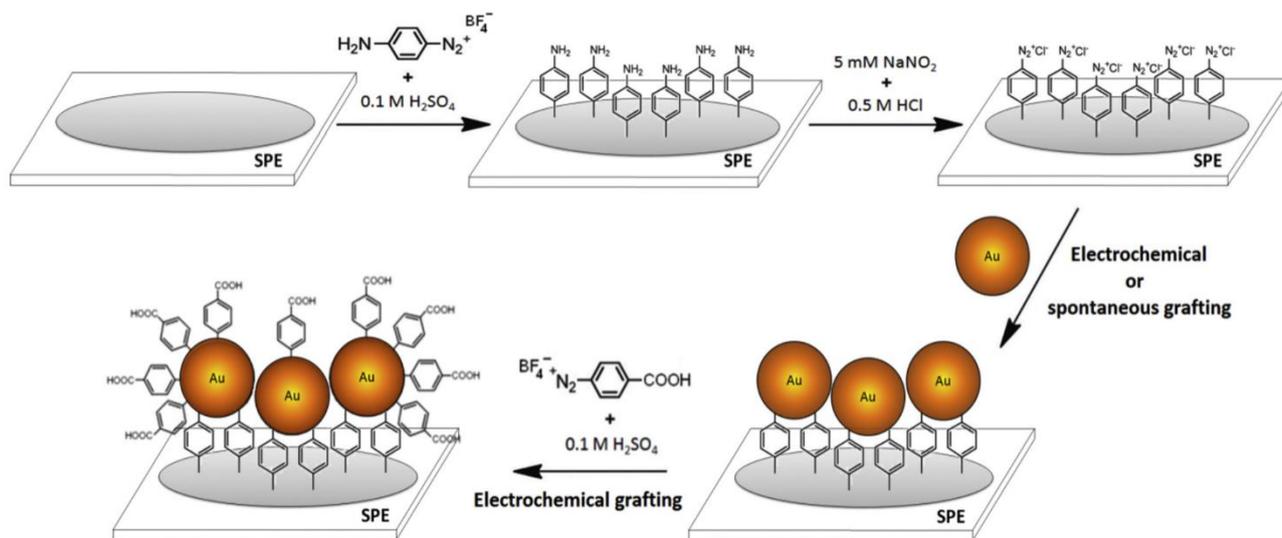


Fig. 1. Experimental procedure used in this paper for the covalent grafting of AuNPs onto SPEs using diazonium salts.

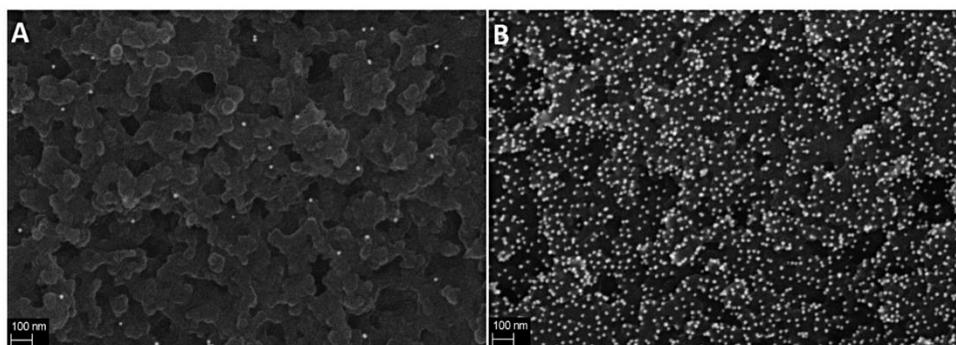


Fig. 2. SEM images of SPE-Ph-AuNPs obtained by (A) electrochemical grafting and (B) spontaneous grafting of AuNPs synthesized by the Turkevich method.

the electroactive probe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in KCl 0.1 M. The results are displayed in Fig. 4. In the case of bare SPEs, the cyclic voltammogram and the impedance diagram characterize the conductive behavior of a bare surface with low electrical resistance. For SPE-Ph-NH₂, the absence of peak on the cyclic voltammogram and the strong resistance charge transfer (Rct) value on the impedance diagram clearly show that the presence of the organic layer has a blocking effect on the electrochemical behavior of the probe.

The disappearance of this resistive effect was observed for SPE-Ph-AuNPs. This observation is attributed to the presence of AuNPs which favor electronic transfers. Nyquist plots of the impedance

diagrams, for the materials synthesized from the two grafting methods, showed a slight resistive effect in the order of 11.5 kOhm for SPE-Ph-AuNPs obtained from the electrochemical grafting, against only 2.3 kOhm in the case of SPEs obtained from spontaneous grafting. This shows that electronic transfers are easier for SPE-Ph-AuNPs electrodes obtained by spontaneous grafting. Cyclic voltammetry experiments were in agreement with this result. The ΔE (potential difference between the reduction and oxidation peaks of the redox probe), which describes the rapidity of charge transfers at the electrode surface, appeared to be slightly smaller for the electrode obtained from the spontaneous grafting

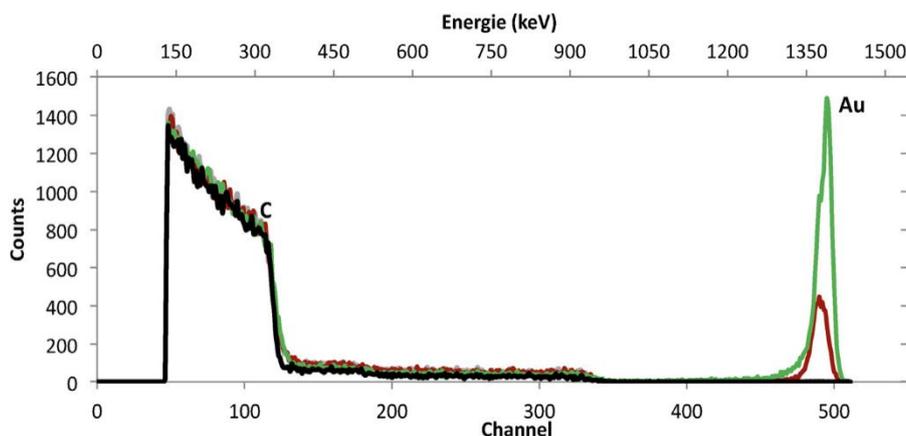


Fig. 3. RBS spectra for scattering of 1.5 MeV He⁺ ions from SPE-Ph-NH₂ (black line), SPE-Ph-AuNPs with Turkevich suspensions (grey line) using electrochemical method and SPE-Ph-AuNPs with Eah (green line) and Turkevich (red line) suspensions using spontaneous method.

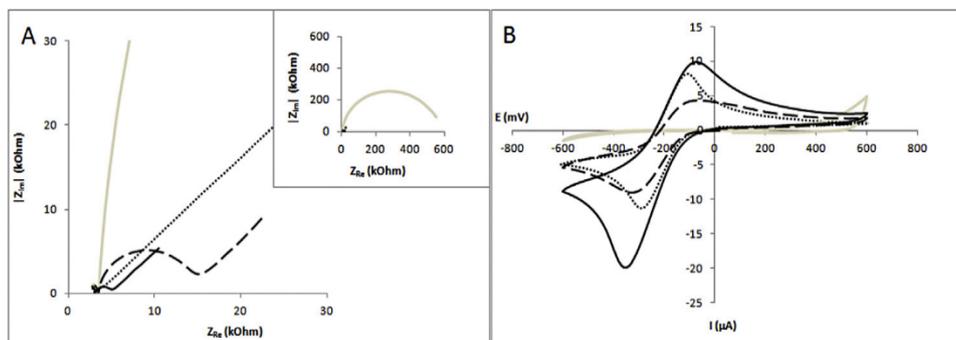


Fig. 4. (A) Nyquist plots of electrochemical impedance spectra and (B) Cyclic voltammograms obtained for bare SPE electrode (dotted line), SPE-Ph-NH₂ (grey line), and SPE-Ph-AuNPs (Turkevich) obtained by spontaneous grafting (black line) and by electrochemical grafting (dashed line) in an aqueous solution of [Ru(NH₃)₆]³⁺ (0.4 mM and KCl 0.1 M). For CV: scan rate of 100 mV s⁻¹. For EIS: fixed potential of -175 mV ± 10 mV within the frequency range of 10²-10⁶ Hz, 5 points per decade of frequencies.

($\Delta E = 278$ mV) compared to the electrode obtained from the electrochemical grafting ($\Delta E = 306$ mV). The differences noticed in the electrochemical behavior of the functionalized SPEs depending on the approach used for their synthesis is consistent with the differences observed in SEM images for the coverage of the SPE surface by AuNPs (see Fig. 2).

Moreover, in the voltammograms, peaks of higher intensity are observed in the case of SPE-Ph-AuNPs obtained by the spontaneous method than for the bare electrode. This is an evidence of an enhanced specific surface of the material after the grafting of a large number of AuNPs.

In addition, a comparison of the electrochemical responses was performed between SPE-Ph-AuNPs (C-Au bond, covalent grafting of the nanoparticles) and SPE-Ph-NH₂-AuNPs (N-Au interaction, weaker adsorption of the nanoparticles), for which SPE-Ph-NH₂⁺ or SPE-Ph-NH₂, respectively, were dipped in a Turkevich AuNPs suspension (see supporting information Figure A.3). This study clearly showed that SPE-Ph-AuNPs had a lower resistance for electronic transfers compared to SPE-Ph-NH₂-AuNPs. In conclusion, the use of “self-adhesive surfaces” allows for the covalent grafting of AuNPs on SPEs surface and also enhances the electronic properties of the as-obtained electrode materials.

It has to be noticed that for all these electrochemical studies, the same trends were obtained for SPE-Ph-AuNPs with AuNPs synthesized following the Eah method (see supporting information Figure A.4).

3.3. Comparison of Eah vs Turkevich AuNPs suspensions

The previous microscopic, spectroscopic and electrochemical studies (§ 3.2) clearly evidenced a better functionalization of the SPEs, in terms of number of AuNPs grafted, using the spontaneous method compared to the electrochemical assisted one; therefore the following experiments, concerning the nature of the AuNPs grafted, were carried out using SPE-Ph-AuNPs obtained by spontaneous grafting.

The synthesis of the so-called Eah AuNPs was only recently published [34]; thus this kind of suspension has been scarcely used in the literature. Eah AuNPs are smaller than the well-known Turkevich AuNPs and are synthesized without introduction of any specific stabilizing agent, two key parameters that can be an advantage for their grafting onto SPEs and for their subsequent use for sensor applications.

3.3.1. Microscopic and spectroscopic characterizations

SPE-Ph-AuNPs were functionalized with the two types of suspensions, namely Eah AuNPs and Turkevich AuNPs. The SEM images, shown in Fig. 5 revealed an important and rather homogeneous coverage of the SPEs in both cases. RBS experiments (see

Fig. 3) showed that the best density of Au was obtained for the SPE-Ph-AuNPs obtained with the Eah suspension ($6.9 \cdot 10^{15}$ atoms cm⁻² against $2.3 \cdot 10^{15}$ atoms cm⁻² for Turkevich suspensions). The calculated AuNPs cm⁻² densities were of $2.7 \cdot 10^{11}$ and $1.7 \cdot 10^9$ for the Eah and Turkevich suspension respectively. XPS experiments (see supporting information Table A.2) confirmed that gold concentration is higher for Eah suspensions.

3.3.2. Electrochemical characterization

Electrochemical analyses were performed on both types of SPE-Ph-AuNPs, bearing either Eah or Turkevich AuNPs, by cyclic voltammetry and EIS in the presence of the electroactive probe [Ru(NH₃)₆]³⁺ in KCl 0.1 M (see Fig. 6). EIS diagrams showed no resistive effect in the case of SPE-Ph-AuNPs grafted with Eah AuNPs compared to a value of 2.3 kOhms of Rct with those grafted with Turkevich AuNPs. The voltammograms showed that electronic transfers were easier for SPE-Ph-AuNPs grafted with Eah AuNPs (ΔE of 210 mV and 278 mV for Eah and Turkevich AuNPs, respectively).

Oxidation and subsequent reduction of AuNPs at the surface of SPE-Ph-AuNPs were then performed. This gold oxidation experiments could give quantitative information on AuNPs on the electrode surface. The results showed a more intense reduction peak of AuNPs in the case of SPE-Ph-AuNPs grafted with Eah AuNPs compared to Turkevich AuNPs (see supporting information Figure A.5). The size of the nanoparticles indeed affects their electrochemical responses [20], therefore Turkevich AuNPs which are bigger are less electrochemically active, which would explain the weaker redox signal observed.

In conclusion, SEM images showed that both types of AuNPs allowed homogeneous coverage of the SPEs. However, the electrochemical analyses clearly evidenced that SPE-Ph-AuNPs obtained using Eah AuNPs ensure a better electrochemical response than with Turkevich AuNPs.

3.3.3. Post-functionalization of the nanostructured Screen Printed Electrodes

With future sensor application in mind, the post-functionalization of the nanostructured SPEs by complexing groups was finally undertaken. We chose to use the 4-carboxyphenyldiazonium tetrafluoroborate (4-CPD), as carboxylic acid groups are capable of complexing various metal cations. The electroreduction of 4-CPD at the surface of SPE-Ph-AuNPs was achieved under imposed potential and followed by chronocoulometry.

The histogram in Fig. 7 shows the average values (obtained with a number of electrodes ≥ 6) of the total charges recorded on bare or functionalized SPEs during 4-CPD grafting. With bare SPE an average value of 50 μ C was obtained. Grafting on SPE-Ph-NH₂⁺ led to a mean value of 30 μ C, which is lower than on bare SPE. This can be

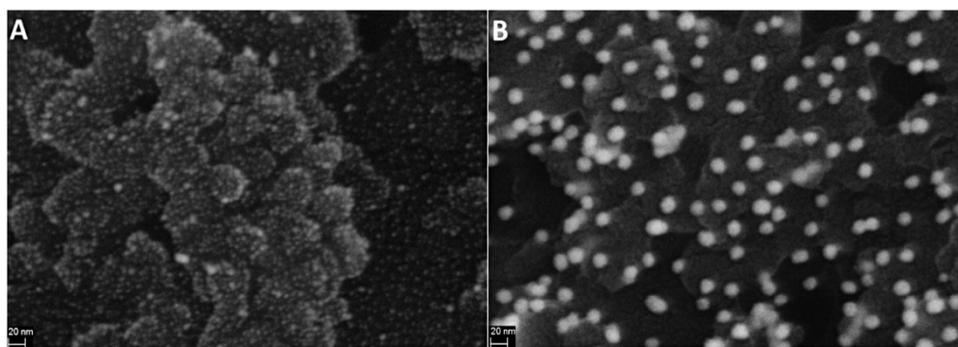


Fig. 5. SEM images of SPE-Ph-AuNPs obtained with (A) Eah and (B) Turkevich AuNPs suspensions by spontaneous grafting.

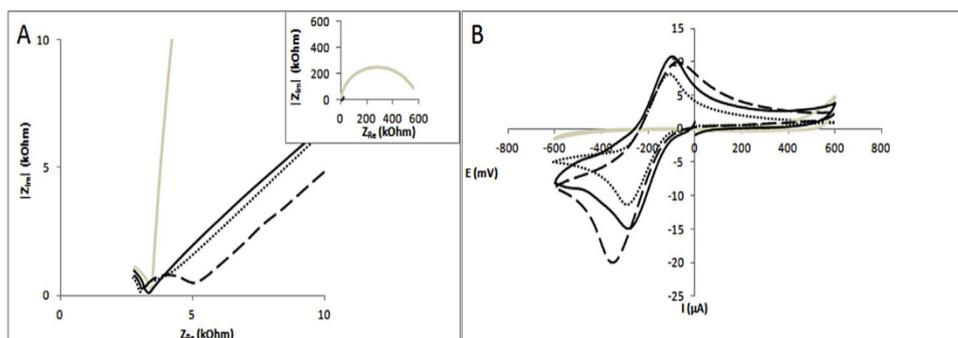


Fig. 6. (A) Nyquist plots of electrochemical impedance spectra and (B) Cyclic voltammograms obtained for bare SPE electrode (dotted line), SPE-Ph-NH₂ (grey line), and SPE-Ph-AuNPs with Eah (black line) and Turkevich (dashed line) suspensions in an aqueous solution of [Ru(NH₃)₆]³⁺ (0.4 mM and KCl 0.1 M). For CV: scan rate of 100 mV s⁻¹. For EIS: fixed potential of -175 mV ± 10 mV within the frequency range of 10²–10⁶ Hz, 5 points per decade of frequencies.

explained by the presence of the organic layer onto the surface of the SPEs, which inhibits further grafting onto the electrode. In the case of SPE-Ph-AuNPs, the charge value was slightly higher when using Turkevich AuNPs compared to bare SPE, and significantly higher when using Eah AuNPs (1320 μC). This result is consistent with an enhanced specific surface after nanostructuring of the SPEs and is also consistent with the SEM images showing a high coverage of the surface of the SPEs with both types of nanoparticles. Since Eah AuNPs are much smaller than Turkevich AuNPs, this leads to a higher specific surface of the SPEs functionalized by Eah AuNPs.

3.3.4. Hypothesis on the differences of behavior between Eah and Turkevich nanoparticles

The different results presented here show that Eah AuNPs seem more efficient for the fabrication of nanostructured SPEs (enhanced specific surface and better electronic properties) than Turkevich AuNPs. Several parameters may be responsible for this result. Turkevich AuNPs synthesis involves the use of citrates acting both

as reducing agents and stabilizing agents at the surface of AuNPs. The Eah method affords smaller AuNPs than those obtained by the Turkevich method (3 to 5 nm instead of 15–20 nm for Turkevich AuNPs), and no specific stabilizing agent is added during the synthesis.

The size of the AuNPs has indeed a direct influence on the specific surface of the resulting functionalized SPEs. In addition, the size of the AuNPs affects their electrical conduction as small AuNPs are more electrochemically active [20]. Another explanation may also arise from the concentration of the AuNPs suspensions as Eah AuNPs are 2.5 10⁴ times more concentrated in number of particles than Turkevich AuNPs. The probability of contact between the diazonium functions present on the “self-adhesive surfaces” and the AuNPs is thus greatly enhanced for Eah AuNPs. This would result in a higher number of AuNPs grafted onto the SPEs and therefore would induce a higher specific surface. In order to confirm this hypothesis, several experiments of electrochemical grafting of 4-CPD on SPE-Ph-AuNPs obtained from different concentrations of Eah suspensions were performed and studied by chronocoulometry (see supporting information Figure A.6). Linearity was found between the number of charges and the concentration of the AuNPs suspension. This study confirmed that, in this range, the concentration of the AuNPs suspension used for the grafting affects the structuration of the final functionalized SPEs. Finally, the differences of behavior observed between Eah and Turkevich AuNPs may also be due to the presence of citrates surrounding Turkevich AuNPs. The presence of such a stabilizing agent at the surface of the AuNPs may hinder the grafting of the AuNPs onto the “self-adhesive surfaces”. In order to confirm this hypothesis, the grafting of 4-CPD was performed on SPE-Ph-AuNPs functionalized with an Eah AuNPs suspension and with the same Eah AuNPs suspension in which citrates had been added after the synthesis, in a concentration similar to the concentration used for Turkevich AuNPs (see supporting information Figure A.7). The values of the charges obtained by chronocoulometry in the presence of citrates appeared to be two

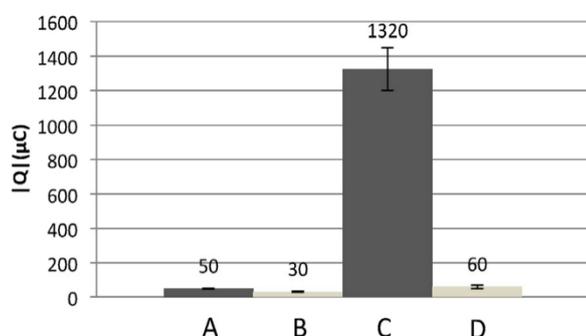


Fig. 7. Total charges recorded during 4-CPD grafting on (A) bare SPE, (B) SPE-Ph-NH₂, (C) SPE-Ph-AuNPs (Eah) and (D) SPE-Ph-AuNPs (Turkevich) operated in 2 mM 4-CPD solution in 0.1 M H₂SO₄. Grafting under imposed potential (-0.6 V/SCE during 300 s) using a 2 mM 4-CPD solution in 0.1 M H₂SO₄, followed by chronocoulometry.

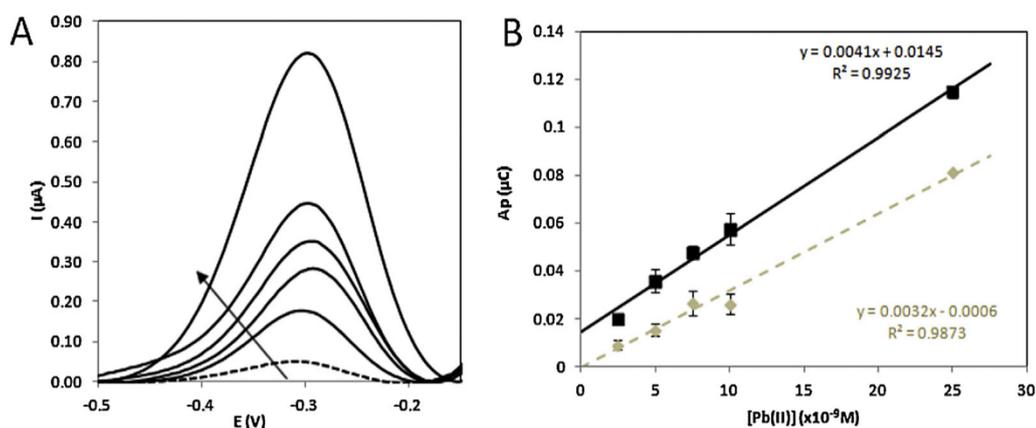


Fig. 8. (A) SW voltammograms obtained using SPE-Ph-AuNPs-COOH and (B) calibration curves obtained using SPE-Ph-AuNPs-COOH (black) or SPE-COOH (grey) for Pb (II) in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0.1 M) $2.5 \cdot 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-9}$, $7.5 \cdot 10^{-9}$, $10 \cdot 10^{-9}$, $25 \cdot 10^{-9}$ M (DP: -0.75 V during 5 s, SW: pulse amplitude 25 mV; step 4 mV; freq. 25 Hz. Accumulation time: 10 min).

times lower than in the absence of citrates. This confirmed that the presence of citrates has a drastic influence on the behavior of AuNPs onto SPEs. The size and the concentration of AuNPs together with the presence of potentially interfering stabilizing agents such as citrates are therefore key parameters that influence the structuration of the final functionalized SPEs and accordingly their electrochemical properties.

3.4. Perspectives for trace metals detection

In order to show that our all-covalent nanocomposite functionalized SPEs could be used as sensors, SPE-Ph-AuNPs functionalized by carboxylic functions (namely SPE-Ph-AuNPs-COOH) were tested for lead detection analysis. This detection was performed in two steps: thanks to carboxylates at the surface of the SPEs, an accumulation step in a buffered solution containing lead, and secondly a detection by SW-ASV in a buffered solution free from metals [3].

Well shaped lead oxidation peaks were obtained (Fig. 8A, localized at -0.3 V which is characteristic of lead oxidation signal on gold electrodes.¹ Preliminary studies showed that the peak intensity increases proportionally with the adsorption time in the first 10 min range. A calibration curve could therefore be settled with 10 min adsorption time at different lead concentrations. A proportional response was found between $2.5 \cdot 10^{-9}$ M and $2.5 \cdot 10^{-8}$ M and obeys to the linear relation $A = 0.0041 [\text{Pb}(\text{II})] + 0.0145$ ($R^2 = 0.992$) (see Fig. 8.B).

A comparison with SPEs previously used in our group, i.e. SPEs grafted with 4-CPD but without nanoparticles [3], showed that the slope of the area of Pb(II) peak versus concentration in the linear range is higher for SPEs bearing nanoparticles, showing the interest of their incorporation in such systems (see Fig. 8.B). Optimization works are in progress with the aim to enhance the signal sensitivity and selectivity. We currently focus on different approaches: a modification of the analytical conditions could enhance the sensing properties of the functionalized SPEs; a modification of the size of the AuNPs could also enhance the sensitivity while the grafting of complexing ligands well-known for their specific affinity for targeted trace metals would indeed enhance the selectivity of the sensor.

4. Conclusions

A study of the most effective route for the fabrication of SPE-Ph-AuNPs with AuNPs covalently fixed onto the surface of screen

printed carbon electrodes has been achieved. At first, the grafting of AuNPs on “self-adhesive surfaces” by either spontaneous or electrochemical grafting was realized. We evidenced that the spontaneous method allows in our case a more homogeneous coverage of the surface of the SPEs than the electrochemical method. Once the most effective grafting method settled, two types of AuNPs suspensions (Eah or Turkevich), with different sizes and surface states, were tested. The results obtained with microscopic, spectroscopic and electrochemical techniques showed that SPE-Ph-AuNPs resulting of the grafting of Eah AuNPs have a higher specific surface and better electronic properties. The Eah suspension is more suited thanks to its specific surface, concentration and surface properties. The as obtained SPE-Ph-AuNPs have a potential for various applications such as catalysis or electrochemical detection. These nanostructured SPEs, functionalized by complexing carboxylate ligands, showed good preliminary responses towards lead analysis, and offer an improvement compared to similar grafted SPEs but without nanoparticles. Future work, dealing with the application of all covalent nanocomposite SPEs, functionalized by carboxylates, or more specific ligands for trace elements detection, will be reported in due course.

Acknowledgements

Authors would like to thank G. Deniau and J. Leroy for XPS analysis, I. Vickridge and J.-J. Ganem for RBS analysis, C. Huin and R. Renia for their help concerning DLS experiments. They also thank S. Bouden for helpful discussions. Part of this work was financially supported by PRES UniverSud Paris. RBS work was performed under the Convention for SAFIR@ALTAÏS between the University Pierre and Marie Curie and the University of Namur.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.069>.

References

- [1] S. Betelu, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 383–386.
- [2] S. Betelu, C. Vautrin-UI, J. Ly, A. Chausse, Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis, *Talanta* 80 (2009) 372–376.
- [3] S. Bouden, A. Chausse, C. Vautrin-UI, Trace Lead Analysis based on carbon screen-printed-electrodes, *Talanta* 106 (2013) 414–421.
- [4] L. Guodong, L. Ying-ying, W. Hong, L. Yuehe, Voltammetric Detection of Cr(VI) with Disposable Screen-Printed Electrode Modified with Gold Nanoparticles, *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 8129–8134.

¹ Underpotential deposition of Pb (II) can lead to formation of amalgam [38]

- [5] X. Dai, O. Nekrassova, M.E. Hyde, R.G. Compton, Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 5924–5929.
- [6] X. Dai, R.G. Compton, Gold Nanoparticle Modified Electrodes Show a Reduced Interference by Cu(II) in the Detection of As(III) Using Anodic Stripping Voltammetry, *Electroanalysis* 17 (2005) 1325–1330.
- [7] X.-C. Fu, J. Wu, L. Nie, C.-G. Xie, J.-H. Liu, X.-J. Huang, Electropolymerized surface ion imprinting films on a gold nanoparticles/single-wall carbon nanotube nanohybrids modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of trace mercury(II) in water, *Analytica Chimica Acta* 720 (2012) 29–37.
- [8] A. Safavi, E. Farjami, Construction of a carbon nanocomposite electrode based on amino acids functionalized gold nanoparticles for trace electrochemical detection of mercury, *Analytica Chimica Acta* 688 (2011) 43–48.
- [9] R. Shomura, K.J. Chung, H. Iwai, M. Higuchi, Gold Nanoparticles with Cyclic Phenylazomethines: One-Pot Synthesis and Metal Ion Sensing, *Langmuir* 27 (2011) 7972–7975.
- [10] M.H. Mashhadizadeh, H. Khani, A. Foroumadi, P. Sagharichi, Comparative studies of mercapto thiadiazoles self-assembled on gold nanoparticle as ionophores for Cu(II) carbon paste sensors, *Analytica Chimica Acta* 665 (2010) 208–214.
- [11] M.H. Mashhadizadeh, R.P. Talemi, Used gold nano-particles as an on/off switch for response of a potentiometric sensor to Al(III) or Cu(II) metal ions, *Analytica Chimica Acta* 692 (2011) 109–115.
- [12] W.P. See, S. Nathan, L.Y. Heng, A Disposable Copper (II) Ion Biosensor Based on Self-Assembly of L-Cysteine on Gold Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon Electrode, *Journal of Sensors* 2011 (2011) 1–5.
- [13] T.A. Ali, G.G. Mohamed, E.M.S. Azzam, A.A. Abd-elaal, Thiol surfactant assembled on gold nanoparticles ion exchanger for screen-printed electrode fabrication. Potentiometric determination of Ce(III) in environmental polluted samples, *Sensors and Actuators B: Chemical* 191 (2014) 192–203.
- [14] G. Martínez-Paredes, M.B. González-García, A. Costa-García, In situ electrochemical generation of gold nanostructured screen-printed carbon electrodes. Application to the detection of lead underpotential deposition, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4801–4808.
- [15] M.A. Alonso-Lomillo, C. Yardimci, O. Domínguez-Renedo, M.J. Arcos-Martínez, CYP450 2B4 covalently attached to carbon and gold screen printed electrodes by diazonium salt and thiols monolayers, *Analytica Chimica Acta* 633 (2009) 51–56.
- [16] M. Moreno, E. Rincon, J.M. Pérez, V.M. González, A. Domingo, E. Dominguez, Selective immobilization of oligonucleotide-modified gold nanoparticles by electrodeposition on screen-printed electrodes, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2009) 778–783.
- [17] G. Martínez-Paredes, M.B. Gonzalez-García, A. Costa-García, Lead Sensor Using Gold Nanostructured Screen-Printed Carbon Electrodes as Transducers, *Electroanalysis* 8 (2009) 925–930.
- [18] O.D. Renedo, M.J.A. Martínez, Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes, *Analytica Chimica Acta* 589 (2007) 255–260.
- [19] M. Iwamoto, S. Tokonami, H. Shiigi, T. Nagaoka, Activity enhancement of a screen-printed carbon electrode by modification with gold nanoparticles for glucose determination, *Research on Chemical Intermediates* 35 (2009) 919–930.
- [20] K.Z. Brainina, L.G. Galperin, E.V. Vikulova, N.Y. Stozhko, A.M. Murzakaev, O.R. Timoshenkova, Y.A. Kotov, Gold nanoparticles electrooxidation: comparison of theory and experiment, *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011) 1049–1056.
- [21] X. Xiaoxing, L. Songqin, L. Bing, J. Huangxian, Disposable Nitrite Sensor Based on Hemoglobin-Colloidal Gold Nanoparticle Modified Screen-Printed Electrode, *Sensors and Biosensors* 36 (2003) 2427–2442.
- [22] M.J.A. Shiddiky, M.A. Rahman, C.S. Cheol, Y.-B. Shim, Fabrication of disposable sensors for biomolecule detection using hydrazine electrocatalyst, *Analytical Biochemistry* 379 (2008) 170–175.
- [23] Y.-S. Song, G. Muthuraman, J.-M. Zen, Trace analysis of hydrogen sulfide by monitoring As(III) at a poly(L-lactide) stabilized gold nanoparticles modified electrode, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1369–1374.
- [24] J.A. Harnisch, A.D. Pris, M.D. Porter, Attachment of Gold Nanoparticles to Glassy Carbon Electrodes via a Mercaptobenzene Film, *Journal of the American Chemistry Society* 123 (2001) 5829–5830.
- [25] R. Blankespoor, B. Limoges, B. Schollhorn, J.-L. Syssa-Magale, D. Yazidi, Dense Monolayers of Metal-Chelating Ligands Covalently Attached to Carbon Electrodes Electrochemically and Their Useful Application in Affinity Binding of Histidine-Tagged Proteins, *Langmuir* 21 (2005) 3362–3375.
- [26] F. Li, Y. Feng, P. Dong, B. Tang, Gold nanoparticles modified electrode via a mercapto-diazoaminobenzene monolayer and its development in DNA electrochemical biosensor, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2010) 2084–2088.
- [27] G. Liu, E. Luais, J.J. Gooding, The Fabrication of Stable Gold Nanoparticle-Modified Interfaces for Electrochemistry, *Langmuir* 27 (2011) 4176–4183.
- [28] C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, T. Brousse, Graphite-Grafted Silicon Nanocomposite as a Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries, *Advanced Materials* 21 (2009) 4735–4741.
- [29] Y. Bai, S. Zhao, K. Zhang, C. Sun, Covalently attached multilayer assemblies of citrate-capped colloidal gold nanoparticles and diazo-resins, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 281 (2006) 105–112.
- [30] A. Mesnage, X. Lefevre, P. Jegou, G. Deniau, S. Palacin, Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces, *Langmuir* 28 (2012) 11767–11778.
- [31] L. Laurentius, S.R. Stoyanov, S. Gusarov, A. Kovalenko, R. Du, G.P. Lopinski, M.T. McDermott, Diazonium-Derived Aryl Films on Gold Nanoparticles: Evidence for a Carbon Gold Covalent Bond, *ACS Nano* 5 (2011) 4219–4227.
- [32] P. Viel, X.T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A.L. Goff, A. Filoramo, D. Alamarguy, S. Noel, L. Baraton, S. Palacin, Covalent grafting onto self-adhesive surfaces based on aryldiazonium salt seed layers, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 5913–5920.
- [33] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society* 11 (1951) 55.
- [34] M.N. Martin, J.I. Basham, P. Chando, S.-K. Eah, Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly, *Langmuir* 26 (2010) 7410–7417.
- [35] A.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* (5th ed.), (1989).
- [36] C. Parat, S. Betelu, L. Authier, M. Potin-Gautier, Determination of labile trace metals with screen-printed electrode modified by a crown-ether based membrane, *Analytica Chimica Acta* 573–574 (2006) 14–19.
- [37] L. Lee, P.A. Brooksby, A.J. Downard, The stability of diazonium ion terminated films on glassy carbon and gold electrodes, *Electrochemistry Communications* 19 (2012) 67–69.
- [38] E. Herrero, L.J. Buller, H.D. Abruna, Underpotential Deposition at Single Crystalline Surfaces of Au, Pt, and Other Materials, *Chemical Reviews* 101 (2001) 1897–1930.



Calix[6]arene mono-diazonium salt synthesis and covalent immobilization onto glassy carbon electrodes



Caroline Cannizzo^{a,*}, Mathieu Wagner^b, Jean-Philippe Jasmin^a, Christine Vautrin-UI^a, Denis Doizi^b, Christine Lamouroux^b, Annie Chaussé^a

^a Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587, CNRS-Université Evry val d'Essonne-CEA, 1 rue du père Jarlan, 91025 Evry Cedex, France

^b DEN/DPC/SECR/LRMO, CEA Saclay, Gif sur Yvette 91191, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 March 2014

Revised 5 June 2014

Accepted 6 June 2014

Available online 16 June 2014

Keywords:

Calix[6]arene

Diazonium salt

Electrochemical grafting

Covalent modification of carbon electrodes

ABSTRACT

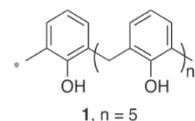
This Letter describes the fast synthesis of a mono-aminated calix[6]arene. The immobilization of this macrocycle onto glassy carbon electrodes via diazonium salt chemistry and the electrochemical characterization of the grafted organic layer are also reported.

© 2014 Published by Elsevier Ltd.

Introduction

Functional electrodes are of great importance in several research areas, and especially for sensing purposes. The binding of complexing groups at the surface of the electrode allows the pre-concentration of the analyte, and thus ensures a better electrochemical response. In this context, the use of diazonium salts offers a very versatile method for the covalent grafting of several organic functions at the surface of conductive electrodes.^{1,2} Our group recently reported the grafting of 4-carboxyphenyl diazonium salt for the detection of pollutants such as copper, lead or uranyl.^{3–5} In order to ensure a better selectivity of our sensors, we are now looking for molecules which are more selective towards a selected analyte. The complexing properties of macrocycles have been extensively studied, as the size of their cavity can be carefully chosen to host the desired analyte. Calixarenes are known as good chelating agents for metallic ions, and especially calix[6]arene has a well-known affinity for the uranyl ion.^{6–8} (Scheme 1) Calixarene-grafted electrodes would thus be of interest for the detection of uranyl in water.

The calixarene can be either incorporated into the electrode material, or placed at the electrode surface by various methods. For example, calix[6]arene and an intermolecular complex between calix[6]arene and methyl viologen were incorporated into



Scheme 1. Structure of calix[6]arene.

carbon paste modified electrodes, respectively for the detection of folic acid or the electroanalytical reduction of dioxygen.^{9,10} Calix[6]arene was incorporated as a dopant in polypyrrole for uranyl complexation¹¹ or, together with TOPO ligand, was incorporated into a PVC membrane for the preparation of ion selective electrodes.¹² Langmuir–Blodgett films of calix[4]arene were developed for mercury detection.¹³ Becker et al. described the use of a negatively charged *p*-sulfonatocalix[6]arene interacting with a positively charged monolayer at the surface of an electrode, for uranyl detection.¹⁴ For analytical applications, the use of more robust bonds than simple electrostatic interactions is required. Gold electrodes can be easily modified by SAMs, and several examples of thiolated calixarene derivatives can be found in the literature: a thiolated calix[4]arene derivative was very recently assembled at an electrode surface for impedimetric biological assay¹⁵, or for the development of lead⁹ or uranyl¹⁶ sensors. However, for electroanalytical purposes, thiols present inconvenience due to their possible oxidation. Calix[4]arenes bearing polypyrrole moieties were also polymerized at an electrode.^{17,18} The phenolic

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)1 69 47 02 22.

E-mail address: caroline.cannizzo@univ-evry.fr (C. Cannizzo).

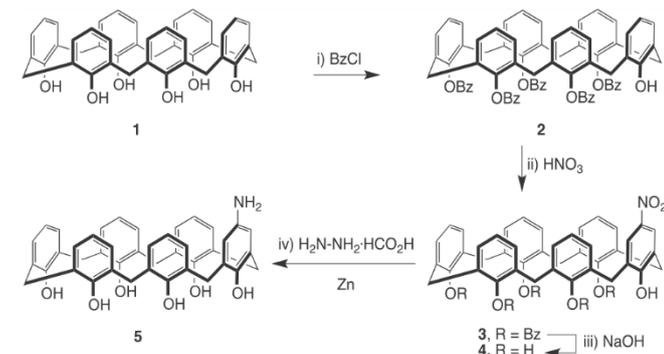
moieties of the calixarene itself were also used for its electropolymerization at an electrode surface.¹⁹ Cailler and Simonao also patented calix[4]arene derivative bearing pendant arms functionalized by diazonium salts for caesium complexation.²⁰

With uranyl complexation in mind, covalent grafting of the calix[6]arene via the lower rim^{21,22} is impossible as it fully participates in the complexation of metal ions. The upper ring must thus be functionalized, and the lower ring has to remain free. Lagrost et al. have recently reported the covalent grafting of a calix[4]arene, as a template for the nanostructuring of surfaces.²³ The grafting was realized via the formation of a tetra-diazonium salt at the upper ring of the calixarene, and the subsequent electrografting on a glassy carbon surface. The number of anchoring points is not determined in that case, but is probably more than one per molecule. If one considers detection applications, the number of grafting points on the calix[6]arene should not be too elevated; in the case of calix[6]arene the complexation of ions is not due to the presence of pendant complexing arms, but to the size of the calixarene cavity itself. In order to allow the free conformational movements of the calix[6]arene, the anchoring of the macromolecule by only one point was preferred, in order to avoid any excess of rigidity in the film structure. We thus envisaged the synthesis of a calix[6]arene bearing only one diazonium group. The synthesis was envisaged as follows: first, the mono-nitration of the calix[6]arene, then the reduction of the nitro group and finally the formation of the diazonium salt in order to allow the electrografting of the macrocycle at the surface of a glassy carbon electrode. Our results are reported herein.

Discussion

Synthesis of the mono-amino calix[6]arene

We chose to use a protection-deprotection procedure: five of the six phenol groups of the calix[6]arene were protected by benzoyl groups. This reaction leads to penta-*O*-benzoylated calix[6]arene **2** in 55% yield.²⁴ In the second step, mono-nitration was then realized with 1.1 equiv of nitric acid in an acetic acid/dichloromethane mixture to **3**.^{25,26} As expected, mono-nitration occurred selectively on the *para* position of the more reactive free phenol group.²⁷ Compound **3** was the only compound obtained and the crude was used without further purification. Hydrolysis of the benzoyl groups was conducted in a mixture of sodium hydroxide and ethanol, under reflux. At first insoluble, the penta-protected calix[6]arene became soluble upon deprotection, leading to the fully deprotected derivative **4** in a 57% yield (two steps). Reduction of the nitro moiety of compound **4** was performed by zinc dust



Scheme 2. Synthetic method. Reagents and conditions: (i) BzCl (5.1 equiv), pyridine, rt, overnight, 55%; (ii) nitric acid (1.1 equiv), dichloromethane/acetic acid: (3/1), 0 °C, 2 h then rt, overnight; (iii) NaOH 15 wt%, EtOH, reflux, 7 h, 57%; (iv) hydrazinium monoformate (7 mL), zinc dust (0.9 g), MeOH, 60 °C, overnight. Bz = benzoyl.

with hydrazinium monoformate as hydrogen donor in methanol, at 60 °C²⁸ to give the mono-aminated calix[6]arene **5** in a 70% yield. (Scheme 2)

Synthesis of the diazonium salt of calix[6]arene

Diazonium salts are relatively unstable and are mostly used as obtained in further reactions. Their formation is usually performed using diazotization agents in acidic water or acetonitrile.¹ In our case, both of the above conditions were tested on mono-amino calix[6]arene **5**, despite its low solubility in these solvents, even, in a case acetonitrile/sulfolane mixture (Table 1). There are indeed, to the best of our knowledge, very few studies reporting the synthesis of diazonium salts in other solvents. Thus, the formation of diazonium derivative **6** was performed using NaNO₂ in aqueous HBF₄ or NOBF₄ in acetonitrile as diazotization agents. As diazonium salt **6** may be unstable, the reactions were performed at low temperature and isolated with tetrafluoroborate as the counterion.²⁹

Upon addition of NOBF₄ in a suspension of calix-6-arene in an acetonitrile/sulfolane³⁰ 1/1 mixture, the reactants become soluble and the medium quickly turns to a reddish solution. The desired product **6** was then obtained by precipitation in diethyl ether (Table 1, entry 1). The experiment was also conducted in a fluoroboric acid aqueous solution (Table 1, entry 2). In this case the calix[6]arene stays insoluble even after the addition of sodium nitroxide, and we thus allowed the reaction to be performed in heterogeneous medium during 4 h.

Both experiments led to the formation of diazonium salt **6**. The infrared spectra (see Supplementary information) showed in each case the expected characteristic $\nu_{N=N}$ band at 2222 cm⁻¹. It is interesting to note that the reaction could be performed in water despite the lack of solubility of the starting material and of the desired product.

Grafting of calix[6]arene on glassy carbon electrode

As it was mentioned before, the solubility of the diazonium salt of calix[6]arene is very low in acidic water. As a consequence, the electrografting experiments were performed in acetonitrile. The grafting step was performed by cyclic voltammetry (10 cycles), from the open circuit potential to -0.9 V, using a 1 mM solution of diazonium salt in an acetonitrile solution of tetrabutylammonium tetrafluoroborate (NBu₄BF₄, 0.1 M) as a supporting electrolyte.

The cyclic voltammogram (Fig. 1) shows a broad irreversible wave (around -0.4 V) on the first scan that disappears after a few cyclic voltammetry scans. This behaviour is characteristic of the grafting of diazonium salts: the disappearance of the wave corresponds to the formation of an organic layer on the surface that blocks the access of the diazonium cations to the electrode.

Table 1
Synthesis of the diazonium salt^a

Entry	Diazotization agent	Solvent conditions	Reaction time (h)
1	NOBF ₄	CH ₃ CN/(CH ₂) ₄ SO ₂ 1/1	0.5
2	NaNO ₂	Aqueous HBF ₄ 10 wt%	4

^a The crude diazonium salt **6** was engaged as obtained in the grafting step.

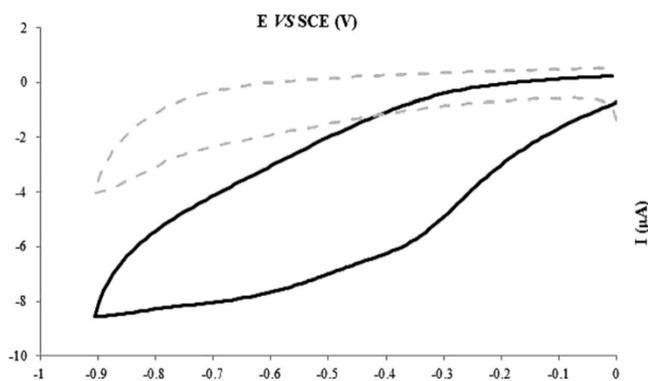


Figure 1. Cyclic voltammograms (first cycles, 0.1 V s^{-1}) in ACN + $0.1 \text{ M NBu}_4\text{BF}_4$ at glassy carbon electrode with (black) or without (grey, dotted line) $1 \text{ mM Calix[6]arene}$ diazonium salt.

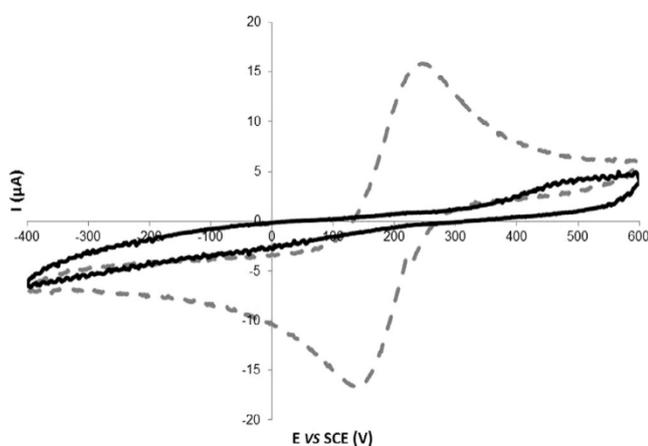


Figure 2. Cyclic Voltammograms obtained at glassy carbon electrode after cycling in a 0.1 M acetonitrile solution of NBu_4BF_4 with (black) or without (grey) calix[6]arene in the presence of $1 \text{ mM K}_3\text{Fe(CN)}_6$ electrochemical probe + 0.1 M KCl aqueous solution. Scan rate is 200 mV s^{-1} .

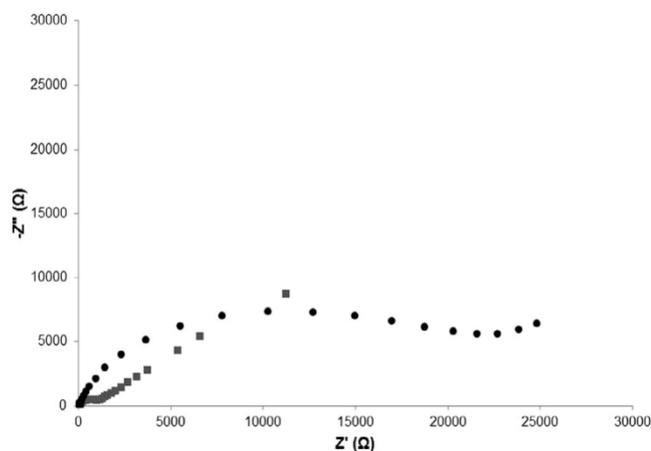


Figure 3. Nyquist plots of electrochemical impedance spectra obtained at glassy carbon electrode after cycling in a 0.1 M acetonitrile solution of NBu_4BF_4 with (black) or without (grey) calix[6]arene in the presence of $1 \text{ mM K}_3\text{Fe(CN)}_6$ electrochemical probe + 0.1 M KCl aqueous solution. Fixed potential of $180 \text{ mV} \pm 10 \text{ mV}$ within the frequency range of 10^2 to 10^6 Hz , 5 points per decade of frequencies.

Electrode rinsing under sonication in acetonitrile was performed in order to remove organic compounds adsorbed but not grafted on the surface.

In order to study the electrochemical behaviour of the grafted electrode, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed with grafted electrodes in electrolyte solutions containing a redox probe, that is, potassium ferricyanide.

As can be seen in Figures 2 and 3, significant differences in the CV and EIS spectra were observed between calixarene-grafted electrodes and control experiments, whereby a similar electrochemical procedure was performed but in a calixarene-free solution.

For the control non-grafted electrode, cyclic voltammetry in the presence of ferricyanide probe shows well-defined reduction and oxidation peaks, with a low peak-to-peak potential separation (i.e., ΔE equals to 75 mV), suggesting a fast and reversible electron transfer process. In the case of the calixarene-grafted electrode, the increase in the electron transfer resistance can be detected by a significant drop in the anodic and cathodic peak currents, accompanied by an important shift in peak potentials. These observations are characteristic of a decrease in the electron transfer kinetics of the ferricyanide probe, due to the blocking effect of the grafted organic layer.

The EIS response is nearly a straight line for the control experiment (R_{ct} equals to $1.1 \text{ k}\Omega$), showing that the non-grafted surface of the electrode exhibits an expected fast electron transfer process with a diffusion limited step. The attachment of the calix-6-arene at the electrode surface leads to an increase in the electron transfer resistance (R_{ct}), resulting in increases in the semicircular section of the Nyquist plot. As discussed for the CV experiment, this behaviour evidences a blocking effect of the grafted organic layer on the electron transfer. However, the variations of R_{ct} remain modest (R_{ct} equals to $18.8 \text{ k}\Omega$), indicating that the layer is probably not compact. This could be due to the size of the macrocycle; steric hindrance may account for the quite a low capacitance value and the possible observation of electrochemical processes at the grafted electrode. This was already observed by Sustrova et al. who showed by cyclic voltammetry and EIS that tetra-thiolated calix[4]arene forms less compact monolayers at polycrystalline gold surface than linear undecanethiol.³¹

Conclusion

In summary, mono-aminated calix[6]arene was synthesized and its corresponding diazonium salt was successfully electrografted at the surface of glassy carbon electrodes. Characterization of the resulting electrodes shows an expected blocking effect of the grafted organic layer and the value of the observed charge transfer resistance suggests that it is probably of moderated compactness. The well-known affinity of calix[6]arene towards uranyl makes these functional electrodes good candidates for its selective detection in water samples. Evaluation of the analytical performances of this electrode material is currently in progress.

Acknowledgments

This work was partly supported by the CNRS program GUTEC. We thank N. Aychet (CEA Saclay) and Pr. C. Jankowski (University of Moncton, Canada) for helpful discussions concerning calix[6]arene synthesis. Thanks to O. Maciejak (LAMBE, Evry) for technical help concerning the NMR experiments.

Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.06.043>.

References and notes

1. Pinson, J.; Podvorica, F. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
2. Bélanger, D.; Pinson, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995–4048.
3. Betelu, S.; Vautrin-UI, C.; Chaussé, A. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 383–386.
4. Betelu, S.; Vautrin-UI, C.; Ly, J.; Chaussé, A. *Talanta* **2009**, *80*, 372–376.
5. Bouden, S.; Chaussé, A.; Dorbes, S.; El Tall, O.; Bellakhal, N.; Dachraoui, M.; Vautrin-UI, C. *Talanta* **2013**, *106*, 414–421.
6. Izatt, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721–2085.
7. Gorden, A. E. V.; Xu, J.; Raymond, K. N.; Durbin, P. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4207–4282.
8. Shinkai, S.; Koreishi, H.; Ueda, K.; Amimura, T.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6371–6376.
9. Hu, S.; Cuiling, X.; He, Y.; Meng, L.; Cui, D. *Microchem. J.* **2000**, *65*, 311–317.
10. Vase, V. D.; Srivastava, A. K. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1713–1721.
11. Kaneto, K.; Bidan, G. *Thin Solid Films* **1998**, *331*, 272–278.
12. Ramkumar, J.; Maiti, B. *Sens. Actuators, B* **2003**, *96*, 527–532.
13. Dong, H.; Lin, L.; Zheng, H.; Ye, B. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1202–1207.
14. Becker, A.; Tobias, H.; Porat, Z.; Mandler, D. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 214–221.
15. Chen, D.; Shen, M.; Cao, Y.; Bo, B.; Chen, Z.; Shu, Y.; Li, G. *Electrochem. Commun.* **2013**, *27*, 38–41.
16. Evans, C. J.; Nicholson, G. P. *Sens. Actuators, B* **2005**, *105*, 204–207.
17. Buffenoir, A.; Bidan, G.; Chalumeau, L.; Soury-Lavergne, I. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *451*, 261–266.
18. Bettega, H. C. Y.; Hissler, M.; Moutet, J. C.; Ziesel, R. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3–5.
19. Pailleret, A.; Magan-Oliva, N.; Ollivier, S.; Arrigan, D. W. M. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508*, 81–88.
20. Caillier, L.; Simonao, J.-P. US2010/0237883 A1, 2010.
21. Dermoty, D. L.; Crooks, R. M.; Kim, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11912–11917.
22. Van Gelder, J. M.; Aleksyuk, O.; Biali, S. E. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8419–8424.
23. Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Mangeney, C.; Roux, C.; Reinaud, O.; Santos, L.; Bergamini, J.-F.; Hapiot, P.; Lagrost, C. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1130.
24. Bottino, A.; Cunsolo, F.; Piattelli, M.; Garozzo, D.; Neri, P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8018–8020. Compound **2** was isolated by precipitation from dichloromethane/methanol (1:4).
25. Tongraung, P.; Chantarasiri, N.; Tuntulani, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 29–32.
26. Lee Wang, X. S.; Pengjing, J.; Yong, Y. *J. Polym. A.* **2004**, *42*, 6259.
27. Casnati, A.; Domiano, L.; Pochini, A.; Ungaro, R.; Carramolino, M.; Oriol Magrans, J.; Nieto, P. M.; Lopez-Prados, J.; Prados, P.; de Mendoza, J.; Janssen, R. G.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12699–12720.
28. Gowda, S.; Kempe Gowda, B. K. K.; Gowda, D. C. *Synth. Commun.* **2006**, *33*, 281–289.
29. Zollinger, H. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic compounds*; VCH: Weinheim, New York, 1994.
30. Kosynkin, D. V.; Tour, J. M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 993–995.
31. Sustrava, B.; Stulik, K.; Marecek, V. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 4367–4383.

Résumé : Elaboration de capteurs nanostructurés pour la détection de polluants métalliques à l'état de trace

Ce travail porte sur la fonctionnalisation d'électrodes sérigraphiées par électrogreffage de sels de diazonium pour la détection de micropolluants métalliques. Deux types de fonctionnalisation ont été étudiés : la fonctionnalisation par des groupements organiques sélectifs et la nanostructuration avec des nanoparticules d'or pour augmenter les performances analytiques des électrodes.

La première partie des travaux traite de la fonctionnalisation d'électrodes carbonées sérigraphiées par des ligands macrocycliques; ces ligands ont été choisis en se basant sur une étude bibliographique pour leurs affinités pour le Cu(II), le Pb(II) et l'U(VI). Le greffage covalent de ces macrocycles sur les électrodes sérigraphiées conduit à des capteurs potentiellement sélectifs. Les performances analytiques de ces capteurs ont été déterminées et l'influence de différents interférents sur la détection des espèces cibles a été étudiée.

La seconde partie des travaux concerne la mise en œuvre d'une méthode de nanostructuration d'électrodes sérigraphiées par immobilisation covalente de nanoparticules d'or nues ou préalablement fonctionnalisées. Deux types de nanoparticules d'or possédant des caractéristiques différentes ont été utilisées : nanoparticules de type Eah et de type Turkevich. La nature, la taille et l'état de surface des nanoparticules utilisées ont une influence sur la nanostructuration des électrodes sérigraphiées et en conséquence sur leurs propriétés électrochimiques.

La dernière partie de ce travail vise la mise au point d'un protocole de détection des micropolluants métalliques avec les électrodes sérigraphiées nanostructurées et fonctionnalisées. Les performances analytiques ont été déterminées et comparées aux systèmes sans nanoparticules d'or afin de préciser l'apport de ces nanoparticules sur les performances des électrodes.

Mots-clés : électrodes sérigraphiées, sels de diazonium, nanoparticules d'or, macrocycles, détection, micropolluants métalliques, analyse électrochimique.

Abstract: Development of nanostructured functionalized sensors for the detection of metallic pollutants

This work focuses on screen-printed electrodes functionalization by electrografting of diazonium salts in order to be used as metallic micropollutants sensors. Two kinds of functionalization were treated; the functionalization by selective organic moieties for metal ions and the nanostructuration with gold nanoparticles in order to increase the analytical performances of the sensors.

The first part of the work deals with the functionalization of screen-printed electrodes with macrocyclic ligands, chosen from a bibliographic study, for their respective affinities for Cu(II), Pb(II) and U(VI). Covalent grafting of these macrocycles on screen-printed electrodes leads to potentially selective sensors. The analytical performances of these sensors as well as the influence of many interferent species on the detection were studied.

A second part handles with methods for the nanostructuration of screen-printed electrodes by covalent immobilization of naked or functionalized gold nanoparticles. Two types of gold nanoparticles with different characteristics have been studied. The nature, the size and the surface state of the gold nanoparticles were found to be key parameters that influence the nanostructuration of screen-printed electrodes and consequently their electrochemical properties.

The last part of this work concerns the development of a detection protocol for metallic micropollutants with nanostructured and functionalized screen-printed electrodes. The analytical performances have been studied and compared with systems without nanoparticles in order to highlight the contribution of the gold nanoparticles on the performance of the electrodes.

Keywords: screen-printed electrodes, diazonium salts, gold nanoparticles, macrocycles, detection, metal micropollutants, electrochemical analysis.
